

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**FELIPE DE SOUZA SILVA**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CORROSIVO DE  
REVESTIMENTOS DLC (*DIAMOND-LIKE CARBON*) OBTIDOS POR  
ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE SUBSTRATOS DE AÇO AISI/SAE 1045**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2018**

**FELIPE DE SOUZA SILVA**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CORROSIVO DE  
REVESTIMENTOS DLC (*DIAMOND-LIKE CARBON*) OBTIDOS POR  
ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE SUBSTRATOS DE AÇO AISI/SAE 1045**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Marcos Eduardo Soares.

**PONTA GROSSA**

**2018**



---

**TERMO DE APROVAÇÃO**

**Avaliação do comportamento corrosivo de revestimentos DLC (*diamond-like carbon*) obtidos por eletrodeposição sobre substratos de Aço AISI/SAE 1045**

por

**Felipe de Souza Silva**

Monografia apresentada no dia 19 de junho de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Me. Heliety Rodrigues Borges Barreto  
(UTFPR)

\_\_\_\_\_  
Prof. Me. Ricardo Sanson Namur

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares  
(UTFPR)  
Orientador

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

\*A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA\*

Para Nalva, que sozinha foi mãe e pai, e que sempre foi minha maior fonte de inspiração e força.

## AGRADECIMENTOS

É difícil listar um grupo de pessoas que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho. Pessoas chegam e vão embora de nossas vidas todos os dias, e nesta passagem deixam uma sementinha de aprendizado e experiências que nos auxiliam na busca da melhor versão de nós mesmo. Buscando sintetizar esse tópico, pois facilmente levaria páginas até que eu citasse todas as pessoas, abaixo está um grupo de pessoas que me auxiliaram e estiveram comigo durante os altos e baixos desses últimos anos, me ajudando e zelando por mim, seja no campo acadêmico ou emocional.

Primeiramente, agradeço a Deus, pois com sua benevolência me guiou nessa jornada contribuindo de forma inimaginável em todos os setores de minha vida, colocando pessoas em meu caminho e me envolvendo em situações inimagináveis, que em conjunto me ajudaram a potencializar todos os atributos que hoje carrego comigo.

À mainha, Nalva, que durante todos os momentos da minha vida, me ensinou o que era certo e não mediu esforços para que eu pudesse levar meus sonhos sempre adiante, desde que fossem para meu bem (como morar a 85.000 km de casa). O seu esforço e dedicação, para proporcionar a mim e aos meus irmãos a melhor educação em frente a todas as dificuldades que enfrentamos, foi fundamental para nos transformar nos homens que somos hoje; aos meus irmãos, que compraram minha ideia de futuro e sempre me apoiaram e ajudaram em minhas escolhas relacionadas a meus estudos e carreira; e a toda a minha família, gostaria de deixar meus singelos agradecimentos, sem o apoio deles seria muito difícil vencer esses desafios.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Soares, pela gentileza e dedicação durante todas as horas de debate e discussão, e que me deu todo o suporte com suas correções e incentivos. Também sou grato aos docentes Eriel Biagini, Ricardo Sanson Namur, Heliety Rodrigues Borges Barreto e Anderson (UEPG), pelo apoio e auxílio, assim como o Departamento de Engenharia Mecânica da UTFPR – Ponta Grossa, pela disponibilização do material necessário para as pesquisas técnicas tornando possível a realização desse trabalho.

A UTFPR, pelo financiamento de toda a minha graduação e a secretaria do curso, especialmente a Prof.<sup>a</sup> Juliana Pietrobeli, por todo o apoio e compreensão. A

todos os professores do curso, que compartilharam os seus conhecimentos e foram tão importantes na minha vida acadêmica.

A Emilly, minha prima-irmã, que foi uma das grandes apoiadoras e esteve comigo por toda minha trajetória; a Carol e Williane pela amizade que só se fortaleceu desde o fundamental; ao João, Guilherme e Romar e a todo o grupo Arrow, que há anos vem sendo uma válvula de escape da rotina diária, me divertindo e confortando em todos os momentos; ao Andoni pela poucas e precisas palavras; ao Christian pelos inúmeros conselhos e horas ao telefone; a Horthência e ao Lucas, pelo carinho, força e incentivo, durante todos esses anos de amizade, e talvez um dia aquelas metas anuais, que nos manteve unidos e fortaleceu nossa amizade apesar de todas as circunstâncias, sejam cumpridas; ao Jaielson pelo carinho e por sempre corrigir se os trabalhos acadêmicos estão dentro das normas; a Thalia, com textões diários sobre o mais variados assuntos e nossos planos malucos que talvez um dia saiam do papel; e a todos aqueles os que por algum motivo contribuíram de alguma forma para a realização dessa pesquisa. Vocês, apesar da distância que o destino impôs e apenas visitas esporádicas ao longo dos anos, estiveram tão presentes e me ajudando que não poderia deixar de fora em qualquer agradecimento.

E não poderia ficar de fora aqueles que estiveram ao meu lado durante todos esses 4 anos e meio de universidade, meus amigos e colegas que foram minha família durante o tempo que estive sozinho em PG, e que são até hoje as pessoas que estão ali a todo o momento para o que preciso. Caique, Maira, Sabrina e Amanda em especial. A todos os colegas dos projetos que participei: SIET, PET, Quanttum EJ, entre outros, me sinto grato por todos os momentos que dividimos juntos, desde os momentos de euforia aos momentos de dificuldades, todos eles me proporcionaram dias de aprendizagem muito ricos e foram de enorme importância para meu crescimento pessoal e profissional.

Enfim, deixo meu agradecimento a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram a acreditar em mim e em minha capacidade, porque sem elas não teria sido possível.

*Ce voyage n'est pas encore fini.*

## RESUMO

SILVA, F. S. **Avaliação do comportamento corrosivo de revestimentos DLC (*diamond-like carbon*) obtidos por eletrodeposição sobre substratos de Aço AISI/SAE 1045.** 2018. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

O tratamento superficial permite o aperfeiçoamento das propriedades dos materiais usados em sistemas tribológicos, de acordo com as necessidades do ambiente que o cerca. Para os biomateriais usados em implantes de juntas de impacto, os materiais devem possuir uma boa resistência à fadiga, ao desgaste, a corrosão e uma boa osseointegração, portanto, o uso de revestimentos com o objetivo de potencializar essas propriedades se torna essencial. O DLC (*diamond-like carbon*) se tornou um dos revestimentos mais indicados para sistemas corrosivos e tribológicos, como a indústria dos biomateriais. Nesse âmbito, o DLC se destaca por conceder, além das propriedades mecânicas necessárias para um bom desempenho, a natureza biocompatível e hemocompatível do carbono e comportamento inerte quando em contato tecido circundante. As técnicas atuais de deposição de revestimentos DLC consistem em processos físicos ou químicos em fase vapor, que exigem equipamentos caros e sistemas sofisticados. Uma técnica pouco estudada e que surge como alternativa para esses revestimentos devido a sua versatilidade e simplicidade é a técnica de eletrodeposição. A proposta é aplicar a técnica de eletrodeposição a uma baixa voltagem para a obtenção de filmes de DLC em aço 1045, avaliar a eficiência em relação à resistência à corrosão e adesividade dos filmes e efetuar uma comparação com resultados encontrados na literatura. Obtiveram-se os eletrodepósitos de DLC, em diferentes condições a fim de entender a influência dos parâmetros de concentração do eletrólito e tempo de deposição nos filmes, para auxiliar na análise, foi realizada a caracterização morfológica do revestimento por meio de imagens MEV. Realizou-se a caracterização eletroquímica da resistência dos filmes DLC a um meio corrosivo por meio das técnicas de Potencial de Circuito Aberto e Curvas Potenciodinâmicas, além da verificação da adesividades do filmes de acordo com o padrões de formações de trincas estabelecidos pela norma VDI3198. Observou-se que nos revestimentos obtidos, o aumento da concentração e do tempo de deposição apresenta relação direta com o aumento da rugosidade e da porosidade dos filmes, em consequência a isso não conferindo ao aço uma melhora da resistência do aço ao processo de corrosão. Quanto à adesão dos filmes, todas as amostras apresentaram classificação positiva segundo a norma.

**Palavras-chave:** Biomateriais, Revestimento, DLC, Eletrodeposição, Corrosão.

## ABSTRACT

SILVA, F. S. **Evaluation of the corrosive behavior of DLC (diamond-like carbon) coatings obtained by electrodeposition on Steel AISI/SAE 1045 substrates.** 2018. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

The surface treatment allows the improvement of materials properties used in tribological systems according to the environmental needing of its surrounds. For biomaterials used in impact joint implants, it must presents good resistance to fatigue, wear, corrosion and a good osseointegration. Therefore, the usage of coating is essential to enhance these properties. DLC (diamond-like carbon) has become one of the most suitable coating for corrosive and tribological systems, such as in the biomaterials industry. In this context, the DLC stands out to give the biocompatible and hemocompatible carbon property as well as its inert behaviour when in contact to surrounding tissues and mechanical properties necessary for a good performance. The current coating techniques for DLC consists of physical or chemical vapor-phase processes that require expensive equipment and sophisticated systems. The electrodeposition is an alternative technique to others coating methods due to its versatility and simplicity, although it is still needing further investigation. The proposal is to apply the electrodeposition technique in low voltage to obtain films of DLC in 1045 steel in order to evaluate the corrosion resistance and adhesiveness efficiency compared to others results found in the literature. DLC coatings were obtained under different conditions to understand the influence of electrolyte concentration parameters and deposition time in films. To support this analysis, the morphological characterization of the cover was performed using "MEV" images. It was carried out the electrochemical characterization of the resistance of the DLC films to the corrosive environment through the techniques of Open Circuit Potential and Potentiodynamic Curves, besides the test of adhesion of the films according to the patterns of formation of cracks established by the VDI3198 norm. It was observed that in the coatings obtained, the increase of the concentration and the deposition time are directly related to the increase of the roughness and the porosities of the films, resulting in the non-improvement of the resistance of the steel to the corrosion process. Regarding the adhesiveness of the films, all the samples presented positive classification according to the norm.

**Keywords:** Biomaterials, Coating, DLC, Electrodeposition, Corrosion.



## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....   | <b>13</b> |
| 2.1 GERAL .....  | 13        |
| 2.2 ESPECÍFICOS .....  | 13        |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>14</b> |
| 3.1 BIOMATERIAIS .....   | 14        |
| 3.2 TIPOS DE BIOMATERIAIS .....  | 15        |
| 3.2.1 Ligas de Aço Inoxidável .....  | 16        |
| 3.2.2 Ligas de Cobalto .....   | 17        |
| 3.2.3 Ligas de Titânio .....   | 17        |
| 3.3 DESAFIOS DAS JUNTAS DE IMPACTO .....                                       | 19        |
| 3.4 DLC .....  | 20        |
| 3.4.1 Adesividade dos Revestimentos DLC .....                                  | 23        |
| 3.5 CORROSÃO .....   | 23        |
| 3.5.1 Curvas de Polarização .....  | 24        |
| 3.6 ELETRODEPOSIÇÃO .....  | 26        |
| 3.6.1 Eletrodeposição do Revestimento DLC .....                                | 27        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | <b>29</b> |
| 4.1 PREPARO DA AMOSTRA .....   | 29        |
| 4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DO DLC .....   | 29        |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS .....                                     | 30        |
| 4.4 ENSAIOS DE CORROSÃO .....  | 31        |
| 4.5 ENSAIOS DE ADESÃO .....  | 31        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | <b>33</b> |
| 5.1 OBTENÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS DE DLC .....                                  | 33        |
| 5.1.1 Potencial Variado, Tempo de Deposição e Concentrações Não Variados ..... | 37        |
| 5.1.2 Tempo de Deposição Variado, Concentração e Potenciais Não Variados ..... | 39        |
| 5.1.3 Outros Fatores que Podem Interferir no Processo de Eletrodeposição ..... | 41        |
| 5.2 MEV .....  | 42        |
| 5.3 ENSAIOS DE CORROSÃO .....  | 48        |
| 5.3.1 Potencial de Circuito Aberto .....                                       | 48        |
| 5.3.2 Curvas Potenciodinâmicas .....   | 52        |
| 5.4 ENSAIOS DE ADESÃO .....  | 54        |
| <b>6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES</b> .....               | <b>59</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | <b>61</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                   |  |
|-------------------|--|
| AlCrN             | Nitreto de cromo alumínio                                    |
| BSE               | <i>Backscattering Electrons</i> – Elétrons Retroespalhados   |
| DLC               | <i>Diamond-like carbon</i>                                   |
| $E_{\text{corr}}$ | Potencial de corrosão  |
| $E_{\text{OCP}}$  | Potencial de corrosão em circuito aberto                     |
| HCl               | Ácido clorídrico   |
| $i_{\text{corr}}$ | Densidade de corrente de corrosão                            |
| MEV               | Microscopia eletrônica de varredura                          |
| OCP               | <i>Open Circuit Potential</i> – Potencial de circuito aberto |
| PBS               | <i>Phosphate Buffered Saline</i>                             |
| PEEK              | Poliéter-étercetona  |
| PTFE              | Teflon   |
| SE                | <i>Secondary Electrons</i> – Elétrons Secundários            |
| TC                | Taxa de corrosão   |

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia e da medicina e conseqüentemente a longevidade da população, aumentou-se o número de cirurgias realizadas devido à necessidade da substituição de órgãos ou partes do corpo e também devido desgaste da estrutura óssea. Para manter o padrão de qualidade de vida da população a demanda de implantes inseridos vem aumentando constantemente. A inserção destes permite reestabelecer funções mecânicas e biológicas, substituindo ou melhorando seu desempenho. Os materiais usados nesses implantes são chamados de biomateriais (LIANG et al., 2004; MANHABOSCO; MULLER, 2009).

Os biomateriais possuem várias aplicações e em muitas delas, devem suportar cargas mecânicas que somados com o ambiente agressivo do corpo humano, exigem desses materiais uma excelente resistência tribológica, além de apresentar boa biocompatibilidade e hemocompatibilidade. Essa realidade restringe os materiais a serem utilizados, dentre eles estão as ligas à base de titânio, ferro (aços cirúrgicos), cobalto, cromo, zircônio, o carbono nas suas mais variadas formas, como também alguns polímeros, como o Teflon (PTFE) e o poliéter-étercetona (PEEK). Nenhum biomaterial é capaz de atender inteiramente todos os requisitos das superfícies para a utilização em juntas de impacto, portanto, existe um crescente interesse na aplicação de revestimentos, como o *diamond-like carbon* (DLC), para o conseqüente aprimoramento das propriedades mecânicas e a diminuição das biorreações que ocorrem na superfície do implante e que podem acarretar em falhas (HAUERT, 2003; PEZZOTTI; YAMAMOTO, 2014).

O revestimento DLC, concede ao implante a natureza biocompatível e hemocompatível do carbono, baixos coeficientes de atrito e apresentam boas propriedades tribocorrosivas, além do comportamento inerte quando em contato com muitas células humanas. Essas características tornam o DLC um revestimento de superfície apropriado para implantes em juntas de impacto. Existem vários métodos conhecidos para a obtenção dos revestimentos DLC que necessitam de equipamentos sofisticados, como controladores de altas temperaturas e sistemas de vácuo, agregando um alto valor aos implantes. As técnicas de obtenção mais comuns são: a técnica de *sputtering*, deposição física de vapor, deposição química de vapor e radiofrequência (MORRISON et al., 2006; BRANZOI, 2012).

A proposta deste trabalho é obter revestimentos DLC, pela técnica de eletrodeposição à baixa voltagem. Essa técnica se destaca pelo seu baixo custo e sua configuração simples, podendo ser realizada a temperatura e pressão ambiente. Caso o revestimento obtido atenda as expectativas, a técnica poderá substituir técnicas de deposição mais sofisticadas, assim, diminuindo o valor monetário dos implantes protéticos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Obter revestimentos DLC por eletrodeposição à baixa voltagem em Aço AISI/SAE 1045.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar eletrodeposição do revestimento DLC em solução de ácido acético a baixa voltagem;
- Avaliar a influência da concentração/tempo nos revestimentos DLC com os auxílios das imagens MEV;
- Analisar o comportamento corrosivo das amostras por ensaios de corrosão monitorando o potencial em circuito aberto;
- Avaliar a adesão dos filmes de acordo com a norma VDI 3198.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOMATERIAIS

Um biomaterial pode ser definido como qualquer material biocompatível, que permite reestabelecer funções mecânicas ou biológicas possibilitando, ao ser inserido no corpo humano, o aumento da qualidade de vida do paciente. Esses materiais devem possuir características fundamentais para suportar as condições agressivas do corpo humano, dentre elas destacam-se: a resistência à corrosão e ao desgaste, boa hemocompatibilidade, isto é, boa afinidade com o plasma sanguíneo e biocompatibilidade, que está associado à boa compatibilidade com tecidos vivos, não causando reações adversas, tóxicas ou carcinogênicas ao indivíduo (HAUERT, 2003; MANHABOSCO; MULLER, 2009; CHEN; THOUAS, 2015).

A substituição parcial ou total de um órgão ou tecido por um biomaterial deve ser feita analisando um conjunto de variáveis. Esses materiais estarão em contato íntimo com o corpo, por isso é importante que em sua composição não haja elementos tóxicos que possam causar problemas ao corpo, como reações inflamatórias e alérgicas. Assim, a biocompatibilidade de um material, fica definida como capacidade do material de adequar-se ao corpo, não induzindo danos ao hospedeiro (CHEN; THOUAS, 2015).

Para implantes metálicos, as principais preocupações dos pesquisadores concentram-se nas interações químicas do biomaterial com o sistema fisiológico do paciente, além dos impactos físicos do biomaterial no meio circundante. Nas últimas décadas, tem-se buscado potencializar o desempenho dos biomateriais, desenvolvendo implantes mais resistentes e avançados, já que as propriedades mecânicas destes estão diretamente ligadas a seu bom desempenho e longevidade (MANHABOSCO; MULLER, 2009; CHEN; THOUAS, 2015).

Por meio das técnicas de tratamento superficial, os biomateriais podem ter continuamente suas propriedades aperfeiçoadas a um valor desejado, tais como as propriedades tribológicas, condutividade elétrica e energia superficial. A aplicação de um revestimento biocompatível prepara a superfície dos implantes protéticos para as biorreações que ocorrem em sua superfície quando em contato com o sistema em

que irá ser inserido, evitando assim reações inflamatórias ou repulsão. Atualmente, através do estudo e aperfeiçoamento da tecnologia dos biomateriais, existe uma crescente inserção de implantes no mercado, anualmente, destinados a diferentes aplicações no corpo humano (HAUERT, 2003).

### 3.2 TIPOS DE BIOMATERIAIS

Entre os mais variados tipos de biomateriais existentes, a escolha do mais apropriado para cada tipo de aplicação é fundamental para o sucesso do implante. Os principais tipos de biomateriais, considerando as suas principais características, podem ser agrupados em dois grupos, sendo eles: “biomateriais de substituição de tecidos duros” que consistem principalmente em metais e cerâmicas, suas aplicações principais são implantes ortopédicos e odontológicos, e os “biomateriais de substituição de tecidos moles”, que consistem em maior parte por polímeros, e são comumente associados a materiais cardiovasculares e de cirurgia plásticas (BAUER et al., 2013).

Desenvolveu-se um enorme interesse pelo estudo dos biomateriais metálicos para a substituição de tecidos duros, devido às características que apresentam e que podem ser aperfeiçoadas, como biocompatibilidade, resistência à corrosão e ao desgaste, entre outros. Em campo cirúrgico, o aço inoxidável foi o primeiro biomaterial a obter sucesso como implante protético, posteriormente, as ligas de cobalto e o titânio também obtiveram esse êxito. Dentre os biomateriais citados anteriormente, o titânio e suas ligas possuem a melhor biocompatibilidade, se tornando a principal opção em diversas aplicações médicas e odontológicas (NIINOMI, 2002).

Os metais e ligas usados em aplicações biomédicas, em condições de oxidação, apresentam a formação espontânea de um filme de óxido passivo em sua superfície, diminuindo consideravelmente os efeitos da corrosão no sistema. A presença dos óxidos passivos é de fundamental importância no combate ao desgaste e na diminuição da corrosão sofrida pelo material, conseqüentemente, contribuem para um melhor desempenho e maior longevidade dos implantes (LANDOLT et al., 2004; GEETHA et al. 2009).

### 3.2.1 Ligas de Aço Inoxidável

O aço inoxidável é o nome dado a um grupo de ligas de ferro que possuem alta porcentagem de cromo (11-30%) e quantidade variada de níquel em sua composição. De acordo com as características microestruturais dessas ligas, elas podem ser classificadas em: ferrítica, martensítica, austenítica e dúplex (associação da austenítica e ferrítica). Todos os tipos aços inoxidáveis, com exceção do tipo dúplex, possuem aplicabilidade no setor médico. Para instrumentos dentários e cirúrgicos, os aços inoxidáveis martensíticos, são os mais indicados por conta de sua dureza. Os aços inoxidáveis ferríticos possuem aplicações limitadas, sendo encontrados em poucos dispositivos médicos. Os aços inoxidáveis austeníticos são aplicados tanto em dispositivos médicos não implantáveis, quanto em implantes protéticos, devido sua boa resistência mecânica e à corrosão (CHEN; THOUAS, 2015).

Sendo de cinco a dez vezes mais baratas que as ligas de cobalto e o titânio e suas ligas, os aços inoxidáveis são utilizados como materiais em implantes de substituição de articulações e para fins ortopédicos e odontológicos. O aço inoxidável mais adequado para esses fins é o aço inoxidável austenítico 316L, onde “L” na designação refere-se a “low carbon”, o que aumenta a resistência à corrosão intergranular em consequência à formação de carbonetos  $Cr_{23}C_6$  ricos em cromo na microestrutura. A liga contém em sua composição entre 17 a 19% de cromo, 12 a 14% de níquel e 2 a 3% de molibdênio, o último sendo responsável pela resistência à corrosão localizada em ambientes que contem cloreto (BAUER et al., 2013; CHANG et al., 2014).

Atualmente, com o surgimento de biomateriais que apresentaram melhores propriedades mecânicas, os aços inoxidáveis 316L não são indicados para a aplicação em implantes permanentes, como por exemplo, a aplicação em juntas de impacto. Para esse tipo de aplicação, é indicado o uso de ligas mais resistentes à corrosão e à fadiga, dentre elas estão às ligas de cobalto, ligas de titânio e os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio. O baixo custo dos implantes de aço inoxidáveis faz com que eles sejam indicados para aplicação em situações temporárias, como parafusos ósseos, fixação de fratura interna, entre outros (LATIFI et al., 2013; CHEN; THOUAS, 2015).



### 3.2.2 Ligas de Cobalto

As ligas a base de cobalto estão entre os biomateriais mais seguros para implantes ortopédicos, devido sua composição química. Eles apresentam uma excelente resistência mecânica e a corrosão em ambientes com elevado teor de cloreto. Estudos mostram que as ligas de cobalto-cromo-molibdênio (CoCrMo) possui uma toxicidade inferior às ligas de cobalto puro ou níquel, mas a longo prazo existe a liberação de cromo e cobalto, podendo causar o aumento dos níveis de metais no sangue. Ainda não existem patologias claras causadas por liberação de metais originados das ligas de cobalto em implantes (CHEN; THOUAS, 2015; AHERWAR; SINGH; PATNAIK, 2016).

O elevado teor de cromo nas ligas além de contribuir para uma maior resistência ao desgaste, auxilia na formação de uma camada de óxido passivo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que dá ao material melhor resistência à corrosão. Porém, as propriedades mecânicas das ligas de cobalto são superiores a dos aços inoxidáveis devido à natureza cristalográfica do cobalto, que por apresentar número atômico 27, cai entre ferro e níquel na tabela periódica, assim, possui propriedades físicas muito semelhantes a ambos. O molibdênio, o cromo e o níquel são responsáveis por conceder ao material uma melhor resistência à corrosão. O tungstênio é adicionado à liga para uma melhor resistência a solução ácida e também para um maior controle a distribuição e tamanho dos carbonetos, contudo, a presença deste carboneto pode prejudicar a liga, interferindo na resistência a corrosão. Portanto, as ligas que possuem tungstênio em sua composição, são indicadas apenas para implantes provisórios (CHEN; THOUAS, 2015).

### 3.2.3 Ligas de Titânio

O titânio e suas ligas apresentam uma excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão, quando comparados aos aços inoxidáveis e as ligas de cobalto. Devido a essas características, o interesse pelo uso desses materiais no campo biomédico, desde implantes ortopédicos até dispositivos médicos, tem crescido consideravelmente nos últimos anos. Os implantes de titânio além de não serem tóxicos fazem boas conexões físicas com o osso do hospedeiro, evitando que

eles sejam rejeitados do corpo (CUI et al., 2005; YAVARI et al., 2014; CHEN; THOUAS, 2015; MUREVE et al., 2017).

Apesar das boas propriedades que esses implantes apresentam, eles não são indicados para uso permanente. Alguns elementos que constituem as principais ligas de titânio podem causar reações alérgicas, inflamações e até mesmo a falha do implante. Tomando como exemplo a liga Ti-6Al-4V, que em sua composição possui alumínio e vanádio, quando esse íons são liberados na corrente sanguínea, podem apresentar riscos ao hospedeiro (CHEN; THOUAS, 2015; MUREVE et al., 2017).

Estudos estão sendo desenvolvidos com a finalidade de melhorar a biocompatibilidade das ligas de titânio. Dentre as alternativas encontradas, estão: o desenvolvimento de novas ligas com materiais menos prejudiciais ao corpo e a modificação da superfície dessas ligas com a aplicação de um revestimento biocompatível, aumentando assim à resistência a corrosão nesses ambientes biológicos e prevenindo falhas mecânicas do biomaterial (CUI et al., 2005; MUREVE et al., 2017). Na Tabela 1, podem-se analisar as vantagens e desvantagens dos biomateriais metálicos e as principais aplicações em campo cirúrgico.

**Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de ligas de aços inoxidáveis, cobalto e titânio**

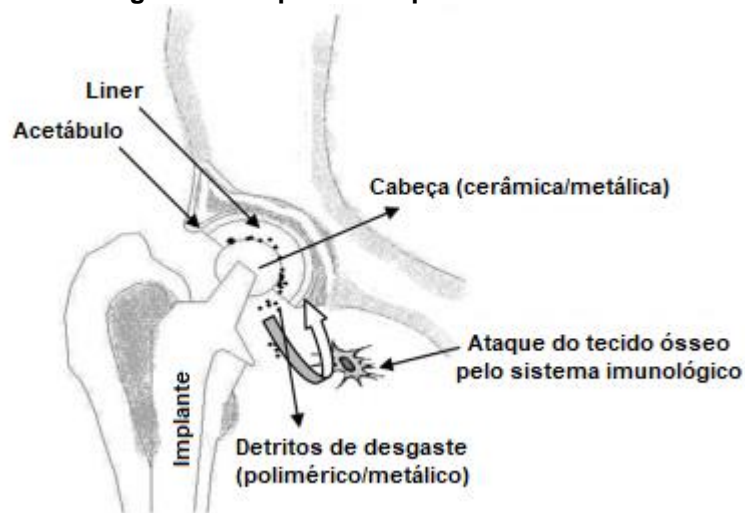
| <b>Liga</b>             | <b>Vantagens</b>  | <b>Desvantagens</b>   | <b>Principais aplicações</b>   |
|-------------------------|---|---|--|
| Aços inoxidáveis (316L) | Boa resistência à corrosão e à fadiga para aplicações provisórias;<br>Baixo custo;<br>Fácil usinagem.     | Devido à baixa resistência ao desgaste e corrosão, não são indicados para aplicações em longo prazo;<br>Toxicidade. | Dispositivos médicos;<br>Implantes temporários.  |
| Ligas de cobalto        | Resistência à corrosão em longo prazo;<br>Alta resistência à fadiga e ao desgaste;<br>Biocompatibilidade. | Difícil usinagem e, conseqüentemente, processo caro;<br>Toxicidade.   | Implantes permanentes.   |
| Ligas de titânio        | Leves;<br>Alta resistência à corrosão;<br>Alta biocompatibilidade;<br>Módulo de elasticidade baixo.       | Força de cisalhamento baixa;<br>Baixa resistência ao desgaste;<br>Caro.   | Implantes permanentes;<br>Haste femoral da prótese do quadril;<br>Parafusos dentários (implante permanente). |

**Fonte: Chen; Thouas, (2014).**

### 3.3 DESAFIOS DAS JUNTAS DE IMPACTO

Um dos maiores desafios para o estudo de biomateriais é a melhoria das características e propriedades dos implantes ortopédicos. Dentre os principais motivos de falhas, se encontra o afrouxamento dos implantes, que é causado pela liberação de resíduos provenientes da corrosão e do desgaste no tecido circundante, resultando na reabsorção óssea (Figura 1). Após a falha, os implantes devem ser substituídos, e a taxa de sucesso de nova cirurgia é menor em relação à primeira implantação (GEETHA et al., 2009; CHEN; THOUAS, 2015).

**Figura 1 – Desgaste do implante de quadril.**



**Fonte: Geetha et al., (2002).**

Quando o biomaterial possui um módulo de elasticidade maior que o osso, o estresse originado na movimentação não é transferido para o osso adjacente, ocasionando a reabsorção óssea ao redor do implante, que resulta no afrouxamento da prótese. Além disso, para um melhor desempenho do implante, o biomaterial metálico deve possuir uma boa resistência à fadiga, ao desgaste e a corrosão e uma boa osseointegração. Assim, é essencial que o biomaterial possua uma superfície adequada, para se unir de maneira estável e funcional ao osso adjacente e outros tecidos. Dessa maneira, é necessário que a rugosidade e a topografia da superfície, como também, da química superficial do implante estejam bem definidos (GEETHA et al., 2009; CHEN; THOUAS, 2015).

Os implantes em juntas, inicialmente, possuem um desempenho satisfatório, mas que em longo prazo, devido à exposição a movimentos com cargas cíclicas, podem apresentar uma má resistência tribológica. Por conta da liberação de partículas provenientes do material, devido ao desgaste sofrido, os macrófagos do sistema imunológico, acionam um mecanismo de defesa natural ao corpo. Contudo, após a ingestão das partículas, os macrófagos morrem, e com isso, há a liberação de enzimas e metabólitos que causam acidificação do microambiente envolvente. Contribuindo assim, para a erosão óssea e do biomaterial, levando ao afrouxamento do implante, tornando-o mais fraco e suscetível a corrosão (GEETHA et al., 2009; CHEN; THOUAS, 2015; TOPTAN et al., 2016).

É necessária a compreensão dos mecanismos que afetam as propriedades tribológicas de um biomaterial antes do uso como implante ortopédico portador de carga. A camada de óxido passivo formado sobre o biomaterial é repetitivamente danificada devido à sinergia entre corrosão e abrasão. As partículas oriundas do desgaste são óxidos duros, que atuam como um terceiro corpo abrasivo, contribuindo para maiores danos superficiais ao implante, contribuindo para a degradação do mesmo, tornando-o não funcional (GHEETHA et al., 2009; CVIJOVIĆ-ALAGIĆ et al., 2011; CHEN; THOUAS, 2015).

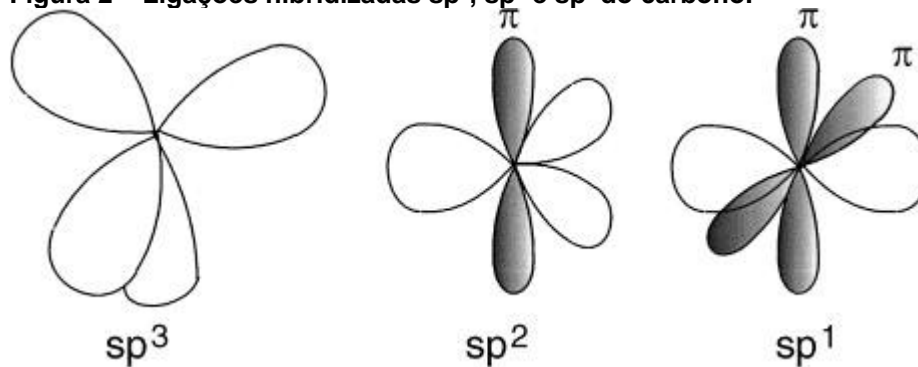
Procurando evitar as falhas por afrouxamento dos implantes, as modificações nas superfícies podem contribuir com a melhoria do mesmo aumentando a resistência à corrosão, ao desgaste e proporcionando um melhor desempenho *in-vivo*. O DLC dentre os revestimentos utilizados em biomateriais portadores de carga, é um dos mais promissores, melhorando as propriedades mecânicas (WANG; SU; NIE, 2010; HATEM et al., 2017).

### 3.4 DLC

O carbono é capaz de existir em três hibridizações,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  (Figura 2), o que leva a apresentar diversas formas de estruturas cristalinas e morfológicas com diferentes propriedades entre si. Dentre as formas mais conhecidas estão o diamante, grafite e fibras. O diamante possui configuração eletrônica do tipo  $sp^3$ , nesta configuração cada um dos quatro elétrons de valência do estão atribuídos

tetraedricamente a um orbital  $sp^3$ , ocasionando uma forte ligação  $\sigma$  a um átomo adjacente. Já nos materiais com configurações  $sp^2$ , como o grafite, três dos quatro elétrons de valência estão trigonalmente no orbital  $sp^2$ , formando ligações  $\sigma$  em um plano. O quarto elétron, no entanto, está em um orbital  $\pi$  que é normal ao plano de ligação  $\sigma$ . Este orbital  $\pi$  forma uma ligação  $\pi$  mais fraca com outro orbital  $\pi$  de um dos átomos vizinhos. Na hibridização  $sp^1$ , enquanto, dois dos quatro elétrons estão localizados em um orbital  $\sigma$ , cada um deles formando uma ligação  $\sigma$  no eixo  $x$ , outros dois se localizam em orbitais  $\pi$ , nos eixos  $y$  e  $z$  (ROBERTSON, 2002; LOBO et al., 2005).

Figura 2 – Ligações hibridizadas  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  do carbono.



Fonte: Robertson, (2002).

O carbono pode existir ainda na forma amorfa, onde sua estrutura consiste em um misto de ligações  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  e pode conter ainda hidrogênio. O DLC é um exemplo, o termo refere-se a uma classe de materiais em que sua estrutura amorfa consiste uma rede desordenada de átomos de carbono com uma mistura de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  (VOEVODIN; DONLEY, 1996; LOBO et al., 2005; VETTER, 2014).

As ligações  $sp^3$  proporcionam ao DLC muitas das propriedades vistas no diamante, com a vantagem de ser muito mais barato para produzir, dentre elas estão: dureza mecânica, módulo de elasticidade, inércia química e eletroquímica. Diferentes propriedades do DLC poderão ser adaptadas por meio da variação das porções de carbono hibridizadas. Quanto maior a relação  $sp^3/sp^2$ , melhor serão as propriedades mecânicas, conseqüentemente, quanto menor essa relação melhor serão as propriedades elétricas e ópticas do material (ROBERTSON, 2002; DWIVEDI et al., 2011).

Os revestimentos DLC podem ser classificados em dois grandes grupos principais, os revestimentos de carbono amorfo isento de hidrogênio, a-C e ta-C, e

os revestimentos de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H e ta-C:H. A fim de ajustar o revestimento para determinadas aplicações, pode-se fazer várias modificações, como a adição de outros elementos, entre eles os metais, a-C:H:Me, ou alguns elementos não metálicos como silício, oxigênio, flúor, dentre outros tipos, a-C:H:X (BEWILOGUA; HOFMANN, 2014). Na Tabela 2, são comparadas as propriedades do diamante e do grafite com duas formas principais de DLC.

**Tabela 2 – Comparação de propriedades do diamante, ta-C, a-C:H e grafite**

|  | Diamante         | ta-C                              | a-C:H                             | Grafite                            |
|--|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Densidade mássica (g/cm <sup>3</sup> ) | 3,51             | 2,5-3,3                           | 1,5-2,4                           | 2,26                               |
| sp <sup>3</sup> (%)                    | 100              | 50-90                             | 20-60                             | 0                                  |
| H (%)                                  | 0                | ~1                                | 10-50                             | 0                                  |
| Dureza (GPa)                           | 100              | 50-80                             | 10-45                             | <5                                 |
| Banda ótica (eV)                       | 5,5              | 1-2,5                             | 1-4                               | -0,04                              |
| Resistência elétrica (Ωcm)             | 10 <sup>18</sup> | 10 <sup>6</sup> -10 <sup>10</sup> | 10 <sup>4</sup> -10 <sup>12</sup> | 10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-2</sup> |
| Coefficiente de fricção/em ar úmido    | 0,1              | 0,05-0,25                         | 0,02-0,3                          | 0,1-0,2                            |
| Coefficiente de fricção/em ar seco     | 0,1              | 0,6                               | 0,02-0,2                          | >0,6                               |

**Fonte: Bewilogua; Hofmann, (2014).**

As formas mais comuns de deposição de revestimentos DLC consistem em processos físicos ou químicos em fase vapor, como a Deposição Física de Vapor e a Deposição Química de Vapor. A técnica de eletrodeposição surge como uma alternativa barata e eficaz, para diversas aplicações industriais. Além de possibilitar a obtenção dos revestimentos DLC à temperatura ambiente, o método não necessita de um sistema de vácuo e os revestimentos obtidos apresentam propriedades semelhantes aos obtidos por técnicas mais sofisticadas (FALCADE et al., 2012).

Devido ao excelente comportamento tribológico e mecânico do revestimento DLC, como dureza, capacidade de atuar como lubrificante sólido e alta resistência à corrosão, ele se tornou a opção mais indicada para muitos sistemas tribológicos e um dos revestimentos mais importantes da atualidade. Alguns materiais sólidos possuem baixa resistência ao cisalhamento e atuam como lubrificantes em sistemas com deslizamento interfacial de dois corpos, diminuindo o coeficiente de atrito e desgaste. Para aplicações em componentes biomédicos e materiais protéticos, os filmes de carbono amorfo (a-C) se destacam por apresentarem propriedades superiores aos demais tipos, como a inércia química e uma boa resistência à fricção (SANCHEZ-LOPEZ et al. 2003; DONNET; ERDERMIR, 2004; BOBZIN et al., 2011; MATLAK, KOMVOPOULOS, 2015).

### 3.4.1 Adesividade dos revestimentos DLC

As tensões residuais remanescentes dos processos de deposição atribuem ao DLC uma baixa adesividade, sendo este um dos principais fatores limitantes da aplicação destes revestimentos nos mais variados tipos de sistemas. Algumas metodologias encontradas na literatura sugerem algumas opções viáveis para se melhorar a adesividade dos revestimentos, entre eles está o ataque da superfície por bombardeamento iônico com argônio e a incorporação de formadores de carbonetos na superfície que se deseja aplicar o DLC. O tratamento superficial com argônio minimiza as tensões residuais, sem alterar de forma significativa a dureza do filme. Incorporação de formadores de carbonetos aprimora a componente de ligação química entre ao revestimento e o substrato, melhorando a adesividade do filme (ERDEMIR; DONNET, 2006; GIANCOMELLI, 2015).

Apesar dos inúmeros estudos, a caracterização dessa propriedade é feita principalmente de maneira qualitativa. Dentre os ensaios mais comuns para se medir a adesividade dos filmes de DLC, estão os ensaios de riscamento e a indentação Rockwell C, descrita na norma VDI3198. A norma sugere a comparação do aspecto das regiões circunvizinhas à indentação com padrões pré-estabelecidos por ela, resultando em resultados qualitativos (GIANCOMELLI, 2015). Com a finalidade de melhorar a análise, em 2015, Giancomelli propôs um método para estimar o nível de adesividade dos revestimentos DLC, utilizando os resultados obtidos na quantificação das áreas delaminadas pelas indentações por meio da análise de imagens produzidas por microscopia ótica.

## 3.5 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a degradação de um metal mediante uma reação eletroquímica com o meio ambiente, ocasionando na perda de material para o ambiente, ou a absorção do mesmo pelo metal. O processo de corrosão pode ocorrer por meio de reações químicas ou eletroquímicas, sendo o último muito usado para o estudo do comportamento corrosivo de metais (MANHABOSCO, 2009; ADAM, 2015).

Para a realização dos ensaios eletroquímicos de corrosão, dois condutores elétricos ou eletrodos são imersos em um eletrólito que permitirá que uma corrente positiva flua do eletrodo de carga positiva para o eletrodo de carga negativa. A corrosão eletroquímica consiste em dois processos principais, a redução do eletrodo (reação catódica), Equação 1, e a oxidação do eletrodo (reação anódica), Equação 2. Os elétrons fornecem um potencial ao metal, que pode ser medido, em Volts, em relação à reação padrão de íons de hidrogênio. Em um material, quanto mais negativo o potencial apresentado, mais suscetível aos efeitos da corrosão ele será (ADAM, 2015).



Sendo assim, a corrosão está diretamente ligada à durabilidade de um implante no corpo humano, pois, contribui para a deterioração do material devido destruição local da película de óxido passivo de sua superfície. Essa película se forma espontaneamente, criando uma barreira, que separa e protege o metal do ambiente corrosivo. A fim de obter a soma total da perda de material do sistema, deve-se levar em conta, a soma das perdas causada pela corrosão, a soma das perdas causadas pelo desgaste do material, como também a soma da perda de material pela associação desses dois fenômenos, o fenômeno chamado de tribocorrosão (LANDOLT et al., 2004; YAN et al., 2006; GILBERT; MALI; LIU, 2016; TOPTAN et al., 2016).

### 3.5.1 Curvas de polarização

Por meio da Lei de Faraday, Equação 3, podemos visualizar a relação entre a taxa de reação e a densidade de corrente que flui pelo sistema e com os valores de perda de material para o sistema chegamos ao valor da taxa de corrosão.

$$i = n \cdot F \cdot \frac{dn}{dt} \quad (3)$$

Onde:

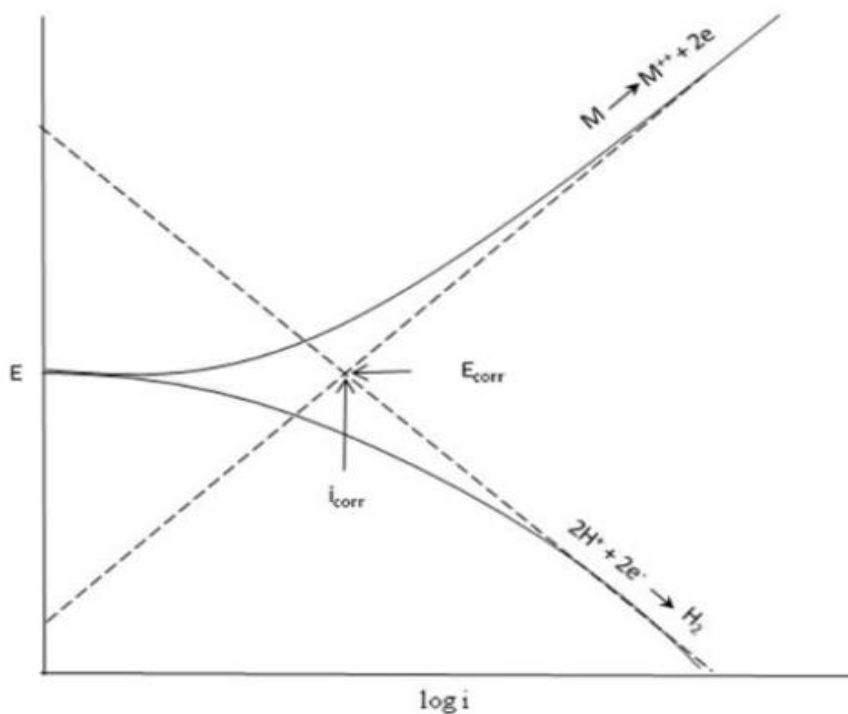
-  $i$  é a corrente



- $n$  é o número de carga
- $F$  é a constante de Faraday
- $\frac{dni}{dt}$  é a taxa de reação

Traçando as curvas (anódica e catódica) em um gráfico do potencial de corrente contra o logaritmo da densidade de corrente,  $\log(i)$  vs  $E$ , o ponto de intercessão entre ambas, fornecerá o valor do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) (Figura 3). O potencial de corrosão lido ( $E_{\text{corr}}$ ) é o potencial de corrosão quando a corrente é zero, obtido em consequência abertura do circuito, por essa razão também pode chamada de potencial de circuito aberto, do inglês: *open circuit potential* (OCP). Esse valor está associado à suscetibilidade do revestimento em sofrer os efeitos do processo de corrosão (ADAM, 2015).

**Figura 3 – Curva de polarização.**



**Fonte: Adam, (2015).**

A principal vantagem desse modelo é a determinação da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), extrapolando as partes lineares das curvas anódico e catódico. Assim, sendo possível quantificar a taxa de corrosão sofrida pelo material por unidade de tempo. O valor de  $i_{\text{corr}}$  pode ser calculado por meio da equação de Tafel, Equação 4, onde  $\mu$  é a polarização.

$$\mu = a + b \cdot \log(i) \quad (4)$$

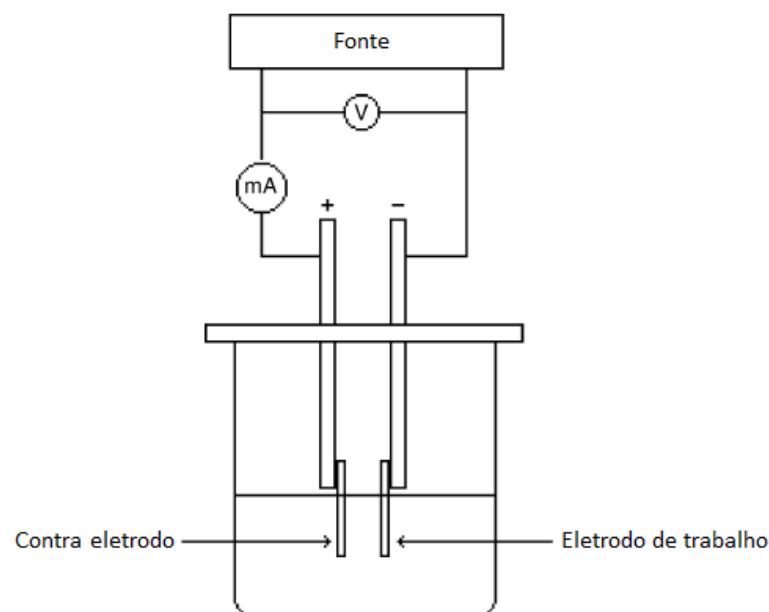
### 3.6 ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é uma técnica de revestimento que vem chamando atenção nas últimas décadas devido a sua versatilidade, podendo ser utilizada para obter uma infinidade de revestimentos uniformes, independentemente do tamanho e forma da superfície. É comumente utilizada na indústria para obtenção de revestimentos metálicos (HAGHDOOST; PITCHUMANI, 2014).

No processo de eletrodeposição, é comum a utilização de soluções iônicas ou aquosas como eletrólito. Namba em 1992 introduziu o uso de soluções orgânicas como eletrólito, utilizando como solução eletrolítica o etanol para a obtenção de filmes de carbono (NAMBA, 1992; FALCADE et al., 2012).

Os sistemas de eletrodeposição mais comuns são constituídos de dois eletrodos, sendo um deles a superfície que se deseja depositar o revestimento, chamado de eletrodo de trabalho (cátodo) e o outro, um contra eletrodo (ânodo) (Figura 4). Essa configuração possibilita a utilização de células eletroquímicas para a obtenção dos revestimentos (FALCADE, 2015).

**Figura 4 – Esquema geral de uma célula eletrolítica.**

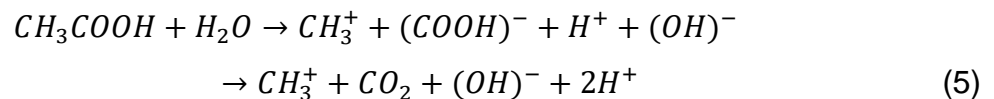


**Fonte: Sreejith; Nuwad; Pillai, (2005).**

### 3.6.1 Eletrodeposição do Revestimento DLC

A eletrodeposição desses filmes DLC não é trivial e ainda não há uma metodologia exata para o processo eletroquímico de obtenção. Diversos grupos de pesquisa concentram-se no estudo de diferentes mecanismos de eletrodeposição a partir de soluções orgânicas, a fim de explicar o comportamento dos eletrodepósitos, além de obter um aprimoramento do mecanismo de obtenção (FALCADE et al., 2012).

A utilização do ácido acético como eletrólito para a eletrodeposição do DLC chamou a atenção de diversos autores devido às facilidades que apresenta. A eletrólise do ácido acético em meio aquoso sob um campo elétrico foi descrita por Gupta et al. (2003), e é apresentada na Equação 5.

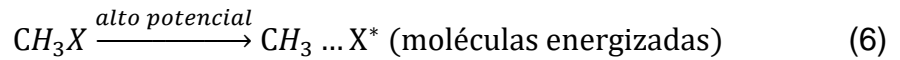


Caracterizados por uma reação de polarização, foram propostos mecanismos semelhantes em diferentes trabalhos para a formação do revestimento DLC, como pode ser visto em He et al. (2005) e Zhu et al. (2003). No eletrólito, devido à diferença de eletronegatividade, o grupo hidroxila (OH) tende a atrair os elétrons mais perto de si, assim sendo carregado negativamente, enquanto o grupo metilo (CH<sub>3</sub>) é carregado positivamente. Quando expostos a um campo elétrico, a distribuição de elétrons se torna inconsistente e a distância entre os centros de carga torna-se diferente, dessa forma, a estrutura eletrônica molecular é distorcida e o momento dipolo das moléculas aumenta. Esse fenômeno é chamado de polarização (ZHU et al., 2013; HE et al., 2005).

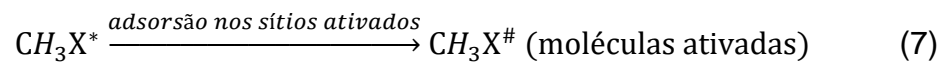
A presença de grandes concentrações de íons H<sup>+</sup> e radicais CH<sub>3</sub><sup>+</sup> em solução são requisitos básicos para o processo de formação do DLC (GUPTA et al., 2003). O mecanismo detalhado do processo de obtenção dos filmes DLC, descrito por Zhu et al. (2003), é sequencialmente apresentado a seguir.

- (1) A distribuição de elétrons é parcial nas moléculas polares de carbono, assim como os centros de carga negativa e positiva não são coincidentes;

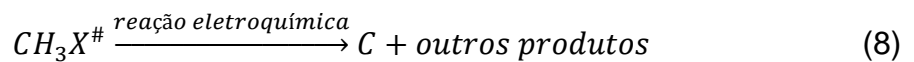
- (2) Em altos potenciais, as moléculas polares são induzidas a polarizar-se, haverá uma alteração na estrutura dos elétrons, a distância dos centros de carga se tornarão maiores e as moléculas se transformarão em moléculas energizadas, Equação 5;



- (3) A superfície do eletrodo é ativada quando um alto potencial é aplicado, tonando-se assim, um sítio ativado;
- (4) As moléculas energizadas  $CH_3X^*$  são atraídas em direção do eletrodo e são adsorvidas nos sítios ativados, tornando-se moléculas ativadas, Equação 7;

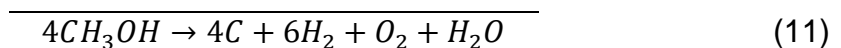


- (5) As moléculas ativadas promovem uma reação de redução-oxidação no eletrodo, gerando assim, carbono e outros produtos, Equação 8;



- (6) Formação de filmes contínuos de DLC na superfície do cátodo.

Atendendo os requisitos básicos descritos anteriormente para a formação do DLC, He et al. (2005) apresentou um mecanismo similar para o processo de eletrodeposição em uma solução de metanol, bem como os produtos formados na superfície do cátodo e do ânodo durante o processo e a reação global, Equação 9, 10 e 11, respectivamente.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARO DA AMOSTRA

Os revestimentos de DLC foram eletrodepositados sobre uma amostra de Aço AISI/SAE 1045. Este aço terá sua superfície lixada com as lixas #220, #320, #400, #600 e #1200, respectivamente, então, polida com alumina 1  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, as amostras foram limpas com ultrassom usando acetona por 10 min, lavados com água destilada, ativados em solução de 10% vol de HCl (ácido clorídrico) por 20 segundos, como proposto por Hassannejad (2014) em seu trabalho, após isso, as amostras foram lavadas novamente com água destilada e álcool etílico e em seguida, imersas na solução para eletrodeposição. A escolha do Aço AISI/SAE 1045, se deve ao baixo custo e a facilidade de obtenção.

### 4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DO DLC

Para obtenção dos eletrodepósitos de DLC, foi utilizado como eletrólito, soluções de ácido acético e água destilada. Os substratos para a deposição tinham área exposta igual a 2,9  $\text{cm}^2$  e grafite de alta pureza foi usado como contra eletrodo com uma área duas vezes maior que a área exposta de forma a obter uma distribuição de corrente uniforme. Os eletrodos estiveram em uma fonte com potenciais de 5 V, 15 V e 30 V. A distância entre o substrato e o contra eletrodo foi de 0,7 cm, objetivando minimizar o efeito da resistência do eletrólito no processo de eletrodeposição. O processo de eletrodeposição foi realizado a uma temperatura inicial de 25°C e a célula estará imersa em um banho de água, com a finalidade de manter a temperatura constante (Figura 5). Após a deposição a amostra será limpa por ultrassom por dois minutos com álcool etílico. Objetivando obter a melhor rota de deposição dos revestimentos e entender a influência da concentração do eletrólito e do tempo de deposição no processo de eletrodeposição, esses parâmetros foram variados e seus resultados comparados com os encontrados na literatura.

Figura 5 – Sistema para obtenção dos eletrodepósitos.



Fonte: Autoria própria, (2018).

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A caracterização do revestimento de DLC será feita pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando equipamento da marca Tescan, modelo VEGA 3 LM, disponível no Laboratório de Preparação Metalográfica, Departamento de Engenharia Mecânica, UTFPR – Ponta Grossa. Serão geradas imagens de elétrons retroespalhados (*backscattering electrons* – BSE) e elétrons secundários (*secondary electrons* – SE), os quais fornecem uma imagem característica da variação na composição da amostra e da topografia da superfície, respectivamente.

#### 4.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios eletroquímicos serão realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, tendo fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado como referência em meio a uma solução de *Phosphate Buffered Saline* (PBS). Será utilizado um potenciostato da marca AUTOLAB, disponível no Laboratório de Preparação Metalográfica, Departamento de Engenharia Mecânica, UTFPR – Ponta Grossa.

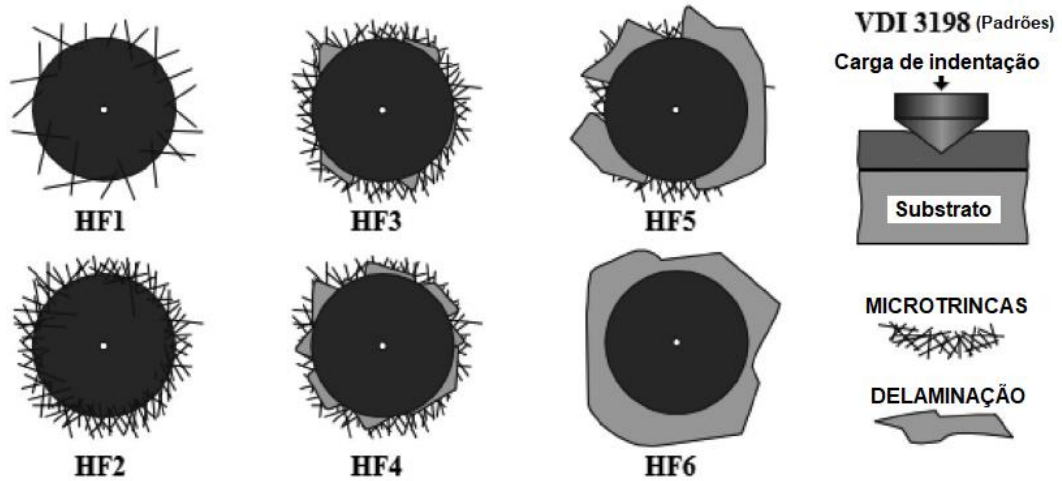
A área de exposição do corpo de prova deverá ser de aproximadamente 0,13 cm<sup>2</sup>. A variação de potencial de circuito aberto (OCP) deverá ser acompanhada num período de 15 à 17 minutos, ou até a estabilização do potencial (uma variação de +/- 5 mV/min). Após a determinação do  $E_{OCP}$  será realizada as curvas potenciodinâmicas com uma varredura de 1 mV/s com potencial inicial de -150 mV em relação a  $E_{OCP}$  até +150 mV em relação a  $E_{OCP}$ . Após obtenção das curvas os dados de resistência à corrosão serão determinados por software GPES próprio do equipamento.

#### 4.5 ENSAIOS DE ADESÃO

Os primeiros ensaios para estimar a adesão dos filmes DLC será realizado em um durômetro da marca PANTEC, modelo RBS, disponível no Laboratório de Ensaio Mecânicos Destrutivos, Departamento de Engenharia Mecânica, UTFPR – Ponta Grossa. O ensaio consiste na penetração da superfície do revestimento com um indentador de diamante de formato cone do tipo Rockwell C, com ponta de 0,2 µm, com carga de 150 kg durante 5 a 8 segundos.

Após este ensaio, para efeito de comparação, será realizada a análise qualitativa da adesão do revestimento DLC ao substrato, mediante a comparação das regiões circunvizinhas a indentação com os padrões pré-estabelecidos na norma VDI3198 (Figura 6).

**Figura 6 – Padrões de formação de trincas estabelecidos pela norma VDI3198.**



Fonte: Flores-Rentería, (2015).

A norma apresenta seis classes de padrões de formação de trincas, sendo considerados revestimentos de boa qualidade, aqueles próximos aos padrões HF1, HF2, HF3 e HF4, e considerados revestimentos de má qualidade e impróprio para o uso, quando próximos aos padrões HF5 e HF6.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

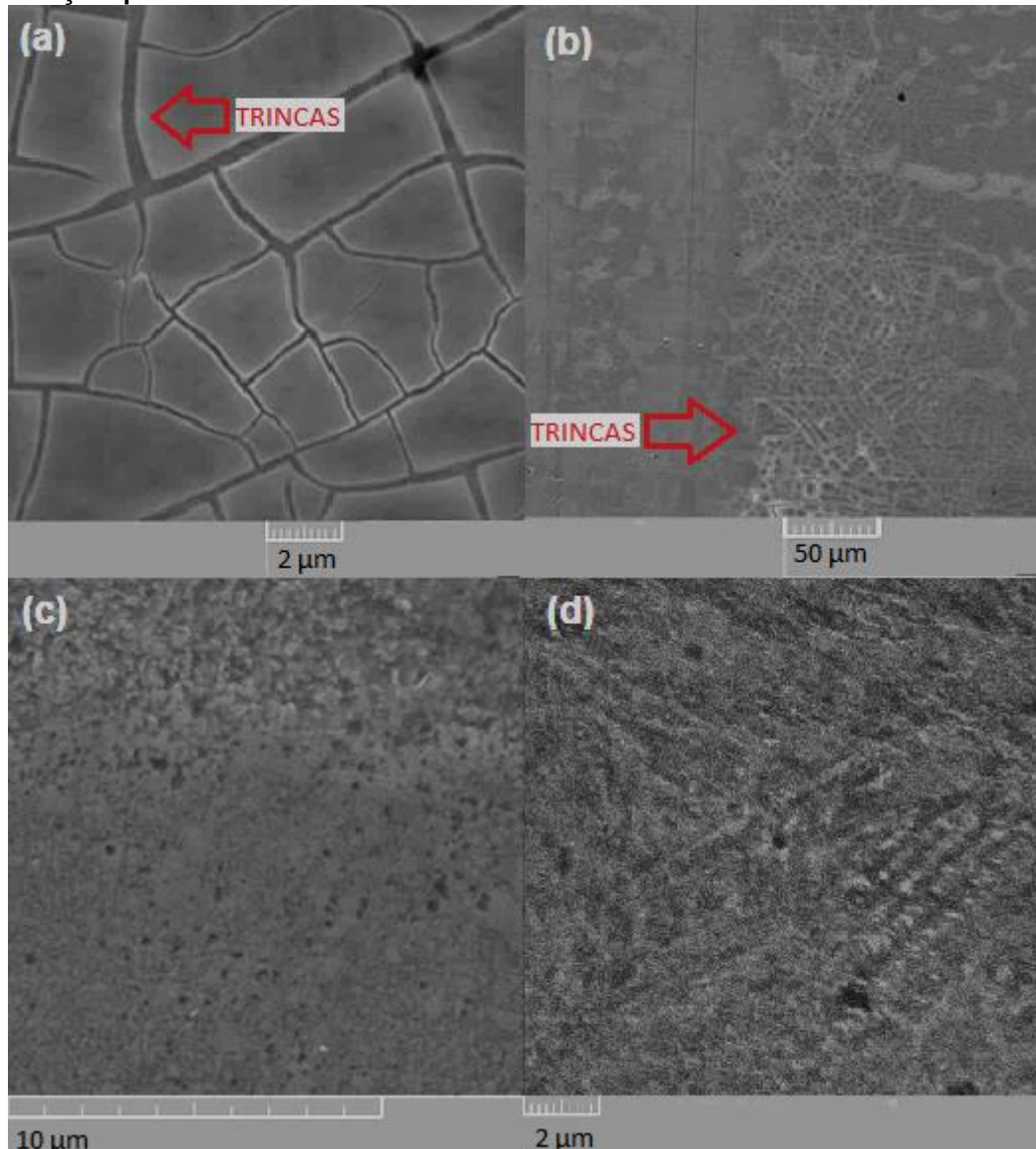
### 5.1 OBTENÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS DE DLC

Após uma longa procura de metodologias na literatura, iniciaram-se os testes e procedimentos experimentais. Facalde (2012) e Roy et al. (2002), em seus trabalhos obtiveram bons resultados na eletrodeposição de filmes de DLC, mas não citaram a ativação da superfície do substrato por meio de ataque químico. No entanto, em trabalhos como o de Munford (1998), Manhobosco & Muller (2009) e Hassannejad (2014), além dos tratamentos superficiais mecânicos, destacou-se importância da ativação da superfície do substrato a qual irá entrar em contato com o eletrólito na célula eletroquímica, já que esta estará livre de óxidos contribuindo assim para a melhoria da qualidade do revestimento produzido.

Para se constatar a influência da ativação superficial na qualidade do revestimento, foi realizado a eletrodeposição em 2 amostras de Aço AISI/SAE 1045, sendo que uma amostra foi preparada mecanicamente, e a outra amostra, além de ter passado pela mesma preparação mecânica, teve sua superfície ativada com solução de HCl.

Durante os primeiros testes de eletrodeposição as amostras ficaram imersas em um eletrólito de solução de 10% de ácido acético durante 4 horas com potencial aplicado de 30 V. Na Figura 7 (a) e (b) é mostrado a morfologia superficial do revestimento DLC em uma amostra sem ativação química da superfície, o revestimento apresenta trincas e com aspecto quebradiço. Na Figura 5 (c) e (d), podemos ver uma enorme diferença na morfologia superficial do revestimento, apesar de ainda apresentar defeitos superficiais e uma não homogeneidade, ele não apresenta trincas, sendo assim, um eletrodepósito mais condizente com os apresentados na literatura.

Figura 7 – Imagens MEV para eletrodeposição de 4 horas em 10% de ácido acético como eletrólito com superfície do substrato: (a, b) sem ativação química; (c, d) com ativação química.



Fonte: A autoria própria, (2018).

Para os ensaios subsequentes, as amostras ainda não apresentavam revestimentos homogêneos e com as características morfológicas de imagens encontradas na literatura. Buscando uma melhoria desses aspectos, por meio de uma intensa pesquisa bibliográfica, como mostrado na Tabela 3, encontraram-se diversos autores que relataram a obtenção de revestimentos DLC nos mais variados tempos de deposição. Baseado nestas informações foi realizado testes com tempos de deposição de 4, 8 e 12 horas objetivando analisar o comportamento dos revestimentos obtidos.

**Tabela 3 – Tempos de deposição utilizados para a eletrodeposição do revestimento DLC em solução de ácido acético por diferentes autores**

| <b>Autor</b>        | <b>Ano</b> | <b>Potencial aplicado</b> | <b>Tempo de deposição</b> |
|---------------------|------------|---------------------------|---------------------------|
| Gupta et al.        | 2003       | 4,1 V                     | 30 min                    |
| Hassannejad et al.  | 2014       | Variando entre 8 a 20 V   | 1 hora                    |
| Manhabosco & Muller | 2012       | 1200 V                    | 4 horas                   |
| Branzoi et al.      | 2012       | Variando entre 0 e 5000 V | 5 horas                   |
| Facalde et al.      | 2012       | 1200 V                    | 24 horas                  |

**Fonte: Autoria própria, (2018).**

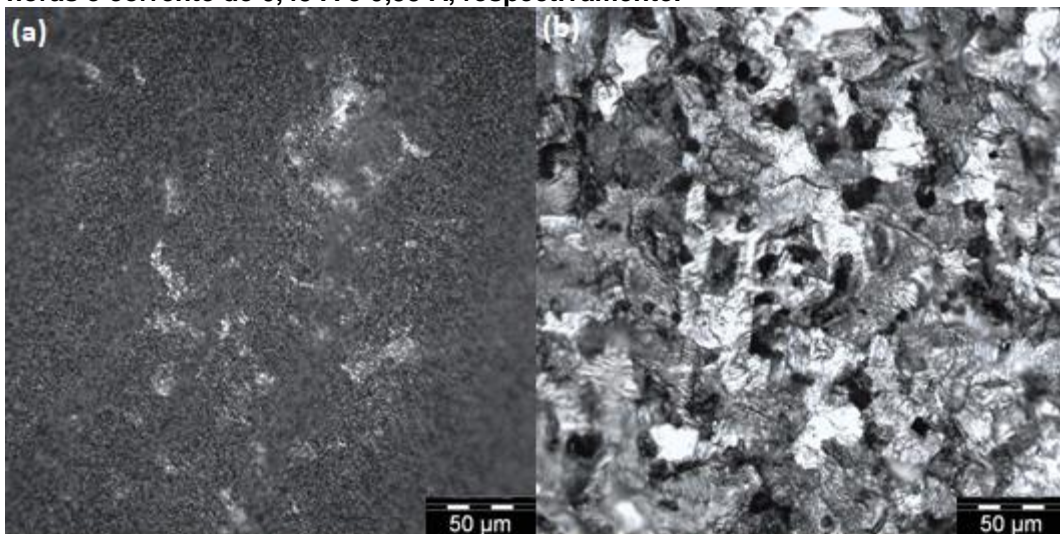
Foi observado que com o aumento do tempo de deposição, não houve melhora na qualidade dos filmes, mas sim uma maior porosidade do revestimento. O revestimento obtido com 8 horas de deposição apresentou aspectos inferiores aos revestimentos obtidos em 4 horas, além de não apresentar uma homogeneidade por toda a superfície do substrato, apresentou um aspecto aparentando alta rugosidade. Já com um tempo de deposição igual à 12 horas verificou-se uma deposição não houve pontos claros de crescimento do revestimento DLC sobre a superfície do aço. Sendo assim, como defendido por Gupta et al. (2003) em seu artigo, o tempo de deposição é uma variável que exerce grande influência na qualidade dos filmes eletrodepositados. O aumento dele leva a superfície dos filmes se tornarem ásperas e mais rugosas.

Munford (1998) observou que a eletrodeposição de substâncias metálicas, quando realizados com tempos de deposição elevados, superiores ao ideal, pode acarretar também no enfraquecimento e descolamento dos filmes da superfície do substrato, devido à tensão mecânica interna apresentada por esses revestimentos.

Mantendo o tempo de deposição em 4 horas, aumentou-se a concentração do ácido acético no eletrólito. Proporcionalmente houve um aumento na densidade de corrente que flui na solução. A densidade de corrente que flui do sistema é diretamente relacionada com a taxa de formação do depósito, mas simultaneamente a isso, para sistemas de alta concentração, Munford (1998) destacou o aumento da formação de bolhas de hidrogênio na superfície do substrato (cátodo), o que pode interferir na qualidade do revestimento, já que o lugar onde se formam muitas vezes não é revestido pelo depósito, assim como, quando cobertas pelo depósito podem gerar o aumento da porosidade do mesmo. Buscando diminuir a concentração de bolhas na superfície do cátodo, um agitador foi imerso na solução, como pode ser visto na Figura 5, na seção anterior.

Foi observado um aumento da rugosidade e a porosidade dos revestimentos obtidos com o uso uma solução de ácido acético mais concentrada como eletrólito. Na Figura 8 (a), é apresentada uma imagem obtida em um microscópio ótico para um eletrodepósito obtido em concentração de 15% de ácido acético, a não uniformidade do revestimento e o aparecimento de áreas onde não houve deposição se tornaram mais aparentes. Para revestimentos obtidos em banho de 30% de ácido acético, chegou-se a aspectos parecidos, mas com um aumento aparente da rugosidade. Quando realizado a eletrodeposição a 50% de ácido no eletrólito, Figura 8 (b), a superfície do substrato não apresentou pontos claros de revestimento e houve uma deterioração da amostra que pode ser associada a grande acidez da solução.

**Figura 8 – Imagem ao microscópio ótico da superfície dos revestimentos obtidos em concentração de (a) 15% e (b) 50% de ácido acético, com tempo de deposição de 4 horas e corrente de 0,45 A e 0,55 A, respectivamente.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

Com o aumento do volume do ácido acético no eletrólito, as superfícies destes filmes se tornam ásperas e a sua rugosidade aumentou. Isso acarreta em uma mudança radical na morfologia do revestimento (ROY et al., 2002; GUPTA et al., 2003; ROY et al., 2003; PAUL et al., 2008). Com isso conclui-se que a concentração do eletrólito influencia diretamente na qualidade dos filmes obtidos. Em baixas concentrações os revestimentos apresentam menor rugosidade e porosidade, além de uma distribuição mais uniforme do revestimento na superfície do substrato.

É observado então, que o tempo e a concentração são fatores importantes para o sucesso em eletrodeposições de revestimentos DLC a baixa voltagem. Tomando como base Roy et al. (2002), Gupta et al. (2003), Roy et al. (2003), Paul et al. (2008), a fim de estudar o efeito da concentração nos revestimentos DLC no substrato de aço 1045, usou-se o potencial, a concentração e o tempo como parâmetros, variando 1 e fixando os outros por cada etapa da análise.

#### 5.1.1 Potencial Variado, Tempo de Deposição e Concentrações Não Variados

Inicialmente variou-se o potencial aplicado a célula eletroquímica, e fixaram-se os valores das concentrações em 1% e 10% e o tempo de eletrodeposição, em 30 minutos. Os resultados para as eletrodeposições realizadas em solução 1% de ácido acético são mostrados na Tabela 4. Na amostra 1, houve deposição como pode ser observado na Figura 9, enquanto nas amostra 2 e 3 não houve a apresentação de pontos de depósito.

**Tabela 4 – Resultados obtidos para eletrodeposições em solução de 1% de ácido acético com potenciais variados**

| Amostra | Potencial aplicado médio (V) | Corrente média (A) | Tempo (min) | Houve depósito |
|---------|------------------------------|--------------------|-------------|----------------|
| 1       | 30                           | 0,11               | 30          | Sim            |
| 2       | 15                           | 0,05               | 30          | Não            |
| 3       | 5                            | 0                  | 30          | Não            |

Fonte: Autoria própria, (2018).

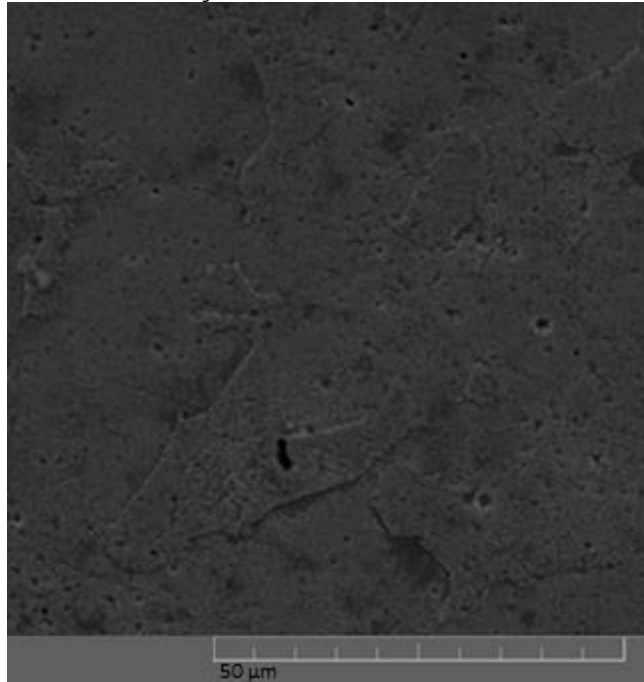
Posteriormente, foram realizadas as eletrodeposições com solução 10% de ácido acético como eletrólito, os resultados obtidos estão na Tabela 5. Na amostra 4, com o potencial aplicado de 30 V, houve a deposição do DLC como pode ser observado na Figura 10, enquanto em ambas amostras subsequentes não houve a apresentação de pontos de depósito.

**Tabela 5 – Resultados obtidos para eletrodeposições em solução de 10% de ácido acético com potenciais variados**

| Amostra | Potencial aplicado médio (V) | Corrente média (A) | Tempo (min) | Houve depósito |
|---------|------------------------------|--------------------|-------------|----------------|
| 4       | 30                           | 0,41               | 30          | Sim            |
| 5       | 15                           | 0,15               | 30          | Não            |
| 6       | 5                            | 0,01               | 30          | Não            |

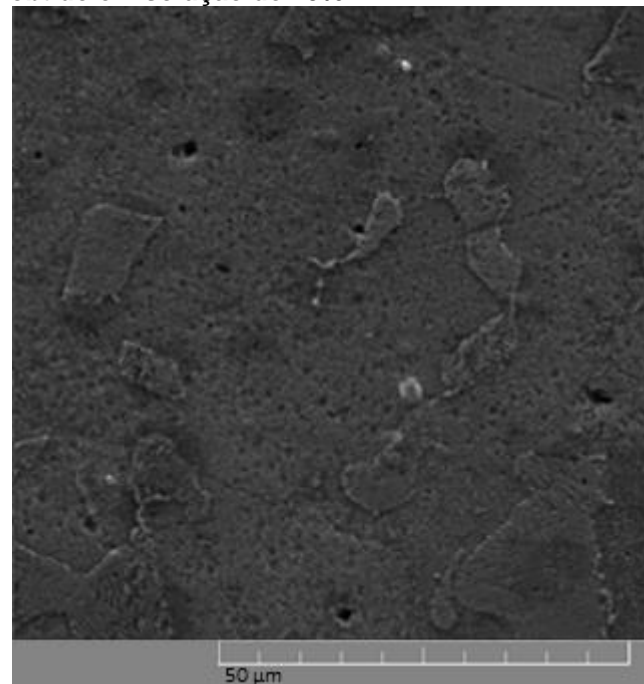
Fonte: Autoria própria, (2018).

**Figura 9 – Imagem MEV, modo SE, da superfície do revestimento obtido em solução de 1%.**



**Fonte: Autoria própria, (2018).**

**Figura 10 – Imagem MEV, modo SE, da superfície do revestimento obtido em solução de 10%.**



**Fonte: Autoria própria, (2018).**

A não deposição do revestimento DLC para as amostras 2, 3, 5 e 6, está ligada a baixa densidade de corrente da solução para os parâmetros impostos. A amostra 5, apesar de ter apresentado uma densidade de corrente maior que a

amostra 1, a qual houve depósito, devido a alta concentração de ácido acético no eletrólito, o revestimento não conseguiu aderir a superfície do substrato.

### 5.1.2 Tempo de Deposição Variado, Concentração e Potenciais Não Variados

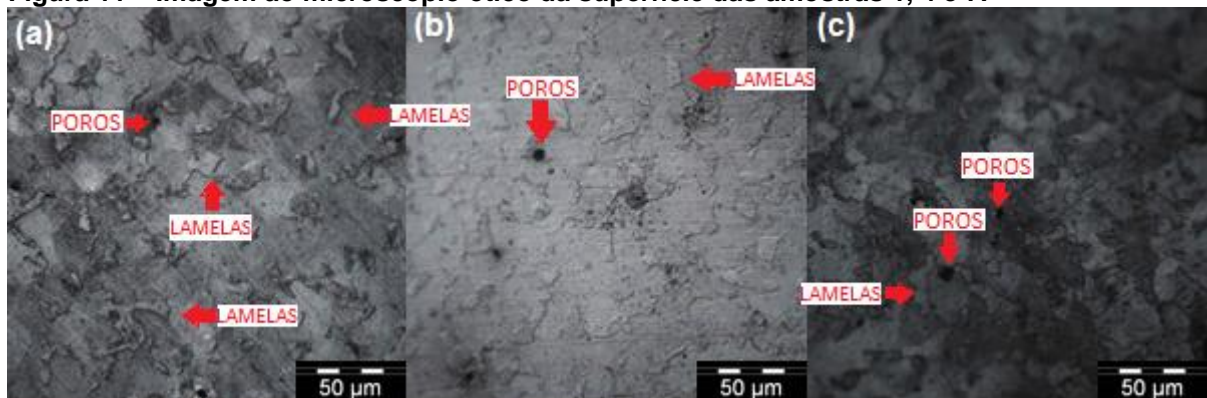
Como foi possível a deposição do revestimento DLC a um potencial de 30 V, para esta etapa, fixou-se esse valor, variando assim o tempo de deposição para as concentrações de 1% e 10%. Os resultados obtidos com as eletrodeposições para a concentração de 1% de ácido acético como eletrólito são apresentados na Tabela 6. Em todas as amostras houve a deposição de revestimento DLC em sua superfície. As amostras 1, 4 e 7, apresentaram melhores aspectos superficiais, como menos porosidade e rugosidade, além de uma maior uniformidade do revestimento. As imagens obtidas por microscopia ótica estão dispostas na Figura 11 (a), (b) e (c).

**Tabela 6 – Resultados obtidos para eletrodeposições em solução de 1% de ácido acético com tempos de deposições variados**

| Amostra | Tempo de deposição (min) | Corrente média (A) | Potencial aplicado médio (V) | Houve depósito |
|---------|--------------------------|--------------------|------------------------------|----------------|
| 1       |                          | 0,17               |                              | Sim            |
| 2       | 30                       | 0,11               | 30                           | Sim            |
| 3       |                          | 0,17               |                              | Sim            |
| 4       |                          | 0,10               |                              | Sim            |
| 5       | 60                       | 0,15               | 30                           | Sim            |
| 6       |                          | 0,17               |                              | Sim            |
| 7       |                          | 0,14               |                              | Sim            |
| 8       | 120                      | 0,18               | 30                           | Sim            |
| 9       |                          | 0,15               |                              | Sim            |

Fonte: Autoria própria, (2018).

**Figura 11 – Imagem ao microscópio ótico da superfície das amostras 1, 4 e 7.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

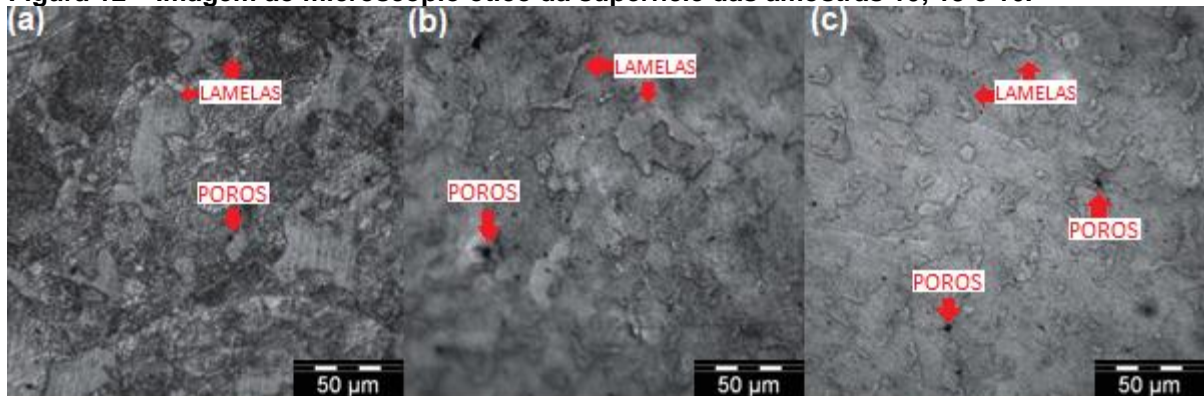
Na Tabela 7, estão os resultados obtidos com as eletrodeposições para a concentração de 10% de ácido acético como eletrólito. Novamente, em todas as amostras houve a deposição de revestimento DLC em sua superfície. Na Figura 12 (a), (b) e (c), estão as amostras 10, 13 e 16, as quais apresentaram melhores aspectos superficiais.

**Tabela 7 – Resultados obtidos para eletrodeposições em solução de 10% de ácido acético com tempos de deposições variados**

| Amostra | Tempo de deposição (min) | Corrente média (A) | Potencial aplicado médio (V) | Houve depósito |
|---------|--------------------------|--------------------|------------------------------|----------------|
| 10      |                          | 0,47               |                              | Sim            |
| 11      | 30                       | 0,45               | 30                           | Sim            |
| 12      |                          | 0,41               |                              | Sim            |
| 13      |                          | 0,33               |                              | Sim            |
| 14      | 60                       | 0,35               | 30                           | Sim            |
| 15      |                          | 0,37               |                              | Sim            |
| 16      |                          | 0,32               |                              | Sim            |
| 17      | 120                      | 0,35               | 30                           | Sim            |
| 18      |                          | 0,35               |                              | Sim            |

Fonte: Autoria própria, (2018).

**Figura 12 – Imagem ao microscópio óptico da superfície das amostras 10, 13 e 16.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

Apenas nas amostras 1, 4 e 7, pôde ser observado um aumento da rugosidade de acordo com o tempo de deposição, sendo a amostra 4 a que apresentou uma superfície aparentemente menos rugosa e porosa. Nas amostras 10, 13 e 16, há uma grande diferença de rugosidade entre a amostra 10 e as outras. A amostra 16 aparenta ter uma superfície menos rugosa que a amostra 10 e 13, mesmo o tempo de deposição ter sido maior, nesse caso, a densidade de corrente da solução pode ter sido um fator de maior influência. Todos os depósitos apresentaram diferenças acentuadas na textura dos revestimentos DLC, em

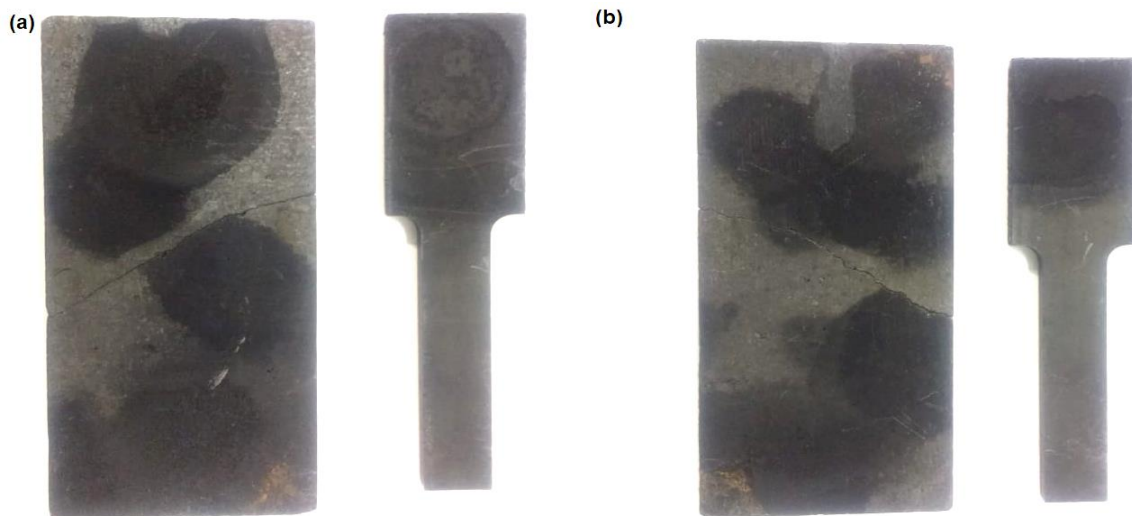


consequência ao tempo de deposição, da densidade de corrente e consequentemente da formação de bolhas de hidrogênio durante a eletrodeposição.

### 5.1.3 Outros Fatores que Podem Interferir no Processo de Eletrodeposição

Há a formação de bolhas em ambos os eletrodos durante o processo de eletrodeposição, na superfície do anodo isso se deve a oxidação das moléculas de  $\text{OH}^-$ , formando água. Isso acarreta na deterioração da superfície do ânodo que está mais próxima a superfície do cátodo. No caso deste trabalho, as 2 peças grafites usados no processo como ânodo, Figura 13, constantemente tiveram que ser trocadas de posição, para a superfície do cátodo ficar em paralelo com uma superfície não agredida pela oxidação, assim, otimizando o processo de eletrodeposição.

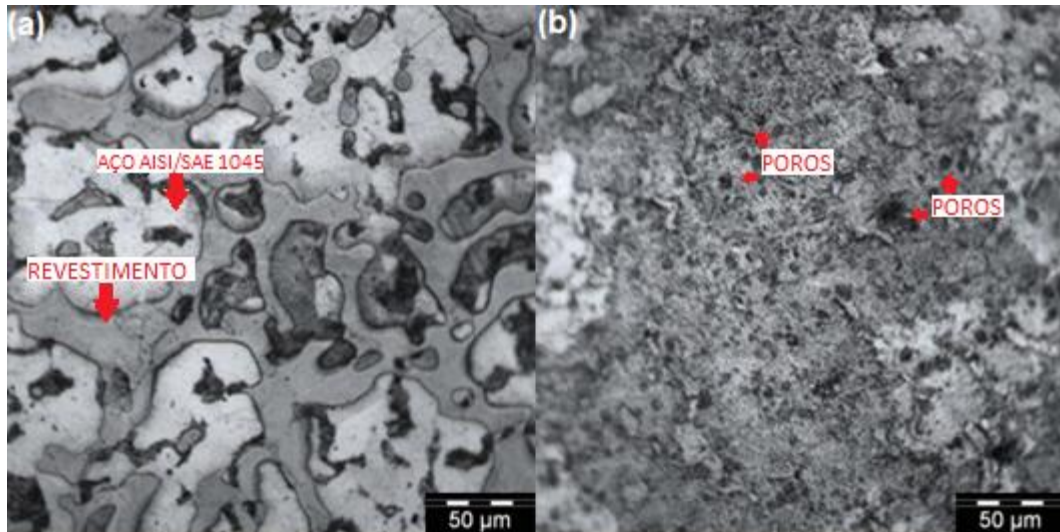
**Figura 13 – Peças de grafites usados como ânodo no processo de eletrodeposição.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

O surgimento de lamelas na superfície do revestimento pode estar associado à limpeza e/ou a ativação não uniforme da superfície do substrato, criando zonas preferenciais e zonas onde o revestimento não consegue aderir-se, alterando a morfologia do filme DLC, Figura 14 (a). A agitação ineficiente acarreta na concentração de bolhas na superfície do catodo, causando a alteração na morfologia do revestimento obtido no substrato, Figura 14 (b).

Figura 14 – Imagens ao microscópio óptico de amostras com tempo de deposição de (a) 1 hora, onde houve o aparecimento de zonas preferenciais e zonas sem depósito e (b) 2 horas sem agitação da solução, ambas as amostras foram obtidas em solução de 1% de ácido acético.

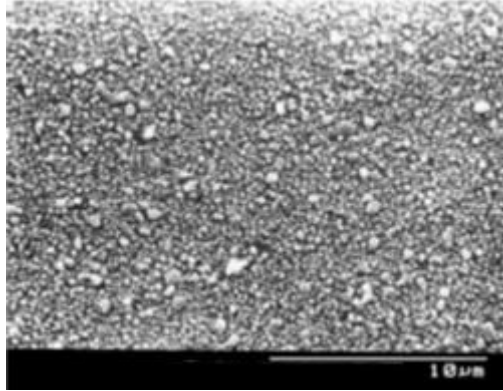


Fonte: Autoria própria, (2018)

## 5.2 MEV

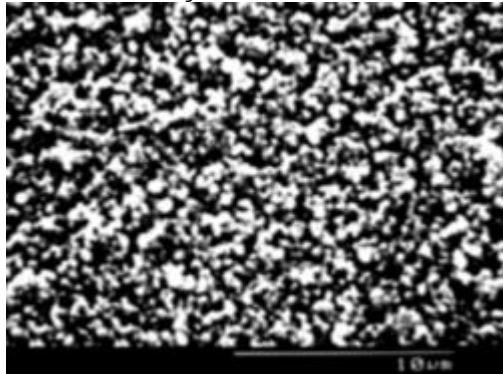
Gupta et al. (2003), em seu estudo apresentou a imagem MEV obtida após uma eletrodeposição realizada durante 30 minutos, Figura 15, com 1% de ácido acético em água como eletrólito, à 2,13 V de potencial. Roy et al. (2002), apresentou uma imagem MEV para uma eletrodeposição obtida em solução de 10 % de ácido acético, Figura 16, com tempo de deposição de 1 hora, a 1 kV de potencial aplicado. Ambos os experimentos foram realizados a uma temperatura de 85°C. Apesar da discrepância do potencial aplicado, para efeito de comparação com os resultados alcançados neste trabalho, os resultados obtidos por ambos os autores, mostram a influência de fatores como o tempo de deposição e a concentração do eletrólito no crescimento do revestimento DLC.

**Figura 15 – Imagem MEV para revestimento DLC obtido em concentração de 1% de ácido acético.**



Fonte: Gupta et al., (2003).

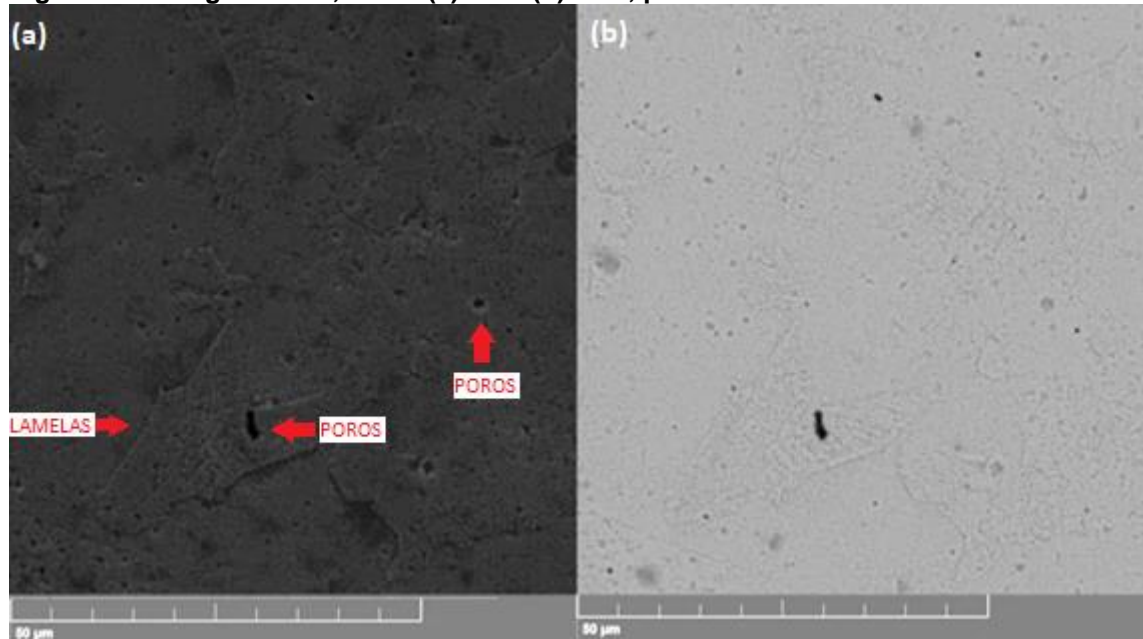
**Figura 16 – Imagem MEV para revestimento DLC obtido em concentração de 10% de ácido acético.**



Fonte: Roy et al., (2002).

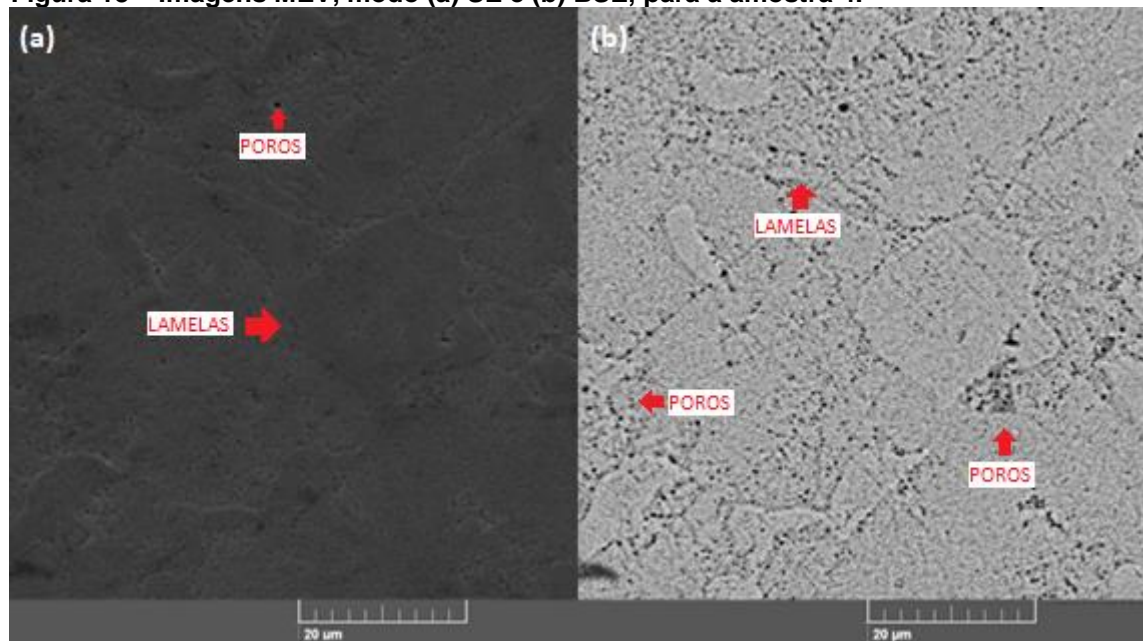
Buscando entender a relação entre concentração e tempo com a eletrodeposição dos filmes DLC, foram geradas as imagens MEV por elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) para as amostras 2, 4, 8, 11, 13 e 16, Figura 17, 18, 19, 20, 21 e 22, respectivamente.

Figura 17 – Imagens MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para a amostra 2.



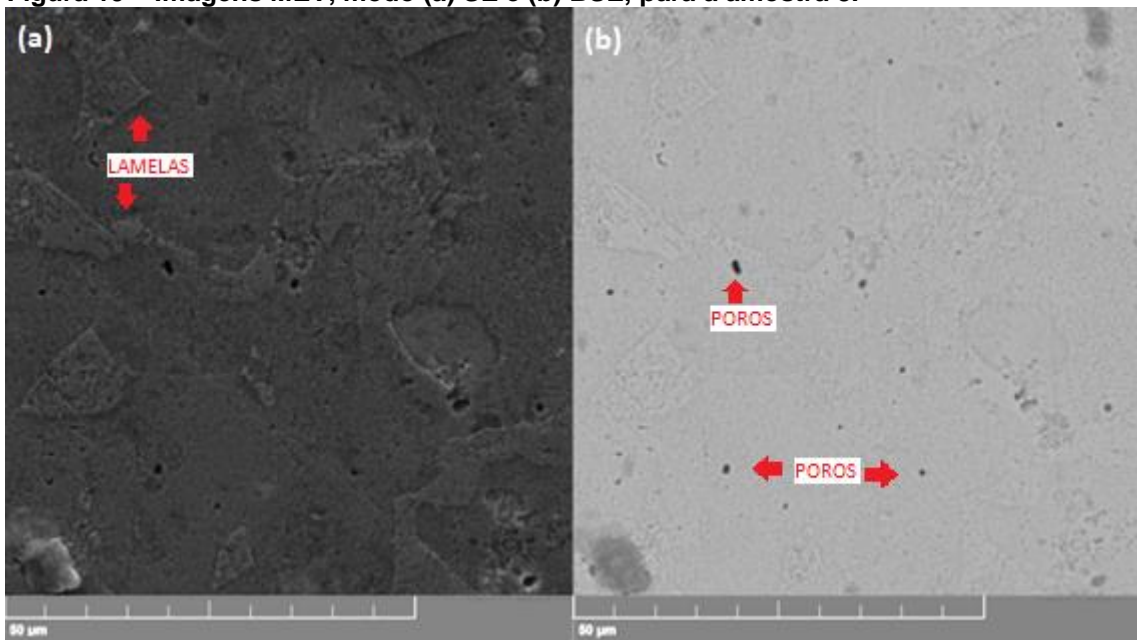
Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 18 – Imagens MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para a amostra 4.



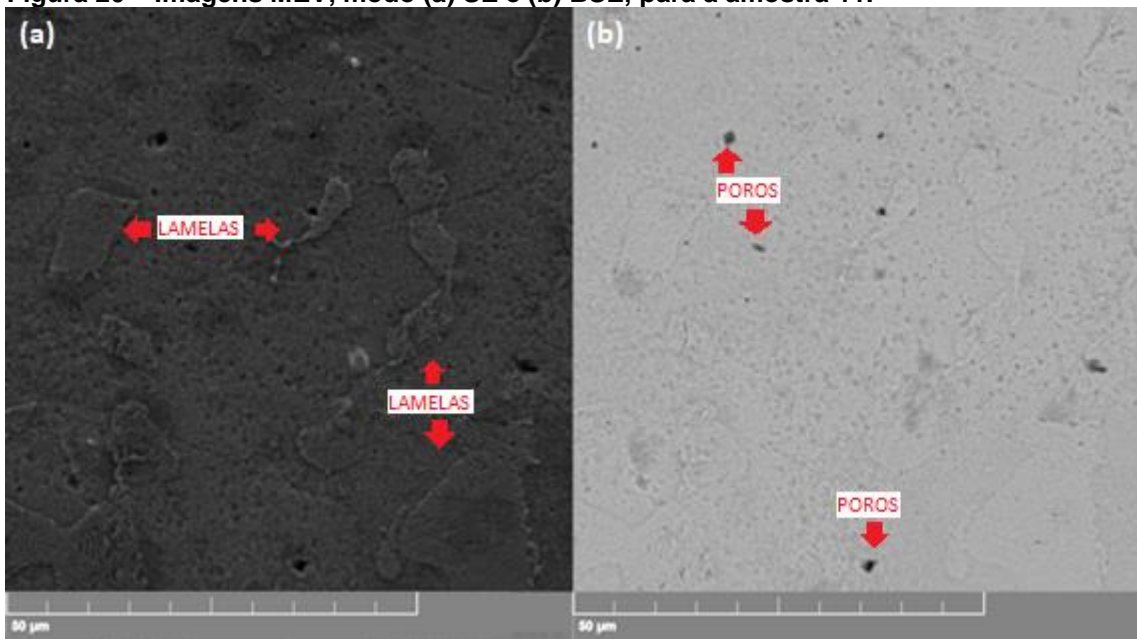
Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 19 – Imagens MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para a amostra 8.



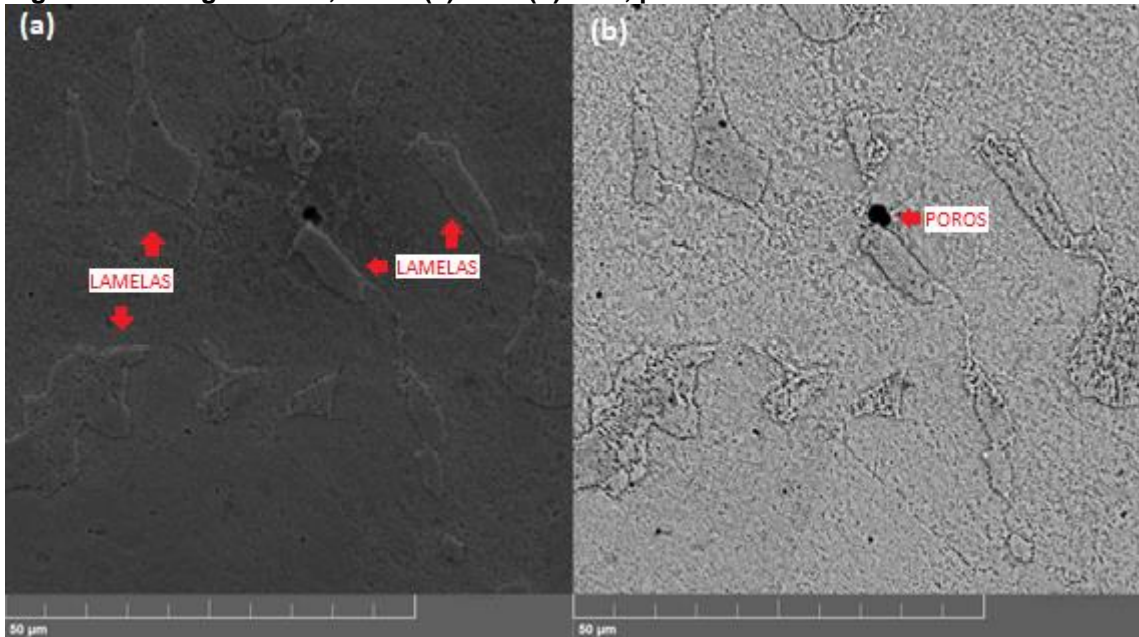
Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 20 – Imagens MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para a amostra 11.



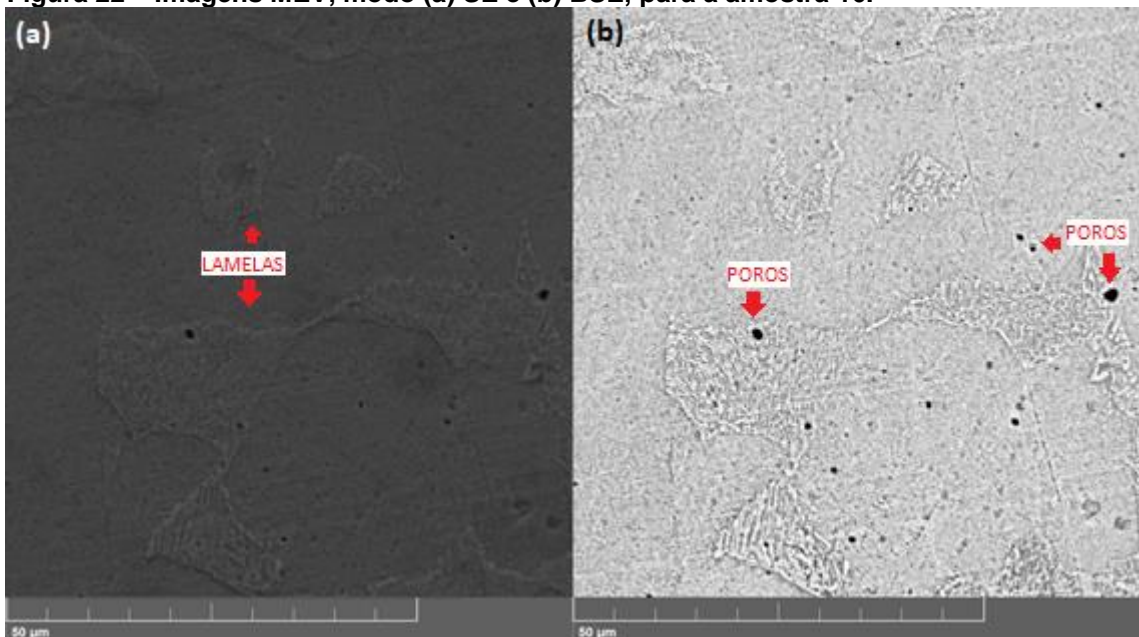
Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 21 – Imagens MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para a amostra 13.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 22 – Imagens MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para a amostra 16.



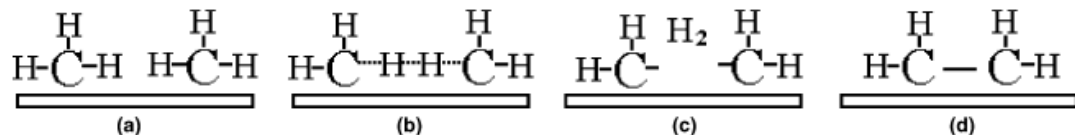
Fonte: Autoria própria, (2018).

As amostras apresentam diferenças significativas entre si, nota-se um revestimento menos rugoso para os revestimentos obtidos em solução de 1% de ácido acético. É possível notar uma diferença na distribuição do revestimento na superfície das amostras obtidas a 10%, enquanto que a amostra 11 apresentou um aspecto menos rugoso, as amostras 13 e 16, apresentaram uma maior rugosidade além de um aspecto poroso e com a formação de uma morfologia em forma de

lamelas, diferente do que se tem encontrado na bibliografia. Nota-se uma diferente morfologia na superfície destas lamelas, o que pode estar associado à deterioração do revestimento devido ao aumento da concentração da solução e ao aumento do tempo de deposição.

Pode-se notar uma grande porosidade e rugosidade em todos os filmes, sendo mais presente nas amostras de 10% e maiores tempos de deposição. Isso está relacionado com o aumento da concentração do eletrólito. Ao se aumentar a concentração, aumenta-se a condutividade no meio eletrolítico, o que resulta em uma maior taxa de crescimento do revestimento. Mas esse aumento não é benéfico, em vista que está associada a um maior número de camadas de adsorção dos grupos metila na superfície do cátodo, em consequência disso a desidrogenação das moléculas ficaram comprometidas (Figura 23). Em virtude disso, acontecerá o aprisionamento das moléculas de  $H_2$ , aumentando assim a porosidade do revestimento (MUNFORD, 1998; HE et al., 2005).

**Figura 23 - Diagrama esquemático do processo de desidrogenação: (a) grupos metila adsorvidos no sítio ativado do substrato; (b) a ligação H-H é formada e as ligações C-H são enfraquecidas; (c) desadsorção do  $H_2$  do substrato; (d) A ligação C-C é formada, subsequentemente. À medida que esse processo continua, os átomos de hidrogênio ligados ao carbono podem ser eliminados.**



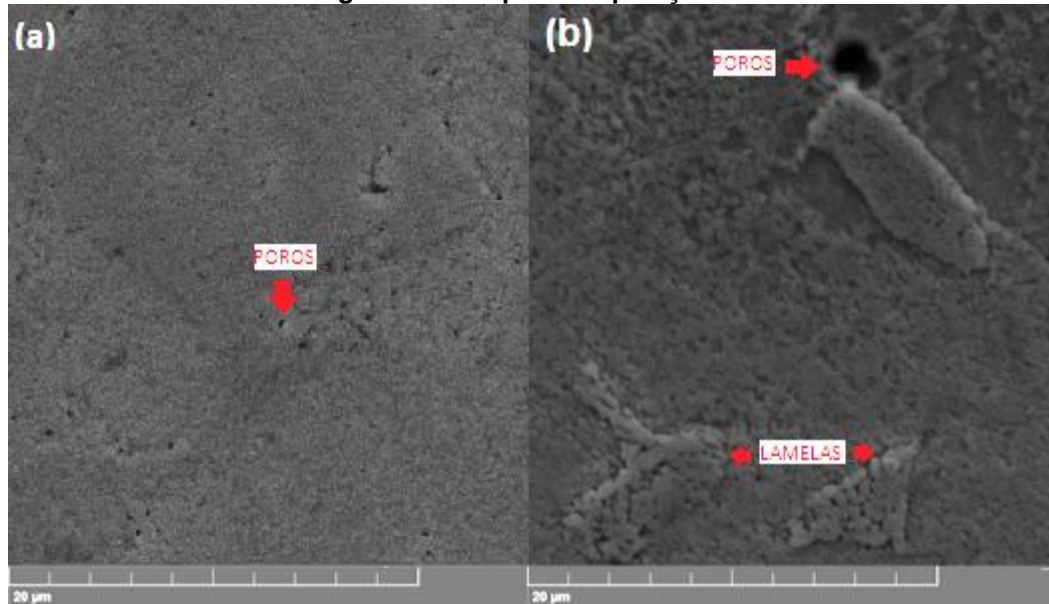
Fonte: He et al., (2005).

O aumento da concentração do eletrólito, a condutividade do meio cresce positivamente, resultando na ativação insuficiente da superfície do substrato para a reação com o grupo  $\text{CH}_3^+$ , o que acarreta em uma não uniformidade do revestimento. Assim como o tempo de deposição, o aumento da concentração de ácido no eletrólito também favorece desprendimento do filme DLC do substrato, resultando no aumento da rugosidade do revestimento (MUNFORD, 1998; HASSANNEJAD et al., 2014).

Na figura 24 (a) e (b) tem-se as imagens MEV, modo SE, para as eletrodeposições em banho de 1% e 10% de ácido acético em água, respectivamente, com tempo de deposição de 1 hora. Como proposto por Gupta et al. (2003) e Roy et al. (2002) em seus trabalhos, podemos visualizar uma maior

rugosidade e uma menor uniformidade no revestimento obtido em solução mais concentradas.

**Figura 24 – Imagens MEV, modo SE, para as eletrodeposições em banho de (a) 1% e (b) 10% de ácido acético em água com tempo de deposição de 1 hora.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

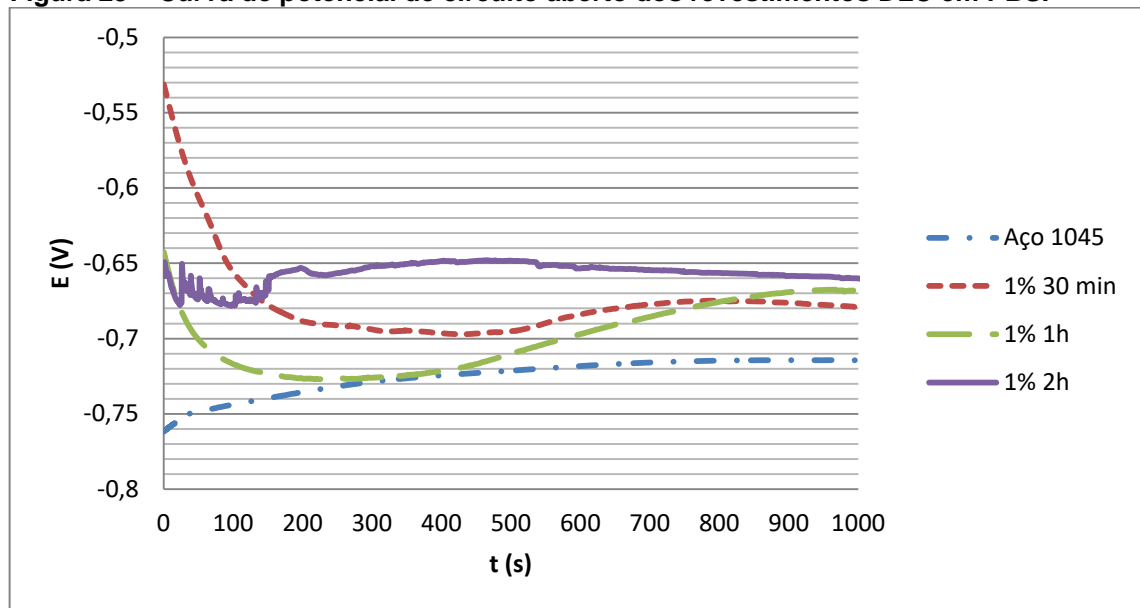
### 5.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

#### 5.3.1 Potencial de Circuito Aberto

Para caracterização eletroquímica da resistência dos filmes DLC a um meio corrosivo, realizou-se o ensaio de potencial de circuito aberto (OCP), onde as amostras foram imersas em solução de PBS como eletrólito. Analisando as curvas de potenciais de circuito aberto por tempo obtidas para os revestimentos eletrodepositados em solução de 1% de ácido acético, Figura 25, a amostra com tempo de deposição de 2 horas, apresentou o melhor potencial em relação às outras. As amostras com tempo de deposição de 30 min e 1 hora, apresentaram um desempenho crescente após o tempo de 500 e 200 segundos, respectivamente.



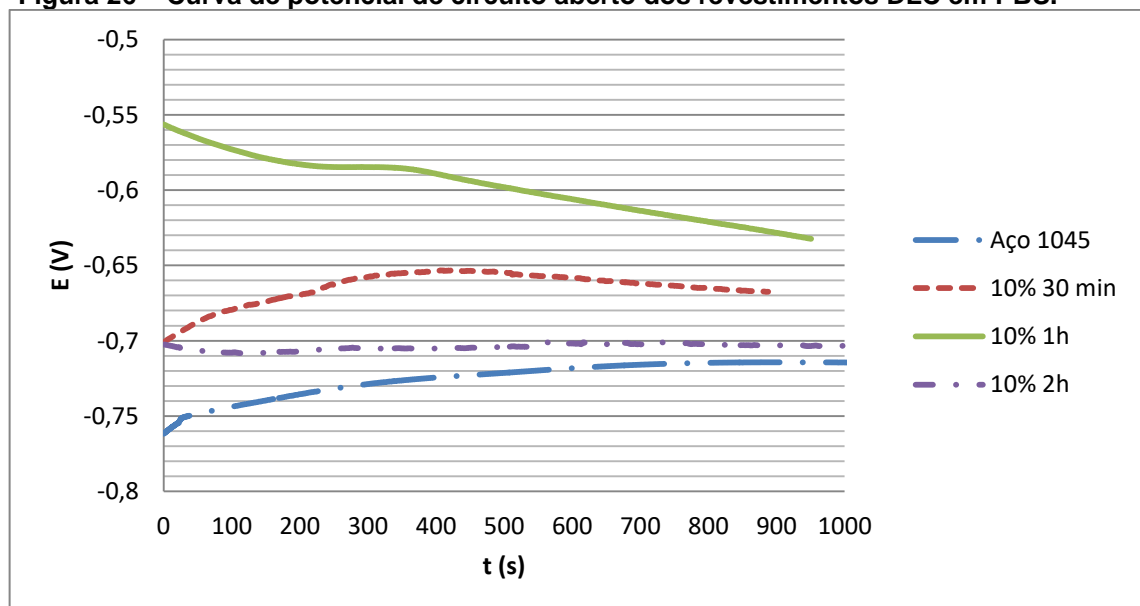
**Figura 25 – Curva de potencial de circuito aberto dos revestimentos DLC em PBS.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

Na Figura 26, estão apresentadas as curvas obtidas para as amostras eletrodepositadas em solução de 10% de ácido acético. A amostra obtida com tempo de deposição de 1 hora apresentou a melhor performance nos primeiros 900 segundos de ensaio, ainda que não estivesse estabilizada, havia uma tendência a estabilização da mesma.

**Figura 26 – Curva de potencial de circuito aberto dos revestimentos DLC em PBS.**

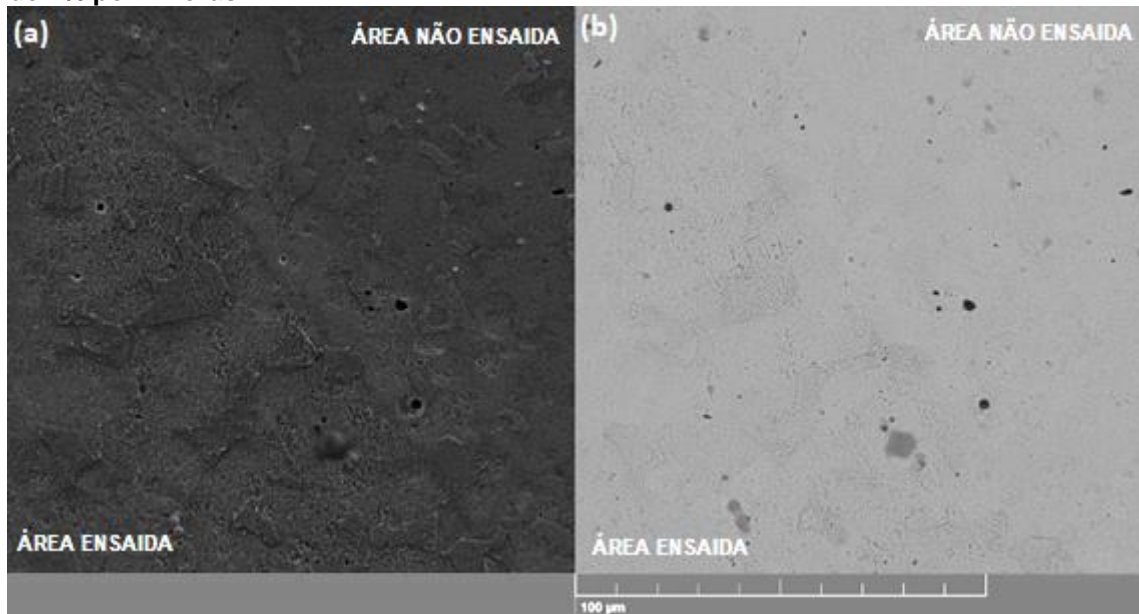


Fonte: Autoria própria, (2018).

Após a análise das curvas das 6 amostras, verificou-se que para as amostras de 1%, após 15 minutos de imersão em solução de PBS, todas as amostras mostraram um comportamento idêntico quando submetidos a esse meio, estabilizando-se em valores potenciais próximos. Nestes casos, devido a uma menor taxa de deposição, os revestimentos apresentaram uma menor quantidade de poros passantes, isto é, que expõem o substrato ao ambiente, como comentado na seção de análise morfológica (HE et al., 2015). Considerando que o revestimento DLC é inerte, estes valores de  $E_{OCP}$  obtidos muito próximos ao do substrato de aço, confirmam a presença dos poros passantes, uma vez que o potencial não depende da área exposta ao ambiente (FREIRE, 2005). Já as amostras de 10%, apresentaram uma diferença considerável entre si. As amostras com tempo de deposição de 30 minutos e 1 hora, obtiveram um comportamento inicial em solução superior ao apresentado pelo aço 1045, mas com uma tendência a se estabilizar a valores próximos ao do aço. No entanto, a amostra com tempo de deposição de 2 horas apresentou um comportamento em solução semelhante ao do aço 1045 durante todo o período avaliado, comportamento associado principalmente a presença de poros passantes no revestimento.

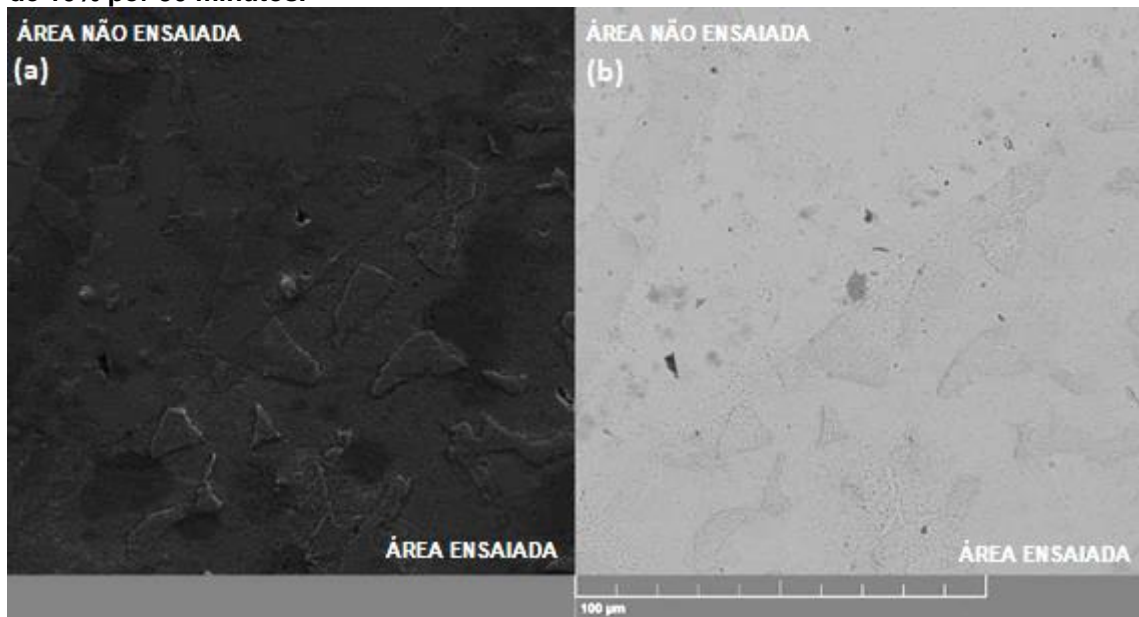
Confirmando a hipótese do comportamento de  $E_{OCP}$  dos revestimentos, podem-se analisar as figuras 27 e 28 onde se faz uma comparação da região corroída e não corroída para os depósitos de DLC obtidos em solução de 1% de ácido acético com tempo de deposição de 2 horas e em solução de 10% de ácido com tempo de deposição de 30 minutos, respectivamente. Nestas imagens pode-se observar que não ocorre o surgimento de novos poros, que seria comum para revestimentos inertes com a presença de poros não passantes, confirmado pelo comportamento contínuo das curvas de  $E_{OCP}$ . Nota-se uma pequena variação do aspecto superficial do revestimento de DLC entre estas áreas, comprovando o seu comportamento inerte.

Figura 27 – Imagem MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para revestimento DLC obtido em solução de 1% por 2 horas.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Figura 28 – Imagem MEV, modo (a) SE e (b) BSE, para revestimento DLC obtido em solução de 10% por 30 minutos.

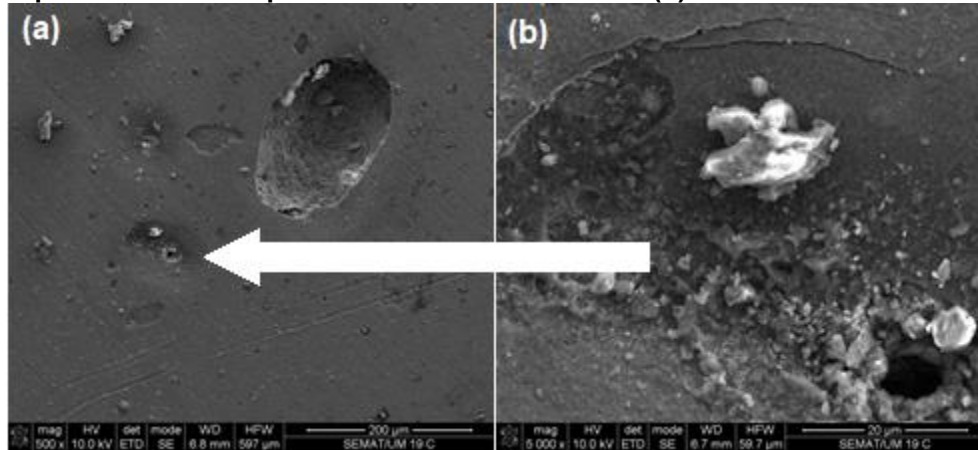


Fonte: Autoria própria, (2018).

Outra observação que pode ser feita é a confirmação da boa aderência do revestimento conforme identificado nos ensaios de adesão. Quando um revestimento inerte, como o DLC, apresenta porosidade passante o eletrólito entra em contato com o substrato promovendo a corrosão deste. Se o revestimento inerte não tiver boa aderência ao substrato o processo corrosivo se difundirá pela interface substrato/revestimento, ocasionando o desprendimento ou o surgimento de defeitos

do revestimento como mostra o exemplo da Figura 29 (a,b) para revestimentos de AlCrN (Nitreto de cromo alumínio) sobre o aço (LI, 2010; SOARES, 2016).

**Figura 29 – Imagem MEV, modo SE, para revestimento de AlCrN sobre o aço (a) depois do ensaio de potencial em circuito aberto e (b) detalhe da corrosão localizada.**

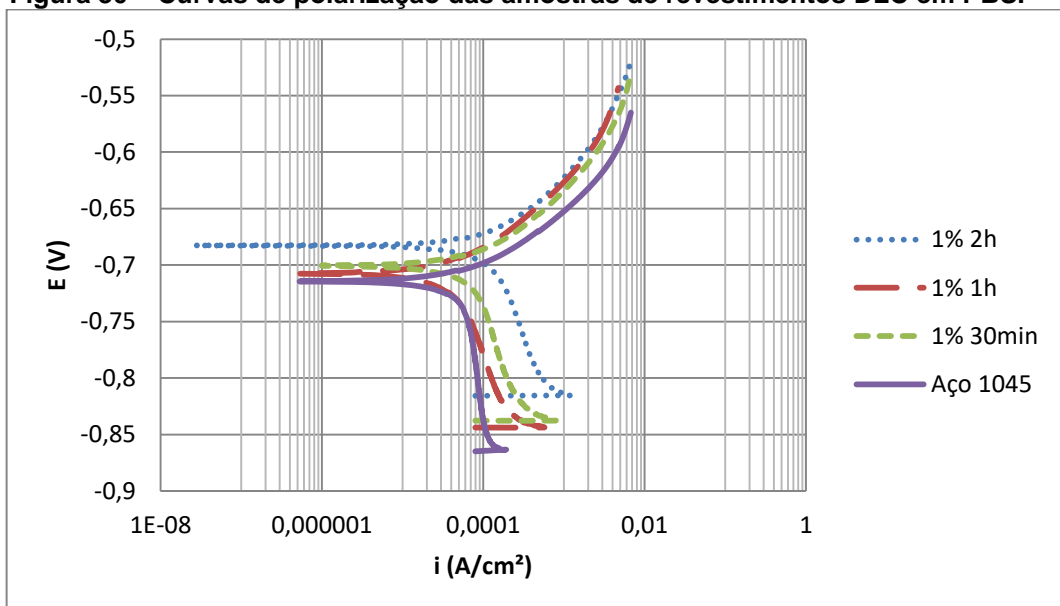


Fonte: Soares, (2016).

### 5.3.2 Curvas Potenciodinâmicas

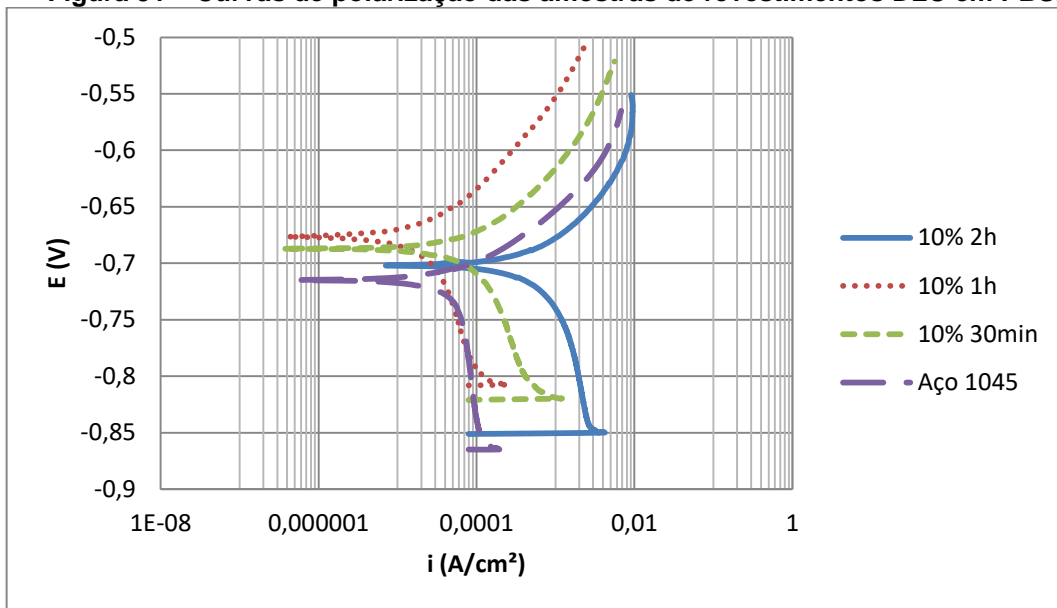
Analisou-se a resistência à corrosão por meio dos ensaios de polarização potenciodinâmica em solução PBS. As curvas de polarização das amostras com os eletrodepósitos de DLC a 1% e 10% de ácido acético como eletrólito e do aço 1045 puro estão apresentadas na Figura 30 e 31.

**Figura 30 – Curvas de polarização das amostras de revestimentos DLC em PBS.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

**Figura 31 – Curvas de polarização das amostras de revestimentos DLC em PBS.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

Os dados de  $i_{\text{corr}}$  e da taxa de corrosão (TC) obtidos nas análises das curvas potenciodinâmicas, são apresentadas na Tabela 8. Analisando quantitativamente, verifica-se que os revestimentos de DLC obtidos não conferem uma proteção contra corrosão para o substrato de aço. Isto se deve principalmente a presença de porosidade no revestimento. Como a taxa de corrosão é dependente da área exposta ao eletrólito e considerando o DLC como um material inerte, os valores obtidos para taxa de corrosão, por serem muito próximos entre os revestimentos e o substrato indicam que além dos poros visíveis nas micrografias, é possível que o eletrólito consiga se difundir pela microestrutura do revestimento e entrar em contato com o eletrólito (CREUS, 1998).

**Tabela 8 – Resultados obtidos a partir da análise das curvas potenciodinâmicas**

| Concentração | Amostra  | Tempo de deposição (min) | $E_{\text{corr}}$ (V) | $j_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $i_{\text{corr}}$ (A) | TC (mm/ano) | Resistencia a polarização ( $\Omega$ ) |
|--------------|----------|--------------------------|-----------------------|--|-----------------------|-------------|--|
|              | Aço 1045 |                          | -0,07151              | 5,83E-05                                     | 7,33E-06              | 1,3559      | 2943,7                                 |
| 1%           | 2        | 30                       | -0,70086              | 7,04E-05                                     | 8,85E-06              | 1,2196      | 1972,9                                 |
|              | 6        | 60                       | -0,70765              | 4,44E-05                                     | 5,59E-06              | 0,76932     | 3593,0                                 |
|              | 8        | 120                      | -0,68298              | 0,000115                                     | 1,44E-05              | 1,9898      | 1130,4                                 |
| 10%          | 11       | 30                       | -0,70086              | 7,28E-05                                     | 9,15E-06              | 1,2604      | 2114,8                                 |
|              | 14       | 60                       | -0,70086              | 7,40E-05                                     | 9,30E-06              | 1,2815      | 2163,6                                 |
|              | 18       | 120                      | -0,70086              | 7,30E-05                                     | 9,18E-06              | 1,2641      | 2087,2                                 |

Fonte: Autoria própria, (2018).

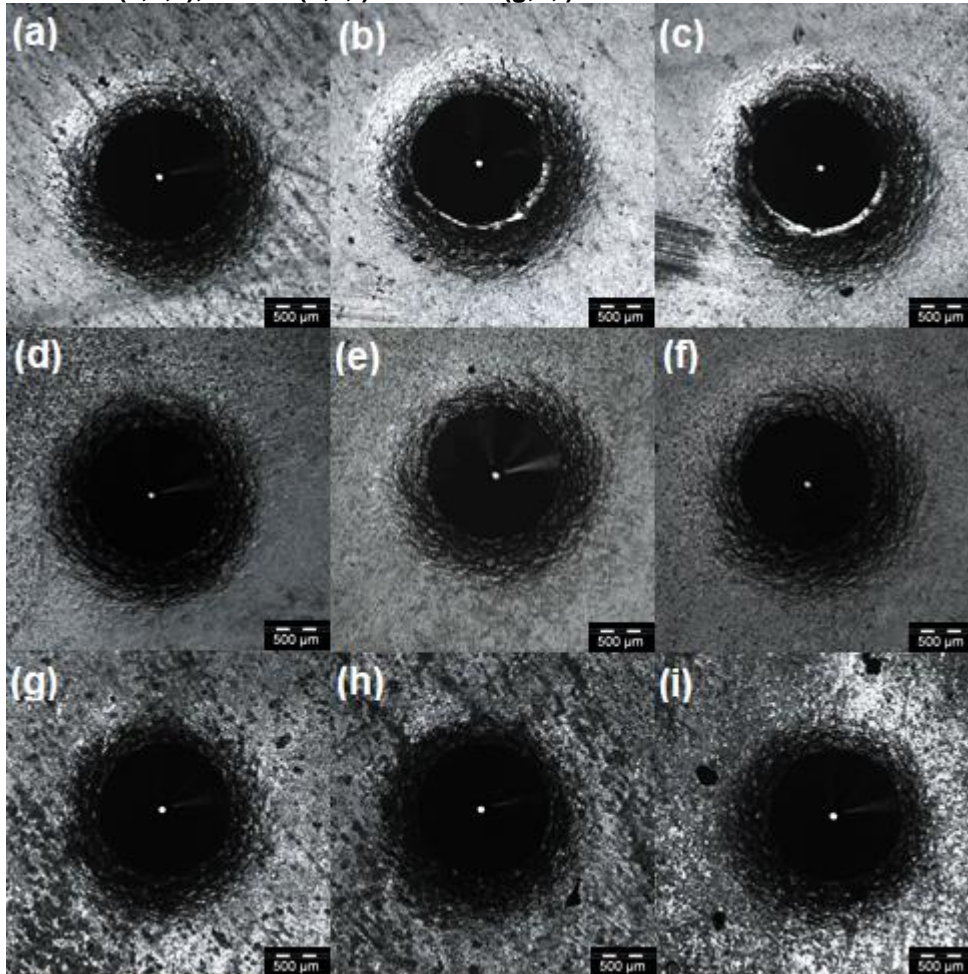
Esse comportamento pode estar também associado a não uniformidade do revestimento, à presença de falhas na superfície do substrato, ou ainda a presença de poros no revestimento oriundos da formação de bolhas durante o processo de eletrodeposição, como comentado anteriormente, ou devido à porosidade do próprio aço 1045. Esses fatores podem acarretar no aparecimento de áreas não recobertas pelo revestimento, influenciando os resultados obtidos (MUNFORD, 1998).

#### 5.4 ENSAIOS DE ADESÃO

Para se determinar a adesão foram realizadas indentações nas amostras revestidas pelos filmes DLC, mostrado na Figura 32, obtidos em solução de ácido acético 1%, com tempo de deposição de 30 minutos (a,b,c), 1 hora (d,e,f) e 2 horas (g,h,i) e na Figura 33 para revestimentos DLC obtidos em solução de 10% por 30 minutos (a,b,c), 1 hora (d,e,f) e 2 horas (g,h,i). A análise da aderência dos revestimentos foi realizada por meio da comparação dos aspectos morfológicos das indentações realizadas, com padrões pré-estabelecidos pela norma VDI3198, obtendo assim resultados qualitativos.

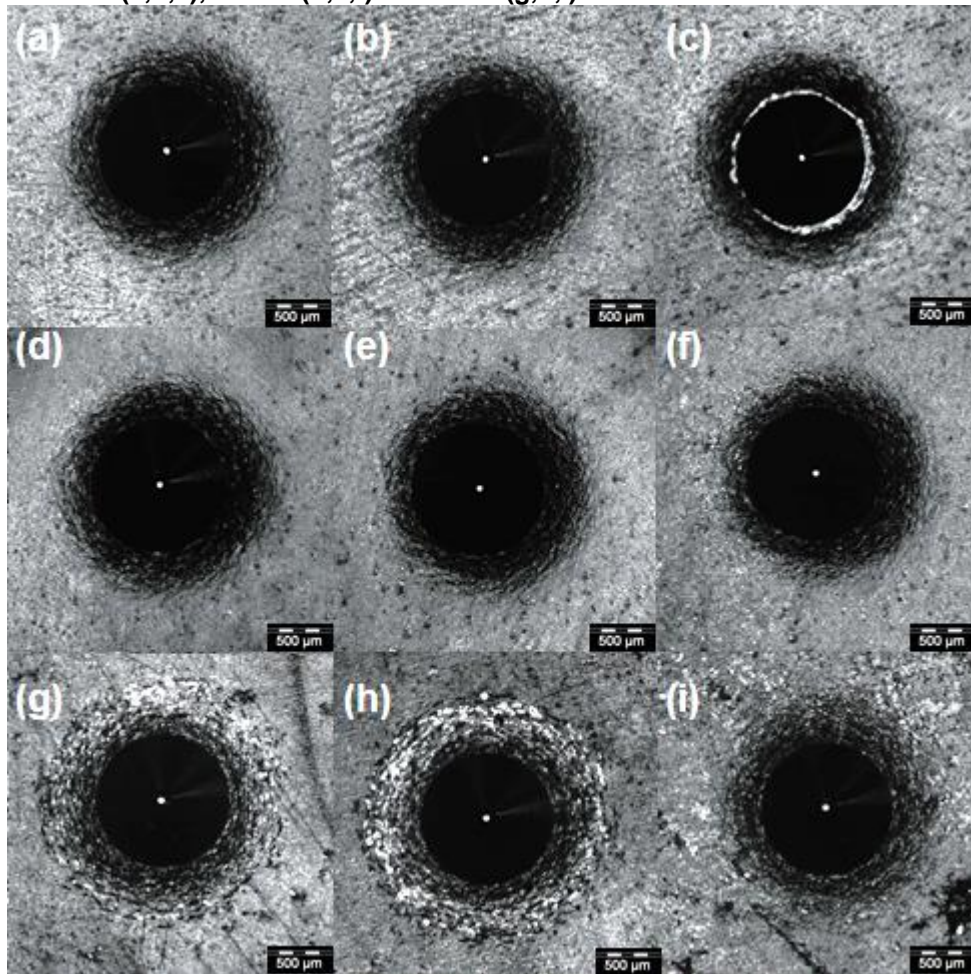
Além da indentação nas amostras revestidas, para efeito de comparação, o ensaio também foi realizado em uma amostra de aço 1045 sem revestimento, Figura 34.

**Figura 32 – Imagem ao microscópio óptico da área de indentada nos revestimentos obtidos em solução de 1% em tempos de deposição igual há 30 minutos (a,b,c), 1 hora (d,e,f) e 2 horas (g,h,i).**



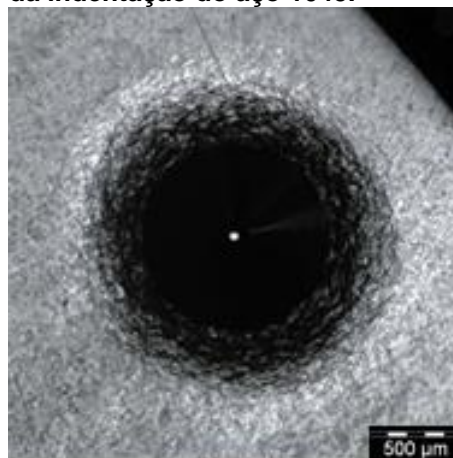
Fonte: Autoria própria, (2018).

**Figura 33 – Imagem ao microscópio ótico da área de indentada nos revestimentos obtidos em solução de 10% em tempos de deposição igual há 30 minutos (a,b,c), 1 hora (d,e,f) e 2 horas (g,h,i).**



Fonte: Autoria própria, (2018).

**Figura 34 – Imagem ao microscópio ótico da região da indentação do aço 1045.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

Os resultados são apresentados de forma resumida na Tabela 9.



**Tabela 9 – Classificação dos eletrodepósitos de acordo a norma VDI3198**

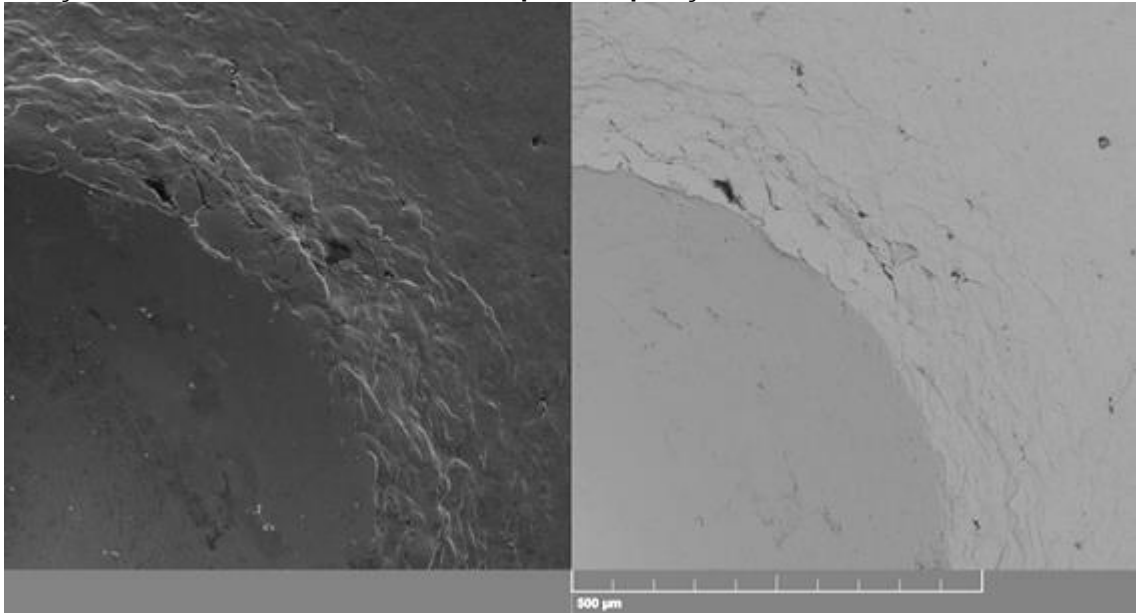
| Amostra | Tempo de deposição (min) | Figura     | Concentração do eletrólito (%) | Classificação VDI3198 |
|---------|--------------------------|------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2       | 30                       | 28 (a,b,c) | 1                              | HF3                   |
| 6       | 60                       | 28 (d,e,f) |                                | HF2                   |
| 8       | 120                      | 28 (g,h,i) |                                | HF2                   |
| 11      | 30                       | 29 (a,b,c) | 10                             | HF3                   |
| 14      | 60                       | 29 (d,e,f) |                                | HF2                   |
| 18      | 120                      | 29 (g,h,i) |                                | HF2                   |

Fonte: Autoria própria, (2018).

A amostra 6, 8, 14 e 18, apresentadas na Figura 28 (d,e,f), Figura 28 (g,h,i), Figura 29 (d,e,f) e Figura 29 (g,h,i), respectivamente, não apresentaram delaminação no revestimento, recebendo assim uma classificação HF2, de acordo com os padrões de formação de trincas estabelecidos pela norma VDI3198. No entanto, a amostra 2 e 11, apresentadas na Figura 28 (a,b,c) e Figura 29 (a,b,c), respectivamente, apresentaram delaminação do revestimento em pelo menos uns dos ensaios, sendo assim as amostras foram classificadas com o padrão HF3. Portanto, todas as amostras foram classificadas como adequadas e de boa qualidade segundo os padrões de formações de trincas estabelecidos pela norma VDI3198, verificando que para revestimentos com menor tempo de deposição, portanto menor espessura ocorreu a delaminação do DLC.

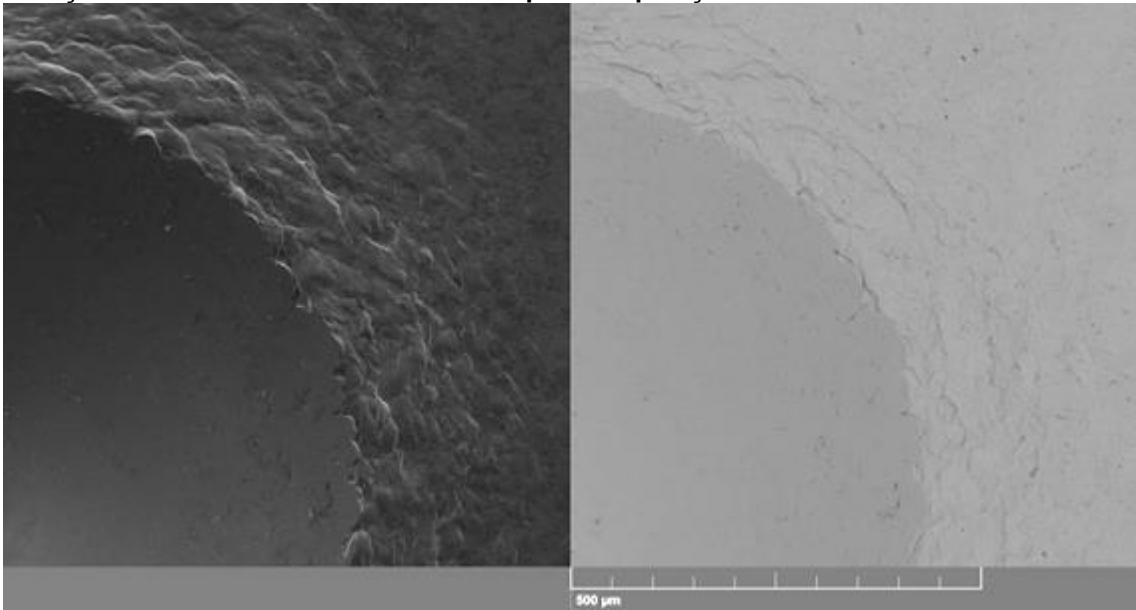
Com o objetivo de confirmar o comportamento superficial nas bordas das indentações, foram geradas as imagens MEV para as amostras 2 e 8, Figura 35 e Figura 36, respectivamente. A escolha dessas amostras deve-se ao fato de possuírem revestimentos com aspectos morfológicos parecidos, mas classificações diferentes no ensaio de adesão, classificadas com o padrão HF3 para a amostra 2 e HF2, para a amostra 8. Nota-se que a extremidade da indentação não possui trincas em nenhum dos casos, mostrando apenas um acúmulo de material com a deformação do substrato, com isso, supõe-se que há uma maior concentração de carbono  $sp^2$ , o que confere uma maior maciez ao revestimento (ADAM, 2015).

**Figura 35 – Imagem MEV, modo SE, da borda da indentação na amostra 2, obtida em solução de 1% de ácido acético com tempo de deposição de 30 minutos.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

**Figura 36 – Imagem MEV, modo SE, da borda da indentação na amostra 8, obtida em solução de 1% de ácido acético com tempo de deposição de 2 horas.**



Fonte: Autoria própria, (2018).

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Após inúmeros testes, realizou-se a eletrodeposição dos revestimentos DLC em uma solução de ácido acético, com concentrações de 1% e 10% e voltagem de 30 V.
- Observou-se que o aumento do volume de ácido acético no eletrólito acarreta a uma maior rugosidade e porosidade do revestimento, devido a uma maior formação de bolhas na superfície do cátodo, e comprometendo a desidrogenação das moléculas de  $\text{CH}^3+$ , respectivamente, como também uma não uniformidade na deposição do revestimento.
- O alto tempo de deposição acarreta no enfraquecimento e descolamento do revestimento do substrato, conseqüentemente, aumentando a sua rugosidade.
- Foi verificado que a presença dos filmes DLC não conferiu uma proteção ao substrato em um meio corrosivo, principalmente devido à presença de poros e a não uniformidade do revestimento.
- Os revestimentos foram classificados positivamente de acordo os padrões pré-estabelecidos pela norma VDI3198, apresentando classificações HF2 e HF3, o que significa uma boa adesão ao substrato.

Portanto, constata-se que a obtenção do revestimento DLC pela técnica de eletrodeposição apresenta uma difícil reprodutibilidade, dessa forma os revestimentos obtidos, em sua grande parte, apresentaram consideráveis diferenças em sua morfologia superficial, mesmo quando impostas a condições idênticas. Assim, entende-se porque a técnica de eletrodeposição para revestimentos DLC ainda não possui metodologias fixas, isso se deve sua não previsibilidade e o não conhecimento de todas variáveis que influenciam o processo. Sendo necessário o estudo de novas metodologias ou o aperfeiçoamento das metodologias já existentes, a fim de compreender a influência de todos variáveis do processo, possibilitando uma futura aplicação da técnica em escala industrial para biomateriais, como em outros sistemas corrosivos e tribológicos.

Para trabalhos futuros, é sugerida a deposição de filmes DLC em diferentes substratos. O estudo da estrutura dos revestimentos obtidos e dos diferentes tipos de DLC. A análise do comportamento tribocorrosivo das amostras por ensaios de

tribocorrosão. Além do estudo de novas metodologias, buscando aumentar a uniformidade do revestimento e diminuir a porosidade e rugosidade do mesmo.

## REFERÊNCIAS

ADAM, J. S. **Tribocorrosion of diamond like carbon (DLC) coatings for biomedical applications**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Master of Science in Mechanical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2015.

AHERWAR, A.; SINGH, A. K.; PATNAIK, A. Cobalt based alloy: a better choice biomaterial for hip implants. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 30, n. 1, p. 50-56, 2016.

BAUER, S. et al. Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 3, p. 261-326, 2013.

BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 242, p. 214-225, 2014.

BOBZIN, K. et al. Hydrogen content variation for enhancing the lubricated tribological performance of DLC coatings with ester. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 2, p. S89-S93, 2011.

BRANZOI, I. V. et al. Synthesis and characterization of high-voltage electrodeposited Diamond-like carbon protective coating on TiAlV biomedical substrates. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, p. 1193-1197, 2012.

CHANG, S. H. et al. Nanohardness, corrosion and protein adsorption properties of CuAlO<sub>2</sub> films deposited on 316L stainless steel for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 455-461, 2014.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science & Engineering R**, v. 87, p. 1-57, 2015.

CUI, C. et al. Fabrication and biocompatibility of nano-TiO<sub>2</sub>/titanium alloys biomaterials. **Materials Letters**, v. 59, n. 24-25, p. 3144-3148, 2005.

CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, I. et al. Wear and corrosion behaviour of Ti–13Nb–13Zr and Ti–6Al–4V alloys in simulated physiological solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 796-808, 2011.

DONNET, C.; ERDERMIR, A. Solid lubricant coatings: recent developments and future trends. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 389-397, 2004.

DWIVEDI, N. et al. Correlation of  $sp^3$  and  $sp^2$  fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6804-6810, 2011.

ERDEMIR, A. DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 18, p. 311-327, 2006.

FALCADE, T. **Eletrodeposição de filmes de carbono sobre a liga de titânio Ti6Al4V: influência da adição do líquido iônico prótico lactato de 2 hidroxietanolamina ao eletrólito de N,N-Dimetilformamida**. 2015. 199 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

FALCADE, T. et al. Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 18-24, 2012.

FLORES-RENTERÍA, M. A. et al. A Simple Kinetic Model for the Growth of Fe<sub>2</sub>B Layers on AISI 1026 Steel during the Powder-pack Boriding. **High Temperature Materials and Processes**, v. 34, n. 1, p. 1-11, 2015.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials: the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009.

GIACOMELLI, R. O. et al. Avaliação da adesão de filmes multifuncionais: comparação entre testes de indentação e riscamento. In: Congresso Anual da ABM. 70., 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2015. p. 1425-1434.

GILBERT, J. L.; MALI, S. A.; LIU, Y. Area-dependent impedance-based voltage shifts during tribocorrosion of Ti-6Al-4V biomaterials: Theory and experimente. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 4, n. 3, p. 1-18, 2016.

GUPTA, S. et al. Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films. **Materials Letters**, v. 57, n. 22, p. 3479-3485, 2003.

HAGHDOOST, A.; PITCHUMANI, R. Fabricating superhydrophobic surfaces via a two-step electrodeposition technique. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 30, n. 14, p. 4183-4191, 2014.

HASSANNEJAD, H. et al. Electrodeposition of DLC films on carbon steel from acetic acid solutions. **Transactions of the IMF**, v. 92, n. 4, p. 183-188, 2014.

HATEM, A. et al. Tribocorrosion behavior of DLC-coated Ti-6Al-4V alloy deposited by PIID and PEMS + PIID techniques for biomedical applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 332, p. 223-232, 2017.

HAUERT, R. A review of modified DLC coatings for biological applications. **Diamond & Related Materials**, v. 12, n. 3, p. 583–589, 2003.

LANDOLT, D. et al. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. **Wear**, v. 256, n. 5, p. 517-524, 2004.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMPS, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3913-3929, 2001.

LATIFI, A. et al. Electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless steel for biomedical applications. **Surface & coatings technology**, v. 221, p. 1-12, 2013.

LI, Y. Y.; WU, F. B. Microstructure and corrosion characteristics of CrN/NiP sputtering thin films. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 7527-7531, 2010.

LIANG, H. et al. Applications of plasma coatings in artificial joints: an overview. **Vacuum**, v. 73, n. 3, p. 317–326, 2004.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

MANHABOSCO, T. M.; MULLER, I. L. Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 7, p. 4082–4086, 2009.

MATLAK, J.; KOMVOPOULOS, K. Friction properties of amorphous carbon ultrathin films deposited by filtered cathodic vacuum arc and radio-frequency sputtering. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 167-173, 2015.

MISCHLER, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, v. 41, n. 7, p. 573-583, 2008.

MORRISON, M. L. et al. Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike carbon-metal composite films. **Diamond & Related Materials**, v. 15, n. 1, p. 138–146, 2006.

MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino**. 1998. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

MURUVE, N. et al. A peptide-based biological coating for enhanced corrosion resistance of titanium alloy biomaterials in chloride-containing fluids. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 31, n. 8, p. 1225-1234, 2017.

NAMBA, Y. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 10, p. 3368, 1992.

NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 3, p. 477-486, 2002.

PAUL, R. et al. Hydrophobicity in DLC films prepared by electrodeposition technique. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 1705-1711, 2008.

PEZZOTTI, G.; YAMAMOTO, K. Artificial hip joints: The biomaterials challenge. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 31, p. 3-20, 2014.



ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbono. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4, p. 129-281, 2002.

ROY, R. K. et al. Electron field emission properties of electro-deposited diamond-like carbon coatings. **Vacuum**, v. 70, n. 4, p. 543-549, 2003.

ROY, R. K. et al. Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route. **Thin Solid Films**, v. 422, n. 1, p. 92-97, 2002.

SANCHEZ-LOPEZ, J. C. et al. Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres. **Surface & Coatings Technology**, v. 163, p. 444-450, 2003.

SOARES, M. E. **Avaliação do Comportamento Mecânico, Tribológico e Tribocorrosivo do Aço AISI/SAE 4340 com Revestimento a Base de Ni-P e AlCrN**. 2016. 232 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, 2016.

SREEJITH, K.; NUWAD, J.; PILLAI, C.G.S. Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC). **Applied Surface Science**, v. 252, n. 2, p. 296–302, 2005.

TOPTAN, F. et al. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti–B4C composite intended for orthopaedic implants. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 61, p. 152-163, 2016.

VETTER, J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 257, p. 213-240, 2014.

VOEVODIN, A. A.; DONLEY, M. S. Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review. **Surface & Coatings Technology**, v. 82, n. 3, p. 199-213, 1996.

WANG, L.; SU, J. F.; NIE, X. Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p. 1599-1605, 2010.

WATSON, S. W. et al. Methods of measuring wear-corrosion synergism. **Wear**, v. 181, p. 476-484, 1995.

YAN, Y. et al. Tribocorrosion in implants—assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements. **Tribology International**, v. 38, n. 12, p. 1509-1517, 2006.

YAVARI, S. A. et al. Crystal structure and nanotopographical features on the surface of heat-treated and anodized porous titanium biomaterials produced using selective laser melting. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 287-294, 2014.