

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE (DLC) PARA LIGAS DE
BRONZE: ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E
VIABILIDADE COMO ALTERNATIVA À PÁTINA ARTIFICIAL**

Lázaro Aleixo Dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Sílvia Mesquita Margonei Tamborim

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Junho de 2024.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LÁZARO ALEIXO DOS SANTOS

**CAMADAS DE CARBONO TIPO DIAMANTE (DLC) PARA LIGAS DE
BRONZE: ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E
PROPOSTA COMO TRATAMENTO ALTERNATIVO À PÁTINA
ARTIFICIAL**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Profa. Dra. Sílvia Mesquita Margonei Tamborim

Orientadora

Porto Alegre, Junho de 2024.

CIP - Catalogação na Publicação

Santos, Lázaro Aleixo dos

Filmes de Carbono tipo Diamante (DLC) para ligas de bronze: estudo do comportamento eletroquímico e viabilidade como alternativa à pátina artificial. / Lázaro Aleixo dos Santos. -- 2024.

92 f.

Orientadora: Sílvia Margonei Mesquita Tamborim.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Corrosão. 2. DLC. 3. EIE. 4. Bronze. 5. Revestimento Protetor. I. Tamborim, Sílvia Margonei Mesquita, orient. II. Título.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais são devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2018 e junho/2024, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Sílvia Mesquita Margonei Tamborim e Co-orientação do Professor Doutor Henri Stephan Schrekker. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

**Profa. Dra. Viviane Dalmoro
(IFSul)**

**Profa. Dra. Lívia Streit (IQ-
UFRGS)**

**Dra. Sílvia Rosane Santos
Rodrigues (Braskem)**

**Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert
(IQ-UFRGS)**

**Profa. Dra. Sílvia Tamborim (IQ-
UFRGS)**

Aluno: Lázaro Aleixo dos Santos

Agradecimentos

"No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim"

Fernando Sabino

Na pesquisa, temos um objeto de estudo, tentamos criar prognósticos, mas, no fim, nenhum caminho previsto por qualquer planejamento segue incólume, por mais bem fundamentado ou traçado que seja. Foi o que aconteceu com este trabalho, que seguiu outro percurso e outro ritmo, e também com minha carreira acadêmica e profissional. Este trabalho na verdade começa com o revés no meio do mestrado e a aceitação tão carinhosa e corajosa da professora Sílvia que recebeu minha orientação em um prazo tão curto e não só conseguimos produzir uma dissertação como ainda decidiu me orientar neste doutorado que concluímos agora.

A físico-química durante a graduação não era meu forte, mas acabei parando sob a orientação de uma professora do Departamento de Físico-Química e chegamos até a ser colegas de trabalho durante dois anos, algo que não imaginava nem planejava há algum tempo. No meio do caminho da tese, tivemos ainda uma catástrofe global com a pandemia, que certamente prejudicou todos e também este trabalho, mas ainda assim estamos aqui e tenho a felicidade de entregar agora este trabalho.

Quero agradecer à professora Sílvia e ao professor Henri pela orientação e confiança no meu trabalho, agradecer ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRGS pelo apoio institucional. Agradecendo ao PPGQ, não posso deixar de agradecer ao professor Fabiano Rodembusch, que durante a coordenação do programa conseguia enxergar a função do seu trabalho além da burocracia; foi o professor Fabiano que me deu o impulso que precisava para não desistir do mestrado e da carreira acadêmica, num momento que nem eu via muita solução, e também foi ele uma das pessoas que me amparou quando minha bolsa foi cortada sem aviso no desgoverno que vivemos em 2020, muito obrigado, professor Fabiano. Agradeço também ao professor Vladimir Jesus Trava-Aioldi que abriu as portas do seu laboratório, disponibilizando a estrutura para esta pesquisa.

Nesse período, que foi maior que o esperado e planejado, várias pessoas vieram comigo, chegaram, passaram por mim e foram cruciais na construção desse trabalho e na minha formação. Tentarei citar algumas com o risco de ser injusto com alguém, mas é impossível não o fazer. Tenho que agradecer à minha família, em especial minha Mainha Luziene, pelo apoio em todo momento, mesmo não entendendo o propósito dessa empreitada, desde a ida para

Viçosa, muito obrigado por ainda assim confiar e me apoiar. Também devo agradecer à minhas irmãs e sobrinhos queridos. Muito obrigado!

No IQ, quero agradecer a meus colegas de cotidiano no LabeCorr (K127) e agregados: Tiago, Sílvia R., Augusto, Murilo, Nicolay, Heron, Bruno, Matheus, Maiara... tem muito de vocês nesse trabalho, muito obrigado! Devo agradecer às lobas Paola e Mateus pela amizade, parceria e algum shade. Amigos de POA que também foram essenciais para mim, Larissa, que não parece, mas já são 10 anos de amizade (e contando) que carrego desde Perpignan, Majdi, Simon, os meninos da Roda Bamba com nossa música, muito obrigado. À minha família que criei em Viçosa, Juliana, Thaís, Alex, Bruno e Ramon por todo apoio e por estarem juntos de mim até hoje, muito obrigado! Também devo agradecer aos professores e outros profissionais do IQ, principalmente do Departamento de Físico-Química, de quem fui colega de trabalho nesses dois últimos anos, a experiência docente foi de fato um ponto de inflexão na minha vida. A todos que possa ter faltado nomear e ajudaram de alguma forma, meus sinceros agradecimentos!

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento desta pesquisa, mesmo com as falhas e problemas, é necessário valorizar essa instituição que mantém a ciência feita no nosso país, apesar dos ataques que sofre e escassez de recursos.

Todo esse trajeto foi demorado, saindo da Bahia, passando por Minas, pela França e agora no sul, e teve um custo, principalmente ao se considerar a situação de um homem negro no Brasil, mas também foi um trajeto bonito. No doutorado, o produto não é a tese em si, mas a pessoa formada nesse processo. Essa seção de agradecimento é muito curta para de fato mostrar toda gratidão que tenho a todo suporte e amor que recebo.

Me molhei no mar (e nada pedi)

Só agradecei

"A flecha do tempo, comum a todas as partes do universo,
é testemunha dessa unidade. O futuro de você é meu
futuro, o futuro do sol é de qualquer outra estrela."

Ilya Prigogine

"A euforia de uma nova descoberta, o olhar inocente do
cientista sobre o mundo, para alguém que se preocupa em
envelhecer, meu amigo, você é o mais jovem de nós"

Bruno Pechina

Lista de trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na Tese

TRABALHOS EM CONGRESSO

Electrochemical impedance spectroscopy as an anti-corrosion monitoring analysis of amorphous carbon layers – XVII Brazilian MRS Meeting, Natal/RN, 2018.

Deposition and analysis of the anticorrosive behavior of DLC layers on bronze in order to prevent chloride-induced patina – XVIII Brazilian MRS Meeting, Balneário Camboriú/SC, 2019.

Electrochemical passivity of Ti6Al4V alloys coated with Diamond like carbon modified – XVIII Brazilian MRS Meeting, Balneário Camboriú/SC, 2019.

Starch films as anti-corrosion material – XVIII Brazilian MRS Meeting, Balneário Camboriú/SC, 2019.

DLC coating on C83600 Bronze alloy to prevent chloride-induced patina corrosion. – XX Brazilian MRS Meeting, Foz do Iguaçu/PR, 2022.

ARTIGO

Interfacial effects on anticorrosive and tribological properties of electrodeposited amorphous carbon film on AA2024-T3 aluminum alloys using ethanol as carbon source. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100847, 2021. (10.1016/j.surfin.2020.100847)

Resumo

Este trabalho estudou a eficácia contra a corrosão conferida por filmes de DLC a ligas de Bronze. O cobre e suas ligas são amplamente usados para produzir artefatos que são permanentemente expostos a atmosferas abertas como também em dispositivos eletrônicos e artefatos metálicos. Em ambientes úmidos, com presença de oxigênio e íons cloreto, ligas de Bronze estão suscetíveis a um processo corrosivo cíclico chamado de Doença do Bronze. A justificativa para esta pesquisa reside na necessidade de propor materiais que visam a proteção de objetos em Bronze. Para isto, duas ligas de Bronze foram escolhidas: C90300 (Cu-Sn-Zn) e C83600 (Cu-Sn-Zn-Pb). Sobre essas ligas foram depositadas uma intercamada de a-Si:H (silício amorfo), com o propósito de melhorar a adesão entre substrato metálico e barreira protetora, e um filme de DLC (diamond-like carbon – carbono tipo diamante). As deposições do filme e da intercamada foram feitas por PECVD. O DLC é uma forma metaestável do carbono e apresenta ótimas propriedades, sendo a resistência à corrosão o foco deste trabalho. Os filmes foram analisados por espectroscopia Raman e as características eletroquímicas dos sistemas com e sem DLC foram avaliadas por monitoramento de OCP (potencial de circuito aberto) e Impedância Eletroquímica (EIE) por até 28 e 30 dias e também por polarização potenciodinâmica em solução 3,5% de NaCl. Os resultados principais mostram que os filmes de DLC de fato conferem proteção contra corrosão para as ligas mas de maneira diversa com o passar do tempo. Para a liga C90300 com filme de DLC, foram obtidos valores de eficiência contra a corrosão maiores que 94% até 7 dias de imersão e uma queda para 33% ao final do período. Para a liga C83600, os valores de proteção contra a corrosão foram menores que para o outro sistema, obtendo um máximo de 91%, e com o passar do tempo o filme perde consideravelmente a resistência contra a corrosão. Com isso, podemos observar a influência do substrato na proteção contra a corrosão conferida pelo DLC, que conferem certa resistência à corrosão mesmo em meios com alta concentração de cloretos e que podem ser usados como alternativa à pátina artificial.

Palavras-chave: Corrosão, DLC, EIE, Bronze, Revestimento Protetor.

Abstract

This work aims to investigate the anticorrosive effect by DLC films on Bronze alloys. Copper and its alloys are widely used to produce artifacts that are exposed in open environments as used in electronic devices and metallic artifacts. Exposed to humidity, oxygen and chloride ions, Bronze alloys are susceptible to a cyclical corrosive process called Bronze Disease. Therefore, this research lies in the research for materials in order to protect Bronze objects. Two Bronze alloys were chosen: C90300 (Cu-Sn-Zn) and C83600 (Cu-Sn-Zn-Pb). An a-Si:H (amorphous silicon) interlayer was deposited in order to improve adhesion between the metallic substrate and the protective barrier, and a DLC (diamond-like carbon) film. The film and interlayer depositions were carried out using PECVD. DLC is a metastable form of carbon, has excellent properties and corrosion resistance is the focus of this work. DLC films were analyzed by Raman spectroscopy and the electrochemical characteristics of the systems with and without DLC were evaluated by monitoring OCP (open circuit potential) and Electrochemical Impedance (EIE) for up to 28 and 30 days and also by potentiodynamic polarization in solution 3, 5% NaCl. The main results show that DLC films provide corrosion protection for the alloys, but in different ways over time. Bronze C90300 alloy with DLC film shows corrosion efficiency values greater than 94% until 7 days of immersion but after, its drop to 33%. For the C83600 alloy, the corrosion protection values were lower than for the other system, reaching a maximum of 91%, and over time the film considerably lost its resistance against corrosion. Overall, we can observe the influence of the substrate on the protection against corrosion provided by DLC, which provides a certain resistance to corrosion even in environments with a high concentration of chlorides and which can be used as an alternative to artificial patina.

Keywords: Corrosion, DLC, ESI, Bronze, Protective Coating

Lista de Figuras

- Figura 1.** Diagrama de fases do sistema binário cobre-chumbo. Figura adaptada de Scott D. (Metallography and microstructure of ancient and historic metals, 1991, pg 125) **4**
- Figura 2.** Diagrama de fases do sistema ternário cobre - chumbo - estanho. Figura adaptada de Scott D. (Metallography and microstructure of ancient and historic metals, 1991, pg 136). **5**
- Figura 3.** Diagrama de potencial/pH para o Cobre em água do mar a 25°C. As fases sólidas que foram consideradas para os dois diagramas são Cu, Cu₂O, CuCl e Cu₂(OH)₃Cl, além das espécies CuO em (A) e Cu(OH)₂ em (B). Figura adaptada de Bianchi e Longhi (1973).
..... **9**
- Figura 4.** Diagrama de fases ternário das ligações nas estruturas de carbono amorfo. Fonte: Robertson (2002). **13**
- Figura 5** Representação esquemática de uma célula de três eletrodos. **24**
- Figura 6.** Microscopia eletrônica de varredura da liga C90300, aumento de 250x à esquerda e 1000x à direita..... **26**
- Figura 7.** Microscopia eletrônica de varredura da liga C83600, aumento de 250x à esquerda e 1000x à direita..... **27**
- Figura 8.** Microscopia eletrônica de varredura da liga C83600 com marcação das áreas e/ou pontos onde foram feitas as análises por EDS. **28**
- Figura 9.** Imagem de MEV da liga C90300 com mapa composicional por EDS. Distribuição de Cu e Sn na imagem à esquerda e distribuição somente de Cu à direita. **29**

Figura 10. Imagem de MEV da liga C83600 com mapa composicional por EDS. Distribuição dos elementos Cu, Sn, Pb e Zn sobre a liga (A); mapa de distribuição do cobre, evidenciando as lacunas (B); mapa de distribuição dos elementos Pb e Cu (C).....	30
Figura 11. OCP em função do tempo para as ligas C90300 e C83600 com e sem o filme de DLC.....	31
Figura 12. Espectro Raman dos filmes de DLC depositados sobre as ligas (A) C83600 e (B) C90300 por PECVD.	33
Figura 13. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C90300 em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.	34
Figura 14. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase (direita) <i>versus</i> frequência da liga de bronze C90300 em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.	35
Figura 15. Circuitos equivalentes para a liga C90300 imersa em solução 3,5% NaCl em: (A) 1 h e 1, 3 e 7 dias de imersão; (B) 14 dias de imersão; (C) 21, 28 e 30 dias de imersão.....	38
Figura 16. Diagramas de Nyquist da liga de bronze C90300 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.....	41
Figura 17. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C90300 com filme de DLC - Aumento da região sombreada da Figura anterior.....	42
Figura 18. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase (direita) <i>versus</i> frequência da liga de bronze C90300 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.....	43
Figura 19. Aumento da escala do diagramas de Bode do módulo da impedância <i>versus</i>	

frequência para a liga de bronze C90300 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% -
pode-se observar melhor a evolução do sistema para tempos maiores que 7 dias44

Figura 20. Circuitos equivalentes para a liga C90300 com DLC imersa em solução 3,5%
NaCl em: (A) 1 h e 1, 3 e 7 dias de imersão; (B) 14, 21, 28 e 30 dias de imersão45

Figura 21. Resistência à polarização (RP) em função do tempo (até 30 dias) para a liga
C90300 com e sem o filme de DLC, em solução 3,5% NaCl.....47

Figura 22. Diagramas de Bode da liga de bronze C90300 com e sem filme de DLC em
solução de cloreto para 1 hora (esquerdo) e 30 dias (direito) de imersão do eletrodo48

Figura 23. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C83600 em solução de NaCl 3,5% para
diversos tempos de imersão do eletrodo49

Figura 24. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase
(direita) *versus* frequência da liga de bronze C83600 em solução de NaCl 3,5% para diversos
tempos de imersão do eletrodo50

Figura 25. Circuitos equivalentes para a liga C83600 imersa em solução 3,5% NaCl em:
(A) 1 h de imersão; (B) 1 dia de imersão; (C) 3,7,21 e 28 dias de imersão; (D) 14 dias de
imersão52

Figura 26. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C83600 com filme de DLC em solução de
NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo53

Figura 27. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase
(direita) *versus* frequência da liga de bronze C83600 com filme de DLC em solução de NaCl
3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.....54

Figura 28. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C83600 com filme de DLC - Aumento da

região sombreada da Figura anterior.....55

Figura 29. Resistência à polarização (RP) em função do tempo (até 30 dias) para a liga C83600 com e sem o filme de DLC, em solução 3,5% NaCl.....56

Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura da liga C83600 com filme de DLC após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. Imagem feita em dois diferentes pontos da superfície com um aumento de 1000x57

Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura com EDS da liga C83600 com filme de DLC após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% com um aumento de 500x. À esquerda a imagem de microscopia e as 8 imagens em sequência, mapas elementares de EDS, sendo os seguintes elementos: (na linha de cima, da esquerda para direita) C, O, Si e Sn; (na linha de baixo, da esquerda para direita) Cl, Cu, Zn e Pb58

Figura 32. Curvas de polarização linear para a liga C90300 sem e com camada de DLC em solução de NaCl 3,5%59

Figura 33. Curvas de polarização linear para a liga C86300 sem e com camada de DLC em solução de NaCl 3,5%60

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação de propriedades físicas entre diferentes tipos de carbono amorfo com diamante, grafite, C60 e polietileno. Adaptada de Robertson (2002).....	12
Tabela 2. Composição em percentual mássico (%) das ligas C83600 e C90300..	22
Tabela 3. Etapas da deposição dos filmes de DLC por PECVD	22
Tabela 4. Composição em massa (%) da liga C90300 em diferentes pontos obtida por MEV-EDS	23
Tabela 5. Composição em massa (%) da liga C83600 em diferentes pontos obtida por MEV-EDS.	28
Tabela 6. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C90300 em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão. Os valores do CPE (Q) é expresso em termos da pseudo-capacitância (C) associada ao elemento.	37
Tabela 7. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C90300 com filme de DLC em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão.....	45
Tabela 8. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C83600 em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão	51
Tabela 9. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C83600 com filme de DLC em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão.....	54
Tabela 10. Valores de eficiência da resistência contra corrosão conferida pelo DLC às ligas de Bronze C90300 e C83600.....	61

Símbolos e Abreviaturas

DLC: *Diamond-like Carbon* - Carbono tipo Diamante

PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* - Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma

DIMARE: Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados

INPE: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

C83600: Ligas de Cobre C83, latões vermelhos e latões vermelhos com chumbo

C90300: Ligas de Cobre C90, bronze com estanho

CHT: Quitosana

BTA: Benzotriazol

CVD: *Chemical Vapor Deposition* - Deposição Química em Fase Vapor

a-C:H: Carbono Amorfo Hidrogenado

ta-C: Carbono Amorfo Tetraédrico

a-C: Carbono Amorfo

ta-C:H: Carbono Amorfo Tetraédrico Hidrogenado

PVD: *Physical Vapor Deposition* - Deposição física de vapor

PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma

rf: Rádio Frequência

pulsed DC: Corrente Direta Pulsada

a-Si:H: Silício Amorfo

EIS - EIE: *Electrochemical Impedance Spectroscopy* - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

AC - Corrente Alternada

OCP - Open Circuit Potential - Potencial de circuito aberto

Z- Impedância (Z' - parte real; Z'' - parte imaginária; $|Z|$ - módulo da impedância)

θ - Ângulo de fase

Z_w ou W- Impedância de Warburg

R_s : Resistência da solução

C: Capacitância

CDL: Capacitância da dupla camada

ω : Frequência

CPE: *Constant Phase Element* - Elemento de Fase Constante

Q: Reatância associada ao CPE

n: Fator exponencial associado ao CPE

R_{ct} : Resistência à transferência de carga

R_F : Resistência Faradaica

Q_F : Capacitância Faradaica

R_f : Resistência de filme

Q_f : Capacitância de filme

at%: fração atômica

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

LAMEF: Laboratório de Metalurgia Física

LABAS: Laboratório Associado de Sensores e Materiais

pH: Potencial hidrogeniônico

R_p : Resistência à Polarização

$Z_{f \rightarrow 0}$: Impedância quando a frequência tende a zero.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA	1
1.2 OBJETIVOS	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 BRONZE – LIGAS DE COBRE	4
2.2 CORROSÃO DO BRONZE : FORMAÇÃO DE PÁTINA E DOENÇA DO BRONZE ...	7
2.3 BRONZE – MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.....	9
2.4 <i>DIAMOND LIKE-CARBON</i> – DLC.....	11
2.5 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	17
3 PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 MATERIAIS E PRÉ-TRATAMENTO	22
3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE DLC.....	23
3.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICOS	24
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	25
3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	26
4.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	30
4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	32
4.4 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	34
4.4.1 LIGA C90300	34
4.4.2 LIGA C90300 COM DLC	41
4.4.3 LIGA C83600	48
4.4.4 LIGA C83600 COM DLC	52
4.5 POLARIZAÇÕES.....	58
5 CONCLUSÃO	62
6 REFERÊNCIAS.....	64

1 Introdução

1.1 Apresentação do Tema

A exposição de objetos metálicos por longos tempos podem levar à degradação desses artefatos, dependendo do tempo de exposição, umidade relativa, concentração de espécies químicas na superfície, temperatura e outros fatores bióticos e abióticos ¹. Todos esses fatores podem levar à formação de camadas de produto de corrosão que podem tanto proteger o objeto quanto acelerar sua deterioração. O cobre e suas ligas são amplamente usados para produzir artefatos que são permanentemente expostos a ambientes abertos como também em dispositivos eletrônicos e artefatos metálicos (artísticos e/ou arquitetônicos por exemplo) ^{1,2}.

Para o cobre, os mecanismos de corrosão atmosférica, formação de pátina e produtos de corrosão são bastante estudados, tanto em laboratório como em condições reais. No entanto, a falta de dados eletroquímicos da corrosão de ligas de bronze gera um vácuo no entendimento do mecanismo de corrosão dessas ligas ².

Objetos em bronze fazem parte da história da humanidade e ainda várias estruturas em bronze são criadas, tanto para fins artísticos quanto arquitetônicos e tecnológicos. Uma característica importante dos objetos feitos em bronze vem das transformações químicas que a superfície exposta sofre, dos produtos de corrosão formados que se aderem à superfície que são chamados de pátina, de origem natural ou artificial (produzida intencionalmente a fim de gerar uma aparência desejada). Em estruturas expostas em espaços públicos, pátinas artificiais de cor homogênea são aplicadas em toda a sua superfície, dependendo dos objetivos estéticos que a/o artista pretende conferir à obra. As cores destas pátinas dependem da composição química do metal, dos reagentes químicos utilizados, da temperatura e das metodologias de aplicação ^{3,4}.

A importância da pátina artificial formada é descrita por Silva (2017) ³:

“Mesmo sendo a escultura em bronze um objeto inanimado, é justamente a pátina que permite o surgimento de novas imagens poéticas da obra, independentes de conhecimentos prévios em metalurgia e arte e, além disso, de todos os aspectos e intenções do artista.”

No entanto, quando exposta, a pátina pode continuar a sofrer transformações físico-químicas, antrópicas ou não, que levam à modificação ou degradação. A pátina formada por óxidos de

cobre (cuprita - Cu_2O /tenorita - CuO) é conhecida como “pátina nobre” ou “tipo 1” mas este produto é geralmente acompanhado por produtos de corrosão secundários sobrepostos “pátina vil” ou “tipo 2” tipicamente formados pelos carbonatos de cobre básicos como malaquita e azurita ⁴ e cloretos como atacamita ⁴. Em alguns ambientes controlados, as pátinas artificiais são preservadas, mas na maioria dos casos, isso não acontece ³.

A partir dessas reflexões e constatações, torna-se importante o estudo do mecanismo de corrosão em ligas de cobre mais complexas, o que abre portas para este trabalho e torna necessária uma maior compreensão do fenômeno de corrosão desse tipo de liga e estudo de sua preservação, além da proposta de uma camada protetora que possui concomitantemente ação estética. Filmes finos, como DLC (*Diamond-Like Carbon*) oferecem alta dureza, resistência ao desgaste e baixa reatividade química, podendo atuar como uma barreira eficaz contra a corrosão em superfícies metálicas. O uso de técnicas não destrutivas como a espectroscopia de impedância eletroquímica vem a colaborar com as pesquisas e trabalhos desenvolvidos na área de preservação de ligas de bronze.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consiste no estudo do efeito da composição de duas diferentes ligas de bronze, as ligas C83600 e C90300, sobre o fenômeno da corrosão em meio aquoso contendo íons cloretos.

Foi selecionado o revestimento de Carbono Tipo Diamante (DLC – *Diamond-like Carbon*) para ser depositado sobre ambas as ligas utilizando a técnica de Deposição Química na fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) como um revestimento alternativo à pátina artificial sendo esta parte do trabalho realizado em parceria com o laboratório DIMARE - Diamante e Materiais Relacionados, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), tal revestimento é proposto a fim de propiciar além de uma ação estética, proteção contra corrosão, a ser monitorada até longos tempos de imersão de 31 dias em solução aquosa contendo 3,5% em massa ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) de NaCl.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar, superficial e eletroquimicamente, as ligas de bronze C83600 e C90300 quanto ao fenômeno de corrosão em meios contendo íons cloreto;

- Caracterizar, superficial e quimicamente, os filmes de DLC depositados sobre as ligas de bronze;
- Monitorar comparativamente, por espectroscopia de impedância eletroquímica, as ligas de bronze C83600 e C90300 na ausência e presença de filmes de DLC;
- Caracterização dos produtos de corrosão formados através de técnicas de superfície disponíveis;
- Reunir e trazer novas informações sobre a corrosão das ligas de bronze e a degradação dos filmes de DLC sobre os substratos com o objetivo de elucidar os respectivos mecanismos com enfoques termodinâmico e cinético em meio contendo íons cloretos.

As ligas foram escolhidas por serem utilizadas em estruturas expostas à umidade, seja ela diretamente em solução aquosa ou pela umidade relativa da atmosfera. Além disso, ambas apresentam relativa resistência ao desgaste e à corrosão.

Com isso, nesta pesquisa, procura-se entender melhor como duas ligas (ternária e quaternária) comportam-se no mesmo meio deletério e se (ou como) filmes de DLC podem conferir proteção contra a corrosão para ligas de Bronze além de qual a duração e efetividade da proteção conferida. Apesar de o principal problema ser relativo à corrosão atmosférica, os ensaios feitos em solução são mais viáveis para o estudo dos sistemas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Bronze

Ligas de cobre, incluindo bronze, são vastamente empregadas em diversas áreas devido a sua ductilidade, boa resistência contra corrosão, propriedades diamagnéticas e excelente conformabilidade ⁵. O cobre e suas ligas são usados em fiação elétrica, trocadores de calor, bombas, tubulações e diversos outros produtos. Latão, liga de cobre rica em zinco, é amplamente usado em aplicações marinhas e na cunhagem de moedas e fabricação de instrumentos musicais pela sua cor e brilho ⁵.

Bronze é um termo genérico para a família de ligas de cobre que possui como elemento de liga principal um elemento que não seja nem zinco (latão, neste caso) nem níquel ⁶. As ligas de bronze, que tem cobre como metal base, são formadas majoritariamente por chumbo e estanho, mas também podem conter zinco, fósforo e outros elementos de liga ⁵⁻¹⁰. As ligas de bronze ao chumbo apresentam somente uma fase matriz denominada como fase alfa (α) rica em cobre e um ponto de composição eutética em 36% de chumbo (ver diagramas de fase liga binária cobre chumbo) ¹¹.

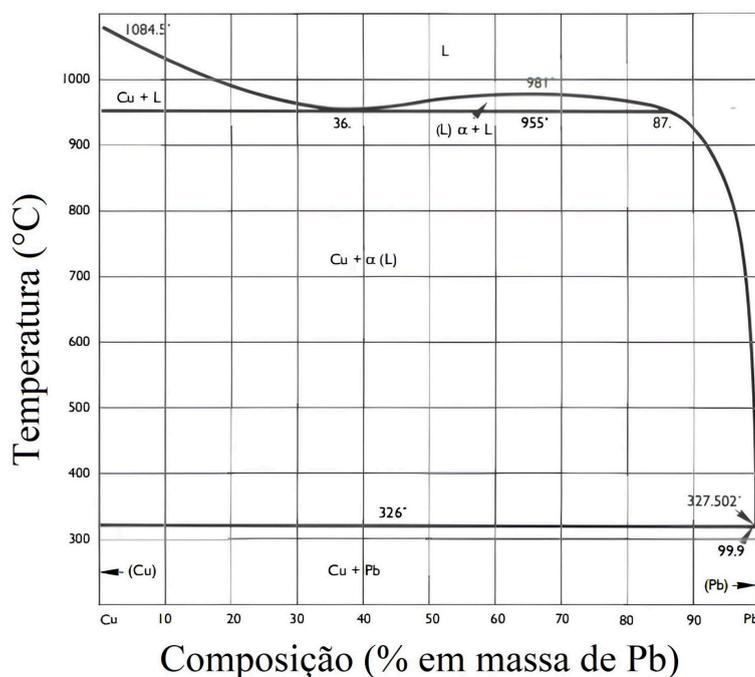


Figura 1. Diagrama de fases do sistema binário cobre-chumbo. Figura adaptada de Scott D. (Metallography and microstructure of ancient and historic metals, 1991, pg 125) ¹¹.

A presença de chumbo facilita a usinagem da liga ⁶, todavia o sistema Cu–Pb possui miscibilidade parcial no estado líquido mas é absolutamente insolúvel na fase sólida. Isto leva à formação de cristais de chumbo e cobre após a solidificação (quando a taxa de resfriamento da liga é relativamente alta, os cristais se distribuem de modo uniforme na liga) ⁷. Devido à insolubilidade entre chumbo e cobre na fase sólida, a microestrutura consiste em ilhas de chumbo sobre a matriz de cobre ¹¹.

A composição da liga de bronze é importante pois diferentes elementos de liga acarretam em diferentes características tais como cor do metal e da pátina, valor da liga e até mesmo o método de fundição ¹⁰.

O estanho, por exemplo, é usado nas ligas de bronze para aumentar a dureza; percentuais de estanho entre 4 – 10% melhoram a resistência à fadiga e a dureza ⁷ enquanto o chumbo é usado para melhorar a fluidez e a usinagem ⁹. Ligas de cobre com 4 a 8% de Sn produzem bronzes que são tanto duráveis (em termos de corrosão) quanto possuem apelo estético ^{10,3}.

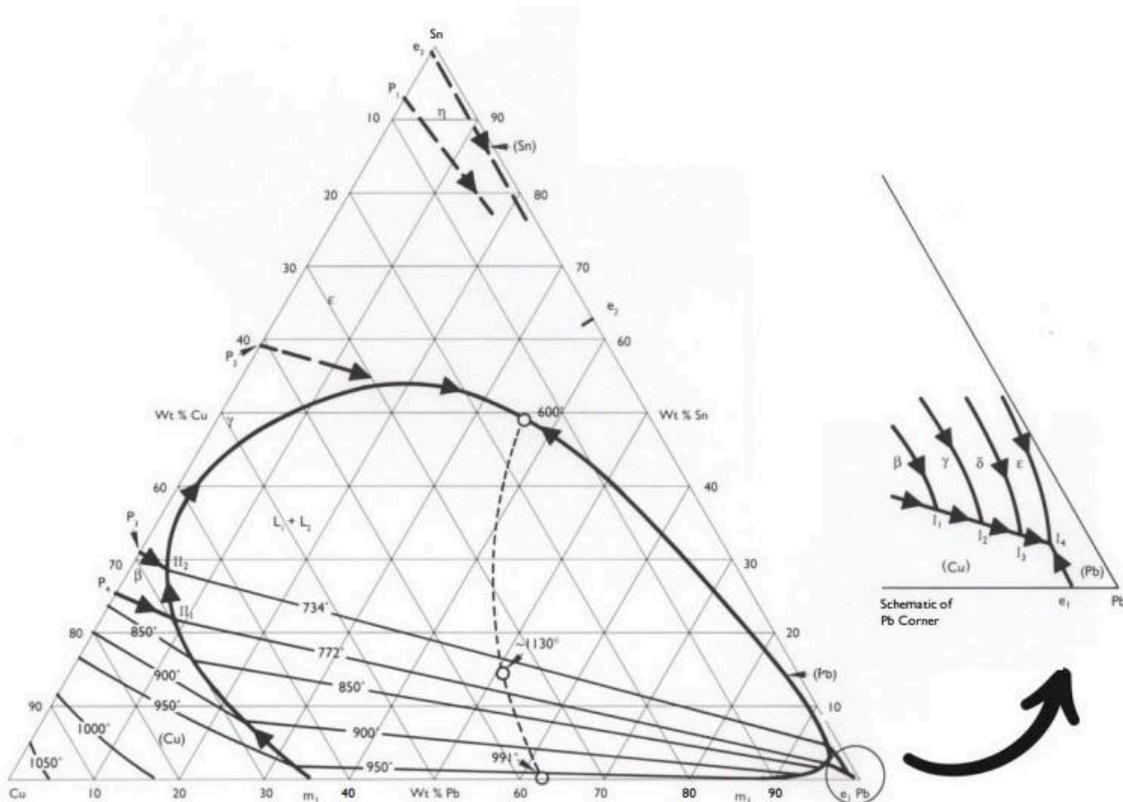


Figura 2. Diagrama de fases do sistema ternário cobre - chumbo - estanho. Figura adaptada de Scott D. (Metallography and microstructure of ancient and historic metals, 1991, pg 136)¹¹.

As ligas de bronze ao estanho apresentam outras fases as quais têm um papel importante na corrosão destas ligas. De acordo com Wang (2024)¹², sabe-se que a susceptibilidade à corrosão das fases presentes em ligas ternárias do tipo cobre-chumbo-estanho se apresentam da seguinte forma fase gama < fase alfa < fase insolúvel de chumbo. De acordo com o diagrama de fases ternário Cobre-estanho-chumbo (Figura 2) observamos uma região de miscibilidade parcial entre chumbo e cobre.

Vários metais são usados em estatuário e estruturas arquitetônicas tais como cobre e suas ligas (bronze e latão), ligas ferrosas, zinco, alumínio, estanho, níquel e suas ligas e também metais cobertos com outros metais, tais como folhas de cobre revestidas com chumbo^{13,14}. Bronze tem posição como substrato de excelência para a produção de esculturas e obras arquitetônicas devido ao valor estético, simbólico e poético que traz³. No campo do Patrimônio Artístico e Cultural, as ligas à base de cobre têm sido amplamente utilizadas como matéria-prima há séculos, desde estátuas até sinos e obras arquitetônicas^{3,15}. Em obras expostas, a interação entre o artefato e o ambiente pode induzir transformações químicas internas e externas e os processos corrosivos podem ser impulsionados por chuva ácida, poluição urbana, excremento de animais, ação de microorganismos e vandalismo³. O cobre e suas ligas, quando exposto ao ambiente natural, tende a formar camadas de produtos de corrosão com composição e morfologia definidas. Especialmente para o bronze, o produto de corrosão gerado pode ser compacto e aderente à superfície. Este produto de corrosão é chamado de pátina^{3,16}. A pátina formada, natural ou artificialmente, contribui para a criação da estética do artefato, afetando a percepção da obra em bronze também pode servir para encobrir as marcas dos processos de fabricação, proteger o metal base, dar o aspecto desejado à escultura ou exibir evidências da história da obra e dos ambientes aos quais ela foi exposta. No entanto, também pode ser prejudicial à obra³. Ao contrário do cobre puro, o processo e mecanismo de corrosão dos diferentes tipos de bronze são muito mais complexos¹⁶.

2.2 Corrosão do Bronze : Formação de Pátina e “doença do Bronze”

Pátinas naturais podem crescer em artefatos expostos à atmosfera, água, água do mar ou em contato com solos¹⁴ por longos períodos de tempo. Também poluição (fumaça, matéria particulada, chuva ácida), excremento de pássaros, ação de outros organismos vivos, alterações térmicas e vandalismo podem ser fatores determinantes na degradação de estruturas em bronze³. A pátina formada naturalmente para o cobre e suas ligas apresenta uma estrutura com várias camadas^{1,9,16,17}.

A composição química das pátinas é variada mas, geralmente, são compostas por óxidos de cobre (Cu₂O cuprita – vermelho rubi; CuO tenorita – preto), carbonatos (Cu₂(OH)₂CO₃ malaquita – esverdeado), hidroxicloretos e cloretos (Cu₂Cl(OH)₃ atacamita; Cu₂Cl(OH)₂ paratacamita – verde-escuro; CuCl nantoquita – verde), sulfatos e sulfetos (Cu₄SO₄·(OH)₆ brochantita – verde-esmeralda ou preto; Cu₃SO₄(OH)₄ antlerita – esverdeado; Cu₂S calcocita – cinza; CuS covelita – azul a preto)^{3,7,18-21}.

A pátina pode conferir proteção para o bronze como também pode ser algo desejado por suas características estéticas²², além de ser usada como um marcador da época de produção do artefato pois alguns produtos de corrosão são improváveis de serem encontrados após séculos ou milênios de corrosão natural, enquanto outros, como a malaquita, não podem ser produzidos artificialmente em pouco tempo. Essas observações são essenciais para distinguir pátinas falsas de autênticas²¹. Processos químicos e físicos são empregados por artistas para confecção de obras em cobre. No entanto, certas condições durante a exposição podem desestabilizar a pátina, de forma que acelera sua corrosão e degradação do substrato de bronze, causando danos irreversíveis à obra^{22,23}. A interação do cobre com íons cloretos, umidade e oxigênio do ar leva a um fenômeno cíclico de degradação conhecido como “Doença do Bronze”^{15,23}. Os produtos desse fenômeno possuem espessuras da ordem de 0,8 µm na camada de cuprita que cobre diretamente o bronze e pelo menos uma espessura de 12 µm¹⁹ de pátina externa para cobrir completamente a camada de cuprita interna que é formada, na sua maioria, por cloretos básicos de cobre que são pulverulentos, volumosos e que se despedaçam na superfície e podem desfigurar o objeto²⁴. Esse processo pode ser acelerado pela exposição à luz^{22,24}.

Em sistemas contendo íons cloreto, esses íons reagem com o cobre produzindo uma camada de nantoquita (CuCl) sobre a superfície do metal, mostrado na equação 1. Em contato com oxigênio, a nantoquita reage formando atacamita (ou paratacamita) - equação 2 - que, devido à mudança de volume (a atacamita é volumosa, porosa e pulverulenta) e penetração mais profunda dos cloretos no produto de corrosão podendo chegar até o metal, forma rachaduras na superfície²⁰. As reações ocorrem de modo expresso nas equações 1 e 2^{20,25}, que também estão de acordo com o diagrama de Pourbaix para o cobre em água do mar²⁶, o qual está exposto na figura 3.



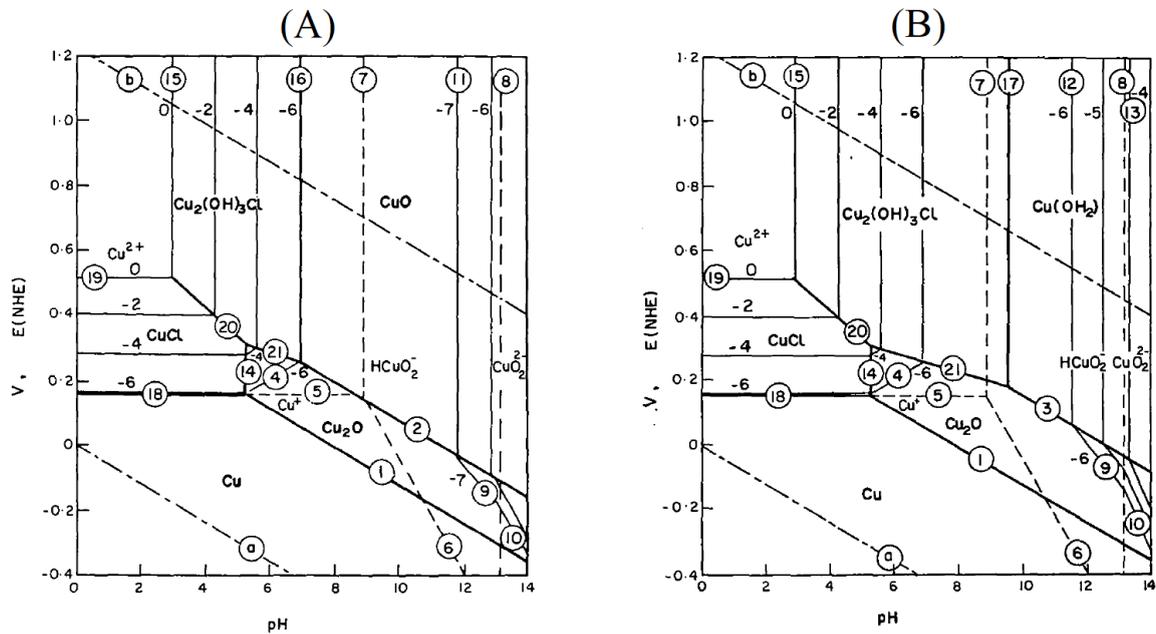
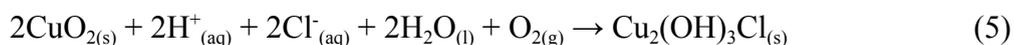


Figura 3. Diagrama de potencial (E) versus pH para o Cobre em água do mar a 25°C. As fases sólidas que foram consideradas para os dois diagramas são Cu, Cu₂O, CuCl e Cu₂(OH)₃Cl, além das fases CuO em (A) e Cu(OH)₂ em (B). Figura adaptada de Bianchi e Longhi (1973) ²⁶.

O potencial padrão da meia-reação 1 é igual a -0,521 V ²⁷, associado à formação da nantoquita ²¹, e a energia de Gibbs padrão de reação para a reação descrita pela equação (2) é -1510 kJ/mol. O CuCl possui pouca adesão sobre a superfície e em contato com mais íons cloreto gera espécies complexas de cloretos de cobre, que são solúveis em água ²⁵.



Apesar de a cuprita (Cu₂O) ser considerada uma camada passiva, ainda pode reagir para formar nantoquita, se houver íons cloreto e o pH for menor que 5, o que leva à formação da atacamita ^{26,28}.



Para objetos expostos ao ar atmosférico, mesmo após a chuva, a umidade presente na pátina alimenta o processo corrosivo e, com a evaporação, a concentração das espécies iônicas aumenta e também a atividade eletroquímica que, sob condição de saturação, precipitam como sal e aumentam a camada de produto de corrosão ¹.

2.3 Bronze – Métodos de proteção contra a corrosão

Com o avanço do conhecimento químico, a busca de inibidores de corrosão e camadas protetoras para artefatos de bronze se torna importante na preservação de objetos do patrimônio cultural ²⁹. O aumento da poluição, principalmente nos ambientes urbanos, mostra a necessidade da proteção contra a corrosão de objetos metálicos ⁵.

Desde a antiguidade são utilizados métodos para tentar conservar objetos metálicos de valor. Eram recomendados o polimento e aplicação de óleos e vernizes para proteger a superfície, mas também era recomendado até mesmo o uso de vinagre e urina de criança para a limpeza de peças ³⁰. O "envelhecimento artificial" ou "patinação artificial" é a criação artificial de pátina e, como foi falado antes, tinha a ideia de obter cores e texturas desejadas e criar uma camada passiva sobre os artefatos metálicos, aumentando a durabilidade das obras de arte. Desde a época grega e romana, a patinação artificial do bronze, obtida por métodos térmicos e químicos específicos, tem sido valorizada para melhorar a estética e proteger as esculturas ²¹. No entanto, ao invés de proteger, a pátina formada pode acelerar os processos corrosivos, dependendo do ambiente.

Os inibidores orgânicos como aminas, aminoácidos, tiazóis e álcoois ³¹ até agora foram os mais aplicados e estudados, particularmente os azóis (triazóis, tetrazóis, imidazóis e tiazóis). Vários estudos mostraram que compostos envolvendo heteroátomos como nitrogênio, enxofre e fósforo apresentam bons efeitos protetores em relação ao cobre ³¹. Os produtos comerciais mais comumente usados baseiam-se em resinas acrílicas ou ceras microcristalinas dispersas em solventes tóxicos e voláteis como tolueno e aguarrás, como Inctalac, que contém Paraloid B44, um copolímero de metacrilato de metila com um monômero indefinido disperso em tolueno, e Soter, que é uma cera microcristalina em uma mistura de aguarrás e éter. Alternativamente, revestimentos mais seguros com polissacarídeos renováveis como quitosana (CHT), poli(ácido láctico) com benzotriazol (BTA) e híbridos de siloxano em fases poliméricas têm sido investigados ¹⁵.

O benzotriazol é mais comumente utilizado na proteção do cobre e suas ligas e sua eficácia vem da formação de uma película de barreira bidimensional de menos de 50 angstroms onde a interação entre substrato e BTA vem por quimissorção, que protege o cobre e suas ligas ¹⁵, no entanto estudos mostraram que este composto é lixiviado e pode causar impactos ambientais e existem suspeitas que este composto seja carcinogênico ^{15,29}.

A imobilização do BTA em matrizes poliméricas pode ser feita a fim de evitar a liberação dele no meio ambiente. Quitosana com BTA mostra efeito sinérgico, permitindo o uso de menores quantidades de BTA. Alternativas menos prejudiciais como mercaptobenzotiazol, oleato de sódio e cisteína têm sido estudadas. Além disso, sais de imidazólio, incluindo líquidos iônicos, podem ser usados com aditivos ou grupos funcionais no BTA para uso como inibidor eficaz de corrosão para aço e cobre. Esses compostos formam uma barreira bidimensional protegendo a superfície metálica e são promissores para revestimentos protetores devido à sua estabilidade química e térmica e baixa inflamabilidade ¹⁵.

Outra abordagem interessante vem com revestimentos orgânicos inteligentes como uma proposta eficaz para inibir a corrosão de metais. A ideia se baseia em uma dupla ação protetora: evitar a interação direta do metal com poluentes ambientais (mecanismo passivo) e liberar moléculas anticorrosivas que interferem na degradação química do metal, desacelerando a cinética de degradação (mecanismo ativo) ³².

Uma estratégia para a proteção de diversos materiais contra a corrosão é a utilização de filmes protetores, que servem como barreira entre o substrato e o meio agressivo. Neste sentido, a aplicação de filmes de DLC (*Diamond-like Carbon*, traduzido para o português como Carbono tipo Diamante) se torna interessante devido à resistência ao desgaste mecânico e à corrosão ³³.

2.4 *Diamond Like-Carbon* – DLC

O carbono possui uma grande variedade de estruturas cristalinas e formas desordenadas amorfas por possuir três tipos de hibridização: sp^3 , sp^2 e sp ³⁴. Quando hibridizado sp^3 , como no diamante, os quatro elétrons de valência se distribuem formando quatro ligações com geometria tetraédrica, formando fortes ligações σ com os átomos adjacentes. As propriedades físico-químicas associadas ao diamante são relacionadas às ligações σ que são fortes e direcionais entre átomos de carbono ligados entre si com hibridização sp^3 , conferindo alta dureza, baixa condutividade elétrica, alta condutividade térmica e o menor valor de expansão

térmica. Na configuração sp^2 , ligado a três átomos de carbono como no grafite, três dos quatro elétrons de valência formam ligações σ direcionadas trigonalmente em um plano. O quarto elétron do orbital sp^2 está em um orbital π , normal ao plano de ligação σ . Isso confere ao grafite características como uma estrutura anisotrópica, bom condutor elétrico e baixo coeficiente de atrito.

Desde os anos 1980, há um avanço na pesquisa em carbono com o desenvolvimento de diamante sintético por Deposição Química em Fase Vapor (CVD), fulerenos e nanotubos de carbono, além do desenvolvimento de materiais a base de carbono amorfo.

Diamond like-Carbon ou Carbono tipo Diamante, em português, DLC é uma classe de materiais dentre os materiais baseados em carbono. É formado por carbono amorfo contendo frações significativas de ligações sp^3 e sp^2 entre átomos de carbono e também carbono hidrogenado ^{34,35}, sua estrutura é composta por aglomerados hibridizados sp^2 interconectados por átomos de carbono hibridizados sp^3 . Por ter frações significativas de carbono com hibridização sp^3 , filmes de DLC podem apresentar propriedades semelhantes ao diamante como alta dureza mecânica, inércia química, transparência, baixo coeficiente de atrito e biocompatibilidade ³⁴⁻³⁷, e por apresentar carbonos hibridizados sp^2 , também possui propriedades tribológicas. Filmes de DLC possuem uma vasta aplicação industrial por suas propriedades e por serem mais baratos de produzir que o diamante, revestimentos de DLC são usados em componentes de motores, como pistões, anéis e válvulas, para reduzir o atrito e aumentar a durabilidade; são usados também para revestir ferramentas de corte e perfuração ³³ com o intuito de aumentar a vida útil e eficiência; dispositivos médicos, como implantes ortopédicos, utilizam DLC para melhorar a durabilidade e biocompatibilidade; DLC é usado em discos rígidos e outros componentes eletrônicos para melhorar a resistência ao desgaste e revestimentos de DLC podem ser usados em relógios de alta qualidade e joias para aumentar a resistência a riscos e conferir um acabamento estético durável.

As propriedades de diversos tipos de DLC são comparadas com as propriedades do diamante, grafite, C60 e polietileno na tabela abaixo:

Tabela 1. Comparação de propriedades físicas entre diferentes tipos de carbono amorfo com diamante, grafite, C60 e polietileno. Adaptada de Robertson (2002) ³⁴.

	sp ³ (%)	H (%)	Densidade (g/cm ³)	Gap (eV)	Dureza (GPa)
Diamante	100		3,515	55	100
Grafite	0		2,267	0	
C60	0			1,6	
carbono vítreo	0		1,3 - 1,55	0,01	
ta-C	80-88		3,1	2,5	80
a-C:H hard	40	30-40	1,6 - 2,2	1,1 - 1,7	10 - 20
a-C:H soft	60	40-50	1,2 - 1,6	1,7 - 4	<10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0 - 2,5	50
polietileno	100	67	0,92	6	0,01

As propriedades do DLC dependem da composição do filme, da razão entre ligações sp³/sp² e também pela hidrogenação do filme, que por sua vez são dependentes da técnica de deposição usada, do gás precursor e da incorporação de metais ou outros materiais ³⁶. As diferentes formas em que o carbono amorfo se apresenta podem ser esquematizadas em um diagrama ternário Csp³-Csp²-H, proposto pela primeira vez por Jacob e Moller (1993) ³⁴, é mostrado na figura 4.

O DLC denominado **a-C:H** (hidrogenado amorfo) contém uma mistura de carbono amorfo com átomos de carbono ligados a hidrogênio. Este tipo de DLC tem boas propriedades de dureza, baixo coeficiente de atrito e resistência ao desgaste. A presença de hidrogênio ajuda a reduzir a tensão interna do revestimento. É amplamente usado em componentes automotivos, ferramentas de corte e dispositivos médicos.

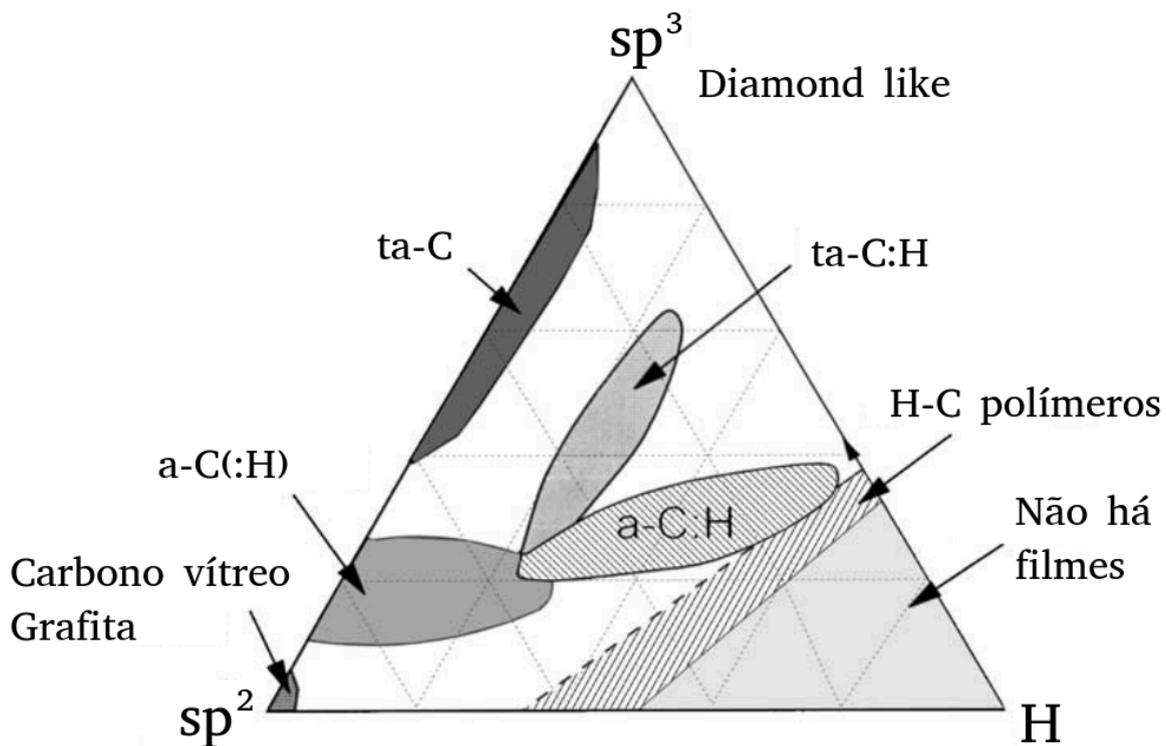


Figura 4. Diagrama de fases ternário das ligações nas estruturas de carbono amorfo. Fonte: Robertson (2002) ³⁴.

Filme de **ta-C** (carbono amorfo tetraédrico) possui composição quase pura em carbono hibridizado sp^3 sem hidrogênio. Por sua composição ser inteiramente carbono, é o mais semelhante ao diamante em termos de dureza e resistência ao desgaste e possui alta densidade e alta resistência mecânica. Se torna ideal para ferramentas de corte de alta performance e componentes de alta durabilidade, onde a máxima resistência ao desgaste é necessária, como em brocas.

O carbono amorfo **a-C** também possui átomos de carbono puro em forma amorfa, ou seja, não somente carbono tetraédrico, e sem hidrogênio. Por isso, possui boas propriedades de dureza e resistência ao desgaste, mas pode ter maior tensão interna comparado ao a-C:H. É utilizado em uma variedade de aplicações industriais onde a dureza e a resistência ao desgaste são importantes.

Os filmes de DLC podem também ser dopados com outros elementos, como o tungstênio. A combinação de carbono com tungstênio gera um tipo de revestimento híbrido que melhora certas propriedades, como a resistência ao desgaste, ao combinar a dureza do carbono com a

tenacidade do tungstênio e por isso pode ser aplicado em ferramentas de corte e componentes mecânicos que exigem uma combinação de dureza e tenacidade. As propriedades do DLC podem ser ajustadas conforme os elementos dopantes em aplicações específicas onde são necessárias propriedades ajustadas, como em componentes eletrônicos ou biomédicos. Por exemplo, o silício pode melhorar a resistência à oxidação, enquanto o nitrogênio pode ajustar a dureza e a fricção.

Para produção de diferentes tipos de DLC, diversas técnicas de deposição são usadas, cada uma oferecendo vantagens específicas para a formação do revestimento desejado. É possível produzir filmes de DLC por uma ampla gama de métodos de deposição, que podem ser categorizados de acordo com a adequação para estudos laboratoriais ou produção industrial e pela forma de estabilização das ligações sp^3 entre carbonos. O aspecto comum desses métodos é que o filme de DLC é condensado a partir de um feixe contendo íons de carbono ou hidrocarbonetos de energia média, o impacto desses íons no filme em crescimento induz a ligação sp^3 . Os primeiros filmes finos de DLC foram preparados por Aisenberg e Chabot usando deposição por feixe de íons ³⁴. Neste método, íons de carbono são produzidos pela pulverização de plasma de um cátodo de grafite em uma fonte de íons, o feixe de íons é então extraído através de uma grade da fonte de plasma por uma tensão de polarização, formando o feixe de íons na câmara de deposição a alto vácuo. No entanto, por esse método, a proporção entre íons formados e espécies neutras é baixa, gerando um fluxo de espécies neutras não ionizadas maior que o fluxo de íons.

A deposição física de vapor (ou a vapor) - **PVD (Physical Vapor Deposition)** - envolve a vaporização do material sólido (carbono) em uma câmara de vácuo, que depois se condensa sobre o substrato formando uma camada de DLC. Pode ser usada a pulverização catódica (sputtering) e a evaporação para a deposição dos filmes. No sputtering, íons de um gás inerte (como argônio) são acelerados em direção a um alvo de grafite, arrancando átomos de carbono que se depositam no substrato. Os filmes formados por esse método são adequados para revestimentos finos e uniformes em componentes mecânicos e ferramentas de precisão. A deposição química em fase vapor ³⁸ - **CVD (Chemical Vapor Deposition)** - usa gases contendo carbono (geralmente hidrocarbonetos, como metano) que são aquecidos ou expostos a um plasma para ativar as reações químicas que depositam o carbono na forma de DLC, a técnica é utilizada para revestimentos espessos e de alta pureza, como em dispositivos médicos e eletrônicos.

O método mais popular em laboratório é a Deposição Química em Fase Vapor Assistida por Plasma - **PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)** ³⁹- que é similar ao CVD, mas usa plasma para aumentar a reatividade dos gases, permitindo a deposição a temperaturas comparativamente mais baixas (entre 100 e 300 °C). Neste método, um reator com dois eletrodos de diferentes áreas é utilizado. É gerado um plasma entre os eletrodos. O eletrodo menor, adquire uma maior tensão, tornando-se negativo em relação ao eletrodo maior. Esta diferença de potencial acelera os íons positivos, provocando o bombardeamento e os choques necessários para criar as ligações sp³ no DLC. Para maximizar a fração de íons no plasma e a eficiência do bombardeamento, o reator deve operar na menor pressão possível. O plasma pode ser gerado pela aplicação de uma fonte de energia de radiofrequência por rf PECVD (*Radio Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* - Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma de Radiofrequência). que pode permitir que a operação ocorra a pressões mais baixas, aumentando a eficiência da ionização. A aplicação de corrente contínua pulsada (pulsed DC PECVD - *Pulsed Direct Current Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* - Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma de Corrente Contínua Pulsada) ⁴⁰ garante maior controle da energia aplicada ao plasma e pode ser usado para depositar outros filmes (nitretos, óxidos, silício) ou outros materiais junto ao DLC. Por não usar temperaturas altas, é ideal para substratos sensíveis ao calor, como plásticos e componentes eletrônicos delicados.

O gás usado como fonte de carbono tem importância crucial nas propriedades dos filmes formados. Inicialmente, eram usados gases com baixo potencial de ionização, como o benzeno, que proporciona altas taxas de deposição dos filmes de carbono amorfo. Para obtenção de filmes rígidos, é interessante o uso de gases precursores com menor relação H/C ³⁴, contendo maior proporção de carbono comparado aos átomos de hidrogênio, incorporando menos H, que gera filmes com maior proporção de carbono e conseqüentemente mais duros.

A adição de gases nobres aos gases precursores ajuda a aumentar a proporção de radicais neutros sem modificar a proporção H/C do precursor ⁴¹. A relação entre gás precursor e gás nobre pode ser modulada a fim de criar filmes de DLC com diferentes propriedades como, por exemplo, o ajuste das proporções Ar/(Ar+C₂H₂) tem influência na taxa de deposição, proporção de hidrogênio, rugosidade e taxa de desgaste dos filmes de DLC produzidos ⁴⁰. O gás hidrogênio pode ser adicionado antes da deposição a fim de gerar um plasma que pode

retirar contaminantes ou reduzir espécies oxidadas que possam interferir na deposição tanto do filme de silício quanto nos filmes de carbono ⁴².

Cada tipo de DLC é escolhido com base nas propriedades específicas desejadas para a aplicação em questão. A versatilidade do DLC e a variedade de métodos de deposição disponíveis permitem que este material seja utilizado em uma ampla gama de indústrias e aplicações, desde automotiva e médica até eletrônica e ferramentas de precisão ³⁴. Embora os revestimentos de DLC (Diamond-Like Carbon) apresentem muitas vantagens, um grande problema na deposição de filmes duros é a baixa adesão causada pelo grande diferença de estresse compressivo entre o substrato e o filme de DLC e, em alguns casos, pela baixa densidade de ligações químicas com o metal por causa da pouca afinidade química entre o carbono e os elementos que compõem ⁴³. Para superar esse estresse residual elevado e a baixa aderência dos filmes de DLC, uma fina camada intermediária de silício amorfo (a-Si:H) pode ser depositada como interface, utilizando técnicas de PECVD e silano (SiH₄) como gás precursor. Essas camadas intermediárias são obtidas em baixas temperaturas, o que provoca uma transição contínua no coeficiente de expansão térmica e ajuda a reduzir o estresse nos filmes ^{40,43}.

Um trabalho interessante que descreve bem os efeitos obtidos e as possibilidades de modulação, tanto da deposição quanto das propriedades, dos filmes de DLC foi realizado por Oliveira e colaboradores ³⁶ em que filmes de DLC foram depositados sobre amostras de aço SAE AISI 1020, em um caso com nanopartículas de óxido de ouro incorporadas (AuO_x:DLC) e o outro caso sem nanopartículas (DLC). Em ambos havia uma intercamada de silício, a fim de garantir melhor adesão dos filmes. O filme de DLC sem nanopartícula conferiu 96,8% de resistência contra a corrosão, comparado à liga nua, enquanto o filme AuO_x:DLC conferiu 99,8% de resistência contra a corrosão. Segundo os autores, as nanopartículas de AuO_x diminuem o tamanho dos poros, restringindo a penetração da solução no filme aumentando a resistência à corrosão dos filmes. Além disso, essa resistência pode ser explicada pelo melhor isolamento elétrico, pois a razão C_{sp^3}/C_{sp^2} aumenta no filme dopado com as nanopartículas, comparado com o DLC puro.

O efeito conjunto entre o DLC e outra camada protetora pode ser obtido com o chamado “duplex-process”. Aço nitretado pode servir de base para a deposição de filmes de DLC a fim de obter propriedades que não poderia ser obtida através de somente um desses tratamentos, adicionando as propriedades tribológicas e a inércia química dos revestimentos DLC com as

boas propriedades mecânicas da camada nitretada. Além disso, várias camadas de DLC podem ser intercaladas a intercadas ⁴⁴, como no trabalho publicado por Dalibon e colaboradores ⁴⁵ onde foram obtidas camadas de DLC sobre aço inoxidável martensítico, camadas únicas de DLC sobre aço nitretado ou aço após tratamento térmico e multicamadas (5 camadas) de DLC sobre aço nitretado ou aço após tratamento térmico com intercadas de a-Si:H. Os resultados mostraram que a nitretação favorece a adesão e melhora a resistência à corrosão dos filmes de DLC (tanto em multi ou mono camada) e que a estrutura do revestimento multicamadas melhora a resistência à corrosão, retardando a chegada da solução corrosiva ao substrato mas este comportamento não poderia ser alcançado sem a nitretação como pré-tratamento ⁴⁵. Por suas propriedades, filmes de DLC podem ser uma estratégia de proteção anticorrosiva para ligas de bronze ⁴⁶, o que justifica o estudo eletroquímico dessas camadas sobre diferentes ligas.

2.5 Impedância eletroquímica

Compreender os mecanismos de corrosão e desenvolver estratégias eficazes de proteção são objetivos cruciais para engenheiros e cientistas de materiais. Além disso, a eficácia e a duração dos tratamentos protetores são uma questão importante e não é fácil de avaliar. Para corrosão, as técnicas eletroquímicas podem fornecer algumas respostas para este problema ⁴⁷. Técnicas eletroquímicas clássicas, como polarização e voltametria cíclica são comumente empregadas mas são técnicas que trabalham com ampla variação de potencial elétrico que pode acarretar em modificações severas da superfície.

A Impedância Eletroquímica ou Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS - destacando que não se trata de uma técnica espectroscópica pois não se faz o uso da interação da radiação eletromagnética com a matéria) é uma técnica analítica usada para estudar processos eletroquímicos em sistemas como baterias, células a combustível, sensores, corrosão de materiais e biocompatibilidade de superfícies ^{29,35}. É um método muito bem estabelecido para avaliar a eficiência anticorrosiva de revestimentos protetores e inibidores. Alguns estudos utilizam a técnica para a avaliação de eficiência e cobertura de inibidores de corrosão ^{48,49} mas também pode-se avaliar a formação de pátinas ⁵⁰, a performance de inibidores após longos períodos de tempo e o estado de conservação de objetos expostos ⁵¹. A impedância pode ser utilizada para quantificar a eficácia de um tratamento de conservação em termos de ganho de resistência à corrosão e medições repetitivas ao longo do tempo

permitem monitorar a diminuição da capacidade de proteção desses tratamentos, detectando falhas antes que seja tarde demais.

A EIS mede a resposta de um sistema eletroquímico a uma pequena perturbação sinusoidal aplicada ao longo de uma faixa de frequências. Essa perturbação é a aplicação de uma pequena corrente ou tensão alternada (AC) de baixa amplitude (geralmente 5 ou 10 mV), geralmente em torno do potencial de circuito aberto (OCP), usando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletrodo) e o sistema responde com uma corrente ou tensão que pode estar defasada em relação ao sinal aplicado. A partir da medida de amplitude e a defasagem da resposta em diferentes frequências, é possível obter a impedância do sistema como uma função da frequência. A resposta obtida pela Impedância Eletroquímica é a medida da resistência de um circuito ao fluxo de corrente alternada, composta por uma parte real (resistência) e uma parte imaginária (reatância), que é representado por um diagrama plano complexo conhecido como diagrama de Nyquist (Z' versus $-Z''$). A magnitude da impedância ($|Z|$) e a fase (θ) em função da frequência (ω), representados graficamente pelo diagrama de bode ($|Z|$ versus ω e $-\theta$ versus ω) mostram os comportamentos capacitivos ($\theta < 0$), indutivos ($\theta > 0$) e resistivos ($\theta = 0$) no sistema. O perfil dos diagramas de impedância fornece informações sobre a corrosão e outros processos eletroativos que ocorrem em uma superfície metálica.

Um método usado para a análise de dados de EIS é a associação com um circuito elétrico. O circuito equivalente de Randles é um modelo elétrico simplificado usado para representar a resposta eletroquímica de um sistema associando os processos eletroquímicos complexos a elementos elétricos como resistores, capacitores e outros elementos elétricos apropriados. A resistência dos resistores pode explicar as taxas de transferência de massa e carga, a capacitância dos capacitores pode avaliar as propriedades de formação de cargas e a indutância pode ser usada para descrever propriedades como liberação de cargas ou energia elétrica. No entanto, o método de modelagem de circuitos tem limitações porque os elementos elétricos só podem ser equivalentes aos processos eletroquímicos ideais e nenhum componente elétrico poderia representar fenômenos como a difusão de moléculas, que é descrita pela impedância de Warburg (Z_w ou simplesmente W)⁵².

De acordo com o modelo de formação da dupla camada elétrica, a impedância Z de um eletrodo idealmente polarizado, onde também não há reações redox⁵³, consiste em uma capacitância (C_{DL}) em série com a resistência da solução (R_s) e, conseqüentemente, o

diagrama de Nyquist correspondente deveria exibir uma linha reta vertical que cruza a horizontal eixo em $Z' = R_s$ enquanto as ordenadas ao longo desta linha seria relativa à reatância capacitiva ($Z'' = X_c = 1/\omega C_{DL}$)⁵⁴. A impedância obtida é dada por⁵³:

$$Z = R_s + \frac{1}{i\omega C_{DL}} \quad (1)$$

A resposta obtida nos diagramas de Nyquist em eletrodos sólidos, no entanto, é um arco de circunferência com ângulos de fase menores que para um capacitor ($-\theta < 90^\circ$). A impedância gerada pelo eletrodo é fruto da associação de uma resistência R_s associada em série a uma impedância complexa Z_c . Eletrodos reais apresentam outros fenômenos associados à formação da dupla camada elétrica, como reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do eletrodo, tanto dentro ou fora do equilíbrio eletroquímico, e reações que formam de camadas na superfície, que modificam a resposta da impedância como Z_c . Modificações estruturais, como a rugosidade da superfície ou a deposição/formação de filmes porosos, também refletem nos diagramas de impedância.

A impedância complexa nada mais é que a associação em paralelo de uma resistência e uma capacitância associada ao fenômeno físico-químico em questão. No entanto, num eletrodo real, as cargas não estão dispersas de modo uniforme como em um capacitor e processos de transferência de carga como reações redox e processos difusivos geram uma dispersão variada das cargas⁵³. A impedância complexa Z_c então é descrita por um outro elemento designado por “elemento de fase constante” (CPE). Em muitas situações, a resposta capacitiva observada não segue exatamente o comportamento de um capacitor ideal. O CPE é introduzido para descrever essas respostas não ideais de maneira mais precisa, ele é um componente utilizado em circuitos equivalentes para modelar sistemas eletroquímicos que não são perfeitamente capacitivos.

A reatância capacitiva obtida pela CPE se origina de uma distribuição na densidade de corrente através da superfície do eletrodo como resultado da falta de homogeneidade da superfície⁵⁴. A dupla camada elétrica, por exemplo, não é perfeitamente capacitiva, então admite-se que a propriedade capacitiva prática é bem descrita pelo CPE e não por um capacitor. A CPE traduz o desvio das propriedades capacitivas ideais do sistema⁵².

A impedância da CPE (Z_{CPE}) é descrita abaixo^{52,55}:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^n Q} \quad (2)$$

Onde n e Q são parâmetros que caracterizam a CPE, Q relacionado à magnitude da reatância, n é um fator exponencial que indica a natureza da CPE e i a unidade imaginária. Quando $n=1$, o CPE se comporta como capacitor ideal, $n=0$ o CPE se comporta como resistor puro e $0 < n < 1$ o CPE indica uma distribuição dos tempos de relaxação, sugerindo a presença de heterogeneidades, rugosidades ou efeitos de difusão e reações químicas.

No entanto, o fator Q não é exatamente comparável à capacitância. A fim de uma análise mais assertiva, para o CPE em paralelo a um resistor, é interessante a análise pelo cálculo da capacitância efetiva associada à CPE (C_{ef}) dada pela equação abaixo ^{49,52}:

$$C_{ef} = (R^{1-n} Q)^{1/n} \quad (3)$$

Com isso, a impedância obtida por um arco capacitivo pode ser interpretada pela resistência à transferência de carga devido às reações redox (R_{ct}) na interface eletrólito/metálico e a CPE gerada pela dupla camada elétrica (Q_{DL}), associada ao domínio das altas frequências. Processos redox que podem ocorrer sobre a superfície do eletrodo e envolve os produtos de corrosão geram uma impedância associada a processos faradaicos e são descritas por R_f e Q_f , associada ao domínio das baixas frequências. Também associada ao domínio das baixas frequências, na presença de um material isolante na superfície, o par $R_f - Q_f$ representa uma camada isolante, onde R_f pode ser considerado como a resistência de um filme superficial e Q_f é o elemento de fase constante que representa a capacitância do filme devido à sua natureza dielétrica ^{50,56}.

Com isso, EIS pode ser utilizada no estudo de formação de produtos e mecanismo de corrosão ^{57,58}, da ação de pátinas produzidas ⁵⁹, da proteção contra corrosão ^{49,60}, análise da performance de filmes finos depositados sobre metais ^{36,56,61}.

A técnica foi usada para a análise de diferentes tipos de pátinas criadas sobre ligas de bronze, analisando a proteção conferida por diferentes inibidores em diferentes sistemas ⁵⁰. A análise de amostras em solução é mais difundida mas, no domínio do patrimônio cultural, se torna inviável o estudo dos artefatos em laboratório ainda mais em solução. Uma alternativa para o monitoramento por EIE do estado de degradação e da performance de tratamentos anticorrosivos aplicados sobre amostras reais é o uso de células gelatinosas, onde o eletrólito

está disperso em ágar e o contra-eletrodo e eletrodo de referência estão em contato com a gelatina. Essa estratégia permite análises in situ e sem danificar as estruturas em estudo ^{47,51}.

3 Parte Experimental

3.1 Materiais e Pré-tratamento

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram usadas duas ligas de bronze. As amostras utilizadas possuíam 2 cm ou 1 cm de diâmetro. As composições das ligas são indicadas na tabela abaixo:

Tabela 2. Composição em percentual mássico (%) das ligas C83600 e C90300.

Bronze	Cu	Sn	Zn	Pb	Fe	P	Ni
C83600	85,0 ±1	5,0 ±1	5,0 ±1	5,0±1	0,3	0,05	1,0
C90300	87,5 ±1	8,0 ±1	4,0 ±1	0,3	0,2	0,05	1,0

As ligas foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulometrias (120 a 2000) seguindo de lavagem com água destilada. As amostras foram polidas usando uma suspensão de alumina sendo em seguida limpas e desengorduradas em acetona e depois álcool isopropílico, em banho de ultrassom. A seleção destas duas ligas se deve ao fato que ligas de bronze ao estanho, como a liga 90300, e ao chumbo, como a 83600 são pouco estudadas em ambiente de elevada umidade e rico em cloretos. Sabe-se que as ligas de bronze ao estanho apresentam vantagens como boa resistência mecânica, baixo ponto de fusão, estabilidade química e excelente moldabilidade. Enquanto que ligas de bronze ao chumbo corroem preferencialmente gerando sítios anódicos em relação a fase matriz rica em cobre ¹². As ligas foram escolhidas por serem comumente usadas em ambientes externos, sendo representativas para o estudo de corrosão em ambiente com alta umidade, que justifica a execução dos ensaios em solução.

3.2 Deposição dos Filmes de DLC

A deposição dos filmes de DLC foi feita em parceria com o DIMARE – Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados, do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

Para obter um filme de DLC aderente sobre as superfícies, foi adicionada uma subcamada de silício amorfo (a-Si:H) antes da deposição dos filmes de DLC. As deposições foram feitas usando a técnica Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD - Plasma-enhanced chemical vapor deposition).

A deposição foi realizada com plasma de Ar e plasma da mistura Ar+H₂ para remover as impurezas da superfície. O Plasma de Ar+SiH₄ foi usado para criar uma camada intermediária a-Si:H. O plasma criado com a mistura Ar+C₂H₂ foi usado para depositar os filmes de DLC. As etapas de deposição são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Etapas da deposição dos filmes de DLC por PECVD.

	P / 10 ⁻³ Torr	V/ V	t/ s
Limpeza Ar	2,4	-600	1800
Ar+ H ₂	3,5	-800	3600
Ar + SiH ₄	2,4	-12000	180
Ar+ SiH ₄ + C ₂ H ₂	2,8	-800	60
Ar+ C ₂ H ₂	2,6	-800	1500

As deposições dos filmes de DLC foram feitas utilizando a técnica DC PECVD Pulsada com cátodo adicional ^{40,68}. A estrutura do reator e os passos da deposição estão descritos nas referências ⁶⁸ e o estudo e discussão do método de deposição não fazem parte do escopo deste trabalho.

3.3 Medidas Eletroquímicas

As amostras foram imersas em solução 3,5% de NaCl (0,6 molL⁻¹) e foi monitorado o comportamento eletroquímico por até 30 dias de imersão. Todos os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, servindo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrodo de trabalho foram as amostras de ligas C83600 e C90300 cobertas ou não com filme de DLC e como eletrodo auxiliar, uma rede de Platina. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um equipamento μ AutolabIII/FRA2 da marca Metrohm, as simulações de circuito e o tratamento dos dados foram feitos usando o software Nova 2.0.

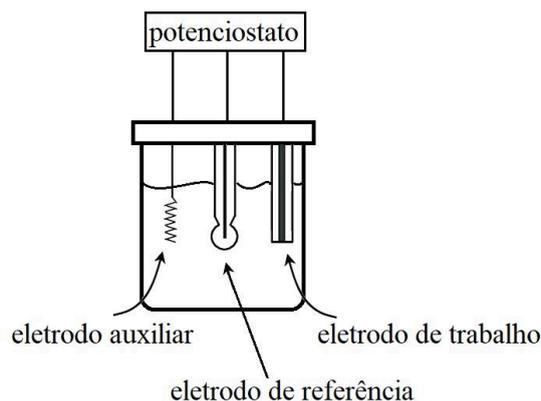


Figura 5. Representação esquemática de uma célula de três eletrodos.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas sob controle potencioestático em uma faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz e com uma amplitude de voltagem senoidal de 10 mV. Todas as medidas EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto do sistema.

As medidas de polarização potenciodinâmica foram feitas em potenciostato Metrhom Autolab. Para a liga C90300 com e sem DLC, a polarização foi conduzida com a estabilização do sistema por 1 h seguida por varredura a partir de -200 mV em relação ao OCP, no sentido anódico, até atingir um limite de corrente de 1 mA. Para as amostras da liga C86300 com e sem DLC, a polarização foi conduzida com a estabilização do sistema por 1 h seguida por varredura catódica a partir de OCP até -700 mV em relação a este valor; após a varredura catódica, o sistema foi deixado em OCP por 2 h e, após, foi feita a varredura anódica até atingir um limite de corrente de 1 mA. Em todas as varreduras foi utilizada uma velocidade de 1 mVs⁻¹.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Análise De Energia Dispersiva Por Raios-X (EDS) foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em um equipamento da marca Tescan modelo VEGA3 (MEV) e EDS da marca Oxford, modelo X-ACT com detector de 10 mm². Também foram feitas imagens de MEV-EDS no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), através do equipamento Zeiss EVO MA10.

3.5 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram medidos em colaboração com o pesquisador Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) utilizando o microscópio Raman confocal LabRam HR Evolution da marca Horiba. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com um laser com comprimento de excitação em 514 nm, lente objetiva de 50x, de rede de difração 600 (500 nm) . O tempo de aquisição foi de 50 s, com três acumulações em cada medida.

4 Resultados e Discussão

4.1 Microscopia Eletrônica de varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figuras 6 e 7) mostram as superfícies das ligas de bronze após polimento. Estruturalmente, já se observa diferenças substanciais entre as duas ligas; enquanto uma (C90300) apresenta uma superfície mais uniforme, a outra (C83600) possui alguns pontos de heterogeneidade que são visíveis mesmo na imagem com menor aumento (250x). Isto se deve à diferença de composição das ligas, a liga C83600 possui Pb na sua estrutura gerando pontos com maior concentração desse elemento devido à sua baixa solubilidade na matriz de cobre ⁷.

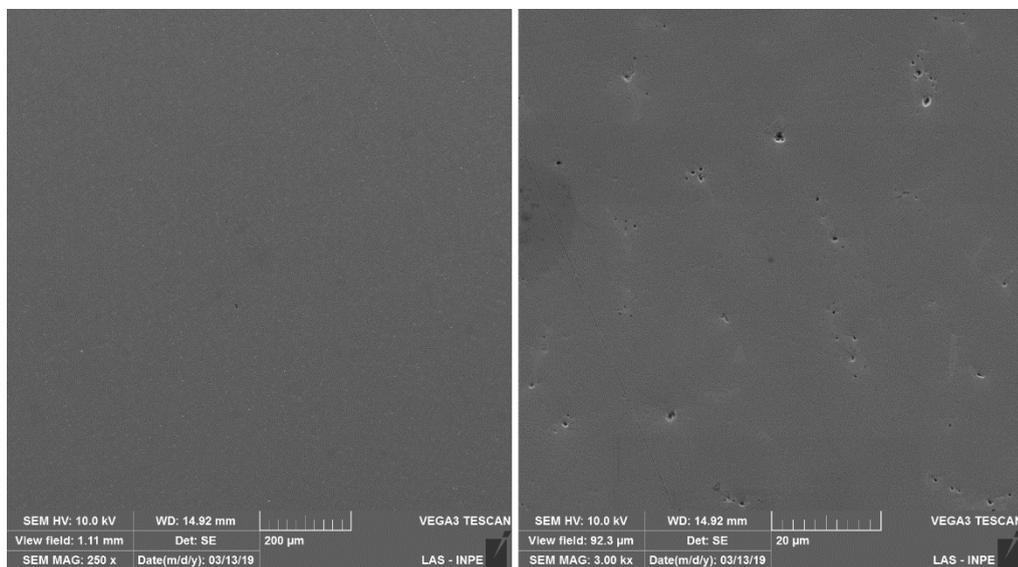


Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga C90300, aumento de 250x à esquerda e 1000x à direita.

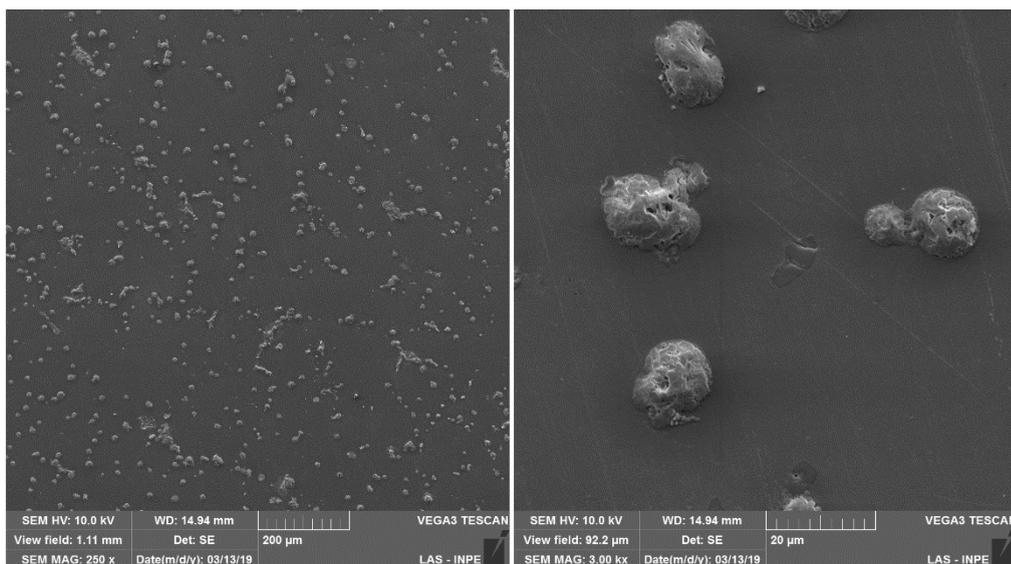


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da liga C83600, aumento de 250x à esquerda e 1000x à direita.

A Tabela 3 mostra a análise da composição da liga C90300 obtida pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os três elementos encontrados em ordem decrescente de concentração em massa foram Cu, Zn e Sn.

Tabela 4. Composição em massa e atômica da liga C90300 obtida por MEV-EDS.

<i>Elemento</i>	<i>Massa %</i>	<i>at.%</i>
<i>Cu</i>	85,98	88,19
<i>Sn</i>	9,17	9,14
<i>Zn</i>	4,85	2,66

A liga C83600 apresenta morfologia mais heterogênea. A Figura 7 mostra uma imagem de microscopia desta liga e destaca alguns pontos e áreas sobre a liga onde foram feitas análises por EDS. Os resultados dessa análise são mostrados na Tabela 5. Regiões como as denominadas Spectrum 7 e Spectrum 9 mostram a heterogeneidade superficial dessa liga, onde a concentração de chumbo passa de 1% para 76,1% em massa. Devido à baixa solubilidade do chumbo na matriz de cobre, existem pontos mais ricos em Pb sobre a superfície, como pode ser visto na figura 8 e Tabela 5 (nas regiões designadas como spectrum

8 - 72,6% Pb e spectrum 9 - 76,1% Pb). A Tabela 5 apresenta a composição específica nos pontos ou áreas assinaladas na figura 8 (designados na Figura como spectrum 6, 7, 8 e 9).

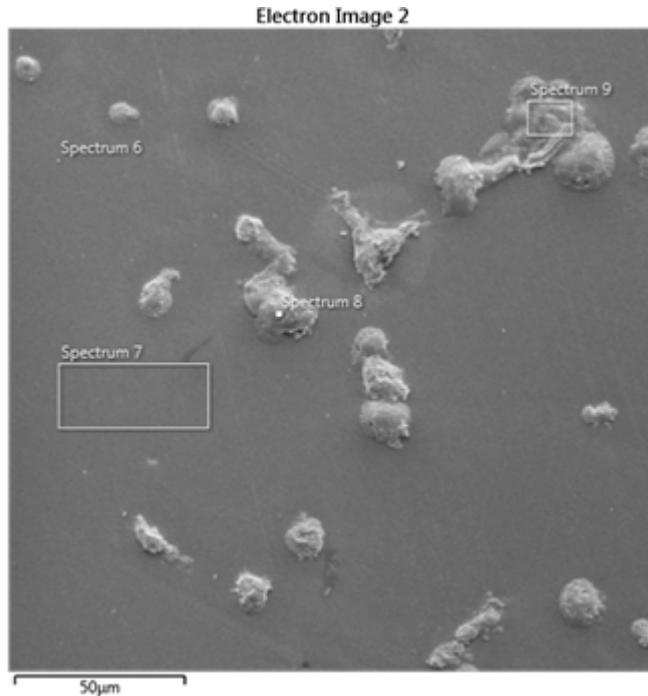


Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura da liga C83600 com marcação das áreas e/ou pontos onde foram feitas as análises por EDS.

Tabela 5. Composição em massa (%) da liga C83600 em diferentes pontos obtida por MEV-EDS.

Elemento	Spectrum 6	Spectrum 7	Spectrum 8	Spectrum 9
Cu	86,7	84,1	3,3	2,2
Pb	0,3	1,0	72,6	76,1
Sn	1,3	4,1	0,2	-
Zn	11,7	10,8	0,1	-
O	-	-	16,1	15,0
C	-	-	7,7	6,6
Si	-	-	0,1	-

As Figuras 9 e 10 mostram as imagens de mapa de distribuição química obtidas por MEV-EDS para as ligas C90300 (Figura 8) e C83600 (Figura 9). Na liga C90300, tanto Cu

quanto Sn se distribuem uniformemente sobre a liga. O Zn não aparece no mapa, mas podemos inferir que também se distribui sobre a superfície pois não aparecem pontos vazios concentrados nas imagens. O sistema Cu-Zn, nesta composição, forma uma solução sólida estável descrita como fase α ⁶².

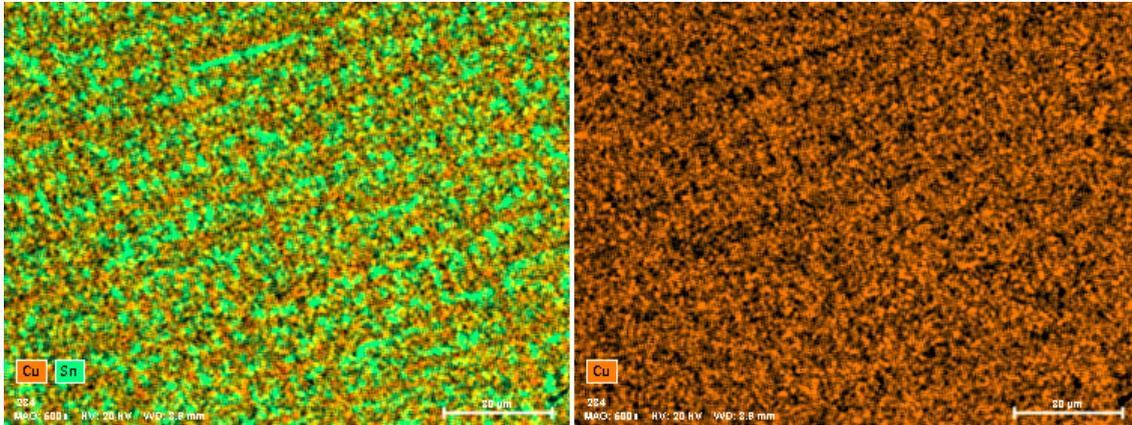


Figura 9. Imagem de MEV da liga C90300 com mapa composicional por EDS. Distribuição de Cu e Sn na imagem à esquerda e distribuição somente de Cu à direita.

O mapa corrobora as imagens anteriores de microscopia, da seção de resultados. Uma análise da liga após ataque químico é interessante para entender melhor a distribuição das fases na liga. No entanto, como a quantidade de Sn é relativamente baixa e, segundo Fürtauer et al ⁶³, este elemento só está distribuído sobre a matriz de cobre. As imagens EDS não mostram segregação superficial significativa de Sn, como o que foi relatado para Cu₄Sn e Cu₆Sn e, de fato, Cu e Sn estavam bem distribuídos na superfície, correspondendo à formação de uma solução sólida de Cu/Sn ⁶⁴.

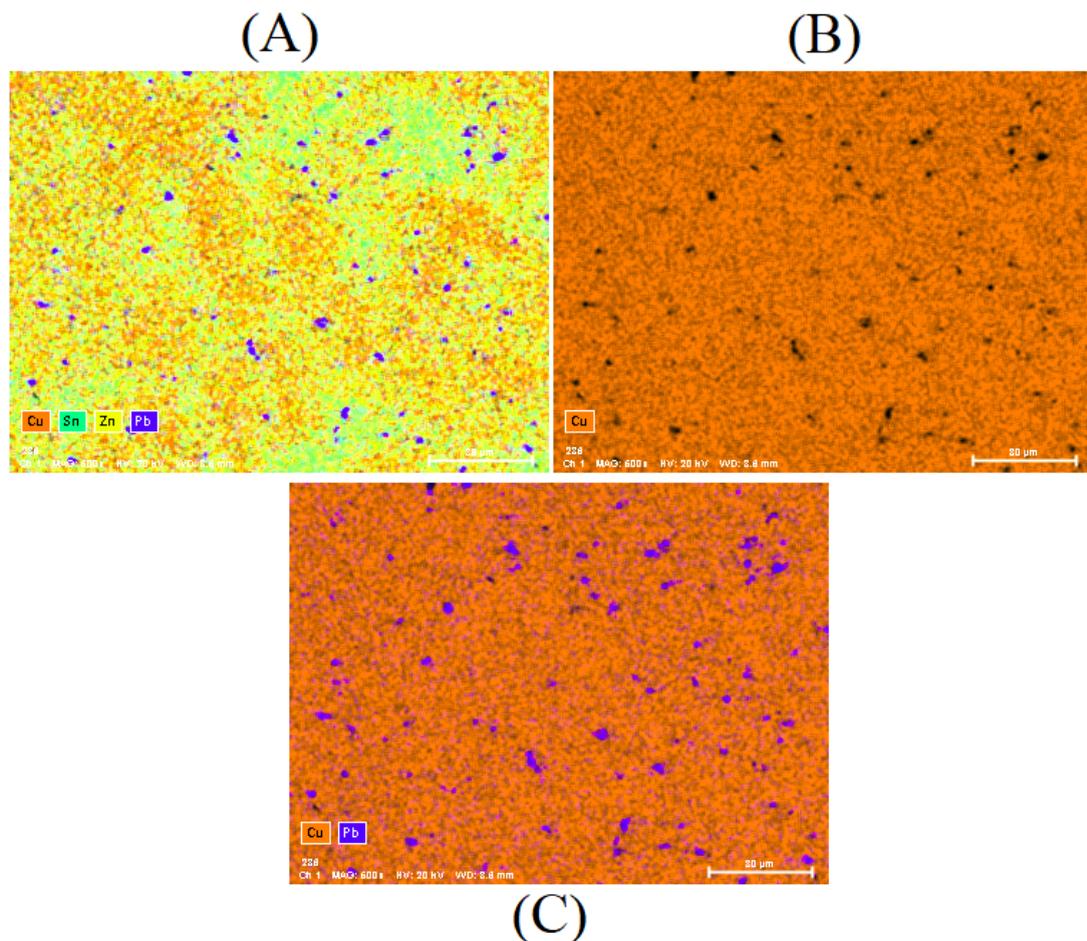


Figura 10. Imagem de MEV da liga C83600 com mapa composicional por EDS. Distribuição dos elementos Cu, Sn, Pb e Zn sobre a liga (A); mapa de distribuição do cobre, evidenciando as lacunas (B); mapa de distribuição dos elementos Pb e Cu (C).

A liga C83600 (Figura 10), por outro lado, apresenta pontos com maior concentração de Pb, como mostrado anteriormente e como pode ser visto na Figura 10, onde a imagem que aparece o mapeamento da distribuição somente de Cu apresenta lacunas, e essas lacunas são justamente regiões ricas em Pb (que é mostrado na imagem com o mapeamento de Pb e Cu). Segundo Zohdy et al. ⁷, todas as ligas estudadas de Cu-Sn-Zn-Pb apresentam uma estrutura característica; o chumbo se apresenta na fase α isolada em alguns pontos e a quantidade de pontos aumenta à medida que a concentração de chumbo aumenta na liga. Também não há miscibilidade entre o Pb e Zn na fase sólida.

4.2 Potencial de Circuito Aberto

Medidas de potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential – OCP) das ligas de bronze, com e sem DLC, foram realizadas durante 30 dias de imersão em solução aquosa 3,5% (0,6

mol L⁻¹) de NaCl a fim de obter informações sobre a atividade eletroquímica na interface eletrodo/solução neste meio. Os resultados são mostrados na Figura 11.

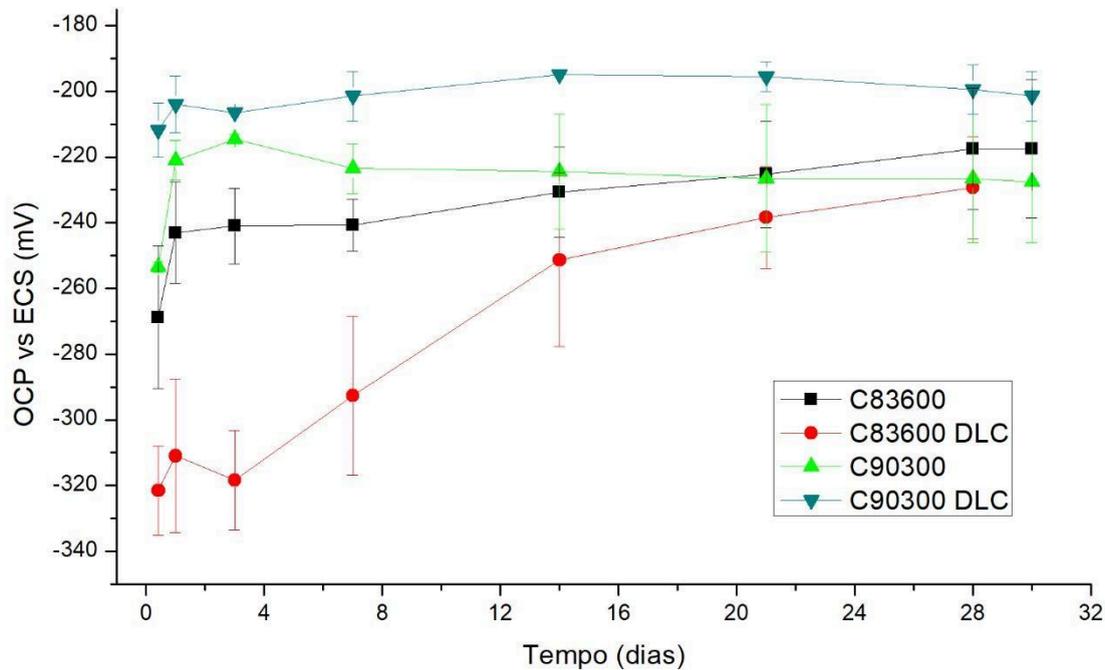


Figura 11. OCP em função do tempo para as ligas C90300 e C83600 com e sem o filme de DLC.

Esta concentração foi escolhida pois existem alguns trabalhos na literatura que usam concentrações similares de NaCl para avaliar o fenômeno da corrosão por íons cloretos em diversas ligas de bronze^{7,61} e em cobre^{25,60,65,66} sem a presença de pátina artificial, todavia nesses estudos não foram avaliados em tempos longos:

- Zohdy et al⁷ monitorou o OCP por 30 minutos de imersão em solução de água do mar para ligas de bronze Cu-Sn-Zn-Pb mostrando uma relação diretamente proporcional entre o aumento de Pb, Sn e Zn e o valor mais negativo de potencial de circuito aberto (Liga Cu-5Sn-5Zn-5Pb OCP = - 230 mV, Liga Cu-8Sn-8Zn-8Pb OCP = - 270 mV e Cu-10Sn-10Zn-10Pb OCP = - 450 mV, ECS como referência).
- Berretti et al.⁶¹ monitorou o OCP por 1 hora de imersão em solução 3,5% NaCl apresentando um valor de -82 mV (Ag/AgCl como eletrodo de referência) para a liga

de bronze Cu-36Sn-1Pd e um valor de -101 mV (Ag/AgCl como eletrodo de referência) para a liga de bronze Cu-23Sn-22Zn.

Apesar da impossibilidade de comparação direta entre o presente trabalho e os estudos referenciados, devido à diferença de pH do meio e composição das ligas, a composição tem um papel fundamental na atividade eletroquímica superficial destas ligas como pode ser observado na Figura 11. Tanto os outros estudos que comparam elementos de liga quanto os resultados obtidos no presente trabalho corroboram que alguns elementos modificam a atividade eletroquímica da superfície. Podemos observar, por exemplo, que a adição de Zn torna a superfície termodinamicamente mais ativa e isto é observado em até 21 dias. Após esse tempo, há uma inversão dos valores de OCP das ligas devido à perda de chumbo, que será confirmada mais à frente no trabalho.

Os valores de OCP para as ligas C90300 e C83600 são relativamente próximos, não ultrapassando uma diferença de 30 mV entre eles. Para a liga C83600, os valores não divergiram de forma substancial quando comparados aos valores encontrados com ligas de quaternárias de bronze (Cu-Sn-Zn-Pb) em meio com concentração de cloreto semelhante ⁷. Tais resultados colaboram com os resultados encontrados por Zohdy et al ⁷ que relatam um aumento na atividade eletroquímica da liga com o aumento de Pb, Sn e Zn nestes materiais.

Comparando com o trabalho de Zohdy et al ⁷, os valores de potencial obtidos neste trabalho para a liga C83600 são consonantes com os encontrados na literatura.

Entretanto, não existem estudos consistentes para tempos mais longos de imersão. Bostan e colaboradores ⁶⁷ estudaram o efeito de inibidores de corrosão sobre bronze, em chuva ácida urbana simulada, por até 97 dias. Apesar de ser um estudo em período mais longo, tanto o meio quanto o substrato são diferentes dos estudados aqui, o estudo foi feito usando amostras de bronze com pátina artificial.

4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito útil para obter informações estruturais de materiais como DLC. Para este material, o espectro Raman apresenta um largo pico assimétrico entre 1000 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹ que pode ser deconvoluído em dois picos gaussianos denominados D (em torno de 1350 cm⁻¹) e G (em torno de 1580 cm⁻¹). A banda D está

relacionada à deformação dos anéis aromáticos em fases desordenadas da grafita e a banda G está relacionada às ligações sp²-sp² C=C na grafite cristalina ^{34,69}.

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos para os filmes depositados em ambas as ligas. Os dois espectros são bem similares apresentando relações I_D/I_G de 0,499 para as duas situações. Existe uma diferença considerável entre os coeficientes de expansão térmica do DLC e dos metais, o que causa a delaminação de camadas de DLC aplicadas diretamente às superfícies metálicas ⁴⁰. A força de interação entre o Cu (que compõe a maior parte do substrato) e C é muito fraca e o carbono não se difunde na matriz, no entanto a força de ligação C-Si é alta e o Si se difunde bem no cobre ⁷⁰. A adição da camada de silício (a:Si-H) diminui o estresse residual da camada DLC ³⁷ e também confere maior ligação entre o substrato e a camada DLC, pois cria fortes ligações químicas com os dois materiais ⁴⁰.

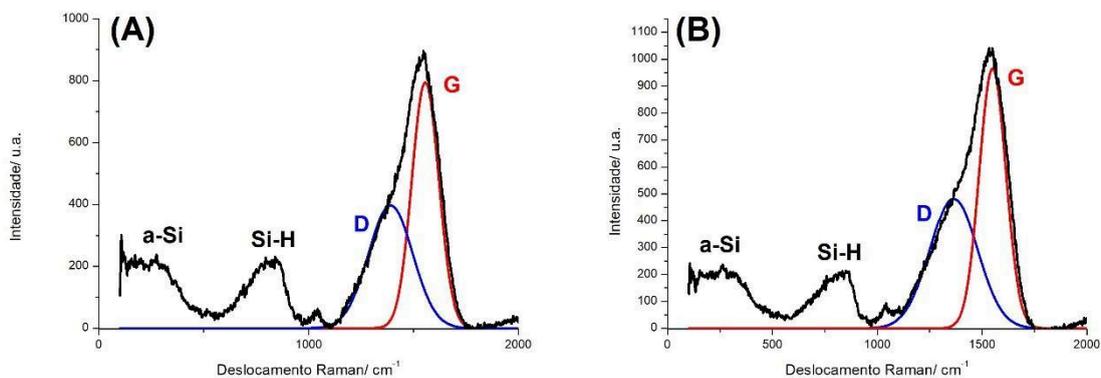


Figura 12. Espectro Raman dos filmes de DLC depositados sobre as ligas (A) C83600 e (B) C90300 por PECVD.

A região abaixo de 1000 cm⁻¹ apresenta duas bandas relacionadas ao interlayer a-Si:H. As regiões de 300 cm⁻¹ e 850 cm⁻¹ estão associadas à intercamada de silício, que confere a adesão ao filme de DLC sendo a primeira relacionada a uma estrutura amorfa de silício e a segunda relacionada à ligações silício-hidrogênio ^{40,71}.

A porcentagem de hidrogênio no filme DLC pode ser determinada pela equação abaixo ⁷²:

$$H[at\%] = 21,7 + 16,6 \log\left(\frac{m}{I(G)}\right) \quad (4)$$

Onde $I(G)$ é a intensidade do pico G e m é a inclinação do espectro entre 1000 e 1800 cm^{-1} . A razão entre suas intensidades de pico (I_D/I_G) é típica para filmes DLC ³⁷ com teor de hidrogênio de 35,2 %.

4.4 Impedância Eletroquímica

4.4.1 Liga C90300

Os diagramas de Nyquist para a liga C90300 em solução NaCl 3,5%, com dados para diferentes tempos de imersão, são mostrados na Figura 13.

Os diagramas de Nyquist se apresentam como arcos capacitivos achatados, característica de camadas porosas, indicando possivelmente a formação de um pseudo-capacitor de adsorção

73

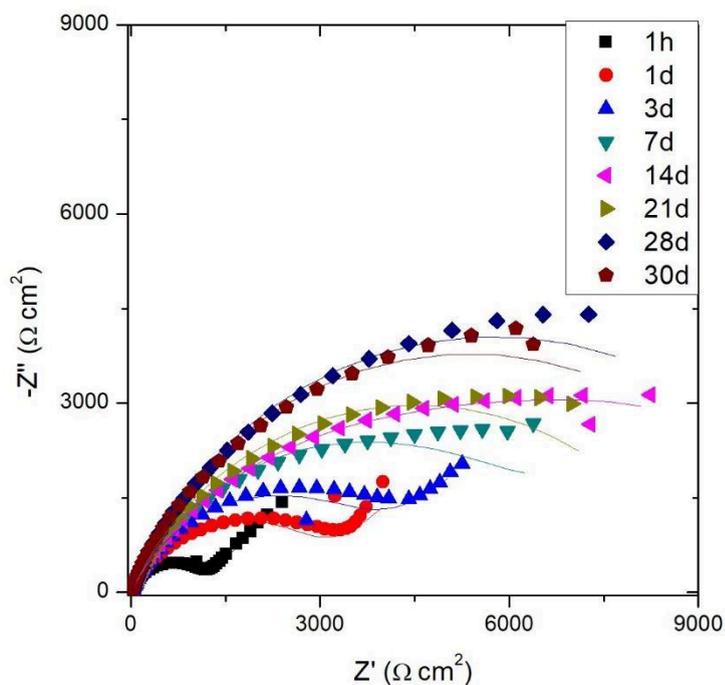


Figura 13. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C90300 em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

Analisando o perfil dos diagramas, é plausível supor que a superfície já se apresenta heterogênea desde o início da medida. A impedância total aumenta e esse fenômeno pode ser associado ao produto de corrosão formado na superfície da liga em contato com o meio agressivo.

Pela análise do diagrama para os três primeiros tempos (até 3 dias de imersão), é possível identificar somente um arco capacitivo achatado, cujo diâmetro aumenta com o tempo de imersão, acompanhado de uma tendência quase linear nas baixas frequências, com inclinação próxima a 45°, que caracteriza a impedância de Warburg, correspondente a difusão⁷⁴. Essa liga apresenta somente uma constante de tempo na região das médias frequências. Seguindo a interpretação usual^{73,75}, podemos associar esse arco aos fenômenos de carregamento da dupla camada elétrica (C_{dl}) e a resistência à transferência de cargas (R_{ct}) em paralelo. Além disso, pode-se associar à difusão, expressa pela impedância de Warburg, à intensa atividade eletroquímica na superfície do eletrodo. O Processo difusional vai sendo suprimido com o passar do tempo, como pode ser observado pelo retardo do comportamento linear nas baixas frequências (frequências que inicia o comportamento difusional 1 h – 0,2 Hz, 3 dias – 0,04 Hz e 7 dias 0,05 Hz). Para tempos maiores que 3 dias, a impedância de Warburg desaparece e se forma um único arco capacitivo achatado, que pode ser a associação a duas constantes de tempo.

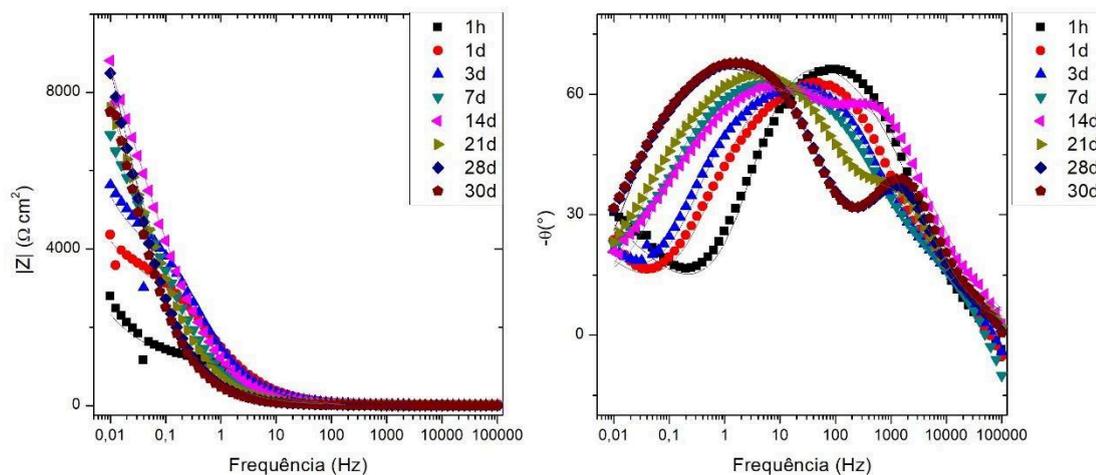


Figura 14. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase (direita) *versus* frequência da liga de bronze C90300 em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

No diagrama de Bode na Figura 14 podemos observar que um deslocamento dos máximos dos ângulos de fase para a esquerda (Figura 14 à direita). Para 1 h de imersão, o máximo do ângulo de fase e frequência associada são $-\theta_{m\acute{a}x} = 66^\circ$ e $f_{m\acute{a}x} = 100$ Hz enquanto que, para o tempo mais longo de imersão, 30 dias, os valores são $-\theta_{m\acute{a}x} = 67^\circ$ e $f_{m\acute{a}x} = 1,58$ Hz. Podemos associar a presença de uma superfície mais heterogênea quando ocorre a diminuição do máximo do ângulo de fase ($-\theta_{m\acute{a}x}$) ou quando ocorre um deslocamento do máximo do ângulo

de fase para valores de frequências menores. Desta forma, corroborando a interpretação do diagrama de Nyquist, observamos que com o aumento dos tempos de imersão, a superfície se torna cada vez mais heterogênea, e podemos associar essa resposta à reatividade da superfície com o meio. Uma das hipóteses de mecanismo de corrosão mais aceitas na literatura prévia é que provavelmente ocorra um processo de dissolução seletiva da fase alfa (33% O e 66% Cu) em relação a fase gama (32% Sn e 68% Cu) e como geralmente os produtos de corrosão em meios contendo cloretos não são protetores provavelmente temos uma topografia bastante variável ¹¹. Os diagramas de Bode em função do ângulo de fase também corroboram a existência de uma constante de tempo para os menores tempos de imersão (até 3 dias), que apresenta somente um máximo de frequência. Já para maiores tempos de imersão (a partir de 7 dias) aparecem um máximo, na forma de uma curva mais alargada, ou dois máximos com um pico na região das altas frequências e o segundo na região das médias frequências, o que pode expressar duas constantes de tempo. Uma constante de tempo pode ser associada ao carregamento da dupla camada elétrica (C_{dl}) e a resistência à transferência de cargas (R_{ct}) enquanto outra é associada aos processos faradaicos: resistência faradaica R_F , que se deve aos produtos de corrosão acumulados na interface, e capacitância faradaica C_F , devido os processos de oxidação e redução provavelmente envolvendo os próprios produtos de corrosão ^{48,67,76}.

No diagrama de Bode do módulo de impedância (Figura 14 – esquerda), percebe-se pouca diferença nas regiões das baixas frequências, as curvas quase se sobrepõem. No entanto, nas regiões de frequência mais alta ($f \rightarrow 10$ mHz), há um aumento muito expressivo entre 1 h e 7 dias de imersão. Este fenômeno pode ser associado à intensa formação de produto de corrosão. Já em tempos de imersão maiores que 7 dias, a diferença não é tão significativa. Isto pode estar ligado à estabilização do produto de corrosão e dos processos eletroquímicos.

A análise dos diagramas experimentais de Impedância Eletroquímica obtidos em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%, para a liga C90300 com ou sem o revestimento de DLC, foi feita através de simulações de circuito equivalente.

Para a liga C90300 sem o filme de DLC, os diagramas de impedância apresentam uma constante de tempo na região das médias frequências ($f_{\text{máx. média}} = 100$ Hz para 1 h e $f_{\text{máx. média}} = 40$ Hz para 1 dia) e um processo de difusão representado pela impedância de Warburg na região das baixas frequências em até 7 dias de imersão ($f_{\text{máx. Baixa}} = 0,2$ Hz para 1 h e $f_{\text{máx. baixa}} = 0,04$ Hz para 1 dia).

Como os diagramas de Nyquist se apresentam como semi círculos achatados, o Elemento de Fase Constante (*Constant Phase Element* - CPE) é usado no tratamento dos dados experimentais e na associação a um circuito equivalente ao sistema ⁴⁹. Isto se deve ao fato de o eletrodo estar distante de um eletrodo ideal: a superfície é reativa e não-homogênea. A impedância associada ao CPE é representada pelos termos ²² Q ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$) e n, como já foi abordado. Os valores das pseudo-capacitâncias associadas aos elementos CPE são calculados usando a equação 3.

Já para tempos maiores que 7 dias, pode-se observar a existência de duas constantes de tempo, expressas no diagrama de Bode como dois máximos de ângulos de fase nas regiões das médias e baixas frequências. As duas constantes de tempo podem ser associadas a dois pares R-Q na simulação de circuito. O valor da constante de tempo é dado pela equação 3:

$$\tau = RC \quad (5)$$

A Tabela 6 mostra os valores encontrados nas simulações de circuito equivalentes feitas para a liga C90300 sem revestimento e a Figura 15 representa os circuitos simulados associados a cada tempo de imersão.

Tabela 6. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C90300 em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão. Os valores do CPE (Q) é expresso em termos da pseudo-capacitância (C) associada ao elemento.

Tempo	$R_e / \Omega\text{cm}^2$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	$C_1 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_1	$W / \Omega\text{cm}^2$	$R_2 / \Omega\text{cm}^2$	$C_2 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_2	Circuito
1h	3,8	982,5	53,6	0,88	381,1				[R(RQ)W]
	$\tau = 0,05266 \text{ s}$								
1d	6,9	2777,6	90,78	0,79	441,38				[R(RQ)W]
	$\tau = 0,25215 \text{ s}$								
3d	7,6	3475,2	128,44	0,79	581,81				[R(RQ)W]
	$\tau = 0,44635 \text{ s}$								
7d	4,8	6086,4	371,88	0,76	297,67				[R(RQ)W]
	$\tau = 2,26338 \text{ s}$								
14d	2,8	8000	263,16	0,7		4325	3200	0,73	[R([R(RQ)]Q)]
	$\tau = 2,10525 \text{ s}$					$\tau = 13,84 \text{ s}$			
21d	4,6	7,7	26,32	0,79		9050	512	0,74	[R(RQ)(RQ)]

		$\tau = 2,03 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 4,6336 \text{ s}$			
28d	4,0	12,33	19	0,86		11525	764	0,78	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 2,34 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 8,8051 \text{ s}$			
30d	3,3	12,18	18,92	0,86		10725	828	0,78	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 8,8803 \text{ s}$			

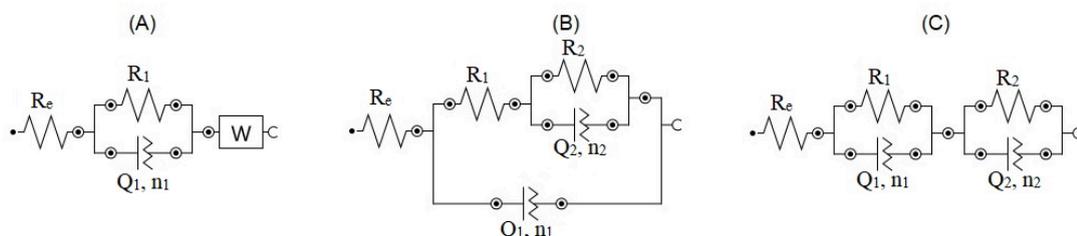


Figura 15. Circuitos equivalentes para a liga C90300 imersa em solução 3,5% NaCl em: (A) 1 h e 1, 3 e 7 dias de imersão; (B) 14 dias de imersão; (C) 21, 28 e 30 dias de imersão.

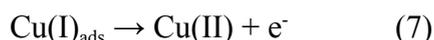
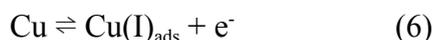
A resistência do eletrólito é representada por R_s . A resistência à polarização ($R_p = R_1 + R_2$) do sistema aumenta gradativamente até atingir um máximo em 21 dias e se mantém quase constante até 31 dias. Este aumento pode ser associado ao espessamento da camada formada dos produtos de corrosão sobre a superfície da liga. Este produto de corrosão formado age como uma camada barreira, aumentando a resistência global do sistema e também diminuindo o fenômeno de difusão gradativamente, como é perceptível pelo aumento no valor de resistência de Warburg de $381,1 \Omega\text{cm}^2$ - 1 hora, $441,38 \Omega\text{cm}^2$ - 1 dia, $581,81 \Omega\text{cm}^2$ - 3 dias e $297,67$ - 7 dias. Desta forma é plausível supor que o produto de corrosão inicialmente formado bloqueia os poros apresentando maior resistência a difusão para 3 dias de imersão.

Entre o início do experimento até 7 dias de imersão, o sistema é descrito por um par RQ em paralelo e um elemento associado à difusão, indicado pela impedância de Warburg. O aumento dos valores de R_1 pode ser associado à formação de um produto de corrosão, a diminuição do índice n_1 indica que a superfície está se tornando mais heterogênea neste tempo, corroborando tanto a formação da pátina irregular e porosa sobre a superfície tanto a atividade eletroquímica.

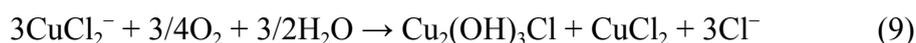
Para 14 dias de imersão, o diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo, todavia o diagrama de Bode do ângulo de fase mostra duas constantes de tempo pouco resolvidas, o que aparece na simulação de circuito, e indica a existência de dois fenômenos de relaxamento mal resolvidos. Ainda assim, pode-se dizer que a superfície continua extremamente reativa,

com valores baixos de resistência. Associado a isto, há um aumento da capacitância, que pode ser relacionado à formação de uma camada porosa e irregular.

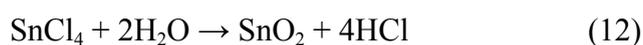
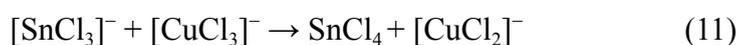
A impedância obtida está ligada à cinética dos processos redox envolvendo as espécies acumuladas na superfície devido ao processo corrosivo ⁴⁹, seguindo as seguintes reações:



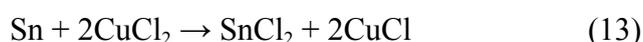
Os íons Cu podem aparecer na forma de precipitado como Cu₂O ou CuCl e/ou na forma de espécies solúveis tais quais [CuCl₂]⁻ e [CuCl₃]²⁻. Em atmosfera úmida, CuCl e [CuCl₂]⁻ podem ser oxidados a Cu₂(OH)₃Cl pelas seguintes reações:



Segundo Chang e colaboradores ¹⁶, o Sn facilita a formação de CuCl e Cu₂(OH)₃Cl por reações redox intermediadas pelos cloretos de estanho e cobre. Em ambiente contendo íons Cl⁻, há formação de espécies Sn(II) solúveis. Por sua vez, estas espécies (cloretos de Sn²⁺; SnCl₂ e [SnCl₃]⁻) são conhecidos como fortes agentes redutores. Consequentemente, as espécies de Cu²⁺ (CuCl₂ e [CuCl₃]⁻) podem ser reduzidas ([CuCl₂]⁻/[CuCl₃]²⁻ e/ou CuCl), seguindo da oxidação do estanho a SnO₂. Com isso, as regiões ricas em estanho se tornam sítios catódicos.



A acidificação do sistema também pode levar ao aumento da solubilidade das espécies de Cu. Em adição, Sn pode reagir com CuCl₂ e formar SnCl₂ e CuCl;



e o CuCl pode ser mais uma vez oxidado, em presença de água e oxigênio, formando $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Ligas de bronze ricas em estanho em um ambiente rico em íons cloreto geram uma pátina estratificada que é composta por camadas múltiplas ricas em Cu_2O e $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ intercaladas com óxidos de estanho (principalmente SnO_2). Como visto nas reações acima, a presença de estanho facilita a formação de CuCl e conseqüentemente $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ por meio de reações redox entre cloretos intermediários de estanho e cobre, devido ao forte poder redutor dos cloretos de Sn(II). A estratificação da pátina em espécies de cobre com espécies de estanho desencadeia uma série de reações cíclicas que aumentam a taxa de deposição de cloretos e a dissolução parcial das subcamadas já formadas, reações redox entre cloretos solúveis de estanho e cobre, e solidificação dos principais produtos finais SnO_2 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ e Cu_2O . A formação dessa série de espécies sólidas, tanto solúveis e insolúveis, aumentam as tensões mecânicas internas, induzidas pelas transformações de fases com diferentes volumes molares, gerando uma superfície que pode ser facilmente descamada ¹⁶.

O valor de R_2 cresce entre 14 e 21 dias e se mantém com pouca variação até o final da medida. O valor da capacitância, por sua vez, decresce. Podemos associar estes valores ao espessamento da camada de produtos de corrosão na superfície, fazendo com que a resistência para os processos faradaicos aumente. A diminuição da capacitância pode ser associada à formação de espécies condutoras (como SnO_2) ^{22,24}. No entanto, há um aumento da capacitância. Isto acontece pois o produto de corrosão formado se descama, devido a tensões criadas devido às diferenças de volume das espécies que são formadas na pátina e que continuam reagindo, gerando um produto de corrosão poroso ¹⁶.

Os valores de R_1 entre 21 e 30 dias de imersão apresentam valores muito pequenos, próximos aos valores da resistência do eletrólito em solução. O comportamento apresentado no diagrama de Nyquist para as altas frequências (HF) indica a existência de poros finitos sobre o eletrodo. Hernández e colaboradores ¹ descrevem o modelo proposto de impedância para poros finitos e associam este modelo aos dados obtidos no estudo da corrosão do cobre puro. Macdonald ⁷⁷ também descreve a resposta obtida nos diagramas de Nyquist para poros finitos, avaliando não só os valores mas a forma do gráfico obtido na região das altas frequências. Isto corrobora a ideia da formação de um produto de corrosão poroso após o tempo de imersão deste trabalho. Entre 21 e 30 dias, os valores de R_2 se mantêm próximos, o

que pode ser associado à formação de uma camada de produto de corrosão relativamente estável.

4.4.2 Liga C90300 com DLC

Na Figura 16 é apresentado o diagrama de Nyquist para a liga C90300 coberta com o filme de DLC, em solução NaCl 3,5% com dados para diferentes tempos de imersão.

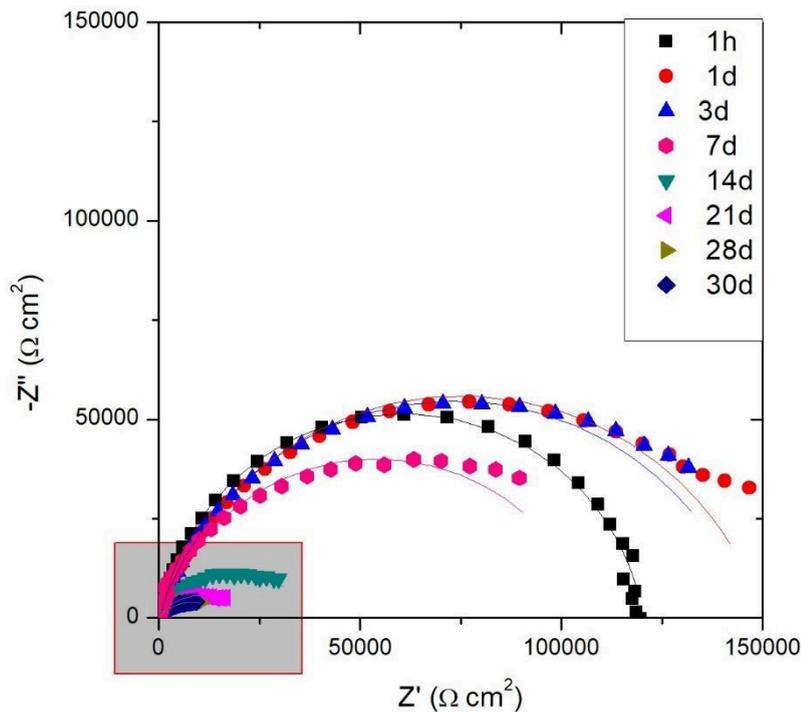


Figura 15. Diagramas de Nyquist da liga de bronze C90300 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

Os diagramas se apresentam como arcos capacitivos. A primeira consideração a fazer é sobre a diferença de magnitude entre os valores de impedância até 7 dias e para tempos maiores de imersão. Até sete dias de imersão, os valores são muito maiores que os valores apresentados no diagrama de Nyquist para a liga sem o revestimento, significando maior resistência à corrosão. No entanto, os valores de impedância caem abruptamente após 7 dias de imersão, o que indica perda da propriedade protetiva do sistema.

Para até 3 dias podemos observar arcos menos achatados, tanto em comparação com o diagrama para 7 dias quanto para os arcos do diagrama de Nyquist da liga sem revestimento.

O valor de impedância cresce um pouco até 3 dias, observando a região das baixas frequências. No sétimo dia de medida, o diagrama apresenta-se mais achatado e com valores menores de impedância, o que pode ser associado à maior heterogeneidade e reatividade da superfície.

Por serem arcos capacitivos achatados, existe a chance de tanto ser o acoplamento de duas constantes de tempo ou somente uma constante de tempo, o diagrama de Bode do ângulo de fase é importante para esta análise e será apresentado mais à frente.

Aumentando a escala, na região da área sombreada da Figura anterior (Figura 16), podemos observar com mais detalhes os diagramas de Nyquist para tempos maiores que 7 dias.

A Figura 17 mostra os valores de impedância para os tempos maiores que 7 dias. A tendência de queda da impedância continua, com menor intensidade se comparada à queda entre 7 e 14 dias. Para as últimas medidas, 21 até 30 dias, a mudança não é muito substancial, as curvas para 28 e 30 dias estão quase sobrepostas. Os diagramas continuam como arcos capacitivos achatados. Mesmo nos valores mais baixos de impedância, os valores de $Z_{f \rightarrow 0}$ da liga com DLC continuam maiores que os valores da liga sem revestimento.

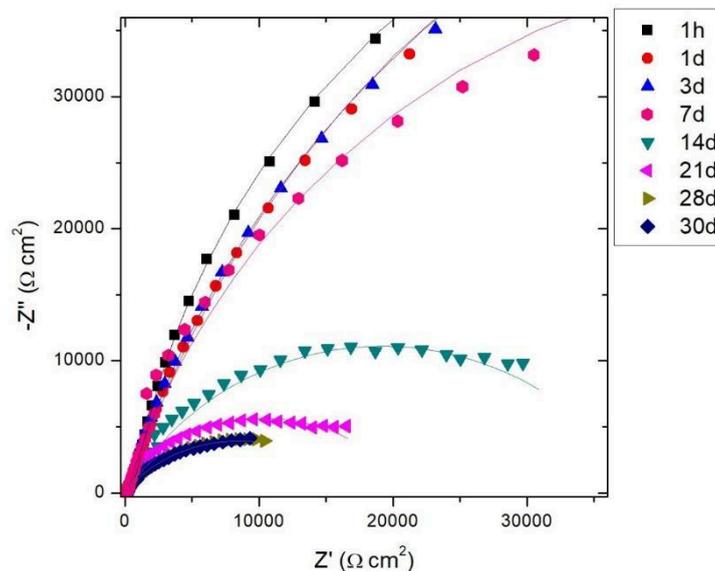


Figura 17. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C90300 com filme de DLC - Aumento da região sombreada da Figura anterior.

Os valores do módulo de impedância e ângulo de fase em função de bode para este sistema são apresentados nos diagramas de Bode, na Figura 18. Podemos observar um leve aumento do módulo de impedância até 3 dias de imersão, uma queda em 7 dias e uma queda mais substancial entre 7 e 14 dias. A mudança da resposta à impedância pode estar ligada à queda da proteção contra a corrosão; o DLC sobre a superfície pode estar se degradando ou permissível à criação de meios para o contato entre eletrólito e substrato.

O diagrama de Bode do ângulo de fase (Figura 18) mostra a existência de duas constantes de tempo para todos os tempos de imersão. Até 14 dias de imersão podemos observar dois máximos de ângulo de fase distintos enquanto que para medidas em tempos superiores existe um máximo disperso, o que corrobora a conclusão tirada da análise do diagrama de Nyquist.

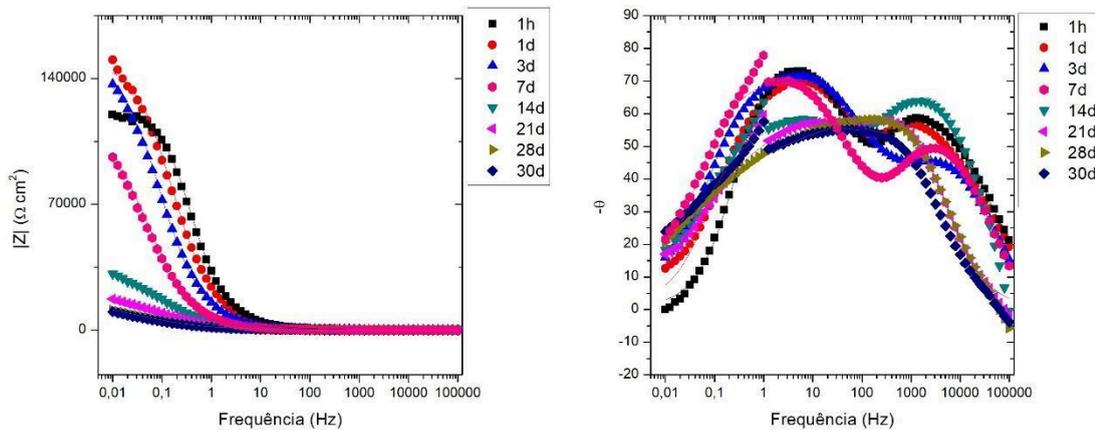


Figura 18. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase (direita) *versus* frequência da liga de bronze C90300 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

Da mesma forma que foi analisada a liga sem DLC, podemos dizer que uma constante de tempo é associada ao carregamento da dupla camada elétrica (C_{dl}) e a resistência à transferência de cargas (R_t) enquanto outra é associada aos processos faradaicos: resistência faradaica R_F e capacitância faradaica C_F , devido os processos de oxidação e redução provavelmente envolvendo os próprios produtos de corrosão e também degradação da camada de DLC ⁷⁶. Como o revestimento de DLC é um material metaestável, é esperado que o mesmo se degrade com o passar do tempo. A Figura 19 é um aumento do diagrama de Bode do módulo de impedância. Podemos observar que os valores de impedância continuam

caindo, mas, até o tempo máximo de medida, se mantém maiores que os valores de impedância para a liga sem a camada de DLC.

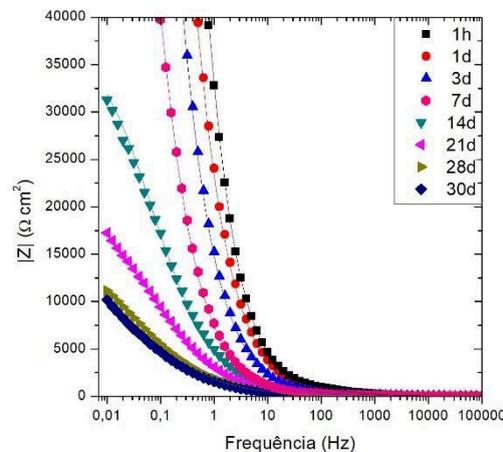


Figura 19. Aumento da escala do diagramas de Bode do módulo da impedância *versus* frequência para a liga de bronze C90300 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% - pode-se observar melhor a evolução do sistema para tempos maiores que 7 dias.

Da mesma forma feita para a liga sem revestimento, a análise dos diagramas experimentais de impedância eletroquímica para a liga C90300 com filme de DLC, foi feita através de simulações de circuitos equivalentes. Os valores dos elementos do circuito e o circuito equivalente são mostrados na Tabela 7 e Figura 20.

Os diagramas de Bode para este sistema apresentam dois máximos de frequência até 14 dias e um arco achatado com um máximo para os outros tempos de medida. Por isto dois pares R-Q foram associados aos sistemas, sendo que até 7 dias de medidas a simulação foi feita com os pares R-Q em série e para os outros tempos os pares foram simulados em paralelo, com cada produto RQ associado a uma constante de tempo, pois mostra duas constantes de tempo pouco resolvidas e indica a existência de dois fenômenos de relaxamento mal resolvidos.

Sobre as simulações, da liga C90300 com e sem filme de DLC, é importante ressaltar que os valores testados pelas transformadas de Kramers-Kronig. Os valores de χ^2 encontrados neste trabalho foram da ordem de 10^{-2} e 10^{-1} e os dados simulados são concordantes com os dados experimentais. Por ser um substrato muito heterogêneo (liga de bronze comercial) e o filme de DLC ser um material amorfo e metaestável, seriam esperados maiores valores de χ^2 ($\chi^2 > 10^{-4}$).

A Tabela 7 mostra os valores encontrados nas simulações de circuito equivalentes feitas para a liga C90300 com filme de DLC e a Figura 20 representa os circuitos simulados associados a cada tempo de imersão.

Tabela 7. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C90300 com filme de DLC em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão.

Tempo	$R_e / \Omega\text{cm}^2$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	$C_1 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_1	$R_2 / \Omega\text{cm}^2$	$C_2 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_2	Circuito
1 h	17,024	716,8	1,166	0,732	119680	5,109	0,905	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 8,36 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 0,61145 \text{ s}$		
1d	16,512	376,96	1,969	0,695	149760	9,766	0,817	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 7,42 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 1,46256 \text{ s}$		
3d	14,912	140,16	1,373	0,704	145920	17,344	0,817	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 2,53084 \text{ s}$		
7d	11,328	172,16	1,6875	0,763	107520	38,906	0,814	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 2,91 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 4,18317 \text{ s}$		
14d	4,506	231,04	2,902	0,878	38528	72,656	0,643	[R([R(RQ)]Q)]
		$\tau = 6,70 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 2,79929 \text{ s}$		
21d	10,816	152,96	3,651	0,861	21248	77,4	0,586	[R([R(RQ)]Q)]
		$\tau = 5,58 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 1,6446 \text{ s}$		
28d	7,232	27,2	5,75	0,897	17280	428,125	0,53	[R([R(RQ)]Q)]
		$\tau = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 7,398 \text{ s}$		
30d	9,472	22,72	5,97	0,902	16576	584,375	0,543	[R([R(RQ)]Q)]
		$\tau = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ s}$				$\tau = 9,6866 \text{ s}$		

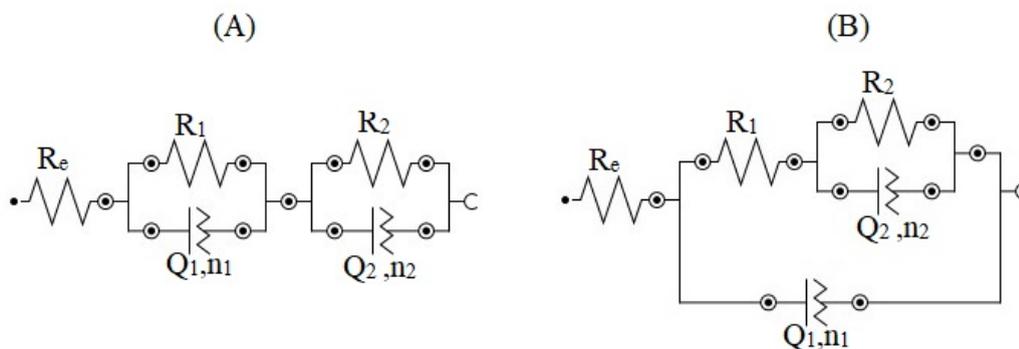


Figura 20. Circuitos equivalentes para a liga C90300 com DLC imersa em solução 3,5% NaCl em: (A) 1 h e 1, 3 e 7 dias de imersão; (B) 14, 21, 28 e 30 dias de imersão.

As resistências R_1 e R_2 para o sistema diminuem com o passar do tempo. Esta diminuição pode ser associada à deterioração do filme de DLC sobre a superfície da liga. O filme de DLC age como camada barreira, mas, com o passar do tempo, vai se desgastando.

Os valores de R_1 caem gradativamente com o passar do tempo e tem uma queda acentuada entre 21 e 28 dias. No entanto, os valores de R_1 são maiores para a liga C90300 com DLC que para a liga sem DLC nos maiores tempos de imersão. Observa-se que os valores de capacitância C_1 (que está associada ao Q_1), são muito baixos e apresentam um pequeno crescimento com o passar do tempo (de $1,16 \mu\text{Fcm}^{-2}$, em 1 h de imersão, para $5,97 \mu\text{Fcm}^{-2}$, depois de 30 dias de imersão) mostrando que as cargas estão melhores distribuídas sobre a superfície com DLC em comparação com a liga sem filme.

Os valores de R_2 são decrescentes, sendo que o valor da resistência faradaica na última medida chega a 14% do valor da primeira medida. O DLC é um material metaestável, isso significa que é passível a mudanças químicas. A queda da resistência está associada ao destacamento da camada de DLC da superfície e provavelmente à mudança da composição, provavelmente oxidando a camada de carbono. A capacitância associada ao CPE aumenta gradualmente com o tempo de imersão, que indica que a superfície se torna mais heterogênea, e os valores encontrados para n também mostram isso, cai de 0,905 para 0,54. A degradação da camada de DLC torna a superfície mais heterogênea e suscetível à corrosão. No entanto, todos os valores de R_2 e C_2 para o sistema com DLC são maiores que para a liga sem o filme; ou seja, para os tempos de imersão que foi feito neste trabalho, o sistema com DLC ainda se apresenta menos suscetível à corrosão comparado à liga sem o tratamento.

Em presença de processos redox sobre superfícies metálicas, a resistência à polarização (R_p) pode ser melhor correlacionada à taxa de corrosão, no lugar da avaliação das resistências obtidas no circuito equivalente. A resistência à polarização pode ser definida como ⁴⁹:

$$R_p \approx R_{ct} + R_F \quad (6)$$

A Figura 21 apresenta a evolução dos valores de R_p em função do tempo para a liga C90300 com e sem o filme de DLC.

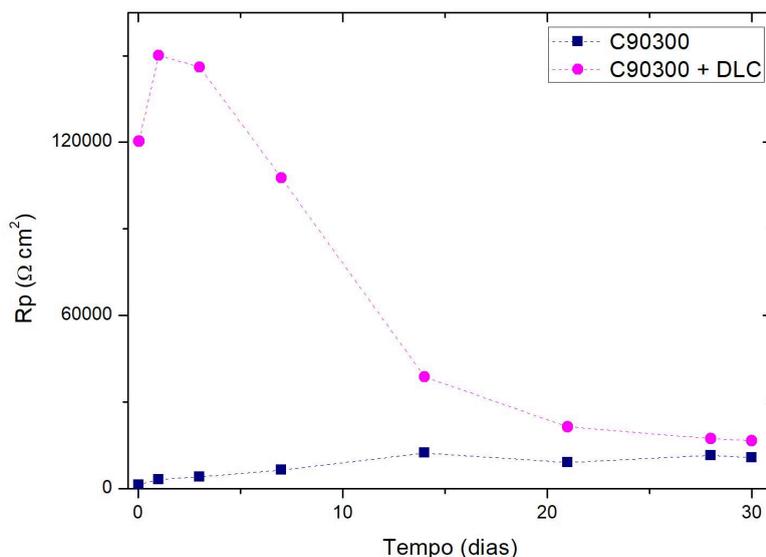


Figura 21. Resistência à polarização (Rp) em função do tempo (até 30 dias) para a liga C90300 com e sem o filme de DLC, em solução 3,5% NaCl.

A liga revestida com DLC mostrou sua melhor eficiência, comparada com a liga nua, para 1h de imersão com valor de $R_{P(DLC)} = 122,5 \times R_{P(liga)}$. Em 30 dias, o sistema revestido com DLC apresenta o menor valor de R_p , ainda assim a resistência à polarização da liga com o revestimento é maior que a liga nua ($R_{P(DLC)} = 1,6 \times R_{P(liga)}$).

A liga com o filme de DLC apresenta uma queda grande e parece ter uma estabilização da resistência. A liga C90300 sem revestimento apresenta um crescimento da resistência e também estabilização. Isto indica que os dois sistemas chegam numa condição quase-estacionária, com o sistema coberto com filme de DLC apresentando maior resistência.

A Figura 22 apresenta os diagramas de Bode para a liga C90300 com e sem o filme de DLC após 1 h e 30 dias de imersão em solução. Em 1h de imersão, a amostra coberta com o filme de DLC apresenta duas constantes de tempo, demonstrado a partir da existência de dois máximos de ângulo de fase, que indica a existência de duas constantes de tempo. A constante de tempo associada ao máximo nas altas frequências pode estar associada ao DLC, que age como camada barreira. A comparação do comportamento eletroquímico do sistema com e sem DLC em 1h de imersão, a partir da análise do perfil dos diagramas de bode, mostra que comprova que o DLC aumenta a proteção contra a corrosão, comparado com a liga nua.

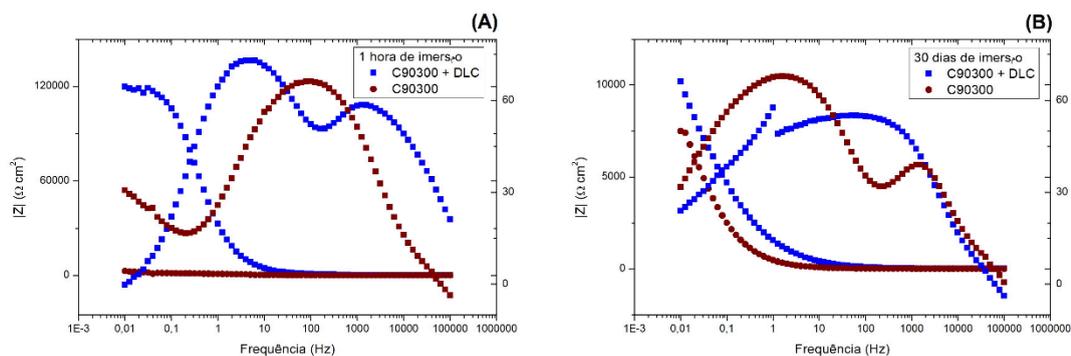


Figura 22. Diagramas de Bode da liga de bronze C90300 com e sem filme de DLC em solução de cloreto para 1 hora (esquerdo) e 30 dias (direito) de imersão do eletrodo.

No entanto, após 30 dias de imersão, o sistema coberto com o filme de DLC muda seu perfil de comportamento eletroquímico, quando comparado com o sistema com filme de DLC com 1h de imersão. O filme de DLC é um material metaestável, isto significa que provavelmente irá reagir/degradar, sobretudo em um meio muito agressivo. Nesses 30 dias de imersão, perfil do diagrama de bode do ângulo de fase passa de duas constantes de tempo bem resolvidas e separadas (com dois máximos de ângulo de fase) para um máximo de ângulo de fase que na verdade descreve duas constantes de tempo pouco resolvidas; além disso há uma queda expressiva do módulo da impedância, mas ainda assim ligeiramente maior que para a liga sem o filme.

A liga sem revestimento, no primeiro momento, apresenta somente uma constante de tempo e, após 30 dias, apresenta duas constantes de tempo com o primeiro máximo do ângulo de fase próximo a 45° , denotando a formação de uma camada porosa de produtos de corrosão.

4.4.3 Liga C83600

Para a liga C83600, os dados de impedância serão apresentados em seguida e sua interpretação segue a mesma lógica para a liga anterior. A Figura 23 mostra os diagramas de Nyquist e a Figura 24 mostra os diagramas de Bode para a liga C83600 sem o filme de DLC com medidas de impedância feitas entre 1 hora e 28 dias de imersão em solução 3,5% de NaCl.

Os diagramas de Nyquist também se apresentam como arcos capacitivos achatados, característica de camadas porosas, indicando possivelmente a formação de um pseudo-capacitor de adsorção ⁷³. Mesmo antes da análise dos perfis eletroquímicos dos

sistemas, já era visível a heterogeneidade da superfície do metal desde o início da medida. A impedância total aumenta e esse fenômeno pode ser associado ao produto de corrosão formado na superfície da liga em contato com o meio agressivo, fato corroborado pela diminuição do fator n associado à CPE, primeiramente visto pela forma dos arcos achatados no diagrama de Nyquist e depois corroborado pela simulação do circuito equivalente.

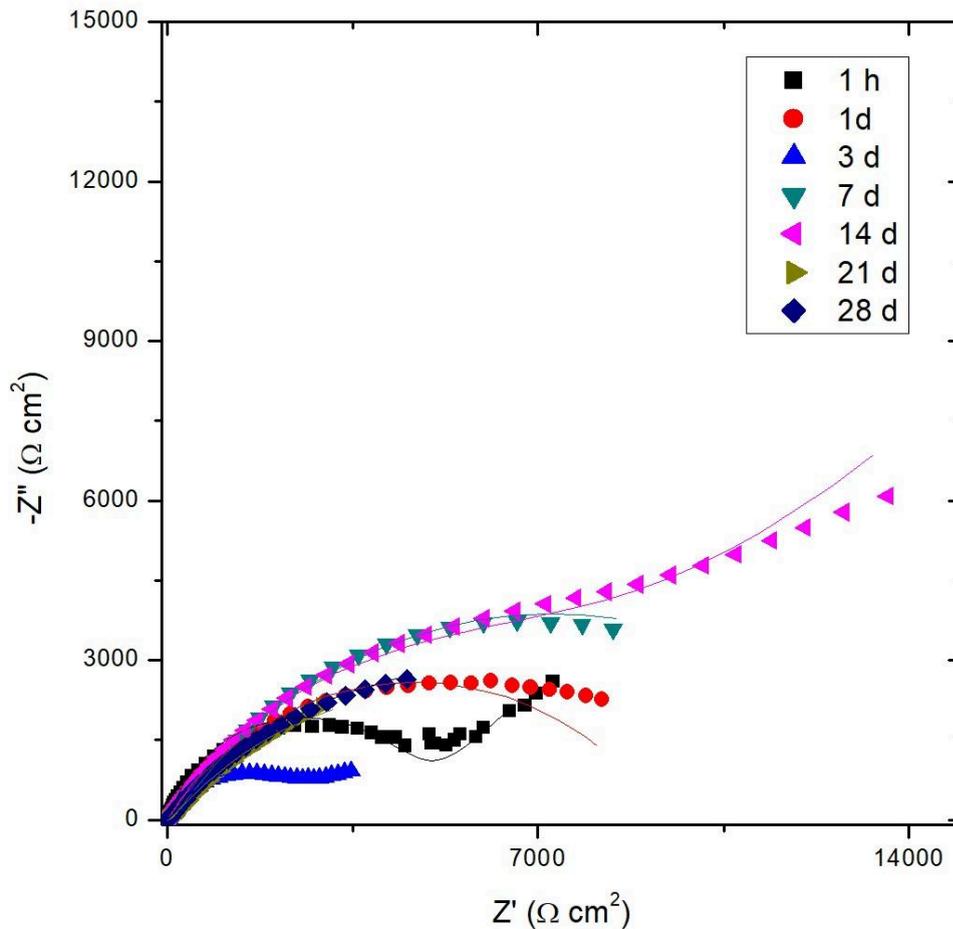


Figura 23. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C83600 em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

Pela análise do diagrama no primeiro dia, é possível identificar somente um arco capacitivo achatado acompanhado de uma tendência quase linear nas baixas frequências, com inclinação próxima a 45° , que caracteriza a impedância de Warburg, correspondente a difusão ⁷⁴. Na medida tomada após 24h de imersão, a impedância relativa à difusão é suprimida, restando somente um arco capacitivo com um diâmetro, e conseqüentemente valor de impedância,

maiores que a medida anterior. Este primeiro arco pode ser associado aos fenômenos de carregamento da dupla camada elétrica (C_{dl}) e a resistência à transferência de cargas (R_c) em paralelo ^{73,75} e pode-se associar à difusão, expressa pela impedância de Warburg, à intensa atividade eletroquímica na superfície do eletrodo no início da medida.

Há uma queda abrupta dos valores de impedância no terceiro dia, que pode ser associado à queda e diminuição do produto de corrosão formado sobre a superfície mas, a partir do sétimo dia de medida, os valores de impedância voltam a crescer junto com a formação de produtos de corrosão da liga.

O diagrama de Bode do ângulo de fase se apresenta inicialmente como uma gaussiana estreita, indicando uma constante de tempo, também é possível perceber uma queda dos valores de ângulo de fase em até 7 dias. Após esse tempo, o diagrama de Nyquist se apresenta como arcos capacitivos achatados que são característicos de superfícies reativas e heterogêneas.

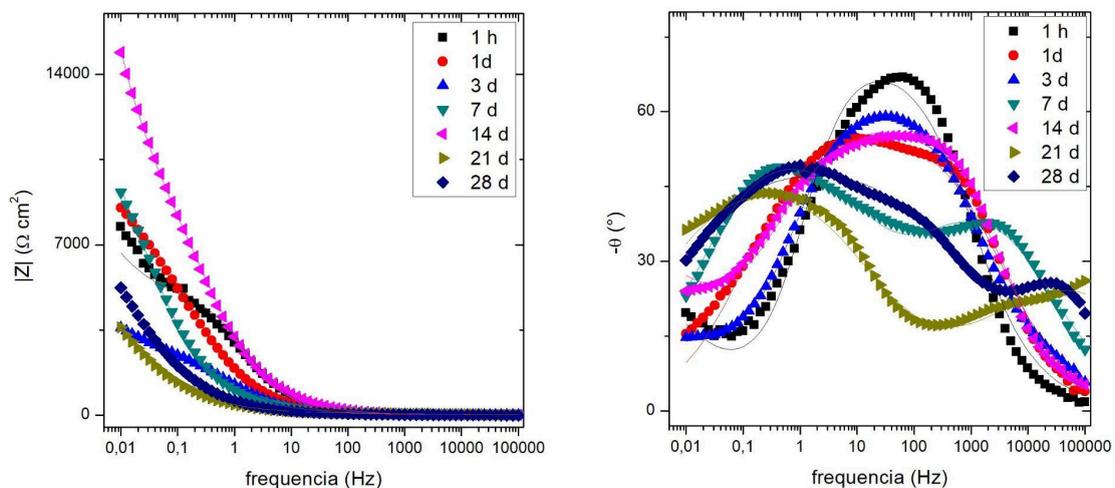


Figura 24. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase (direita) *versus* frequência da liga de bronze C83600 em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

A Figura 24 apresenta os diagramas de Bode. Com aumento do tempo de imersão, podemos observar, no diagrama de bode do ângulo de fase (Figura 24 à direita), o deslocamento do máximo do ângulo de fase para a esquerda e a formação de dois máximos em tempos mais

longos de medida. A diminuição do máximo do ângulo de fase ($-\theta_{\text{máx}}$) e o deslocamento do máximo do ângulo de fase para valores de frequências menores podem ser associados à formação de uma superfície mais heterogênea. Desta forma, corroborando a interpretação do diagrama de Nyquist, observamos que com o aumento dos tempos de imersão, a superfície se torna cada vez mais heterogênea, e podemos associar essa resposta à reatividade da superfície com o meio e formação de um produto de corrosão que aumenta a resistência global da superfície.

Os diagramas de Bode em função do ângulo de fase também corroboram a existência de uma constante de tempo para os menores tempos de imersão (1h e 1 dia de imersão), que apresenta somente um máximo de frequência, e duas constantes de tempo para maiores tempos de imersão (a partir de 3 dias) como um máximo, na forma de uma curva mais alargada, ou dois máximos com um pico na região das altas frequências e o segundo na região das médias frequências, o que pode expressar duas constantes de tempo. Uma constante de tempo pode ser associada ao carregamento da dupla camada elétrica (C_{dl}) e a resistência à transferência de cargas (R_t) enquanto outra é associada aos processos faradaicos onde a resistência faradaica R_F é originária da formação de produtos de corrosão acumulados na interface, e capacitância faradaica C_F se origina pelos processos de oxidação e redução provavelmente envolvendo os próprios produtos de corrosão^{48,67,76}.

No diagrama de Bode do módulo de impedância (Figura 24 à esquerda), percebe-se pouca diferença nas regiões das baixas frequências, as curvas quase se sobrepõem. No entanto, nas regiões de frequências mais altas ($f \rightarrow 10$ mHz), há um aumento muito expressivo entre 7 e 14 dias de imersão, que indica a intensa formação de produto de corrosão. Já para os tempos finais de medida, a diferença do módulo da impedância já não é tão significativa. Isto pode estar ligado à estabilização do produto de corrosão e dos processos eletroquímicos.

Tabela 8. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C83600 em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão.

Tempo	$R_e / \Omega\text{cm}^2$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	$C_1 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_1	$W / \Omega\text{cm}^2$	$R_2 / \Omega\text{cm}^2$	$C_2 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_2	Circuito
1h	15,84	4448,4	31,3	0,847	682				[R(RQ)W]
		$\tau = 0,14$ s							
1d	11,32	9352,8	167,7	0,642					[R(RQ)]
		$\tau = 1,57$ s							

3d	7,26	3684,1	6535,8	0,532		1923	110,1	0,766	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 24,08 \text{ s}$				$\tau = 8,43 \cdot 10^{-5} \text{ s}$			
7d	8,56	115,5	9,6	0,580		14340	733,9		[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ s}$				$\tau = 4,62 \cdot 10^{-4} \text{ s}$			
14d	18,3	9827,8	57,9	0,667	2231				[R([RW]Q)]
		$\tau = 0,57 \text{ s}$							
21d	6,62	10400	5486,6	0,555		68,7	0,64	0,458	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 57,06 \text{ s}$				$\tau = 2,95 \cdot 10^{-7} \text{ s}$			
28d	4,35	12258	2703,7	0,558		10,6	1,27	0,668	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 33,12 \text{ s}$				$\tau = 8,45 \cdot 10^{-7} \text{ s}$			

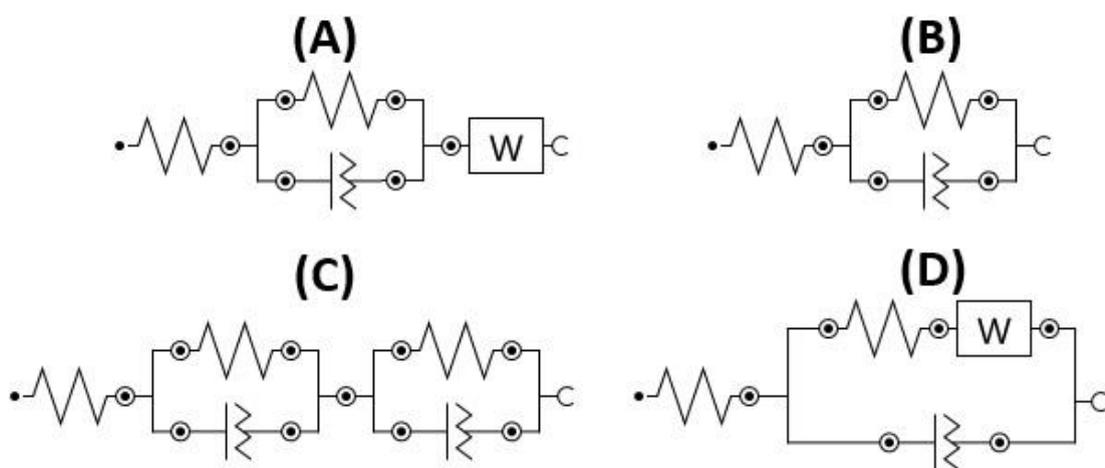


Figura 25. Circuitos equivalentes para a liga C83600 imersa em solução 3,5% NaCl em: (A) 1 h de imersão; (B) 1 dia de imersão; (C) 3,7,21 e 28 dias de imersão; (D) 14 dias de imersão.

Para a medida tomada em 7 dias, o valor de R_1 obtido através ajuste gerado pelo circuito equivalente é muito baixo, destoando dos outros valores. Pelo valor baixo da resistência e pelo valor de ângulo de fase estar $45^\circ > -\theta > 22^\circ$, é plausível supor que seja resposta da capacitância relacionada aos poros formados no produto de corrosão.

4.4.4 Liga C83600 com DLC

A Figura 26 mostra os diagramas de Nyquist e a Figura 27 mostra os diagramas de Bode para a liga C83600 com DLC com medidas de impedância entre 1 hora e 28 dias de imersão em solução 3,5% de NaCl. O diagrama de bode, neste caso, se apresenta mais largo que o

diagrama do sistema sem DLC, possivelmente pela presença da camada de DLC, e valores de ângulo de fase mais altos, indicando uma superfície mais capacitiva.

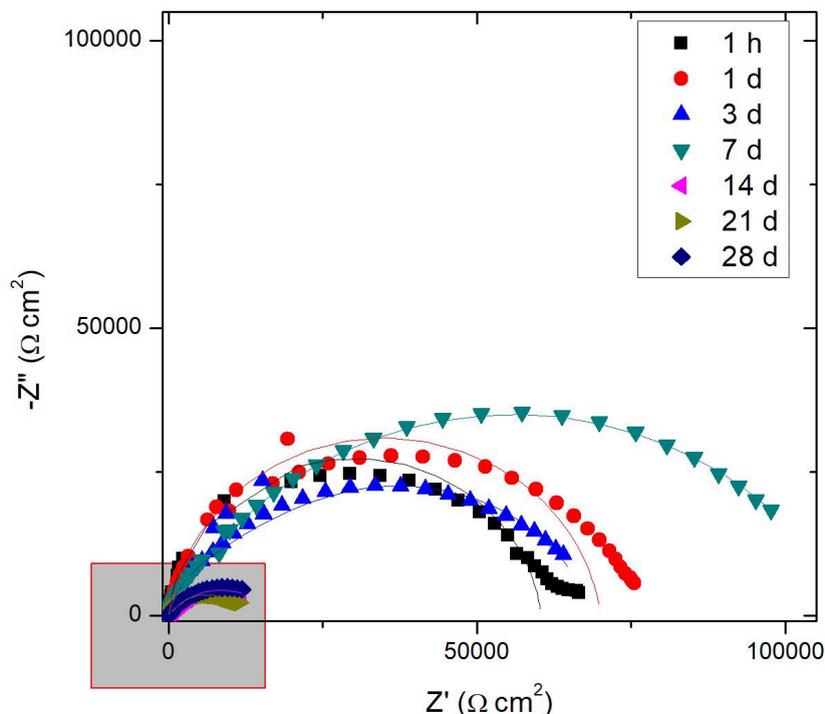


Figura 26. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C83600 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

Para as medidas feitas em até 7 dias, os diagramas de Nyquist também apresentam arcos capacitivos achatados, como para a liga sem tratamento, no entanto para o DLC, se apresentam menos achatados e com valores maiores, indicando que o DLC é mais resistente à corrosão que a liga nua neste sistema e nessa faixa de período de tempo; o valor de $|Z|_{10\text{MHz}}$, após 7 dias de imersão em solução, para a liga coberta com DLC é 10x maior que para a liga sem revestimento. O diagrama de Bode do módulo da impedância mostra que para a liga C83600 coberta com o filme de DLC, os valores de impedância aumentam em até 7 dias e percebe-se uma diminuição do valor ângulo de fase que indicam uma modificação da superfície do eletrodo, provavelmente formação de produtos de corrosão nos poros do DLC e deterioração da camada.

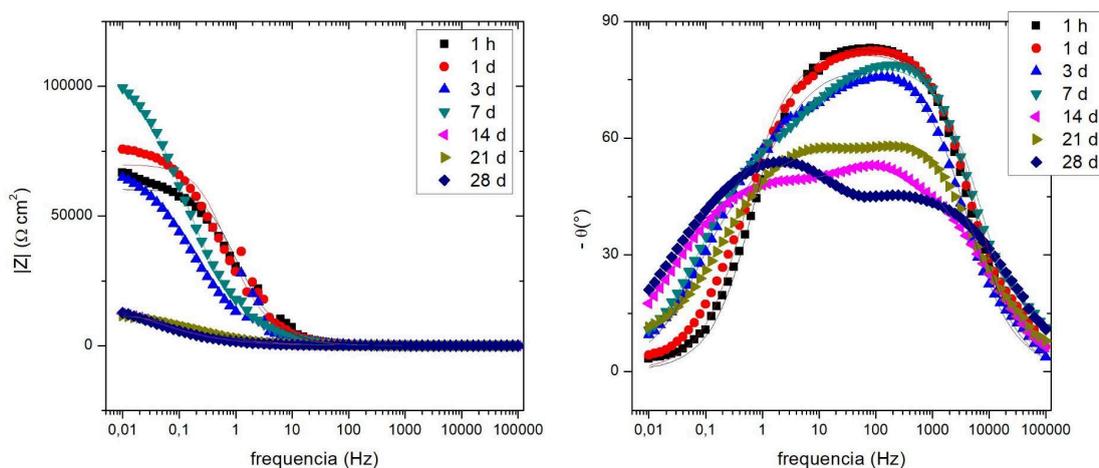


Figura 27. Diagramas de Bode do módulo da impedância (esquerda) e do ângulo de fase (direita) *versus* frequência da liga de bronze C83600 com filme de DLC em solução de NaCl 3,5% para diversos tempos de imersão do eletrodo.

Na tabela abaixo, temos os valores obtidos do ajuste gerado pela simulação dos circuitos equivalentes:

Tabela 9. Valores dos elementos de circuito equivalente simulados a partir das medidas de Impedância Eletroquímica da liga C83600 com filme de DLC em NaCl 3,5% em diferentes tempos de imersão.

Tempo	$R_c / \Omega\text{cm}^2$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	$C_1 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_1	$R_2 / \Omega\text{cm}^2$	$C_2 / \mu\text{Fcm}^{-2}$	n_2	Circuito
1 h	13,87	59565	3,27	0,959				[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 0,195 \text{ s}$						
1d	12,16	70015	4,49	0,921				[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 0,315 \text{ s}$						
3d	13,47	25063	7,84	0,880	43737	7,84	0,769	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 0,196 \text{ s}$			$\tau = 0,34 \text{ s}$			
7d	10,04	15185	4,85	0,895	96491	4,85	0,648	[R(RQ)(RQ)]
		$\tau = 0,0737 \text{ s}$			$\tau = 0,47 \text{ s}$			
14d	9,58	1760	40,95	0,652	15082	40,95	0,589	[R([R(RQ)]Q)]
		$\tau = 0,0721 \text{ s}$			$\tau = 0,62 \text{ s}$			
21d	8,04	439,6	2,95	0,575	12318	2,95	0,751	[R([R(RQ)]Q)]
		$\tau = 0,00130 \text{ s}$			$\tau = 0,036 \text{ s}$			
28d	6,83	67,04	16,84	0,625	17098	16,84	0,653	[R([R(RQ)]Q)]

	$\tau = 0,00113 \text{ s}$		$\tau = 0,29 \text{ s}$	
--	----------------------------	--	-------------------------	--

Há uma queda significativa dos valores de impedância medidos para o sistema com DLC a partir do 14º dia de avaliação, que indica perda da propriedade protetiva do sistema. Além disso, os valores do fator n diminuem significativamente com o passar do tempo. O aumento da região com menores valores de impedância é mostrado na imagem abaixo.

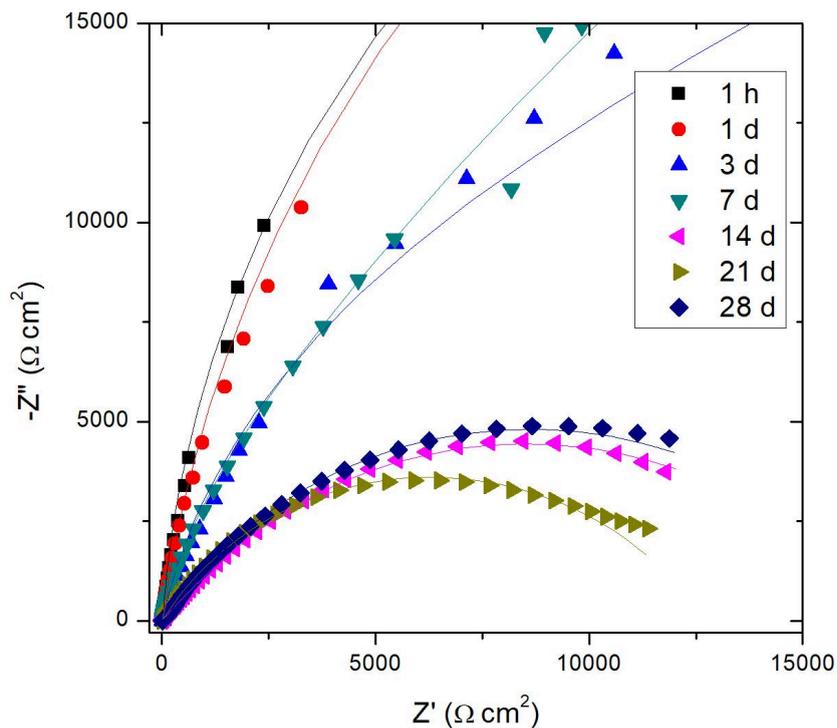


Figura 28. Diagrama de Nyquist da liga de bronze C83600 com filme de DLC - Aumento da região sombreada da Figura anterior.

Os valores de impedância mostram a degradação do filme de DLC sobre a liga C83600 mais acentuada que o filme de DLC depositado sobre a liga C90300. Avaliando a queda do ângulo de fase, pode-se observar para a liga C83600 valores acima de 70° e valores de n próximos a 0,9 (condizentes com uma superfície mais capacitiva) até o sétimo dia de medida e, a partir do décimo quarto dia de medição, uma queda do ângulo de fase para valores abaixo de 60°, valores de módulo de impedância $|Z|_{f \rightarrow 10\text{mHz}}$ abaixo de 20kΩ e valores de n mais baixos, similares aos valores obtidos para a liga nua, indicando degradação quase que total do filme de DLC.

Abaixo, na Figura 29, temos a comparação da resistência à polarização da liga C83600 com e sem DLC.

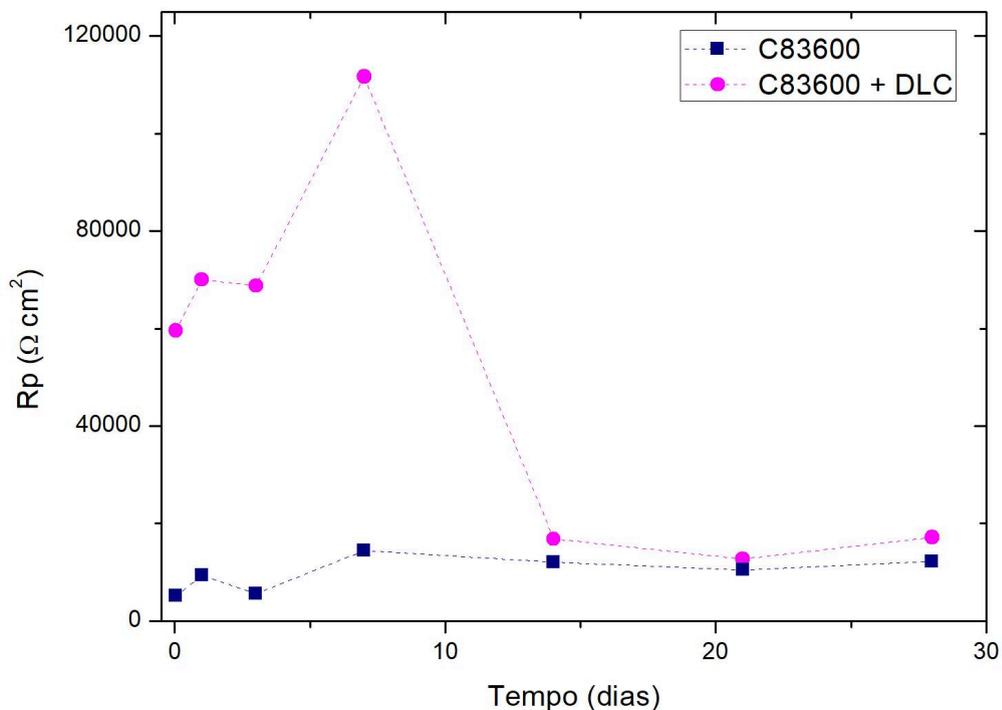


Figura 29. Resistência à polarização (R_p) em função do tempo (até 30 dias) para a liga C83600 com e sem o filme de DLC, em solução 3,5% NaCl.

Podemos observar que até 7 dias de monitoramento, os valores obtidos para a liga com filme são muito maiores que a liga nua. No entanto, há uma queda abrupta de resistência total da liga com o filme de DLC. As medidas para esse sistema foram feitas até 28, ao contrário do sistema com a outra liga que seguiu até 30 dias de monitoramento, pela constatação da perda de propriedade da camada protetora.

Tendo isso em vista, imagens de Microscopia Eletrônica de varredura foram feitas para a liga C83600 com o filme de DLC após 28 dias de imersão em solução contendo cloreto (NaCl 3,5%).

Imagens de MEV foram feitas para esse sistema após 28 dias de imersão e são mostradas abaixo:

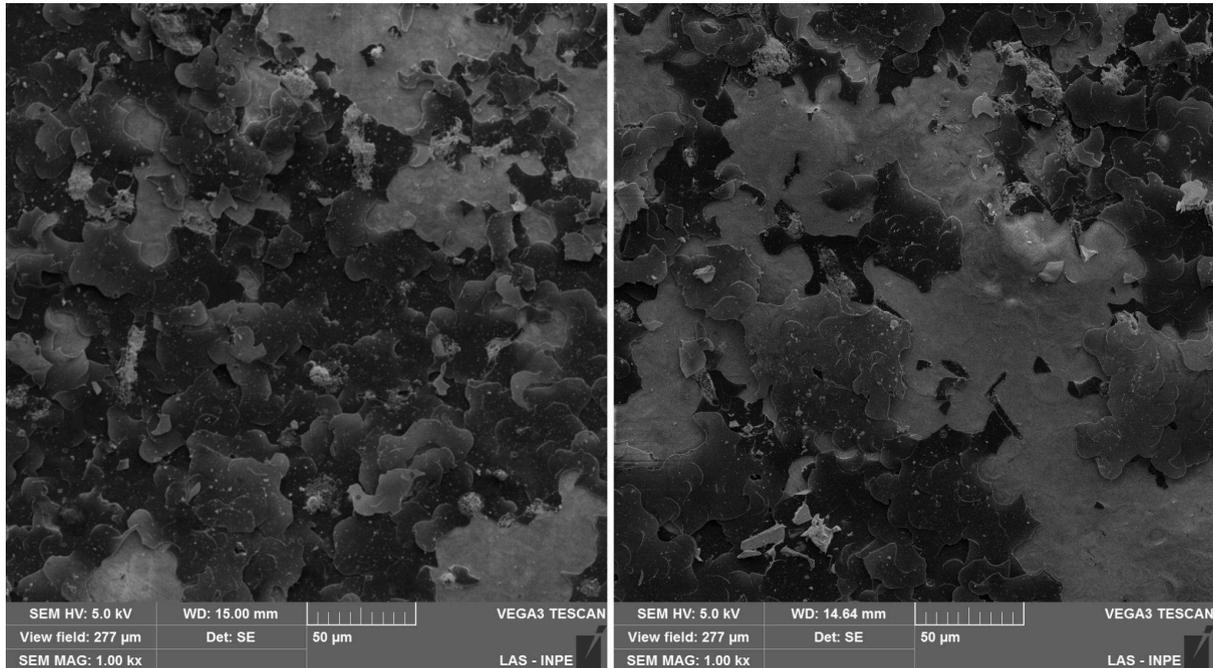


Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura da liga C83600 com filme de DLC após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. Imagem feita em dois diferentes pontos da superfície com um aumento de 1000x.

Podemos observar nesta imagem uma superfície extremamente heterogênea com deslocamento do filme de DLC sobre a superfície do metal, corroborando a ideia de que não só a região é quimicamente ativa, com a produção de produtos de corrosão, como o DLC está se deteriorando e se desprendendo da superfície. A fim de confirmar de fato as composições das espécies na superfície, a distribuição elementar foi obtida por MEV-EDS e é mostrada abaixo:

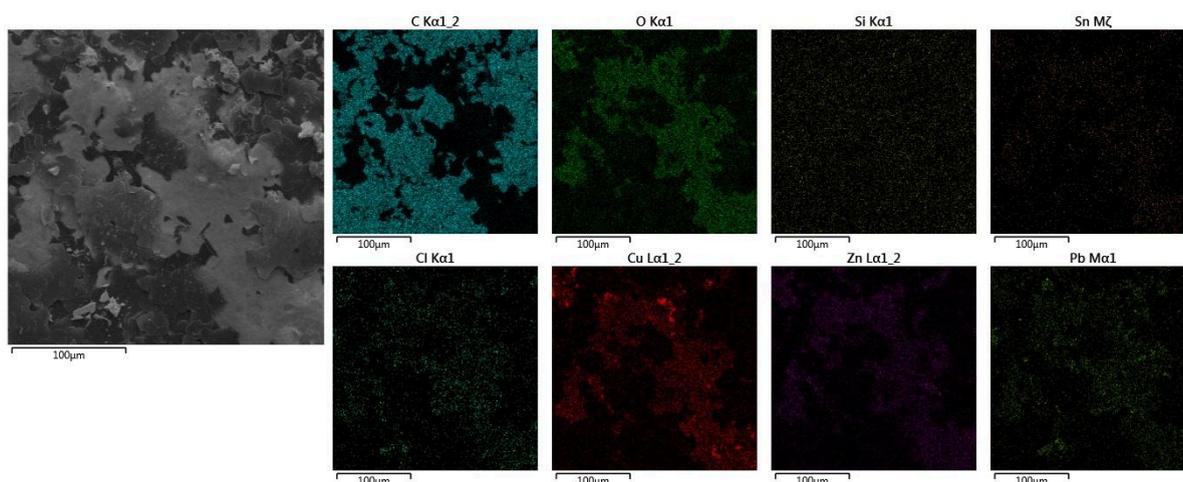


Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura com EDS da liga C83600 com filme de DLC após 28 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% com um aumento de 500x. À esquerda a imagem de microscopia e as 8 imagens em sequência, mapas elementares de EDS, sendo os seguintes elementos: (na linha de cima, da esquerda para direita) C, O, Si e Sn; (na linha de baixo, da esquerda para direita) Cl, Cu, Zn e Pb.

Com isso, confirma-se que o filme de DLC de fato sofre desprendimento severo. Além disso, as regiões ricas em cloro e oxigênio são que não estão cobertas pelo filme remanescente. Também já era esperado que nas partes expostas da liga houvesse menor concentração de chumbo, já que a fase rica em chumbo possui maior susceptibilidade à corrosão, como foi visto na revisão bibliográfica ¹².

4.5 Polarizações

As medidas de polarização também foram feitas em solução aquosa de NaCl 3,5%. Optou-se por uma análise somente qualitativa e comparativa das medidas de polarização, sem extrapolação da curva de Tafel e seus respectivos coeficientes pois esse método é amplamente empregado principalmente na análise de corrosão de aços em meios ácidos e não se torna confiável em sistemas que não apresentam linearidade, isto é, sistemas que apresentam outras polarizações além da polarização de ativação, como polarização por concentração ou adsorção ⁷³.

Abaixo são apresentadas as curvas de polarização para a liga C90300 com e sem o filme de DLC.

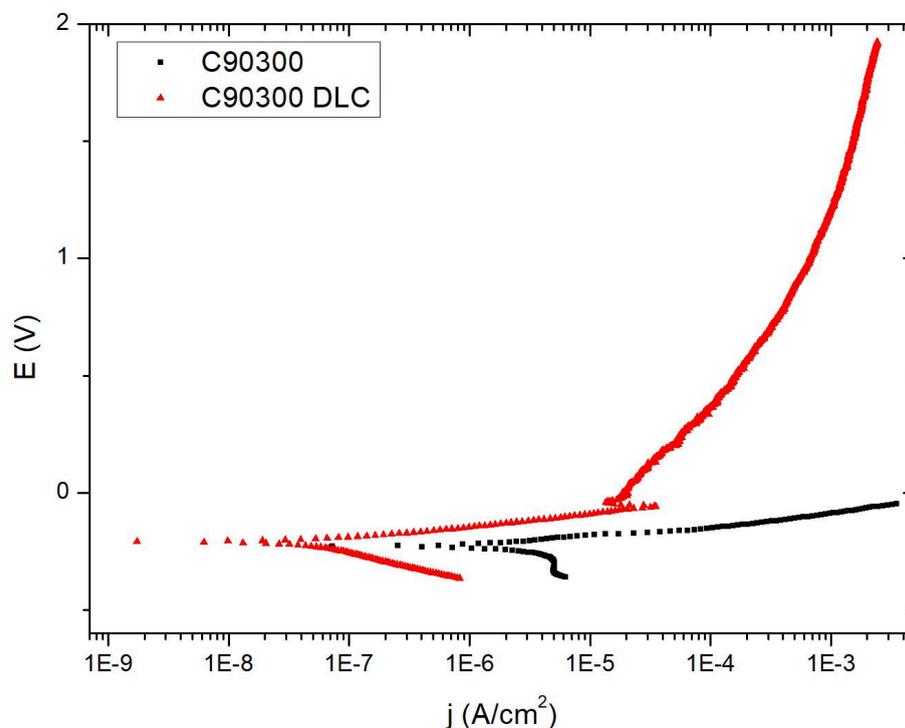


Figura 32. Curvas de polarização linear para a liga C90300 sem e com camada de DLC em solução de NaCl 3,5%.

As inclinações dos ramos, tanto anódico quanto catódico, são menores no sistema com DLC que no sistema sem o revestimento, corroborando que o DLC atua como uma barreira protegendo o substrato. É importante observar que, para alcançarem o mesmo patamar de densidade de corrente, foi necessário a aplicação de um sobrepotencial muito maior no sistema com o filme de DLC.

A mesma análise foi feita para a liga C83600 com e sem o filme de DLC. Comparando o sistema com e sem o filme de DLC, chegamos em conclusões similares às anteriores para a liga C90300. As inclinações dos ramos catódico e anódico são menores para o sistema com DLC que para a liga C83600 sem o filme e as densidades de corrente são mais baixas para o sistema com DLC, necessitando um sobrepotencial alto para atingir densidades de corrente similares. Ou seja, o filme de DLC também atua como uma barreira protetiva neste caso.

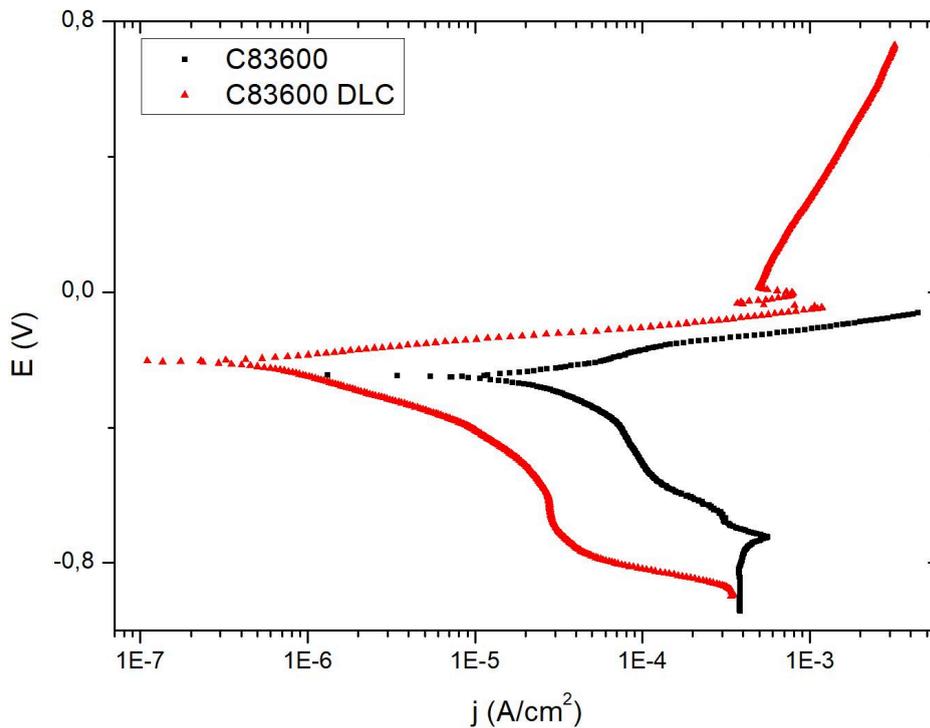


Figura 33. Curvas de polarização linear para a liga C86300 sem e com camada de DLC em solução de NaCl 3,5%.

Pode-se dizer que os filmes de DLC atuam como camadas passivas, retardando os processos corrosivos nos meios contendo cloreto. No entanto, ao se comparar os dois sistemas com DLC, nota-se que a liga C90300 com DLC alcança um sobrepotencial anódico muito maior comparado ao sobrepotencial atingido pela liga C83600 com DLC e valores de densidade de corrente mais baixos, provendo melhor proteção ao bronze C90300.

Os resultados obtidos pelas polarizações são consonantes com os resultados obtidos anteriormente, principalmente as impedâncias. Podemos ver que a liga C90300 já possui melhor resposta contra a corrosão que a liga C83600. Também podemos observar que os filmes de DLC protegem os dois tipos de bronze contra corrosão, provendo uma barreira, no entanto a proteção é muito mais efetiva na liga C90300. A fim de comparação, foi calculada a eficiência da resistência contra corrosão, dada pela equação 7 ^{48,49}:

$$Z\% = 100 \frac{(R_p - R_p^0)}{R_p^0} \quad (7)$$

A Tabela 10 compara as eficiências Z% para ambos sistemas com DLC:

Tabela 10. Valores de eficiência da resistência contra corrosão conferida pelo DLC às ligas de Bronze C90300 e C83600.

Tempo de imersão	Z%	
	DLC - C90300	DLC - C83600
1 hora	98,9	91,4
1 dia	97,9	86,6
3 dia	97,2	91,9
7 dia	94,1	87,1
14 dia	68,2	28,4
21 dia	57,7	17,9
28 dia	33,3	28,6
30 dia	35,3	-

A solução de NaCl 3,5% é extremamente agressiva e, mesmo neste ambiente, o sistema composto pela liga C90300 e DLC apresenta eficiência acima de 30% enquanto o filme de DLC já não oferece proteção efetiva contra a corrosão para tempos de imersão mais longos que sete dias.

5 Conclusão

Neste trabalho foi possível depositar uma camada de DLC sobre ambas as ligas, C90300 e C83600, de modo que houvesse adesão sobre o substrato utilizando uma intercamada prévia de a:Si-H. A intercamada de silício amorfo de fato ajudou na diminuição da diferença de estresse residual entre substrato e filme de DLC promovendo maior aderência dos filmes sobre as ligas. A liga C90300 se apresenta mais homogênea, em termos de distribuição de elementos de liga, e o filme de DLC depositado sobre a liga também se apresenta homogêneo. Por outro lado, a liga C83600, que possui chumbo em sua composição, apresenta regiões ricas em Pb, devido à pouca solubilidade deste elemento na matriz sólida. A diferença de composição influencia diretamente tanto a microestrutura das duas ligas quanto o potencial de circuito aberto. Nos primeiros tempos de medida (antes de 14 dias de imersão) os valores de OCP para a liga C83600, que possui Pb na composição, é mais negativo que os valores para a liga C90300. A adição de Pb, Sn e Zn faz com que o OCP atinja valores mais negativos ⁷. A liga C83600 com DLC apresentou valores mais negativos que a liga sem o filme. Já a liga C90300 com DLC apresentou valores de OCP mais positivos que os valores da liga sem o tratamento.

A liga C90300 com DLC, além de apresentar valores de OCP que indicam diminuição da atividade eletroquímica quando comparada ao sistema sem o filme, apresenta valores de resistência à corrosão maiores. Em toda faixa de tempo deste estudo, os valores de resistência global foram maiores para a liga coberta, chegando a valores de R_p 122x maior em relação ao sistema sem tratamento. Em até 14 dias de imersão, a diferença é muito maior, já quando se aumenta o tempo de imersão, os valores de resistência da liga nua e da liga com DLC começam a se aproximar. Tanto a liga quanto o filme de DLC sofrem degradação, no entanto este apresenta maior resistência.

Os diagramas de Bode apresentam modificações significativas no comportamento eletroquímico o que sugere mudanças tanto na termodinâmica do processo corrosivo (valores de potencial de circuito aberto, resistências e pseudo-capacitâncias), além de possíveis mudanças na cinética dos processos corrosivos (valores de frequências do máximo do ângulo de fase nas regiões das altas e das médias frequências). Para a liga C90300, indica a provável formação de um produto de corrosão poroso, que é esperado para as ligas de bronze contendo Sn ^{16,22,65}. Para a liga C90300 coberta com filme de DLC, as primeiras medidas de impedância

apresentam duas constantes de tempo bem resolvidas que com o passar do tempo perdem a resolução. Isto indica a provável mudança de composição da camada de DLC, formando um produto que diminui a proteção contra a corrosão, devido à diminuição do ângulo de fase no diagrama de Bode.

A liga C83600 com DLC apresentou valores de impedância altos, comparados à liga nua, somente até o sétimo dia de monitoramento. A partir do 14º dia de imersão, a diferença de resistência à polarização já não era tão considerável ao se comparar com a liga nua, as imagens de microscopia mostraram a degradação desse filme.

As análises pelas polarizações mostram que de fato o DLC age como uma barreira protetora contra a corrosão para as duas ligas, sendo mais efetivo para a liga C90300 que para a liga C83600. Ao comparar as eficiências contra corrosão, foi obtida 98,9% de eficiência para a liga C90300 e para a outra liga 91,9%, a partir de 14 dias os valores de R_p caem abruptamente mas de forma mais significativa para o DLC sobre a liga C83600. Por fim, o intuito deste trabalho foi mostrar que os filmes de DLC possuem certa resistência à corrosão mesmo em meios com alta concentração de cloretos e que podem ser usados como alternativa à pátina artificial. Com isso podemos observar que a proteção contra corrosão conferida pelos filmes de DLC está relacionada com a composição química das ligas de bronze.

A pátina nobre de bronze é altamente valorizada em obras de arte devido à sua aparência única e um material que consiga replicar essa aparência possibilita a criação de obras de arte que mantêm essa estética tradicional. A proposição do DLC como pós tratamento permite a exploração de novas criações mantendo a aparência clássica do bronze patinado, ampliando suas possibilidades criativas sem sacrificar a aparência desejada.

No contexto da formulação e proposição de novos materiais na conservação preventiva de obras de arte, projetos como NanoRestArt ⁷⁸ e APACHE (*Active & intelligent PAckaging materials and display cases as a tool for preventive conservation of Cultural Heritage*) ⁷⁹, ambos financiados pela União Europeia, mostram a importância da introdução de materiais inovadores que combinam estética e funcionalidade, demonstrando o avanço tecnológico na arte e na ciência dos materiais, promovendo a interseção entre tradição e inovação.

Com o objetivo de enriquecer o entendimento trazido por este trabalho, são listadas algumas propostas de trabalhos futuros:

- Modular as condições de deposição dos filmes de DLC e de silício amorfo, tais como usando diferentes gases precursores, tensões e tempos diferentes;
Avaliar as espessuras das diferentes camadas depositadas;
Usar microscopia de força atômica (AFM) para análise de espessura e rugosidade dos filmes de DLC;
Análise de ângulo de contato;
Estudo em outros eletrólitos e em situação mais próxima à corrosão atmosférica.

6 Referências

1. Hernández, R. del P. B.; Aoki, I. V.; Tribollet, B.; de Melo, H. G. Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of the Electrochemical Behaviour of Copper Coated with Artificial Patina Layers and Submitted to Wet and Dry Cycles. *Electrochimica Acta* 2011, 56 (7), 2801–2814. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.059>.
2. Chang, T.; Herting, G.; Jin, Y.; Leygraf, C.; Wallinder, I. O. The golden alloy Cu₅Zn₅Al₁Sn: Patina evolution in chloride-containing atmospheres. *Corrosion Science*, v. 133, p. 190-203, 2018.
3. Silva, C.; Vélez, G. Colorado, H. A. Patina in the Construction of the Poetic Bronze Image: Science of Materials, Art and Philosophy. *Herit. Sci.* 2017, 5 (1), 36. <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0149-y>.
4. Privitera, A.; Corbascio, A.; Calcani, G.; Della Ventura, G.; Ricci, M. A.; Sodo, Armida. Raman approach to the forensic study of bronze patinas. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v. 39, p. 103115, 2021.
5. Okayasu, M.; Muranaga, T.; Endo, A. Analysis of Microstructural Effects on Mechanical Properties of Copper Alloys. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 2017, 2 (1), 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.12.003>.
6. de Figueiredo Junior, J. C. D.; Lins, V. F. C.; De Bellis, V. M. Surface Characterization of a Corroded Bronze-Leaded Alloy in a Salt Spray Cabinet. *Appl. Surf. Sci.* 2007, 253 (17), 7104–7107. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.053>.
7. Zohdy, K. M.; Sadawy, M. M.; Ghanem, M. Corrosion Behavior of Leaded-Bronze Alloys in Sea Water. *Mater. Chem. Phys.* 2014, 147 (3), 878–883. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.033>.
8. Faraldi, F.; Cortese, B.; Caschera, D.; Di Carlo, G.; Riccucci, C.; de Caro, T.; Ingo, G. M. Smart Conservation Methodology for the Preservation of Copper-Based Objects against the Hazardous Corrosion. *Thin Solid Films* 2017, 622, 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.024>.
9. Kareem, K.; Sultan, S.; He, L. Fabrication, Microstructure and Corrosive Behavior of Different Metallographic Tin-Leaded Bronze Alloys Part II: Chemical Corrosive

- Behavior and Patina of Tin-Leaded Bronze Alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2016, 169, 158–172. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.044>.
10. Young, M. L.; Schnepf, S.; Casadio, F.; Lins, A.; Meighan, M.; Lambert, J. B.; Dunand, D. C. Matisse to Picasso: A Compositional Study of Modern Bronze Sculptures. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009, 395 (1), 171–184. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2938-y>.
 11. Scott D. *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Los Angeles, The Getty Conservation Institute, The J. Paul Getty Museum In Association With Archetype Books, 1991.
 12. Wang, X.; Zhou, H.; Song, J.; Fan, Z.; Zhang, L.; Shi, J.; Chen, J.; Xiao, K. Mechanism of corrosion behavior between Pb-rich phase and Cu-rich structure of high Sn–Pb bronze alloy in neutral salt spray environment. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 29, Mar.–Apr. 2024, p. 881-896.
 13. Symposium on the Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration Exposed in the Open Air, (1986 : Paris, France). *Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in Open-Air Exposure*; ICCROM: Rome, Italy, 1987.
 14. Dillmann, P.; Watkinson, D.; Angelini, E.; Adriaens, A. *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*; Woodhead Publishing Limited, 2013. <https://doi.org/10.1533/9781782421573>.
 15. Silva da Conceição, D. K.; Nunes de Almeida, K.; Nhuch, E.; Raucci, M. G.; Santillo, C.; Salzano de Luna, M.; Ambrosio, L.; Lavorgna, M.; Giuliani, C.; Di Carlo, G.; Staccioli, M. P.; Falcade, T.; Schrekker, H. S. The Synergistic Effect of an Imidazolium Salt and Benzotriazole on the Protection of Bronze Surfaces with Chitosan-Based Coatings. *Herit. Sci.* 2020, 8 (1), 40. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00381-4>.
 16. Chang, T.; Maltseva, A.; Volovitch, P.; Odnevall Wallinder, I.; Leygraf, C. A Mechanistic Study of Stratified Patina Evolution on Sn-Bronze in Chloride-Rich Atmospheres. *Corros. Sci.* 2020, 166, 108477. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108477>.
 17. Masi, G.; Esvan, J.; Josse, C.; Chiavari, C.; Bernardi, E.; Martini, C.; Bignozzi, M. C.; Gartner, N.; Kosec, T.; Robbiola, L. Characterization of Typical Patinas Simulating Bronze Corrosion in Outdoor Conditions. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 200, 308–321. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.091>.

18. Robbiola, L., Blengino, J.-M. & Fiaud, C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corros. Sci.* 40, 2083–2111 (1998).
19. Leygraf, C., Chang, T., Herting, G. & Wallinder, I. O. The origin and evolution of copper patina colour. *Corros. Sci.* 157, 337–346 (2019).
20. Grayburn, R. et al. Tracking the progression of bronze disease – A synchrotron X-ray diffraction study of nanokite hydrolysis. *Corros. Sci.* 91, 220–223 (2015).
21. Privitera, A.; Corbascio, A.; Calcani, G.; Della Ventura, G.; Ricci, M. A.; Sodo, A. Raman approach to the forensic study of bronze patinas. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v. 39, p. 103115, Oct. 2021.
22. Wu, J. & Wang, J. The effects of UV and visible light on the corrosion of bronze covered with an oxide film in aqueous solution. *Corros. Sci.* 154, 144–158 (2019).
23. Di Carlo, G. et al. Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes. *Appl. Surf. Sci.* 421, 120–127 (2017).
24. Scott, D. A. Bronze Disease : A Review Of Some Chemical Problems And The Role Of Relative Humidity. *J. Am. Inst. Conserv.* 29, 193–206 (1990).
25. Gudić, S. et al. Inhibition of copper corrosion in chloride solution by caffeine isolated from black tea. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33, 13–25 (2014).
26. Bianchi, G. & Longhi, P. Copper in sea-water, potential-pH diagrams. *Corros. Sci.* 13, 853–864 (1973).
27. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th ed.; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2014; pp 5-81.
28. Wang, T., Wang, J. & Wu, Y. The inhibition effect and mechanism of l-cysteine on the corrosion of bronze covered with a CuCl patina. *Corros. Sci.* 97, 89–99 (2015).
29. Monticelli, C. et al. Evaluation of 2-(salicylideneimino) thiophenol and other Schiff bases as bronze corrosion inhibitors by electrochemical techniques and surface analysis. *Corros. Sci.* 148, 144–158 (2019).
30. Strandberg, H. Perspectives on bronze sculpture conservation. Modelling copper and bronze corrosion. 1997. 140 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - University of Gothenburg. Gothenburg. 1997.
31. Marušić, K.; Otmačić Čurković, H.; Takenouti, H. Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolyimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 22, p. 7491-7502(2011).
32. Shchukin, D. G. Container-based multifunctional self-healing polymer coatings. *Polymer Chemistry*, 2013, v. 4, p. 4871-4877.

33. Oliveira, C. A. G. S. et al. Effect of gold oxide incorporation on electrochemical corrosion resistance of diamond-like carbon. *Diam. Relat. Mater.* 53, 40–44 (2015).
34. Robertson, J. Diamond-like Amorphous Carbon. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2002, 37 (4–6), 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
35. Aleixo, L. S.; Ortega, M. R.; Versteg, A.; Falcade, T.; Aguzzoli, C.; Malfatti, C.; Tamborim, S. M. Interfacial Effects on Anticorrosive and Tribological Properties of Electrodeposited Amorphous Carbon Film on AA2024-T3 Aluminum Alloys Using Ethanol as Carbon Source. *Surf. Interfaces* 2021, 22, 100847. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100847>.
36. Oliveira, C. A. G. S.; Stein, M. F.; Saito, E.; Zanin, H.; Vieira, L. S.; Raniero, L.; Trava-Airoldi, V. J.; Lobo, A. O.; Marciano, F. R. Effect of Gold Oxide Incorporation on Electrochemical Corrosion Resistance of Diamond-like Carbon. *Diam. Relat. Mater.* 2015, 53, 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.01.009>.
37. Wei, X.; Yin, P.; Wu, J.; Nie, X.; Lu, Z.; Zhang, G. Deposition of DLC Films on the Inner Wall of U-Type Pipes by Hollow Cathode PECVD. *Diam. Relat. Mater.* 2021, 114, 108308. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108308>.
38. Nagai, T.; Hiratsuka, M.; Alanazi, A.; Nakamori, H.; Hirakuri, K. Anticorrosion of DLC coating in acid solutions. *Applied Surface Science*, v. 552, 30 June 2021, p. 149373.
39. Caschera, D.; Cossari, P.; Federici, F.; Kaciulis, S.; Mezzi, A.; Padeletti, G.; Trucchi, D. M. Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 12, p. 4087-4091, 1 Apr. 2011.
40. Capote, G.; Mastrapa, G. C.; Trava-Airoldi, V. J. Influence of acetylene precursor diluted with argon on the microstructure and the mechanical and tribological properties of a-C films deposited via the modified pulsed-DC PECVD method. *Surface and Coatings Technology*, v. 284, 2015, p. 145-152.
41. Capote, G., Silva, G. F. & Trava-Airoldi, V. J. Effect of hexane precursor diluted with argon on the adherent diamond-like properties of carbon films on steel surfaces. *Thin Solid Films* 589, 286–291 (2015).
42. Toro, R. G.; Calandra, P.; Cortese, B.; de Caro, T.; Brucale, M.; Mezzi, A.; Federici, F.; Caschera, D. Argon and hydrogen plasma influence on the protective properties of diamond-like carbon films as barrier coating. *Surfaces and Interfaces*, v. 6, Mar. 2017, p. 60-71.

43. Capote, G.; Silva, G. F.; Trava-Airoldi, V. J. Effect of Hexane Precursor Diluted with Argon on the Adherent Diamond-like Properties of Carbon Films on Steel Surfaces. *Thin Solid Films* 2015, 589, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.047>.
44. Silva, L. C. da; Libório, M. S.; Radi, P. A.; Reis, D. A. P.; Trava-Airoldi, V. J.; Hermenegildo, T. F. da C.; Alves, S. M. DLC/a-Si:H multilayers films to improve wear resistance of components of common rail injection system. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 26, Sept.–Oct. 2023, p. 2617-2628.
45. Dalibon, E. L.; Moreira, R. D.; Guitar, M. A.; Trava-Airoldi, V. J.; Brühl, S. P. Influence of the substrate pre-treatment on the mechanical and corrosion response of multilayer DLC coatings. *Diamond and Related Materials*, v. 118, Oct. 2021, p. 108507.
46. Faraldi, F.; Cortese, B.; Caschera, D.; Di Carlo, G.; Riccucci, C.; de Caro, T.; Ingo, G. M. Smart conservation methodology for the preservation of copper-based objects against the hazardous corrosion. *Thin Solid Films*, v. 622, 31 Jan. 2017, p. 130-135.
47. Ramírez Barat, B.; Crespo, A.; García, E.; Díaz, S.; Cano, E. An EIS study of the conservation treatment of the bronze sphinxes at the Museo Arqueológico Nacional (Madrid). *Journal of Cultural Heritage*, v. 24, Mar.–Apr. 2017, p. 93-99.
48. Bostan, R., Varvara, S., Gâinâ, L. & Mureşan, L. M. Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution. *Corros. Sci.* 63, 275–286 (2012).
49. Varvara, S. et al. Multiscale electrochemical analysis of the corrosion control of bronze in simulated acid rain by horse-chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.) extract as green inhibitor. *Corros. Sci.* 165, 108381 (2020).
50. Otmačić Ćurković, H.; Kosec, T.; Marušić, K.; Legat, A. An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze. *Electrochimica Acta*, v. 83, 30 Nov. 2012, p. 28-39.
51. Mikić, D.; Otmačić Ćurković, H.; Kosec, T.; Peko, N. An Electrochemical and Spectroscopic Study of Surfaces on Bronze Sculptures Exposed to Urban Environment. *Materials*, 2021, v. 14, n. 8, p. 2063.
52. Chang, B.-Y. The Effective Capacitance of a Constant Phase Element with Resistors in Series. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2022, v. 13, n. 4, p. 479-485.
53. Lasia, A. The Origin of the Constant Phase Element. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, v. 13, n. 2, p. 580–589.

54. Brug, G. J.; van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 176, n. 1–2, p. 275-295, 25 Sept. 1984.
55. Gateman, S. M.; Gharbi, O.; de Melo, H. G.; Ngo, K.; Turmine, M.; Vivier, V. On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 36, Dec. 2022, p. 101133.
56. Mondal, S. K.; Prasad, K. R.; Munichandraiah, N. Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods. *Synthetic Metals*, v. 148, n. 3, p. 275-286, 10 Feb. 2005.
57. De Motte, R.; Basilico, E.; Mingant, R.; Kittel, J.; Ropital, F.; Combrade, P.; Necib, S.; Deydier, V.; Crusset, D.; Marcelin, S. A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO₂ corrosion of low alloy steel. *Corrosion Science*, v. 172, 1 Aug. 2020, p. 108666.
58. Bernardi, E., Chiavari, C., Martini, C. et al. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: An evaluation of the dissolution rate of the alloying elements. *Appl. Phys. A* 92, 83–89 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4451-0>
59. Bendezú H., R. del P.; Gonçalves, R. P.; Neiva, A. C.; de Melo, H. G. EIS and Microstructural Characterization of Artificial Nitrate Patina Layers Produced at Room Temperature on Copper and Bronze. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 1, p. 54-64, 2007.
60. Annibaldi, V.; Rooney, A. D.; Breslin, C. B. Corrosion protection of copper using polypyrrole electrosynthesised from a salicylate solution. *Corrosion Science*, v. 59, June 2012, p. 179-185.
61. Berretti, E. et al. Electrodeposited white bronzes on brass: Corrosion in 3.5 % sodium chloride solution. *Corros. Sci.* 175, 108898 (2020).
62. Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 9a.; LTC, 2016.
63. Li, D.; Franke, P.; Fürtauer, S.; Cupid, D.; Flandorfer, H. The Cu–Sn Phase Diagram Part II: New Thermodynamic Assessment. *Intermetallics* 2013, 34, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.10.010>.
64. Fürtauer, S.; Li, D.; Cupid, D.; Flandorfer, H. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results. *Intermetallics*, v. 34, p. 142-147, 2013

65. Li, S., Teague, M. T., Doll, G. L., Schindelholz, E. J. & Cong, H. Interfacial corrosion of copper in concentrated chloride solution and the formation of copper hydroxychloride. *Corros. Sci.* 141, 243–254 (2018).
66. Zhang, K. et al. An improved approach to prepare triazole protective film by click-assembly on copper surface. *Corros. Sci.* 164, 108352 (2020).
67. Bostan, R., Varvara, S., Găină, L., Petrisor, T. & Mureșan, L. M. Protective effect of inhibitor-containing nitrocellulose lacquer on artificially patinated bronze. *Prog. Org. Coatings* 111, 416–427 (2017).
68. Lugo, D. C. et al. Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space applications. *Surf. Coatings Technol.* 332, 135–141 (2017).
69. Oliveira, M. A. S.; Vieira, A. K.; Massi, M. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H films. *Diamond and Related Materials*, v. 12, n. 12, Dec. 2003, p. 2136-2146.
70. Fan, Q. H., Fernandes, A., Pereira, E. & Grácio, J. Adherent diamond coating on copper using an interlayer. *Vacuum* 52, 193–198 (1999).
71. Capote, G.; Lugo, D. C.; Gutiérrez, J. M.; Mastrapa, G. C.; Trava-Airoldi, V. J. Effect of amorphous silicon interlayer on the adherence of amorphous hydrogenated carbon coatings deposited on several metallic surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v. 344, 25 June 2018, p. 644-655.
72. Danelon, M. R., de Almeida, L. S., Manfrinato, M. D. & Rossino, L. S. Study of the influence of a gradient gas flow as an alternative to improve the adhesion of Diamond-Like Carbon film in the wear and corrosion resistance on the nitrided AISI 4340 steel. *Surf. Interfaces* 36, 102352 (2023)
73. WOLYNEC, Stephan. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

74. De Carvalho, L. A., De Andrade, A. R. & Bueno, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova* 29, 796–804 (2006)
75. ORAZEM, Mark E.; TRIBOLLET, Bernard. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
76. Varvara, S., Muresan, L. M., Rahmouni, K. & Takenouti, H. Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution. *Corros. Sci.* 50, 2596–2604 (2008).
77. MacDonald, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* 51, 1376–1388 (2006)
78. NANORESTART. NanoRestArt: Nanoscale materials for the restoration of works of art. Disponível em: <https://www.nanorestart.eu/>. Acesso em: 3 jun. 2024.
79. CORDIS. Project Information: Nanorestart. Disponível em: <https://cordis.europa.eu/project/id/814496>. Acesso em: 3 jun. 2024.