



FILMES FLUORADOS OBTIDOS A PARTIR 1,1,1,2 TETRAFLUORETANO POR  
RF-PECVD PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS  
SUPERHIDROFÓBICAS

Mauro Meliga Wysard Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Sérgio Alvaro de Souza Camargo  
Junior

Rio de Janeiro

Junho de 2020

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FLUORADOS OBTIDOS A PARTIR 1,1,1,2  
TETRAFLUORETANO POR rf-PECVD E PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS  
SUPERHIDROFÓBICAS

Mauro Meliga Wysard Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadores: Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior:

Aprovada por: Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior  
Prof. Bluma Guenther Soares  
Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho  
Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa  
Prof. Márcio Nele de Souza

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2020

Wysard Junior., Mauro Meliga

Filmes fluorados obtidos a partir 1,1,1,2 tetrafluoretano por rf-pecvd para obtenção de superfícies metálicas superhidrofóbicas/ Mauro Meliga Wysard Junior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XIII, 97 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 87-97.

1. Superhidrofobicidade 2. Recobrimentos 3. Energia de superfície 4. Aço. I. Camargo Jr, Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

*Dedico este trabalho aos meus pais, por todo apoio e dedicação aos filhos. A Mauro Meliga Wysard e em memória de Regina Coeli Rangel Wysard, minha gratidão e amor eterno.*

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

FILMES FLUORADOS OBTIDOS A PARTIR 1,1,1,2 TETRAFLUORETANO POR RF-PECVD PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS SUPERHIDROFÓBICAS

Mauro Meliga Wysard Junior

Junho/2020

Orientador: Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, filmes de carbono fluorado foram depositados em um sistema de rf-PECVD a partir do uso do 1,1,1,2-tetrafluoroetano como gás precursor, variando os seguintes parâmetros de deposição: posição do substrato na câmara (anodo ou catodo), pressão do gás de entrada e potência aplicada. Foram obtidos filmes de baixa energia de superfície e características hidrofóbicas, obtendo ângulos de contato com a água de até aproximadamente  $118^{\circ}$ . Espectros de XPS e FTIR revelaram concentrações de flúor no filme de até 48% e uma estrutura altamente reticulada e saturada formada por regiões de cadeias alifáticas e cíclicas. Na segunda etapa deste trabalho, superfícies metálicas de caráter superhidrofóbico e de baixa adesividade foram desenvolvidas, através de micro/nano estruturação da superfície de substratos de aço AISI 347 por ataque químico, para posterior deposição do filme de carbono fluorado de baixa energia. O tratamento superficial conferiu ângulos de contato com a água de até  $(164 \pm 1,2)^{\circ}$  e ângulos de deslizamento de  $3^{\circ}$  a estas superfícies. Os substratos metálicos superhidrofóbicos, quando submetidos a ensaios de incrustação de  $\text{CaCO}_3$ , apresentaram redução da massa incrustada de até 70% em relação a superfícies metálicas não tratadas. Este tratamento superficial se mostrou promissor para o desenvolvimento e aprimoramento desta nova tecnologia.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

FLUORINATED FILMS OBTAINED FROM 1,1,1,2 TETRAFLUOROETHANE BY RF-PECVD FOR SUPERHYDROPHOBIC METALLIC SURFACES DEVELOPMENT

Mauro Meliga Wysard Junior

June/2020

Advisors: Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, fluorinated carbon films were deposited in an rf-PECVD system using 1,1,1,2-tetrafluoroethane as a precursor gas, varying the following deposition parameters: substrate position inside the deposition chamber (anode or cathode), precursor gas pressure, and radio frequency power. Low-energy surface films with hydrophobic characteristics were obtained, with water contact angles of up to  $118^{\circ}$ . XPS and FTIR spectra revealed fluorine concentrations up to 48% and a highly cross-linked and a saturated structure formed by aliphatic and cyclic chains. In the second stage of this work, metallic surfaces with superhydrophobic and low adhesion characters were developed, through micro/nano structuration of the surface of AISI 304 steel substrates by a chemical etching, followed by deposition of the low-energy fluorinated carbon thin film. The surface treatment provided water contact angles up to  $(164 \pm 1.2)^{\circ}$  and sliding angles of  $3^{\circ}$  to these surfaces. The superhydrophobic metallic substrates, when subjected to  $\text{CaCO}_3$  fouling tests, showed a reduction of the fouling mass of up to 70% relative to the untreated metal surfaces. This surface treatment proved to be promising for the development and improvement of this new technology.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XIII</b>
INTRODUÇÃO .....	1
OBJETIVO.....	4
<b>1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>5</b>
1.1 ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES.....	5
1.2 ÂNGULO DE CONTATO DE YOUNG.....	6
1.3 REGIME DE WENZEL E REGIME DE CASSIE-BAXTER.....	10
1.4 HISTERESE DE ÂNGULO DE CONTATO .....	13
1.5 ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS SÓLIDOS.....	15
1.5.1 Modelo de Zisman .....	16
1.5.2 Modelo de Owens/Wendt .....	17
1.5.3 Modelo de Fowkes.....	18
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
2.1 FILMES DE CARBONO AMORFO FLUORADO (A-C:F) .....	20
2.2 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO.....	25
2.2.1 Mecanismo de camada adsortiva .....	28
2.2.2 Mecanismo de subimplantação iônica .....	28
2.3 POLIMERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO FLUORADO POR PECVD .....	31
2.4 APLICAÇÕES DE FILMES DE CARBONO FLUORADO .....	38
2.5 MOLHABILIDADE DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO FLUORADO.....	40
2.6 PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS SUPERHIDROFÓBICAS .....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS.....	48
3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES SOBRE SILÍCIO .....	48
3.2.1 Deposição no Catodo .....	49
3.2.2 Deposição no Anodo.....	50
3.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 347.....	51
3.4 ENSAIOS DE INCRUSTAÇÃO .....	51
3.5 MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE .....	52
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	52
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>54</b>
4.1 FILMES DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE SILÍCIO .....	54

4.2	MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE .....	63
4.3	COMPOSIÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS NO ANODO.....	70
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS METÁLICOS.....	74
4.4.1	Caracterização química da superfície dos substratos de metálicos.....	77
4.4.2	Molhabilidade dos substratos metálicos .....	79
4.5	TESTE DE INCRUSTAÇÃO .....	83
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - AÇÃO DE FORÇAS ATRATIVAS EM MOLÉCULAS NO INTERIOR E NA SUPERFÍCIE DE UM LÍQUIDO. ....	6
FIGURA 2 - ÂNGULO FORMADO POR UMA GOTA SÉSSIL.....	8
FIGURA 3 – ÂNGULO DE CONTATO MEDIDOS PELO CONCEITO DE (A) YOUNG, CONSIDERANDO SUPERFÍCIES COMPLETAMENTE LISAS E (B) WENZEL, CONSIDERANDO A RUGOSIDADE. ADAPTADO DE [4]. ....	11
FIGURA 4 – ÂNGULO DE CONTATO DE SUPERFÍCIES RUGOSAS EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE RUGOSIDADE. ADAPTADO DE [21]. ....	11
FIGURA 5 – ESTADOS DE MOLHABILIDADE EM SUPERFÍCIES RUGOSAS, A) WENZEL E B) CASSIE-BAXTER ADAPTADO DE [30]. ....	13
FIGURA 6 – ÂNGULOS DE CONTATO DE AVANÇO E RECUO E ÂNGULO DE INCLINAÇÃO. ....	14
FIGURA 7 - MODELO DE ZISMAN DE UM FILME DE POLIETILENO COM ENERGIA DE SUPERFÍCIE IGUAL 22,8 MJ/M <sup>2</sup> [38]. ....	17
FIGURA 8 - EVOLUÇÃO DA BANDA D E G EM FILMES DE A-C:F EM DIFERENTES TEORES DE FLÚOR (QUANTO MAIOR O R, MAIOR A TEOR DE FLÚOR), ADAPTADO DE [45]. ....	21
FIGURA 9 - ESPECTRO INFRAVERMELHO, RELAÇÃO ENTRE MODOS VIBRACIONAIS CH <sub>x</sub> E CF <sub>x</sub> À MEDIDA QUE O TEOR DE FLÚOR AUMENTA NA MISTURA DE GASES PRECURSORES (R=CH <sub>4</sub> /CF <sub>4</sub> ), ADAPTADO DE [48]. ....	22
FIGURA 10 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EVIDENCIANDO OS PICOS REFERENTES AOS GRUPAMENTOS OLEFÍNICOS FLUORADOS, ADAPTADO DE [46]. ....	23
FIGURA 11 -DIMINUIÇÃO DA DUREZA JUNTO A INTENSIDADE DE LIGAÇÕES SP <sup>3</sup> EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA COMPOSIÇÃO DE FLÚOR NO FILME (AF 75 REFERE-SE A 75% DE FLÚOR NO GÁS DE FORMAÇÃO DO FILME), ADAPTADO DE [56]. ....	24
FIGURA 12 - DINÂMICA DA CONCENTRAÇÃO DE GRUPAMENTOS FLUORADOS, ADAPTADO DE [56]. ....	25
FIGURA 13 - ENERGIA DE SUPERFÍCIE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FLÚOR, ADAPTADO DE [57] ....	25
FIGURA 14 - FENÔMENOS FÍSICO-QUÍMICOS ASSOCIADOS AO CRESCIMENTO DE FILMES DE CARBONO [63]. ....	27
FIGURA 15 – (A) PROCESSO DE DENSIFICAÇÃO POR SUBIMPLANTAÇÃO IÔNICA E (B) MECANISMOS DE SUBIMPLANTAÇÃO DIRETA E INDIRETA [63]. ....	30
FIGURA 16 - ESPECTROS XPS PARTINDO DE RECOBRIMENTO DE DLC ATÉ UM POLÍMERO CF <sub>x</sub> , DA ESQUERDA PARA DIREITA, ADAPTADO DE [62]. ....	31
FIGURA 17 - REDE POLIMÉRICA DE HIDROCARBONETOS PRODUZIDO VIA PLASMA [40]. ....	32

FIGURA 18 - CONCENTRAÇÃO DOS RADICAIS ATIVOS CF <sub>x</sub> (CF, CF <sub>2</sub> E CF <sub>3</sub> ), DO FLÚOR (F) E DE ELÉTRONS COM ENERGIA SUPERIOR A 11eV (LINHA PONTILHADA) EM SISTEMAS PECVD EM FUNÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DO GÁS PRECURSOR [69].	33
FIGURA 19 – CINÉTICA DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.	35
FIGURA 20 - OPERAÇÃO DE TRABALHO EM POLIMERIZAÇÃO POR SISTEMAS RF-PECVD, (A) PLASMA CONTÍNUO E (B) PLASMA PULSADO.	37
FIGURA 21 - EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE DO FILME À MEDIDA QUE O SUBSTRATO É AFASTADO DA REGIÃO DE LUMINESCÊNCIA (1 MENOS AFASTADO E 6 MAIS AFASTADO) [77].	39
FIGURA 22 – ANGULOS DE CONTATO (ACA) DE POLÍMEROS FLUORADOS DEPOSITADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES E REGIMES, EM FUNÇÃO DA RAZÃO F/C, ADAPTADO DE [40]. PVF = FLUORETO DE POLIVINILO; PVDF = FLUORETO DE POLIVINILIDENO; 1 – SUBSTRATO AFASTADO DA REGIÃO LUMINESCENTE; 2 – SUBSTRATO NA REGIÃO LUMINESCENTE.	40
FIGURA 23 - IMAGEM DE TIRAS FLUORADAS POR MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE UM RECOBRIMENTO TIPO-TEFLON DE TETRAFLUORETILENO, EM SUBSTRATO DE SILÍCIO OBTIDO ATRAVÉS PLASMA MODULADO (DC < 7%) [40].	41
FIGURA 24 - MICROESTRUTURA DE SUPERFÍCIES NATURAIS. (A) FOLHA DE LOTUS, (B) ASA DE BORBOLETA, (C) PENA DE UMA AVE AQUÁTICA [78].	42
FIGURA 25 - SUPERFÍCIE AUTOLIMPANTE PELO EFEITO DE LÓTUS [80].	42
FIGURA 26 - SUPERFÍCIE DE UM SUBSTRATO DE AÇO 304 APÓS ATAQUE QUÍMICO DURANTE 5 MINUTOS, PRODUZINDO ESTRUTURAS HIERÁRQUICAS DE ÓXIDO DE FERRO, BARRA DE ESCALA CORRESPONDENTE A 1 MICROMETRO [13].	43
FIGURA 27 - MORFOLOGIA DO AÇO X52 SUBMETIDO A JATEAMENTO DE AREIA E ATACADO QUIMICAMENTE POR SOLUÇÕES DE HCL DURANTE 90 MINUTOS, (A) 5 MOL/L, (B) 6 MOL/L, (C) 7 MOL/L E (C) 8 MOL/L [81].	44
FIGURA 28 - ÂNGULO DE CONTATO COMO FUNÇÃO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL [81].	44
FIGURA 29 - MORFOLOGIA SUPERFICIAL DO AÇO X70 EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO IMPOSTO: (A) SOMENTE ATAQUE ÁCIDO (HCL), (B) SOMENTE JATEAMENTO, (C) JATEAMENTO + HCL E (D) TODOS OS TRÊS ANTERIORES.	45
FIGURA 30 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA E TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO MODIFICADO, (A) ESTRUTURAS ALEATÓRIAS EM ESCALA MICRO E (B) MICRO ESTRUTURAS DE PÉTALAS DE ROSA FORMADAS POR PROTUBERÂNCIAS NA ESCALA NANO, ADAPTADO DE [15].	46
FIGURA 32 – IMAGENS DE MEV MOSTRANDO ETAPAS DE CRESCIMENTO DAS ESTRUTURAS DE ÓXIDO DE FERRO, ADAPTADO DE [83].	47

FIGURA 33 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE FILMES DEPOSITADOS A 0,05 MBAR, VARIANDO-SE O POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DE 150 A 750 V. ....	56
FIGURA 34 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE FILMES DEPOSITADOS A 0,1 MBAR, VARIANDO-SE O POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DE 150 A 750 V. ....	57
FIGURA 35 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE FILMES DEPOSITADOS A 0,2 MBAR, VARIANDO-SE O POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DE 150 A 750 V. ....	58
FIGURA 36 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE FILMES DEPOSITADOS A 0,05 MBAR, VARIANDO-SE A POTÊNCIA DE 5 A 50 W. ....	60
FIGURA 37 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE FILMES DEPOSITADOS A 0,1 MBAR, VARIANDO-SE A POTÊNCIA DE 5 A 50 W. ....	61
FIGURA 38 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE FILMES DEPOSITADOS A 0,2 MBAR, VARIANDO-SE A POTÊNCIA DE 5 A 40 W. ....	62
FIGURA 39 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS A 0,05 MBAR.....	64
FIGURA 40 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS A 0,1 MBAR.....	65
FIGURA 41 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES, EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS A 0,2 MBAR.....	65
FIGURA 42 - PERCOLAÇÃO DA GOTA ATRAVÉS DO FILME DEPOSITADO NO ANODO A 0,05 MBAR E 30 W DE POTÊNCIA.....	66
FIGURA 43 - MICROGRAFIAS DO FILME DEPOSITADO A 0,05 MBAR E 30 W, (A) SUPERFÍCIE, (B) E (C) SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS. ....	67
FIGURA 44 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES, EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS A 0,05 MBAR.....	69
FIGURA 45 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES, EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS A 0,1 MBAR.....	69
FIGURA 46 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA, ENERGIA DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES, EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS A 0,2 MBAR.....	70
FIGURA 47 – ESPECTROS DE XPS DOS FILMES DEPOSITADOS A 0,1 MBAR.....	71
FIGURA 48 – ESPECTRO DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO CARBONO 1S E RESPECTIVAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO 1S; (A) 5W, (B) 10W, (C) 20W, (D) 30W, (E) 40W E (F) 50W. ....	71
FIGURA 49 - IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 347 APÓS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE, (A, B E C) ATAQUE QUÍMICO POR 5 MIN, (D) NANOPARTÍCULAS NA SUPERFÍCIE	

ATACADA E (E) NANOPARTÍCULAS EM UMA SUPERFÍCIE DESBASTADA E REVESTIDA. ....	75
FIGURA 50 - IMAGENS DE AFM DA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS METÁLICOS APÓS O PROCESSO DE GRAVAÇÃO; (A) 5 MIN, (B) 15 MIN, (C) 30 MIN E (D) 60 MIN. ....	76
FIGURA 51 – ESPECTROS DE XPS DOS SUBSTRATOS DE AÇO 347 APÓS DIFERENTES TEMPOS DE ATAQUES QUÍMICOS; A) XPS SURVEY E (B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO FE2P. ....	78
FIGURA 52 – ESPECTRO DE XPS DOS SUBSTRATOS METÁLICOS ANTES E APÓS A DEPOSIÇÃO DO FILME DE CARBONO FLUORADO. ....	79
FIGURA 53 – GOTAS DE ÁGUA SOB SUPERFÍCIES DE AÇO 347: (A) PADRÃO, (B) APÓS 5 MINUTOS DE DESBASTE, (C) APÓS VÁCUO E (D) APÓS DESBASTE E FILME DE CARBONO FLUORADO. ....	81
FIGURA 54 – AÇO AISI 347 PARCIALMENTE TRATADO IMERSO EM UMA PORÇÃO DE ÁGUA COLORIZADA. ....	83
FIGURA 55 – MASSA DE $\text{CaCO}_3$ APÓS OS TESTES DE INCRUSTAÇÃO: (A) SEM AGITAÇÃO E (B) COM AGITAÇÃO. ....	84

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - REAÇÕES QUE OCORREM NO PLASMA (BIERDMAN 2004).....	27
TABELA 2 - ÂNGULO DE CONTATO EM DIFERENTES TRATAMENTOS SUPERFICIAIS, ADAPTADO DE [79].....	44
TABELA 3 - PARÂMETROS FIXOS DE DEPOSIÇÃO.....	49
TABELA 4 - PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE ADESÃO DE DLC...	50
TABELA 5 - AMOSTRAS PRODUZIDAS NO ANODO EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE AUTOPOLARIZAÇÃO E DA PRESSÃO.....	50
TABELA 6 - AMOSTRAS PRODUZIDAS NO ANODO EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA E DA PRESSÃO DE GÁS PRECURSOR.....	51
TABELA 7 - LÍQUIDOS DE PROVA E SEUS RESPECTIVOS VALORES DE TENSÃO SUPERFICIAL.....	52
TABELA 8 – GRUPAMENTOS DO FTIR.....	55
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS EM SILÍCIO A 0,1 MBAR E 20W.....	73
TABELA 10 - ÂNGULO DE CONTATO COM A ÁGUA (AC), ÂNGULO DE DESLISAMENTO (AD) E FRAÇÃO DA ÁREA DE CONTATO INTERFACIAL ENTRE GOTA E SUPERFÍCIE (FS) DE AMOSTRAS DE AÇO AISI 347 REVESTIDAS E COM FILME DE CARBONO FLUORADO.....	82

## INTRODUÇÃO

Superfícies superhidrofóbicas tem sido amplamente estudadas e aplicadas em diferentes tipos de materiais, incluindo tecidos, polímeros, vidros e metais. Metais com propriedades superhidrofóbicas são de grande interesse para aplicações industriais devido a propriedades específicas, como autolimpeza, redução do atrito, resistência à corrosão e incrustação. Esta propriedade se caracteriza por altos valores de ângulo de contato (AC) com a água e baixa adesão à superfície, na interface sólido-líquido.

Pesquisas envolvendo superfícies superhidrofóbicas são inspiradas em exemplares naturais [1][2][3], buscando mimetizar as propriedades superhidrofóbicas de plantas como a folha de lótus, que possui uma superfície duplamente estruturada na escala micro e nanométrica e, ao mesmo tempo, é recoberta por uma cera de baixa energia de superfície, diminuindo a adesão interfacial. Assim, a adesão entre interfaces sólido-líquido é determinada tanto pela rugosidade quanto pela composição química de uma superfície, de modo que a hidrofobicidade pode ser aprimorada com a manipulação destas propriedades [4][5][6].

A fabricação de superfícies metálicas de caráter superhidrofóbico, tem atraído, recentemente, muita atenção devido ao potencial prático a aplicações de engenharia. Em destaque, ao interesse da indústria petroquímica em desenvolver soluções em engenharia de superfícies, com o fim de minimizar problemas como a incrustação salina em maquinários de processo [7][8]. Assim, algumas técnicas têm sido propostas e ainda continuam em estudo para gerar superfícies superhidrofóbicas em peças metálicas. Tais técnicas variam de imersão de metais em soluções, deposição eletroquímica, ablação a laser, jateamento e litografia [9][10][11][12][13]. Porém, muitos destes métodos apresentam limitações e inconvenientes, como equipamentos especiais, materiais muito caros, processos complexos ou demorados e baixa durabilidade do material. Desta forma, em termos de aplicações industriais, é desejável que se desenvolva um procedimento simples, que demande pouco tempo de processo e gasto energético ao produzir superfícies metálicas superhidrofóbicas. Com tudo, ataques químicos à superfície possibilitam uma alternativa barata e de fácil controle, comparado aos demais métodos de tratamento superficial para a geração de rugosidade específica.

Nos últimos anos, foram realizados trabalhos que envolvem no mesmo procedimento a etapa de produção da rugosidade em escala micro e manométrica, através de ataques químicos a superfície e subsequente redução na energia de superfície por deposição de filmes em fase

líquida, que geralmente envolve soluções contendo fluoro carbonetos. Porém, via de regra, os ataques químicos requerem soluções altamente ácidas e corrosivas, demandando o uso de substâncias nocivas, em alta concentração para conferir a rugosidade superficial necessária à superhidrofobicidade, e conseqüentemente, trazem riscos ambientais e à saúde de operadores. Já pelo lado da redução de energia superficial, a deposição de filmes em fase líquida envolve o uso de solventes e não dependendo do método, não garante filmes de baixa espessura [14][15][16][17][18].

Uma alternativa interessante e econômica é a utilização de sistemas de deposição a plasma. Sistemas de rf-PECVD permitem facilidade no controle das propriedades do material através do ajuste dos parâmetros de deposição, tornando-o um procedimento altamente utilizado para a deposição de filmes de carbono fluorado. Gases a base de carbono e flúor, como o  $\text{CF}_4$  (tetrafluoretano) e  $\text{C}_2\text{F}_4$  (tetrafluoretileno), são bem estabelecidos em sistemas de rf-PECVD e as propriedades dos filmes produzidos já são bem definidas quanto as condições de deposição. Porém, atualmente estes gases foram descontinuados devido à baixa comercialização e efeitos nocivos ao meio ambiente, o que por conseqüência, inviabiliza a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias que envolvam recobrimentos protetores de carbono fluorado. Assim, é essencial a busca por alternativas viáveis que possibilitem a aplicação de recobrimentos fluorados para o estudo de materiais metálicos de baixa molhabilidade.

Gases utilizados em sistemas convencionais de refrigeração, como o 1,1,1,2-tetrafluoretano (nome comercial, R-132a), são comercializados regularmente no território nacional, e além do baixo custo (da ordem de R\$ 450,00 por cilindro de 13,5Kg) é ambientalmente menos agressivo, quando comparado a demais gases fluorados [19]. Assim, neste estudo, tomou-se este gás como matéria prima para produção de filmes fluorados de baixa energia.

A correlação dos parâmetros de deposição em sistemas de rf-PECVD quanto as propriedades de filmes obtidos com o uso do R-134a são relativamente pouco explorados e estabelecidos na literatura. Além disto, este estudo busca entender especificamente para o sistema utilizado, o efeito de parâmetros como pressão de trabalho, potência entregue ao sistema e posição do substrato na câmara de deposição quanto as características químicas e estrutural do filme, relacionadas a energia de superfície. As propriedades dos filmes depositados

refletem diretamente nos valores de ângulo de contato e na eficiência anti-incrustante dos substratos metálicos tratados.

Neste trabalho, superfícies metálicas de caráter superhidrofóbico e de baixa adesividade foram desenvolvidas, por meio da alteração morfológica da superfície de substratos de aço AISI 304 por ataque químico e redução da energia de superfície por deposição de filmes de carbono amorfo fluorado. Os resultados mostram ângulos de contato (AC) de até  $164^{\circ}$  e ângulos de deslizamento (AD) de  $3^{\circ}$ . As superfícies metálicas tratadas foram submetidas a testes de incrustação de carbonato de cálcio e apresentaram redução da massa de incrustação de até 70% em relação a superfícies não tratadas. O tratamento se mostrou promissor para o desenvolvimento e aprimoramento desta nova tecnologia.

## OBJETIVO

O objetivo geral desse trabalho é a produção e caracterização de filmes de carbono fluorado em um sistema de rf-PECVD, utilizando como gás precursor o 1,1,1,2 tetrafluoretano, e sua aplicação como recobrimentos de baixa energia em superfícies metálicas (aço AISI 347) atacadas quimicamente com o objetivo de alcançar o efeito de superhidrofobicidade.

Como objetivos específicos, visa-se:

- Obter um filme de carbono fluorado de menor molhabilidade possível a partir de diferentes condições de deposição no sistema de PECVD;
- Intensificar a rugosidade da superfície de substratos de AISI 347 por desbaste químico;
- Recobrir os substratos metálicos tratados com o filme de carbono fluorado de baixa energia;
- Reduzir a incrustação de carbonato de cálcio em materiais metálicos com o tratamento desenvolvido.

# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1 ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE E SUAS COMPONENTES

Já são bem estabelecidos os conceitos que tratam das forças eletrostáticas existentes a curtas distâncias entre moléculas ou partículas. Existem as forças atrativas puramente por interação eletrostática, provindas da força de Coulomb, e que são geradas pela interação entre as cargas existentes, como dipolos permanentes, quadrupolos, entre outras. E existem também, as forças atrativas que ocorrem por efeitos de polarização, estas forças de polarização surgem de momentos de dipolo induzido em átomos e/ou moléculas pelo campo elétrico de cargas próximas ou por dipolos permanentes. As interações entre as interfaces de diferentes fases ocorrem sem que haja entrelaçamento de nuvens eletrônicas, mesmo quando nos referimos a uma mesma fase, como por exemplo, a água. Assim, trataremos somente das interações intermoleculares responsáveis pelo aparecimento do fenômeno de tensão superficial e interfacial.

Forças de atração intermoleculares geralmente não apresentam características bem definidas, como ocorre em ligações covalentes. De qualquer forma, este tipo de atuação pode ser tão forte quanto ligações covalentes, e mesmo a mais fraca delas é o suficiente para manter até mesmo pequenos átomos e moléculas juntos em sólidos e líquidos a temperatura ambiente. Estas propriedades as tornam as forças reguladoras de todos os fenômenos que ocorrem sem reação química [20].

A ocorrência da tensão superficial ou interfacial pode ser explicada por estes tipos de forças. Moléculas confinadas no interior do volume de um líquido sofrem a ação de forças de atração de forma balanceada, ou seja, há um equilíbrio vetorial onde para cada força que aponta para um sentido, possui outra no sentido oposto. O mesmo não ocorre com as moléculas situadas na superfície do corpo líquido, estas por sua vez, experimentam um desequilíbrio causado pela interface líquido-gás. A diferença das forças atrativas, neste caso, resulta em uma maior atração das moléculas da superfície pela rede molecular em direção ao centro da massa líquida (Figura 1). Uma vez que existe uma tendência de todas as moléculas se afastarem da extremidade do líquido, a superfície, assim, tenderá a se contrair espontaneamente de modo a acomodar-se para amenizar a tensão superficial ( $\gamma$ ) gerada. Assim, gotas e bolhas de vapor tendem a assumir sua forma esférica característica, a fim de minimizar sua área em função do seu volume [21].

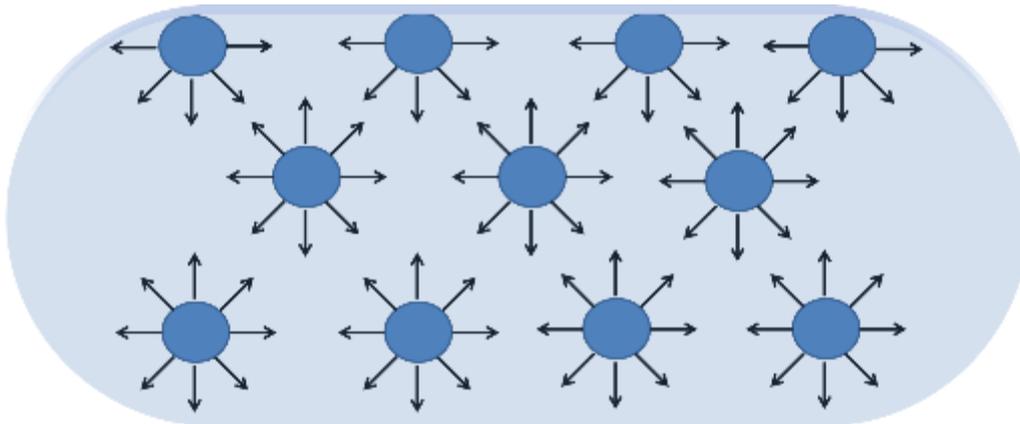


Figura 1 - Ação de forças atrativas em moléculas no interior e na superfície de um líquido.

Existem duas maneiras de se interpretar a tensão superficial, em forma de força (força por unidade de comprimento) ou em forma de energia (energia livre por unidade de área). Um exemplo clássico pode ser ilustrado para melhor compreensão destes pontos de vista. Em termos de força, podemos avaliar o trabalho realizado para expandir a área de uma superfície. Imaginemos um filme de sabão preso entre duas hastes, uma delas é fixa, a outra é móvel. Ao mover a haste livre, o filme se expande, se o valor da força por unidade de comprimento for admitido como  $\gamma$ , o trabalho realizado será diretamente proporcional à variação da área, como dado pela equação (1). As unidades mais comuns do sistema internacional são por metro quadrado ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) ou Newton por metro ( $\text{N}/\text{m}$ ), tensões superficiais também são reportadas como  $\text{dyn}/\text{cm}$  e  $\text{mN}/\text{m}$ .

$$\text{Trabalho} = \gamma \cdot dx = \gamma dA \quad (1)$$

## 1.2 ÂNGULO DE CONTATO DE YOUNG

Quando uma gota é posta em contato com uma superfície sólida e plana, a interação entre as duas interfaces (sólida e líquida) resulta na formação de um ângulo de contato específico para esta interface sólido/líquido, devido à resultante das tensões superficiais em questão. Neste caso, trata-se de um sistema ternário. Além das duas fases já citadas, deve-se levar em conta também uma terceira fase que é constituída pela atmosfera em que o par sólido/líquido está imerso, esta pode ser o ar ou qualquer outro líquido diferente do constituinte da gota, o ponto de encontro das três fases, em cada extremidade da gota, é utilizado para definir

a chamada “linha de base”, útil para a definição do ângulo formado. O ângulo de contato (AC) é definido pela interseção das interfaces sólido/líquido e líquido/gás, de um ponto de vista geométrico, é adquirido aplicando uma tangente que vai da interseção das interfaces, a partir da linha de base, ao longo do perfil formado pela gota (Figura 3). É notório que quando existe afinidade entre um líquido e um sólido, o mesmo se espalha espontaneamente ao longo de uma superfície e um pequeno AC é formado, pois tende a formar somente uma interface líquido/vapor já que toda a fase sólida do sistema está recoberta. Por outro lado, quando não há afinidade entre as interfaces, o líquido tenderá a se afastar da fase sólida, sendo assim, a gota formada terá um perfil mais esférico, atingindo grandes ângulos de contato (Figura 4). Mais especificamente, ângulos de contato menores que  $90^\circ$  caracterizam situações de alta molhabilidade, e que a superfície em questão tem propriedades hidrofílicas, já ângulos de contato maiores que  $90^\circ$  identificam materiais de baixa molhabilidade e com propriedades hidrofóbicas.

Thomas Young, em 1805, observou em sua época a disparidade de dados experimentais com os conhecimentos teóricos sobre capilaridade e forças coesivas [22]. Acreditava-se que a curvatura do menisco de um fluido em um capilar era resultado somente das tensões existentes entre as partículas do próprio fluido, e não da resultante da interação entre as tensões da interface sólido/fluido. De forma pioneira, Young começou a catalogar o AC formado para diferentes pares sólido/líquido, assim observou que a curvatura do menisco, para um mesmo líquido, era diferente quando em contato com diferentes materiais e que a curvatura superficial era resultado da interação entre as duas superfícies (sólida e líquida), levando-o a concluir que o AC formado (Figura 2) por um líquido em repouso sobre uma superfície (gota séssil) é resultado do equilíbrio mecânico entre três tensões superficiais. Assim, propôs a equação (2) que correlaciona o equilíbrio entre o AC e as interfaces sólido/vapor ( $\gamma_{SV}$ ), sólido/líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e líquido/vapor ( $\gamma_{LV}$ ).

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (2)$$

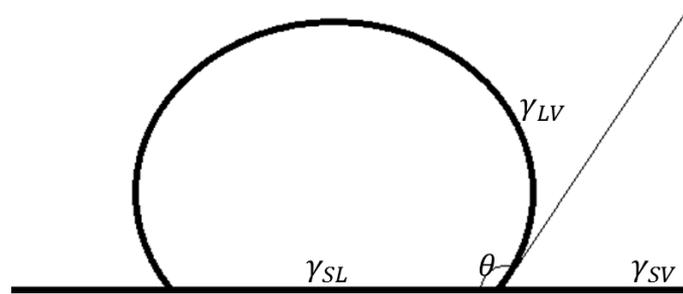


Figura 2 - Ângulo formado por uma gota séssil.

Este conceito permite avaliar a molhabilidade de forma quantitativa e ao mesmo tempo definir os parâmetros superficiais necessários para tal. Assim, consideramos que um líquido não se espalha totalmente sob uma superfície, quando  $0^\circ > \theta > 180^\circ$ , lembrando que sempre existirá alguma parcela de adesão, e que é inversamente proporcional ao ângulo medido. De forma contrária, um líquido que tenha  $\theta = 0$ , sempre se espalhará completamente, variando somente a taxa de escoamento, sendo que esta é uma função de sua viscosidade e da topografia da superfície sólida.

Porém a equação (2) apresenta fundamentos teóricos e aplicabilidade experimental que levaram alguns autores a contestar sua validade e levantar fatores relevantes para o equilíbrio desta relação, como princípios termodinâmicos [23], efeitos de forças de campo e componentes verticais da  $\gamma_{LV}$  que levariam a deformação da gota e a existência de vapor adsorvido na superfície do sólido [24]. Outro problema apontado por G.R. Lester (1961) [25], é que valores obtidos de tensão nas interfaces que envolvem a fase sólida, podem não ser confiáveis, já que qualquer tensão existente na superfície do sólido causada por deformações não são contabilizadas por esta equação, sendo assim, este tratamento seria aplicável somente para materiais pouco deformáveis, ou extremamente lisos.

Do mesmo ponto de vista, Dupré (1869) [26] introduziu o trabalho reversível de adesão ( $W_a$  ou  $W_{SL}$ ) entre interfaces sólidas e líquidas como resultado das contribuições dos valores de tensão (equação (3)). Desta forma, é fácil perceber o espalhamento ou retração de interfaces de uma forma mais evidente, pois é possível validar a equação de Young, através do tratamento matemático da relação entre energia e área de contato.

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

Esta é uma expressão termodinâmica simples, que mostra que o trabalho realizado para separar a fase sólida da líquida é exatamente igual a mudança de energia livre do sistema. Lembrando que  $\gamma$  é a energia necessária para aumentar a área de uma fase (sólido, líquido ou vapor) em uma unidade. Quando o  $W_{SL}$  é positivo, existe então uma atração entre o sólido e o líquido, pois o valor de tensão desta interface é menor do que as tensões das demais. Assim, para atingir um estado de menor energia livre do sistema, ocorrerá uma expansão da área de contato entre o líquido e o substrato (condição hidrofílica). Em contrapartida, quando a tensão entre o sólido e o líquido ( $\gamma_{SL}$ ) é alta, ou maior que o somatório entre  $\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{LV}$ , a área de contato entre a fase sólida e líquida reduzirá, atingindo uma condição de hidrofobicidade, a fim de manter a energia do sistema mais baixa possível.

Se imaginarmos uma gota dispersa na fase vapor, podemos representar a energia livre deste sistema pela equação (4):

$$W_L = \gamma_{LV} A_{gota} \quad (4)$$

onde  $A_{gota}$  representa a área da superfície da gota. Se esta mesma gota for colocada em contato com um substrato sólido, uma nova interface surgirá (sólido/líquido). Agora se eliminarmos o substrato e a base da gota se manter plana, a área da gota será representada pela área da interface sólido/líquido e da interface líquido/vapor ( $A_{SL} + A_{LV}$ ), dando origem a equação (5). Lembrando que para isto, devemos subtrair o trabalho de adesão sólido/líquido ( $W_{SL}$ ) realizado para separar toda a interface das duas fases.

$$W_L = \gamma_{LV}(A_{SL} + A_{LV}) - W_{SL} A_{SL} \quad (5)$$

No equilíbrio, todas as áreas tendem a diminuir de forma que o trabalho de adesão total tende a zero, assim chegamos a equação (6):

$$0 = \gamma_{LV}(dA_{SL} + dA_{LV}) - W_{SL} dA_{SL} \quad (6)$$

No encontro entre as interfaces sólido/líquido e líquido/vapor podemos dizer que  $dA_{SL} \cos \theta = dA_{LV}$ , substituindo em (6), teremos a equação (7):

$$0 = \gamma_{LV}(dA_{SL} + dA_{SL} \cos \theta) - W_{SL} dA_{SL} \quad (7)$$

Assim, chegamos à equação de Young para o ângulo de contato em termos das tensões superficiais (equação (8)).

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (8)$$

Tanto pela equação de Dupré quanto pela equação de Young, podemos perceber que o valor do ângulo de contato está ligado à otimização da área de contato entre todas as interfaces. Daí a origem do questionamento levantado por Wenzel [27]. Em sua época, a maioria dos pesquisadores tentavam resolver, sem sucesso, problemas técnicos relacionados à obtenção ângulos de contatos com reprodutibilidade. Porém, se a área de contato possui grande influência para o equilíbrio dos valores de tensão, é interessante notar que micro e nanoestruturas podem modificar o grau de molhabilidade da superfície sólida, assim como mascarar o valor do ângulo de contato formado no ponto triplo (encontro entre as interfaces).

### 1.3 REGIME DE WENZEL E REGIME DE CASSIE-BAXTER

Wenzel iniciou o estudo da relação existente entre a área e o ângulo de contato, através da contribuição da rugosidade. Assim, definiu um parâmetro para estipular o ângulo de contato de superfícies quanto a rugosidade. Este parâmetro, o fator de rugosidade ( $r$ ), é definido como a razão entre a área real, que leva em conta toda a variação da topografia do material sólido, e a área projetada. Deste modo, em superfícies rugosas o valor de  $r$  será sempre maior que um e quanto mais lisa for a superfície mais este valor se aproxima de 1, porém superfícies com  $r = 1$  raramente são encontradas. Ao introduzir  $r$  na equação de Young, representando todos os valores de tensão em função da contribuição de área, Wenzel propôs a seguinte equação para o equilíbrio (equação (9)):

$$\cos \theta_y = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (9)$$

Pela equação (2), temos:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (10)$$

Lembrando que  $\cos \theta_y$  é o ângulo de contato de Young, medido experimentalmente. Nesta condição, para materiais hidrofóbicos, o valor real do ângulo de contato no regime de

Wenzel ( $\theta_w$ ) será sempre maior que o valor medido experimentalmente (Figura 3), e para materiais hidrofílicos, este valor será sempre menor. Desta forma, com o acréscimo da rugosidade, uma superfície hidrofóbica tenderá a diminuir a área interfacial sólido/líquido, tornando-se mais hidrofóbica, já para um material hidrofílico, a tendência a ser molhado por um líquido aumentará (Figura 4).

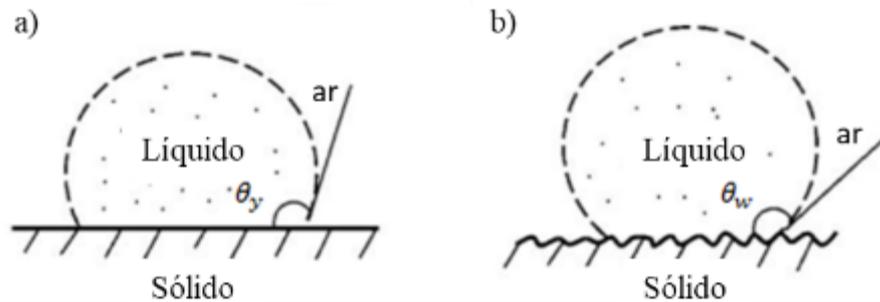


Figura 3 – Ângulo de contato medidos pelo conceito de (a) Young, considerando superfícies completamente lisas e (b) Wenzel, considerando a rugosidade. Adaptado de [4].

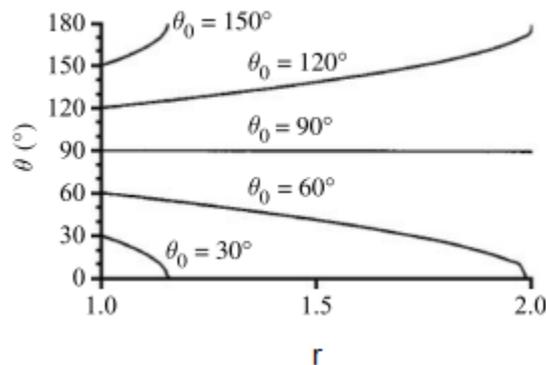


Figura 4 – Ângulo de contato de superfícies rugosas em função do coeficiente de rugosidade. Adaptado de [21].

Oito anos após Wenzel apresentar seus conceitos, Cassie e Baxter [28] consideraram o substrato como uma superfície heterogênea constituída de “n” materiais, sendo composto de diferentes frações  $f_i$  ( $f_1+f_2+f_n+\dots=1$ ), com diferentes energias e valores de tensão  $\gamma_{SV} = \sum_i n f_i(\gamma_{i,SV})$  e  $\gamma_{SL} = \sum_i n f_i(\gamma_{i,SL})$ , este conceito ao ser aplicado à equação de Young, leva a equação de Cassie-Baxter (CB) a seguir:

$$\cos \theta_{CB} = \sum_i n f_i (\gamma_{i,SV} - \gamma_{i,SL}) / \gamma_{SV} = \sum_i n f_i \cos \theta_{i,Y} \quad (11)$$

Por este ponto de vista, uma superfície rugosa também pode ser considerada heterogênea, se levarmos em conta que nas cavidades do substrato existe ar adsorvido e, a esta condição, associa-se ao regime de CB. Desta forma, os bolsões de ar formado na superfície constituem uma segunda fração ( $f_v$ ) do substrato ( $f_s$ ). Assim podemos considerar que  $f_s + f_v = 1$ . Podemos dizer também, que o ângulo formado pela fase líquida e sólida é ( $\cos \theta_{s,Y}$ ) e que o ângulo formado entre o líquido e o bolsão de ar é ( $\cos \theta_{v,Y} = -1$ ) já que, para este regime, não há contato entre o líquido e o ar preso na rugosidade, permitindo escrever a equação de Cassie-Baxter da seguinte maneira:

$$\cos \theta_{CB} = r f_s \cos \theta_Y - f_v = r f_s \cos \theta_Y + f_s - 1 \quad (12)$$

Assim, considerando superfícies rugosas, podemos dizer que no regime de Cassie-Baxter, uma gota estará acomodada na superfície suspensa pelos bolsões de ar, tocando parcialmente a área superficial do sólido, já no regime de Wenzel, mesmo a superfície apresentando rugosidade, o líquido estará completamente em contato com o sólido Figura 5.

Mesmo apresentando uma maior área de contato com a superfície, quando uma gota está no regime de Wenzel ainda pode apresentar altos valores de AC, porém neste caso, as duas interfaces possuem uma adesividade maior, isto significa que uma gota tenderá a ficar aderida à superfície mesmo quando é submetida a altas inclinações. Quando no regime de Cassie-Baxter o líquido está menos aderido à superfície, resultado da menor área de contato. Assim, uma gota neste estado tende a rolar mesmo com pequenas inclinações no plano da superfície. Assim, é possível determinar a que regime as interfaces estão submetidas, por meio da medida dos valores do ângulo de rolamento de uma gota em uma superfície inclinada [29].

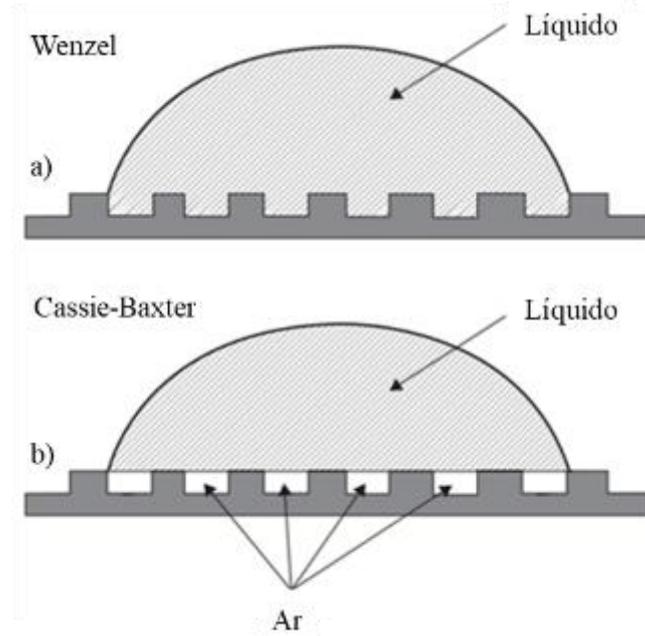


Figura 5 – Estados de molhabilidade em superfícies rugosas, a) Wenzel e b) Cassie-Baxter adaptado de [30].

#### 1.4 HISTERESE DE ÂNGULO DE CONTATO

Os modelos apresentados anteriormente descrevem o comportamento das interfaces sólido-líquido-gás (ponto triplo) em condição de equilíbrio estático, ou seja, o valor do ângulo formado é o ângulo de contato estático ( $\theta_e$ ). Porém, quando se trata de superfícies rugosas, podem surgir diversas condições de equilíbrio, resultando em uma faixa de valores de AC. Além da rugosidade, a histerese também foi atribuída à heterogeneidade do substrato, resultando em diferentes valores de adesão do líquido à superfície. A contribuição destes dois fatores para a ocorrência do fenômeno foi primeiramente sugerida por Bartell e Shepard (1953). Posteriormente, outros autores atribuíram ao menor valor de AC formado, dentro desta condição dinâmica de equilíbrio, como sendo o AC de recuo ( $\theta_r$ ) e ao máximo valor como sendo o AC de avanço ( $\theta_a$ ) [31]. Erbil *et al.* [32] listou outras possíveis causas da histerese, como por exemplo, tamanho da gota, orientação molecular e penetração das moléculas do próprio líquido nos interstícios do substrato. Porém foi mostrado que a rugosidade e a heterogeneidade da superfície influenciam significativamente a histerese [33]. A diferença entre  $\theta_a$  e  $\theta_r$  é chamada de histerese do AC e é representada pela equação (13).

$$\theta_{av} - \theta_{rec} = H \quad (13)$$

Uma situação ilustrativa para a histerese pode ser representada pelo movimento de uma gota ao percorrer uma superfície inclinada, como em um para-brisa de carro. Ao escorrer, a gota se deforma, causando uma assimetria em sua forma. Esta irregularidade é causada pela diferença entre a força de adesão da monocamada envolvida na região interfacial (área da base da gota) e as forças de interação das moléculas do próprio líquido. Se as forças de interação intermoleculares forem menores do que a força de adesão interfacial, o volume do líquido estará mais sujeito a deformação devido às forças de campo, enquanto que toda a região interfacial levará um maior tempo para começar a deslocar, assim o AC de uma das extremidades será maior do que o da extremidade oposta da gota (Figura 6).

O princípio descrito acima é explorado por um dos métodos de medida da histerese, conhecido como “*Tilting Plate*”. Neste método, a gota é depositada sobre o substrato que fica apoiado em uma base móvel, promovendo inclinações em diversos ângulos ( $\alpha$ ). À medida em que a base inclina, os ângulos de avanço e recuo são computados, até a eminência do escoamento. O maior ângulo obtido para o avanço e o menor ângulo de recuo são determinados para o cálculo da histerese.

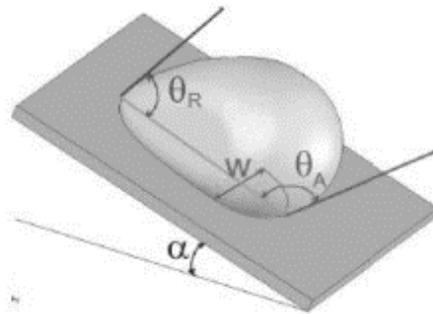


Figura 6 – Ângulos de contato de avanço e recuo e ângulo de inclinação.

Embora existam outros métodos para medida de histerese, como o “*Dynamic Sessile Drop*” que consiste em medir o maior ângulo de avanço ao introduzir uma gota na superfície e o menor ângulo de recuo ao succionar a gota por intermédio de uma seringa, o método “*Tilting plate*” se mostra mais adequado quando se está avaliando o grau de molhabilidade. Neste caso, a histerese fornece uma noção da dinâmica da afinidade entre sólido e líquido. Este

comportamento complementa o conceito de hidrofobicidade e hidrofiliçidade, assim se torna necessário o conhecimento do valor de histerese tanto quanto o AC.

De um ponto de vista extremo, conforme constatado por Furmidge, [34] em seu estudo sobre adesão de líquidos pulverizados sobre superfícies (*sprays*), uma situação de molhabilidade nula (baixa afinidade sólido-líquido ou alta tensão interfacial) seria o mesmo que comparar uma gota à uma esfera densa e dura. Neste caso, o AC estático seria igual a  $180^\circ$  e não haveria histerese ( $H = 0$ ), conseqüentemente a eminência do rolamento desta esfera ocorreria com a mínima inclinação da superfície. Do contrário, a total afinidade entre as interfaces sólida e líquidas ocorreria em uma condição de perfeita molhabilidade, com  $\theta_e = 0$  e conseqüentemente, também não haveria histerese.

AC é uma medida macroscópica, e sendo assim, nada diz sobre as forças de adesão que ocorrem entre as interfaces sólido-líquido, em outras palavras, hidrofobicidade e hidrofiliçidade são características decorrentes da adesão molecular entre as fases líquida e sólida. Um material pode apresentar valores altos de AC, porém alto valor de histerese, já que a pequena área de contato, neste caso, está muito aderida a superfície. Assim, a histerese é uma medida qualitativa frente adesividade, neste caso o fenômeno de interação química entre interfaces pode ser melhor entendido com valores de energia de superfície de sólidos e líquidos, ou energia interfacial.

## 1.5 ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS SÓLIDOS

Aferir a tensão superficial de um líquido pode ser feito de forma direta. O mesmo não pode ser dito em relação a energia de superfície de materiais sólidos. Neste caso, a medida é feita pela escolha de um grupo de líquidos de prova que vão gerar valores de ângulo de contato como resultado da interação destes líquidos com a superfície do sólido em análise. Assim, esta medida se torna dependente do conhecimento da tensão superficial dos líquidos de prova usados. Outro agravante na determinação da energia de superfície de sólidos, é que não existe um grupo universal de líquidos de prova a ser aplicado, pois dependendo do material analisado deve-se levar em conta possíveis interações superficiais, reatividade e solubilidade.

Desta forma, é de extrema dificuldade a comparação de energias de materiais diferentes, partindo do princípio que estas tenham sido obtidas através de líquidos de prova diferentes. Em outras palavras, os valores de energia de superfície são relativos aos líquidos de prova utilizados. Mesmo quando o grupo de líquidos é o mesmo, a energia de superfície obtida a partir

dos valores de ângulo de contato formados ainda pode não ser a mesma. Este fato se dá porque na literatura, ainda não existe um entendimento universal do que é energia de superfície, uma vez que existem diversas teorias e métodos utilizados para converter dados de ângulo de contato em energia superficial dos sólidos. Além do mais, nenhuma das teorias utilizadas consegue definir com exatidão o comportamento interfacial dos materiais. Ainda assim, as medidas de energia de superfície de sólidos são de grande utilidade, quando se pretende analisar um mesmo grupo de materiais, desde que para isto, seja feito um planejamento e escolha de uma metodologia específica para um determinado grupo de amostras [35] [36]. Isto não significa que os valores de energia sejam inexatos, mas não podem ser considerados uma propriedade intrínseca do material. Porém, se adotarmos um grupo de líquidos e uma metodologia de energia para o mesmo universo de amostras, estes valores podem ser utilizados com grande coerência entre si. Assim, alguns modelos de cálculo de energia de superfície foram sugeridos por pesquisadores e passaram a ser amplamente aplicados em estudos de energia de superfície.

#### 1.5.1 Modelo de Zisman

Segundo Zisman [37], quando um líquido se espalha livremente ao longo de uma superfície, significa que sua tensão superficial é menor ou igual à da superfície a que se espalha. Em uma análise mais exata, se o ângulo de contato entre as suas interfaces for igual a zero, quer dizer que aquela superfície possui energia superficial do mesmo valor que a tensão superficial do líquido utilizado para a análise. Assim, Zisman desenvolveu sua metodologia analisando diferentes líquidos com tensão superficial conhecida. Estes líquidos variam dos mais apolares (< tensão) aos mais polares (> tensão), assim seus ângulos de contato com a superfície serão iguais a zero e o mais afastado de zero possível, respectivamente. Por meio de um diagrama que relaciona o cosseno do ângulo de contato ( $\cos \theta$ ) em função da tensão superficial dos líquidos, pode-se fazer um ajuste linear entre os pontos obtidos. O valor extrapolado até a interseção com  $\cos \theta = 1$  ( $\theta = 0$ ) representa a tensão superficial do líquido que possui a energia igual a da superfície do material sólido, a Figura 7 ilustra o método de Zisman.

### Modelo de Zisman para polietileno de baixa densidade

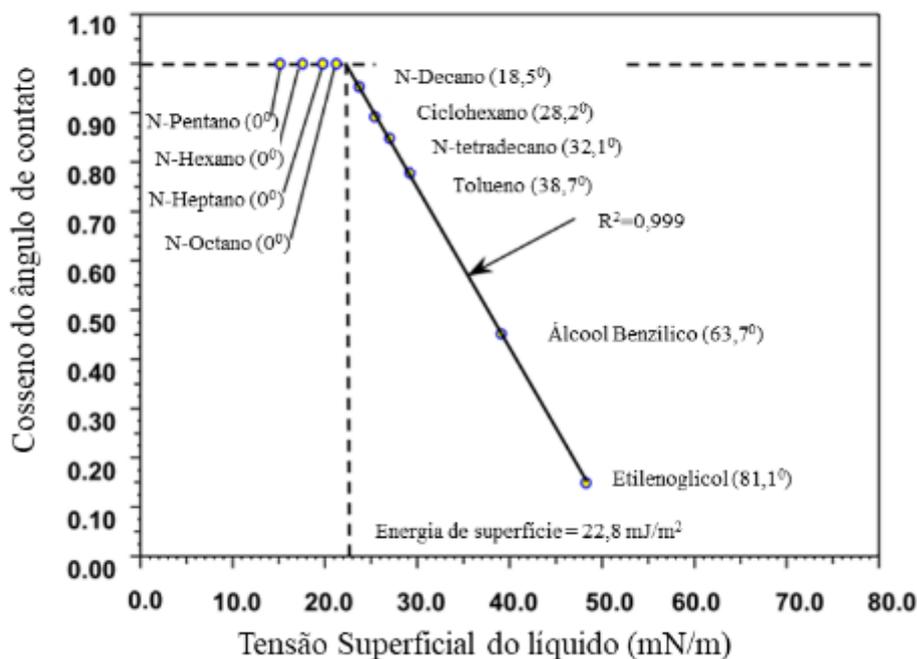


Figura 7 - Modelo de Zisman de um filme de polietileno com energia de superfície igual 22,8 mJ/m<sup>2</sup> [38].

Porém, este método possui limitações, além de não dar conta de discriminar as componentes polares e apolares da superfície (pois se obtém um valor absoluto de energia), e no caso de superfícies de caráter mais polar, há uma grande dispersão dos dados, levando a um baixo ajuste quanto a regressão linear. Assim, o modelo não é aplicável a materiais que passam por tratamentos térmicos ou a plasma, pois estes terão em geral, uma mínima característica polar.

#### 1.5.2 Modelo de Owens/Wendt

O modelo Owens/Wendt [39] foi proposto de forma a levar em conta as interações específicas entre líquidos e a superfície de sólidos. Owens e Wendt consideraram a energia superficial dos sólidos como sendo o resultado da contribuição das componentes polares e dispersivas existentes entre as interfaces sólido/líquido [39]. Matematicamente, este modelo é baseado nas equações fundamentais de Young (equação 2) e de Good, equação 14 abaixo:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d)^{0,5} - 2(\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p)^{0,5} \quad (14)$$

Que combinadas resultam em uma equação da forma  $y = ax + b$ :

$$\frac{\gamma_l (\cos \theta + 1)}{2(\gamma_l^d)^{0,5}} = (\gamma_s^p)^{0,5} \frac{(\gamma_l^p)^{0,5}}{(\gamma_l^d)^{0,5}} + (\gamma_s^d)^{0,5} \quad (15)$$

Assim, de posse de uma série de líquidos de prova e seus respectivos ângulos de contato com a superfície analisada, é possível plotar um diagrama com os valores referentes a abcissa e a ordenada. Através de um ajuste linear, obtém-se diretamente o valor da componente polar da energia superficial do sólido ( $\gamma_s^p$ ) pelo coeficiente de angular da reta ( $a$ ) e a componente dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) é calculada pela intercessão da reta e o eixo das ordenadas ( $b$ ). Apesar de fornecer um valor mais detalhado da energia de superfície total dos materiais, o modelo em questão exige a utilização de muitos líquidos de prova, para se obter um bom ajuste, e somado a isto, deve-se conhecer as componentes da energia de cada líquido utilizado.

### 1.5.3 Modelo de Fowkes

Este modelo descreve a energia de superfície de um sólido como a soma de dois componentes (dispersiva e polar). Matematicamente este modelo é equivalente ao de Owens/Wendt, diferindo somente no modo a tratar estas forças.

A teoria de Fowkes é baseada na equação de Young, na definição de energia de adesão de Dupré e no conceito de Fowkes que este mesmo trabalho de adesão é consequência da interação das componentes dispersivas e polares, como segue respectivamente:

$$I_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (16)$$

$$I_{sl} = 2[(\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d)^{0,5} + (\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p)^{0,5}] \quad (17)$$

A combinação das três equações nos fornece:

$$(\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d)^{0,5} + (\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p)^{0,5} = \frac{\gamma_l (\cos \theta + 1)}{2} \quad (18)$$

A equivalência entre Fowkes e Owens/Wendt vem da equação acima, se dividirmos os dois lados por  $(\gamma_l^d)^{0,5}$  voltamos a equação primária de Owens e Wendt.

Note que para a teoria de Fowkes só é necessário o uso de dois líquidos de prova, um polar e outro apolar. Se em um primeiro momento medirmos o ângulo de contato com o sólido em questão, por meio de um líquido apolar, quer dizer que a componente polar  $\gamma_l^p$  é igual a zero e que a tensão superficial total do líquido só depende da componente apolar ( $\gamma_l^d = \gamma_l$ ), já que o valor de tensão do líquido é conhecida, a equação (19) se reduz a:

$$\gamma_s^d = \frac{\gamma_l (\cos \theta + 1)^2}{4} \quad (19)$$

Desta forma a componente dispersiva da energia superficial do sólido pode ser calculada diretamente. De posse do valor de  $\gamma_s^d$ , o segundo passo é medir o ângulo de contato utilizando um líquido polar, que possui as componentes dispersiva e polar da tensão superficial conhecidas. Voltando à equação de Fowkes teremos somente a componente polar do sólido ( $\gamma_s^p$ ) como incógnita, finalmente a energia de superfície total pode ser obtida por:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (20)$$

Os líquidos de prova mais recomendados e utilizados na literatura são o diodometano, que devido a sua simétrica molecular, não apresenta a componente polar e a água, que além de ter as componentes polares e apolares, fornece diretamente informação quanto a hidrofobicidade.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FILMES DE CARBONO AMORFO FLUORADO (a-C:F)

Apesar de serem genericamente classificados como polímeros a plasma, carbono amorfo fluorado é uma classe de material que pouco tem em comum com polímeros convencionais, formados por unidades regularmente repetidas de um monômero. Nestes materiais as cadeias são pequenas, ramificadas e terminadas com um alto grau de reticulações. Filmes de a-C:F possuem uma estrutura desordenada e esta característica depende da intensidade e energia das espécies que bombardeiam o filme durante seu crescimento. Quando obtidos em sistemas de PECVD, são formados por reações fruto da combinação das espécies ativas geradas pela quebra das ligações do gás precursor. Assim as características estruturais destes materiais são função da combinação de espécies como o CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, ligações saturadas entre carbonos e a intensidade de bombardeio a superfície do filme por átomos de flúor [40].

A estrutura e o efeito do bombardeio sobre as superfícies dos filmes podem ser melhor entendidos em trabalhos que exploram o grau de fluoração pela substituição dos átomos de hidrogênio presentes na rede estrutural de filmes de a-C:H por átomos de flúor. Em virtude da ligação C-H possuir uma energia de ligação da ordem de 3,6 eV, menor em comparação a energia de ligação do par C-F (5,4 eV), a liberação do hidrogênio da rede é facilitada dando lugar a ligações C-F durante o processo de deposição. Esta substituição leva a mudanças estruturais, aumentando defeitos de coordenação devido ao maior diâmetro atômico do flúor [41] [42]. A introdução do flúor em filmes de carbono amorfo altera significativamente a estrutura das ligações químicas características do filme. À medida que a composição química de flúor exceda a quantidade de 10 % até aproximadamente 20 %, nestes materiais, o grau de desordem na rede já pode ser identificado pela técnica Raman. Nota-se maior intensidade e alargamento dos picos D e G (Figura 8) [43]. O aumento na intensidade da banda D ocorre pela formação de clusters aromáticos com hibridizações sp<sup>2</sup>. Este comportamento é resultado da alteração tanto no ângulo quanto no comprimento das ligações C-C sp<sup>2</sup> nos anéis que compõem os clusters da estrutura [44]. À medida que mais flúor é incorporado, até um patamar de aproximadamente 25 %, ocorre a transição entre a estrutura molecular do carbono tipo diamante para um material mais próximo às características poliméricas, o que pode ser percebido pelo aumento da razão  $I_D/I_G$  [45]. Neste caso, há um evidente aumento na luminescência do espectro de Raman [46]. É importante notar que a técnica de Raman é extremamente sensível a ligações

$sp^2$ , e para uma melhor compreensão do comportamento estrutural do filme quanto ao incremento de flúor, a observação da luminescência junto a outras técnicas como XPS e infravermelho se tornam essenciais.

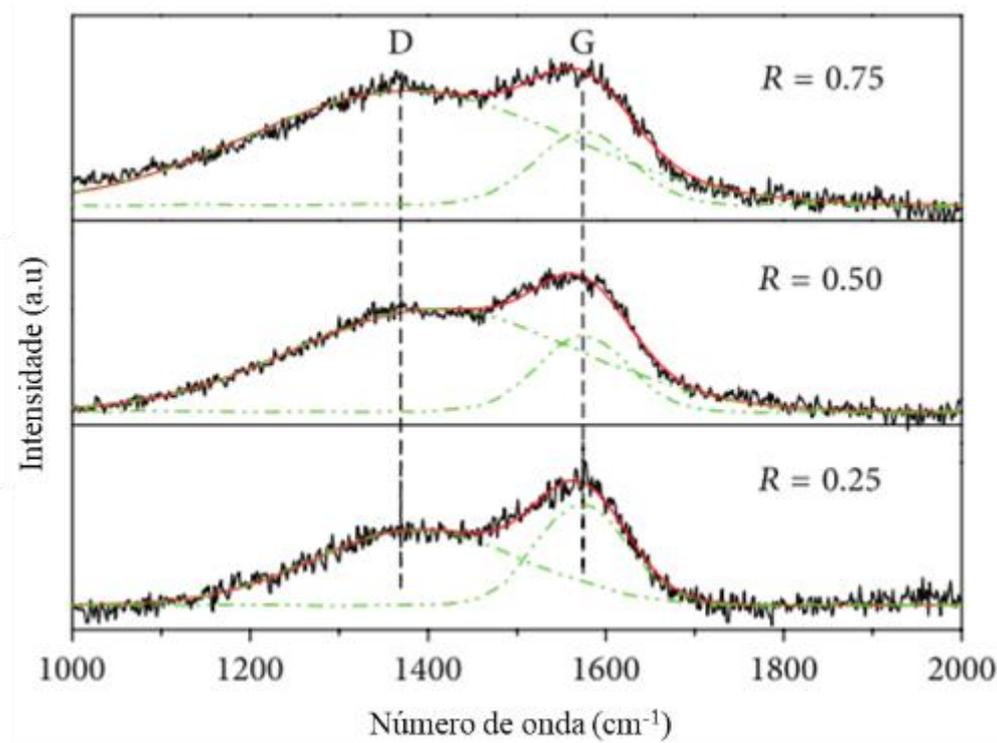


Figura 8 - Evolução da banda D e G em filmes de a-C:F em diferentes teores de flúor (quanto maior o R, maior a teor de flúor), adaptado de [45].

A identificação de bandas de ligação C-F por XPS e IR reforçam o comportamento observado nos espectros de Raman. Nos espectros de infravermelho, o comportamento de duas bandas de ligação torna-se uma assinatura da incorporação de flúor, uma na região entre 950 e 1400  $cm^{-1}$  referentes aos modos vibracionais de grupamentos  $CF_x$  ( $x=1,2$  e 3) e outra que se estende de 2700 a 3300  $cm^{-1}$  referentes a modos de vibração de grupos  $CH_x$  [47]. Percebe-se que em teores de 19%, à medida que a quantidade de flúor aumenta, a banda referente as ligações CF aumenta, enquanto que o modo de vibração CH se torna menos intenso (Figura 9), reforçando que o flúor é incorporado através da remoção de hidrogênio, ou que a combinação de radicais de carbono fluorado é predominante [48][46].

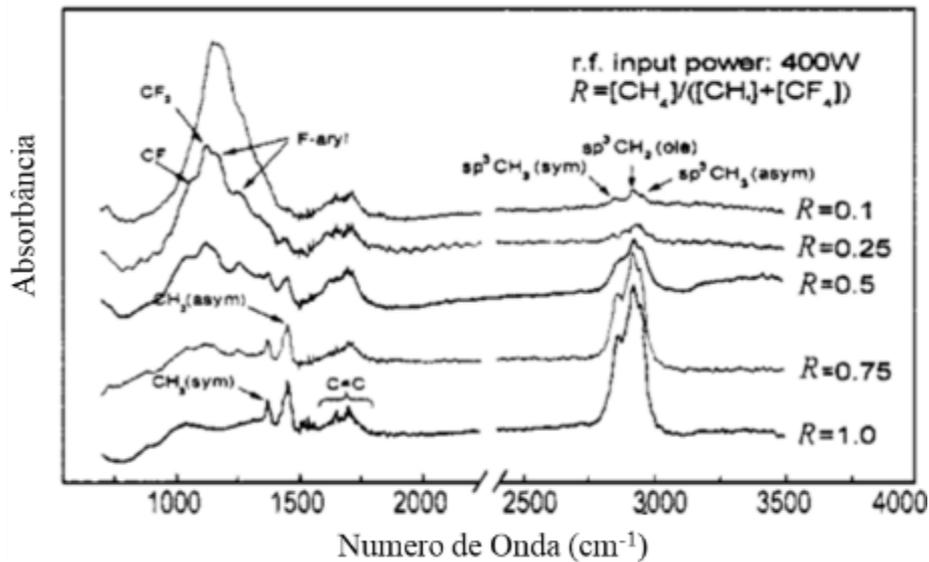


Figura 9 - Espectro infravermelho, relação entre modos vibracionais  $\text{CH}_x$  e  $\text{CF}_x$  à medida que o teor de flúor aumenta na mistura de gases precursores ( $R=\text{CH}_4/\text{CF}_4$ ), adaptado de [48].

Outra característica do teor de flúor é o aumento de ligações cruzadas na rede amorfa, resultado de mais ligações  $\text{sp}^2$  [49][50][46]. Este fenômeno é vinculado a outros dois modos vibracionais (Figura 10), em aproximadamente  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$ , característico de grupos olefínicos ( $\text{HFC}=\text{C}<$ ) ou anéis aromáticos fluorados e a estiramento da ligação C-C nos grupos  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}<$ , respectivamente [51][52].

A rede dos filmes de carbono fluorado é em grande parte estruturada por anéis de ligações C-C, C-H e C-F interligados por grupos C-F<sub>2</sub>. Como terminadores de cadeia, atuam os grupos C-F<sub>3</sub> e, quando o flúor está ligado a estruturas olefínicas, podem existir terminações com grupos C-F<sub>2</sub> e  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}<$  [45][53]. Assim, em comparação a filmes a-C:H, a rede deixa de ser interligada por ligações  $\text{sp}^3$  e adquire uma estrutura menos densa, permitindo uma maior flexibilidade no que reflete em uma menor tensão interna desses filmes.

Quando se trata de recobrimentos em forma de filmes finos, a redução da tensão interna do filme é um fator positivo, pois esta limita a espessura do filme e a adesão ao substrato. Além da alteração estrutural causada pela incorporação do flúor, existem outros dois fenômenos responsáveis pela diminuição da tensão interna. Durante a deposição, além das reações responsáveis pelo crescimento do filme, ocorre a formação de ácido fluorídrico como subproduto volátil no durante a formação do filme. Esta reação acaba por retirar hidrogênio não

ligado em excesso que poderia ficar aprisionado no filme. A diferença de massa entre o carbono e o hidrogênio gera uma distribuição desequilibrada de energia nas espécies reativas formadas por estes dois átomos no plasma. Já o flúor possui uma massa atômica semelhante à do carbono. Desta forma, a energia fornecida pelo campo elétrico será mais bem distribuída entre as espécies reativas, refletindo em uma distribuição mais homogênea da tensão nas ligações constituintes da rede estrutural do filme [54].

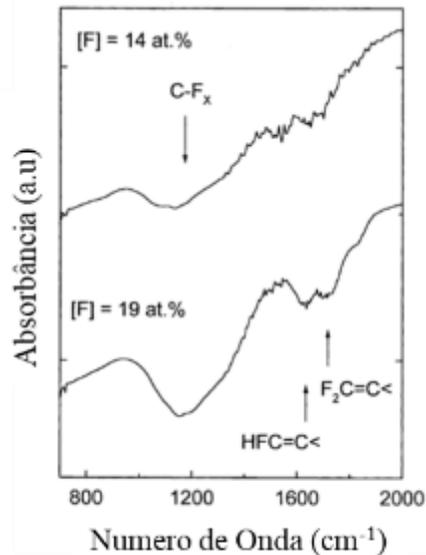


Figura 10 - Espectro de infravermelho evidenciando os picos referentes aos grupamentos olefínicos fluorados, adaptado de [46].

Também é de se esperar que a mudança estrutural tanto na composição, quanto na morfologia dos filmes de carbono amorfo levaria a alterar características tribológicas [55]. Propriedades como dureza, resistência ao desgaste e coeficiente de atrito estão diretamente ligados a razão  $sp^3/sp^2$ . Com a diminuição da quantidade de ligações do tipo  $sp^3$ , a estrutura se torna menos densa com maior fração de ligações  $sp^2$  levando a uma diminuição das propriedades citadas, em relação a filmes, como exemplo, o DLC sem incorporação do flúor [56][57]. A Figura 11 mostra a redução da dureza em filmes com teores progressivos de flúor, de 0 a 75%, identificados por A e AF 75, respectivamente.

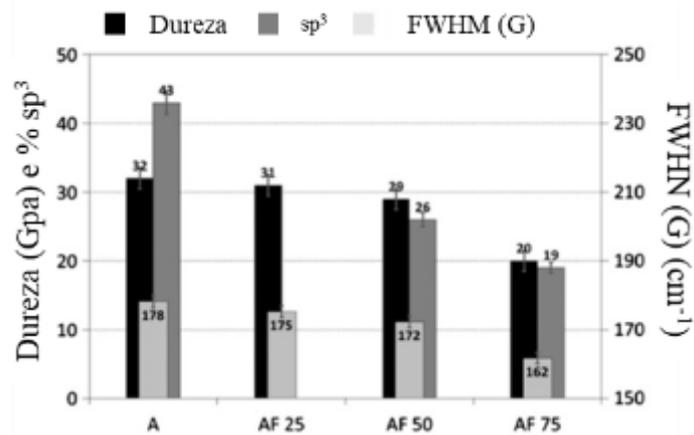


Figura 11 - Diminuição da dureza junto a intensidade de ligações  $sp^3$  em função do aumento da composição de flúor no filme (AF 75 refere-se a 75% de flúor no gás de formação do filme), adaptado de [56].

A redução da energia de superfície em filmes de carbono amorfo fluorado é evidente quanto ao valor do ângulo de contato obtido. Estudos mostram que este valor pode aumentar significativamente quando o flúor é incorporado nos filmes [45][58][41][59]. A energia de superfície é resultado das contribuições das interações de caráter polar e as interações de caráter dispersivo da composição química do material. Particularmente, no caso do flúor, a adição deste elemento proporciona um aumento na parcela polar, porém a redução da componente dispersiva é suficiente para diminuir a energia de superfície total [60].

A diminuição da componente dispersiva é atribuída a  $-C-CF$ ,  $CF$  e  $CF_2$ . Mais especificamente, a redução da energia acompanha o aumento da composição de flúor no filme. Em proporções de flúor acima de 30% grupamentos  $-CF_2$  começam a ocorrer com maior frequência, e em contrapartida, o conteúdo de  $-C-CF$  começa a diminuir. A partir de composições acima de 37%, ligações  $-CF$  também tomam lugar frente aos grupos  $C-CF$  (Figura 12 e Figura 13). Como é conhecido que a energia tende a diminuir com o aumento de ligações fluoradas, a diminuição da energia é atribuída a grupos como  $-CF$  e  $-CF_2$ . O mesmo pode ser observado em materiais de PTFE (politetrafluoretano), pois a baixa energia de superfície é atribuída a unidades repetidas de  $-CF_2$  na cadeia de carbono principal.

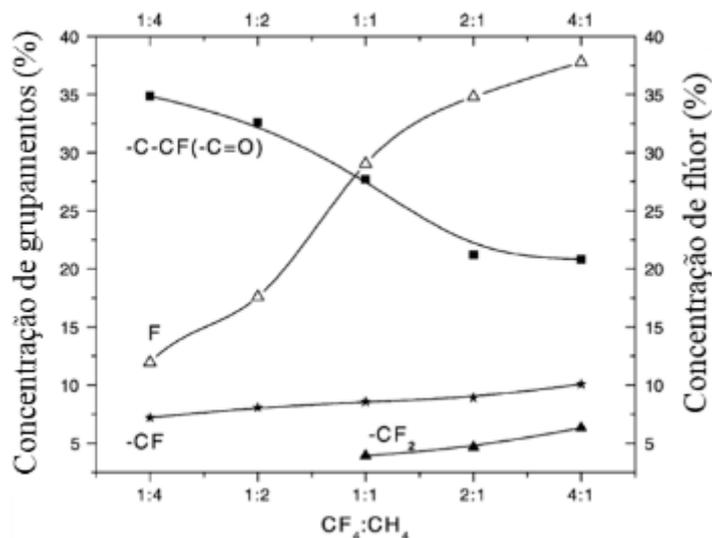


Figura 12 - Dinâmica da concentração de grupamentos fluorados, adaptado de [56].

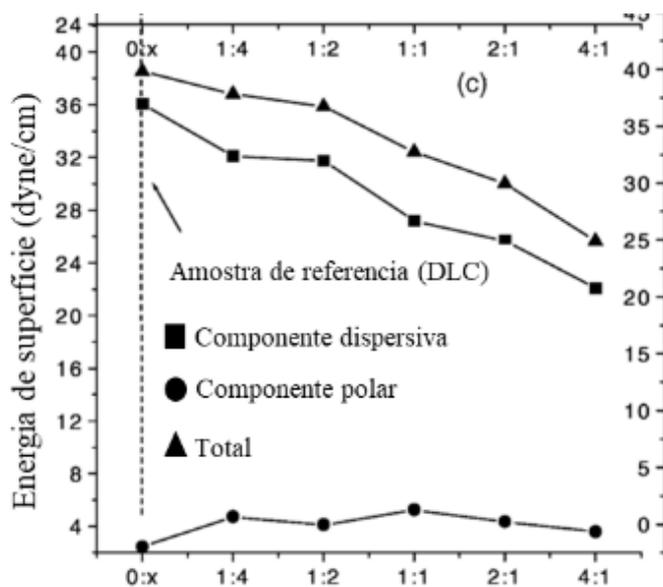


Figura 13 - Energia de superfície em função da concentração de flúor, adaptado de [57]

## 2.2 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO

Existem três fenômenos responsáveis pelo processo de deposição de filmes: a formação do plasma, composta pela dissociação do precursor e formação das espécies reativas; a interação plasma-superfície e as reações de sub-superfície no filme. A intensidade destas duas últimas etapas é função da intensidade das espécies ativas formadas no plasma. A formação e

subsequente crescimento do filme dependem da energia com que as espécies reativas possuem, tanto para se depositarem diretamente na superfície ou se chocarem com a superfície do substrato, o que aumenta a ocorrência de sítios ativos responsáveis pela adsorção de outros radicais [61].

Parâmetros do sistema de deposição (potência, pressão, fluxo de gases, temperatura e frequência de excitação) afetam diretamente características do plasma, isto é, a densidade das espécies excitadas (íons e elétrons), a função distribuição de energia dos elétrons, o potencial do plasma e outros. Ao controlar esta relação pode-se variar o grau de interação entre a superfície e o plasma, e também entre as espécies reativas, possibilitando obter diferentes tipos de filmes. A depender do gás de alimentação, diferentes tipos de filmes podem ser produzidos; carbono amorfo hidrogenado no caso de gases puramente compostos por hidrocarbonetos; carbono amorfo fluorado em casos de misturas de gases hidrogenados e fluorados, e no caso de gases como o  $\text{CF}_4$ , a tendência é a formação de filmes de caráter polimérico [62]. Assim, filmes obtidos por gases como o tetrafluoretileno podem ser resultado de diferentes mecanismos de formação.

As diferentes características dos filmes são definidas pelos processos físico-químicos que ocorrem durante a deposição. Estes processos definem a cinética de formação do filme, estando associados a criação de sítios ativos pelo bombardeamento das espécies excitadas, e a deposição de espécies neutras na superfície do substrato, que darão continuidade ao crescimento do filme [63]. A dinâmica destes processos está ilustrada na Figura 14.

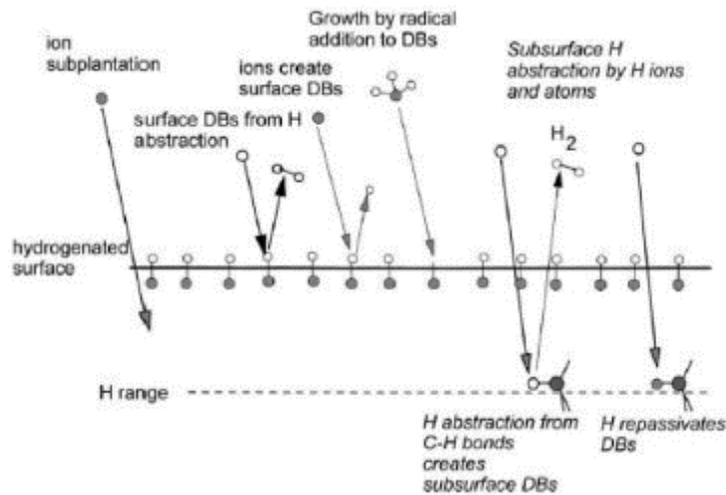


Figura 14 - Fenômenos físico-químicos associados ao crescimento de filmes de carbono [63].

O crescimento do filme se dá pelos mecanismos de camada adsortiva e subimplantação iônica, onde ocorrem simultaneamente os fenômenos listados abaixo:

- Reações no plasma (Tabela 1);
- Interações entre o plasma e a superfície;
- Reações entre o substrato e as primeiras camadas já formadas do filme.

Tabela 1 - Reações que ocorrem no plasma (Bierdman 2004).

<b>Resultado da interação</b>	<b>Exemplo</b>
Excitação	$X_2 + e^- \rightarrow X_2^* + e^-$
Dissociação	$X_2 + e^- \rightarrow 2X + e^-$
Ionização	$X_2 + e^- \rightarrow X_2^+ + 2e^-$
Ionização dissociativa	$X_2 + e^- \rightarrow X^+ + X + 2e^-$
Captura de elétron	$X_2 + e^- \rightarrow X_2^-$
Captura eletrônica dissociativa	$X_2 + e^- \rightarrow X^- + X$

A eficiência de deposições por PECVD depende diretamente da energia de bombardeio dos íons e a mistura gasosa dos gases precursores. Neste contexto, o crescimento de filmes de

a-C:H ocorre por dois processos presentes simultaneamente nas reações de subsuperfície e na superfície do filme: o processo físico de sub-implantação iônica e o processo químico que envolve espécies neutras e desidrogenação (mecanismo de camada adsortiva).

### 2.2.1 Mecanismo de camada adsortiva

Neste mecanismo, leva-se em conta que a superfície do substrato está em sua maioria recoberta por ligações C-H. Processos de erosão química e de bombardeio durante a deposição removem átomos de hidrogênio da superfície, criando sítios ativos. Essas ligações pendentes podem adsorver radicais neutros formados no plasma, a depender do coeficiente de adesão que possuem.

O mecanismo de camada adsortiva está associado somente a reações químicas que ocorrem na superfície, uma vez que os sítios ativos são criados por hidrogênio atômico incidente, no caso de hidrocarbonetos. Os átomos de hidrogênio por serem muito pequenos, acumulam energia suficiente para penetrar somente 2 nm na superfície [64]. Ao incidir no filme podem remover outro hidrogênio presentes nas ligações C-H e formarem hidrogênio molecular ( $H_2$ ). Em filmes de a-C:H, o hidrogênio cria ligações terminais, pois é capaz de realizar somente uma ligação química, o que implica que as ligações pendentes estão relacionadas ao átomos de carbono [65].

Apesar do hidrogênio ser o responsável por criar sítios ativos, uma atmosfera rica neste elemento pode não ser vantajosa, uma vez que o excesso de hidrogênio irá contribuir a passivação dos átomos de carbono ativados.

### 2.2.2 Mecanismo de subimplantação iônica

Neste mecanismo prevalecem as interações de caráter físico, ou seja, está associada a transferência de energia entre as espécies reativas e os átomos constituintes da superfície. Neste caso, estamos tratando diretamente do bombardeio iônico. Os íons colidem com a superfície de forma que a energia cinética acumulada seja suficiente para transferir momento através dos átomos presentes no filme. Após a primeira colisão ocorrem colisões binárias de forma a dissipar a energia cinética ao longo da rede, provocando um processo de erosão (*sputtering*) da superfície ou rearranjo estrutural. Como já mencionado, os dois mecanismos atuam

simultaneamente, neste caso a erosão causada alimentará o mecanismo de adsorção de radicais neutros (mecanismo de camada adsortiva).

A este mecanismo associam-se as tensões conferidas à rede estrutural do filme. A penetração dos íons nas camadas atômicas superficiais cria uma região de alta pressão localizada, favorecendo a densificação e a formação de ligações  $sp^3$  (Moller 1993), e conseqüentemente o crescimento do filme. Quando falamos em densificação, consideramos a formação de hibridizações  $sp^3$  em um volume delimitado. Assim, segundo o modelo proposto por Robertson (2002), durante a densificação, a energia necessária para um íon atravessar a superfície de deposição (energia de penetração ou  $E_p$ ) é no mínimo proporcional à energia liberada ao se deslocar um átomo da superfície para criar um sítio ativo (energia de deslocamento ou  $E_d$ ) somada à energia de coesão dos átomos na superfície do sólido (energia de ligação ou  $E_b$ ), como segue no balanço energético abaixo:

$$E_p \sim E_d + E_b \quad (21)$$

Isto quer dizer que para um íon incidente atravessar a superfície e se instalar nos interstícios subsuperficiais precisa ter energia maior que  $E_p$ , assim a densificação se torna viável a aumentar as ligações  $sp^3$  ao redor do local de incidência. Particularmente a este modelo proposto, o alívio da tensão ocorre quando a energia de penetração é dissipada na rede por emissões de fônons no momento do choque entre íons e superfície, assim ocorre uma relaxação da estrutura pelo incremento de ligações  $sp^2$ . Ligações  $sp^2$  também são formadas quando os íons incidentes possuem energia menor a  $E_p$ , neste caso, os íons não conseguem penetrar na superfície e tendem a se estabilizar adquirindo este tipo de hibridização. Assim, conclui-se que o filme é uma mistura de regiões de alta densidade atômica ( $sp^3$ ) e regiões mais amorfas formando uma espécie de trama de ligações  $sp^2$ . A Figura 15 ilustra esquematicamente a ocorrência deste processo por penetração direta e por penetração indireta, onde há o recuo do íon incidente após a colisão.

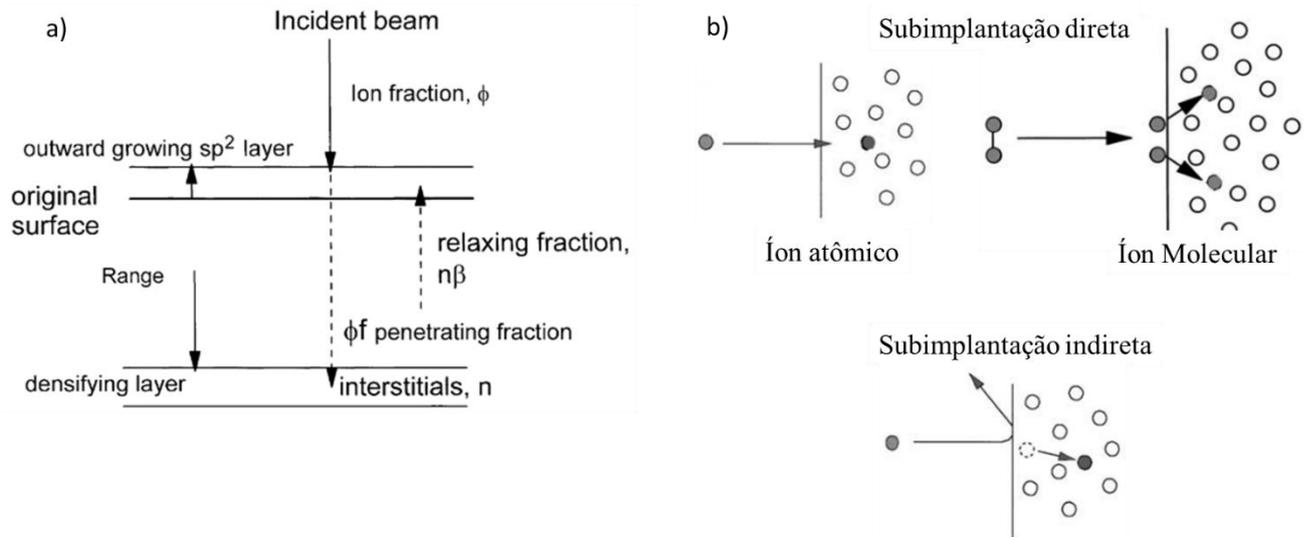


Figura 15 – Processo de densificação por subimplantação iônica (a) e mecanismos de subimplantação direta e indireta (b) [63].

A dinâmica de formação de filmes fluorados e a evolução de suas propriedades físico-químicas dependem da quantidade de flúor presente no plasma. Assim a deposição a plasma pode produzir uma estrutura que vai desde um DLC fluorado, passando por um estado de transição de caráter grafítico e chegando a um ponto em que a quantidade de flúor é alta o suficiente para ocorrer reações de polimerização (a exemplo de gases precursores fluorados livres de hidrogênio).

A baixas concentrações de flúor os fenômenos de subimplantação iônica e de camada adsortiva continuam atuando, mas desta vez, passa a ocorrer uma concorrência entre o flúor e o hidrogênio na dinâmica de bombardeio, o flúor incidente ( $F^+$ ) possui energia suficiente para retirar um átomo de hidrogênio presente no filme e se acomodar na rede. À medida que o hidrogênio é substituído, formam-se espécies C-CF e C-F na superfície. No plasma, o radical preferencial passa a ser o  $F^+$  que, por sua vez, se combina para formar mais espécies ligantes (C-CF e C-F ainda não incorporadas ao filme) e se combina com o hidrogênio removido para formar HF. Como o hidrogênio é um terminador de cadeia, sua captura na forma de HF, aumenta ainda mais a quantidade de sítios ativos na superfície, favorecendo a incorporação das espécies ativas fluoradas ainda presentes no plasma.

A estrutura tipo diamante começa a tomar a forma grafítica à medida que a presença de  $F^+$  atinge um ponto onde a formação das espécies C-CF e C-F dão lugar a formação dos radicais

C-F<sub>x</sub>, mais especificamente radicais -CF<sub>2</sub>. A partir desta condição, para concentrações altas de flúor, aproximadamente 40 %, os radicais CF<sub>2</sub> podem não ser mais capturados pelos sítios ativos e passam a atuar como monômeros (unidades repetidas). Assim as espécies fluoradas no plasma começam a se combinar e aumentar o volume, caracterizando uma competição entre a formação de filme e uma polimerização ainda mesmo no plasma. Este ponto limite é responsável pela aparição de particulados na câmara de deposição e baixa aderência dos filmes. Em síntese, a Figura 16 ilustra o processo descrito acima.

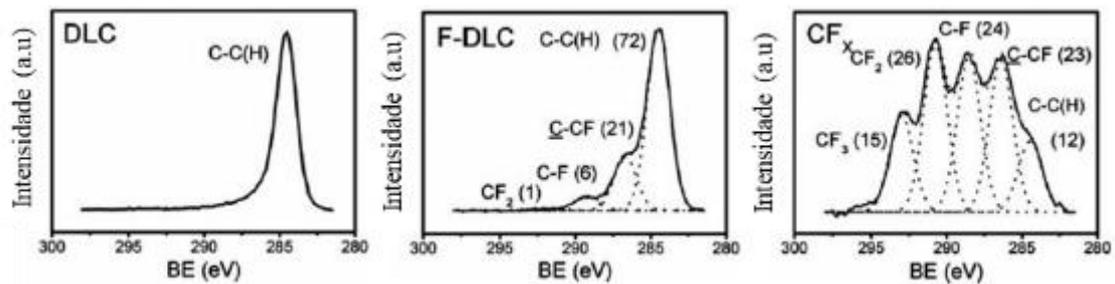


Figura 16 - Espectros XPS partindo de recobrimento de DLC até um polímero CF<sub>x</sub>, da esquerda para direita, adaptado de [62].

### 2.3 POLIMERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO FLUORADO POR PECVD

A polimerização a plasma resulta em materiais com algumas particularidades diferentes aos polímeros produzidos por métodos convencionais, neste caso, o material formado assemelha-se mais a um copolímero. Esse tipo de polímero é formado por dois ou mais monômeros, porém no caso da polimerização a plasma, a cadeia é formada por uma rede altamente reticulada com muitas terminações de cadeia (Figura 17).

Dentre os polímeros depositados por plasma, os que provavelmente recebem grande destaque quanto a sistemas de rf-PECVD, são aqueles depositados a partir de gases precursores compostos por carbono e flúor (hidrogenados ou não). Estes sistemas permitem controle das propriedades dos filmes através da manipulação de parâmetros de deposição. Neste caso, existem três níveis de controle. Diretamente pode-se configurar a potência fornecida ao sistema, o tipo de gás de alimentação, o tempo de deposição, a temperatura e posição do substrato. De forma mais indireta, consequência dos parâmetros operacionais, estão os parâmetros energéticos das espécies ativas assim como a taxa de deposição. Por último, consequência de

todos os parâmetros anteriores, as propriedades intrínsecas do recobrimento (tensão interna, adesão ao substrato e características mecânicas, tribológicas, químicas e morfológicas).

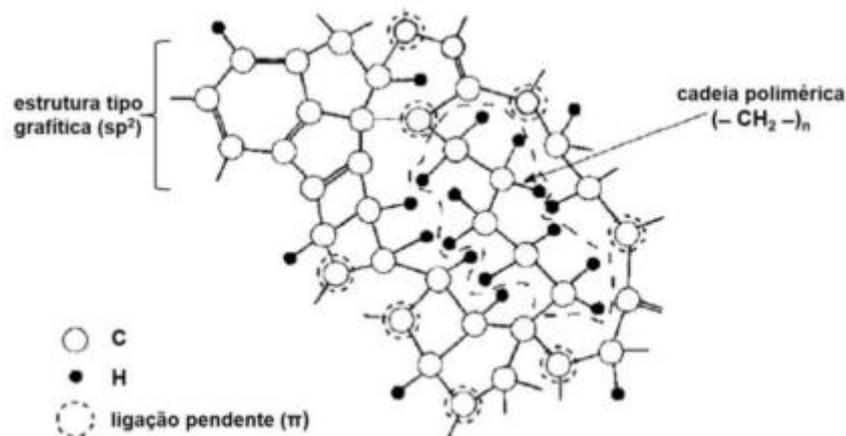


Figura 17 - Rede polimérica de hidrocarbonetos produzido via plasma [40].

Em polímeros fluorados a definição do gás precursor, seja puro ou uma mistura, levará à produção das espécies ativas, e dentre estas, as mais importantes são as que contêm átomos de flúor ( $F^+$  e radicais  $CF_x$ ). Ao mesmo tempo em que os radicais  $CF_x$  são construtores de cadeias, os átomos de flúor são limitantes ao processo de formação do filme (não ao processo de polimerização), pois o bombardeio destas espécies causa o desgaste (*etching*) da superfície. Visando o balanço entre estas espécies, muitos trabalhos já foram efetuados utilizando uma gama de gases fluorados, dentre eles, podemos citar o tetrafluoretileno e suas misturas com metano, o tetrafluoretano, difluorometano, octafluorbutano etc [66][67][68]. Dentro deste contexto, nota-se que um excesso de flúor não é vantajoso ao processo de deposição de filmes poliméricos, pois há uma relação estequiométrica específica frente a átomos de carbono no que diz respeito a formação de radicais formadores de cadeia.

A quantidade de átomos de flúor em relação a átomos de carbono no gás precursor pode levar a uma excessiva formação de íons de flúor, que por sua vez limitam o crescimento do filme. A depender da intensidade de fragmentação das moléculas do gás precursor, ocorre excessiva formação de átomos de flúor e contraposto a radicais  $CF_x$ , o que desfavorece o crescimento do filme. Em sistemas de rf-PECVD, fixando-se parâmetros como potência e pressão de gás, a razão estequiométrica entre átomos de flúor e carbono (F/C) no gás precursor indica a relação das espécies ionizadas que serão produzidas no plasma. O aumento desta razão leva a um aumento das densidades relativas de átomos de flúor e diminuição da densidade de

radicais formadores de cadeia ( $CF_x$ ) [69]. A Figura 18 demonstra este comportamento correlacionando a estequiometria dos gases fluorados e as densidades relativas das espécies presentes no plasma, razões F/C iguais a 2 são favoráveis a uma maior concentração das espécies  $CF_x$ .

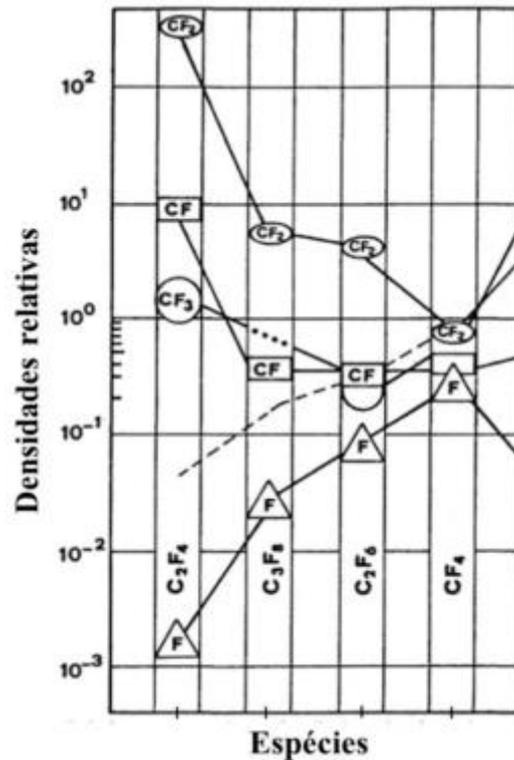


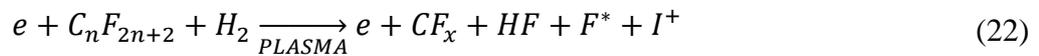
Figura 18 - Concentração dos radicais ativos  $CF_x$  ( $CF$ ,  $CF_2$  e  $CF_3$ ), do flúor ( $f$ ) e de elétrons com energia superior a 11 eV (linha pontilhada) em sistemas PECVD em função da estequiometria do gás precursor [69].

Gases como o 1,1,1,2 tetrafluoroetano além de possuírem razão F/C favorável a formação de radicais  $CF_x$ , possuem dois átomos de hidrogênio em sua estequiometria. O hidrogênio é um forte redutor, o que aumenta a probabilidade de se combinar com flúor atômico e formar HF, contrabalançando a relação de F/C [66].

Porém não só a razão F/C e a quantidade de radicais  $CF_x$  individualmente são responsáveis pelo crescimento do filme. A depender da metodologia de deposição, o crescimento do filme também é consequência da densidade de partículas carregadas no plasma, e a criação de sítios ativos pelas espécies que bombardeiam a superfície do filme. Assim, destacam-se o método de polimerização a plasma de forma contínua e de forma pulsada, os quais aplicam diferentes dinâmicas de controle das espécies carregadas no plasma.

A polimerização a plasma foi desenvolvida, originalmente, de forma a aplicar o campo elétrico de forma contínua (*continuous wave plasma enhanced chemical vapor deposition, CW-PECVD*) como qualquer outra reação a plasma. Sendo assim, é a técnica mais tradicional para produção de filmes de carbono fluorado. Neste tipo de polimerização ocorre uma ininterrupta atuação das espécies aceleradas no plasma. O choque contínuo destas partículas leva a uma maior produção de radicais livres na etapa de iniciação, formando um excesso em relação ao consumo destes radicais durante as etapas de propagação e terminação de cadeia. Os radicais em excesso acabam por ficar aprisionados na rede entrelaçada das cadeias poliméricas que vieram a crescer. Assim, polímeros produzidos por plasma contínuo, além de possuírem alta ocorrência de ligações cruzadas, são mais suscetíveis à degradação por oxidação e absorção de umidade causados pelas ligações insatisfeitas de radicais livres presentes na rede [68] [70].

Estudos realizados por autores como d'Agostino *et al.* [71] levaram à validação experimental de um modelo cinético proposto para descrever a reação de crescimento de filmes de carbono fluorado polimerizados por plasma contínuo. A começar pela etapa de iniciação, a equação (22) descreve a formação das espécies ativas, em uma atmosfera contendo flúor carbono e hidrogênio.



Após a iniciação, ocorre a etapa de ativação, na qual há a interação das partículas carregadas (íons positivos e elétrons) com as primeiras camadas poliméricas ( $POL_n$ ) já aderidas a superfície do substrato. Neste momento, insaturações acompanhadas de ligações pendentes e tensão dão origem a sítios ativos (equação (23)) responsáveis pela etapa de propagação da cadeia polimérica ou terminação de cadeia (equação (24)).



A equação (24) representa a desativação da superfície polimérica, porém isto ocorre de uma maneira mais complexa do que parece. Este processo está relacionado a três cinéticas simultâneas durante esta etapa, segundo o esquema cinético na Figura 19.

Partindo dos radicais  $CF_x$  a cinética da reação pode tomar o caminho de equilíbrio (a), onde pode ocorrer formação de outros componentes reativos ( $C_yF_z$ , sendo y e z relações estequiométricas de cada átomo) na fase gasosa ou contribuir para o crescimento polimérico reagindo com os sítios ativos da superfície (via (b)). A formação das espécies adicionais na rota (a) também pode contribuir para a propagação (via(c)). Porém condições de deposição a altas potências e pressões (100 W e 3 torr) levam a formação de moléculas ainda mais pesadas (via (d)), caracterizando uma polimerização não só na superfície mas também na fase gasosa, conforme reportado por alguns autores, este fenômeno pode ser evidenciado pela formação de pó durante a deposição[61][72][71].

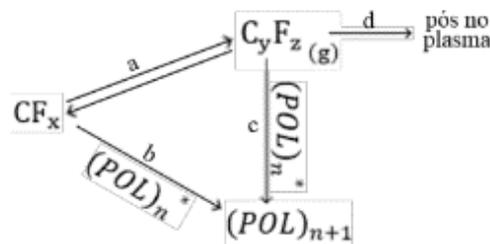


Figura 19 – Cinética de equilíbrio da reação de polimerização.

Fica evidente que a rota (b) é a única favorável ao processo de deposição do filme. Deposições a pressões abaixo de 2 torr e 50 W tendem a manter o equilíbrio deslocado para essa via de reação.

Nestas condições, assim como citado anteriormente, é possível validar parâmetros experimentais, como concentração de radicais  $CF_x$ , quantidade de partículas e temperatura como fatores que influenciam a deposição. Isso se faz pela relação da taxa de reação ( $R_p$ ) e o produto da constante cinética de Arrhenius ( $K_p$ ) e a presença das espécies fluoradas ( $[CF_x]$ ) e sítios ativos ( $\theta_{act}$ ) (equação (25)).

$$R_p = K_p [CF_x] \theta_{act} \quad (25)$$

Mais especificamente, ( $\theta_{act}$ ) representa a fração da superfície que contem sítios ativos. Como este fator é função das espécies que bombardeiam a superfície, podemos imaginar a

variação dos sítios ativos em função do tempo (equação (26) ocorrida durante a ativação e desativação mostradas nas equações (23) e (24).

$$d\theta_{act}/dt = K_a f(n_e) \theta_{pol} - k_b \theta_{act} = 0 \quad (26)$$

Em uma situação estacionária, podemos escrever que:

$$d\theta_{act} = \left(\frac{K_a}{k_b}\right) f(n_e) \theta_{pol} \quad (27)$$

onde ( $f(n_e)$ ) representa a função de densidade de partículas ativas (ânions e elétrons), as constantes cinéticas de ativação e desativação são representadas por ( $K_a$ ) e ( $k_b$ ), respectivamente e  $\theta_{pol}$  é a fração da superfície já polimerizada e conseqüentemente, desativada.

Se considerarmos que após algumas camadas de deposição terem se formado, a superfície está quase completamente desativada, então  $\theta_{pol} = 1$ . Substituindo a equação (27) em (25), temos a taxa de reação (polimerização) em função dos parâmetros observados experimentalmente.

$$R_p = K_p [CF_x] f(n_e) \quad (28)$$

É notório que o grau de fragmentação dos monômeros no plasma e o bombardeio à superfície do substrato, são fatores que mitigam o processo de crescimento de filmes poliméricos. Devido a isto, estudos foram realizados com o fim de aprimorar o controle do processo de deposição para melhor qualidade química e estrutural dos filmes. Yasuda *et. al.* [73] foram pioneiros neste tipo entendimento. Em seu trabalho propôs a relação W/FM (onde W é a potência imposta ao plasma, F e M são a vazão de monômero e a massa molecular, respectivamente) como uma ferramenta útil para correlacionar a estrutura polimérica do filme e parâmetros de deposição. Este termo fornece uma medida quantitativa da energia do sistema por unidade de massa do monômero. Assim concluiu que geralmente baixos valores de W/FM levam a menos fragmentação do monômero e conseqüentemente menos ligações cruzadas.

Contudo, as considerações a partir de valores de W/FM foram de grande contribuição para reflexão sobre a composição polimérica, e os limites que a técnica de plasma contínuo possui em termos de controlabilidade do crescimento do filme. De forma a amenizar a etapa de ativação das espécies reativas e com isso permitir maior tempo de residência para a etapa de

propagação, a deposição por plasma pulsado () impõe ao sistema ciclos de trabalho (*duty cycles*) nos quais a fonte permanece operando intermitentemente (em milissegundos). Mais especificamente, o ciclo de trabalho é a parcela de tempo que a fonte permanece ligada em relação ao tempo total em que permanece ligada e desligada (Figura 20).

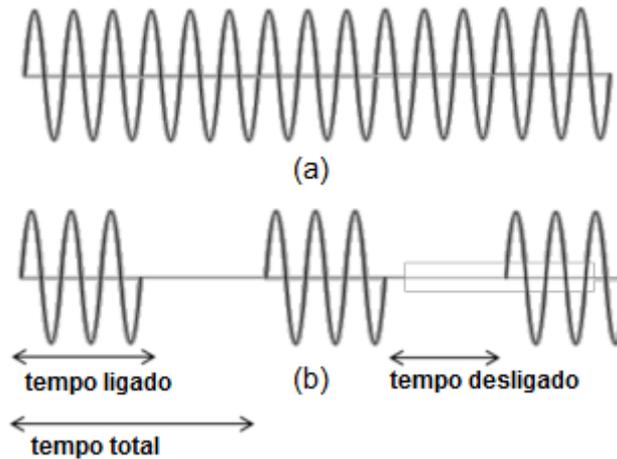


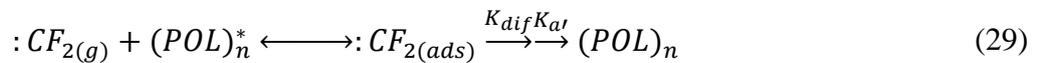
Figura 20 - Operação de trabalho em polimerização por sistemas rf-PECVD, (a) plasma contínuo e (b) plasma pulsado.

Conceitualmente, é possível perceber que o uso do plasma pulsado fornece uma composição mais seletiva durante a polimerização a plasma. Sob este modo de operação, espécies reativas criadas durante os curtos períodos de tempo do plasma ligado são consumidas subsequentemente nos períodos de plasma desligado. Uma variedade de espécies reativas (radicais neutros e ionizados, podendo ser átomos ou moléculas) são criadas nos períodos de plasma ativado, e quanto mais reativas, mais contribuiriam para reagirem entre si no próprio plasma. Porém, com a intermitência do plasma, esta reatividade é voltada para a propagação da cadeia polimérica nos primeiros momentos de plasma desativado. Portanto, processos competitivos envolvendo recombinação radical-radical frente a reação radical-mônômero será desfavorecida, reduzindo a quantidade de ligações pendentes na superfície dos filmes e o aprisionamento de radicais livres aprisionados na rede atômica.

Adicionalmente a estes fatores, a potência média imposta durante o modo de plasma pulsado é menor quando comparado ao modo contínuo. Longos períodos de plasma desativado permite a troca de energia entre o substrato e suas vizinhanças, permitindo a dissipação de calor.

Baixas temperaturas no substrato promovem menos fragmentação dos monômeros durante a propagação do filme.

O modelo de crescimento no caso de sistemas de plasma pulsado difere ao apresentado para sistemas de plasma contínuo no que diz respeito a adição da cinética que envolve a interação dos radicais e a superfície do filme. Neste caso, como a energia entregue ao sistema é menor, a quantidade de radicais livres é bem menor e também a criação de sítios ativos na superfície do polímero. Como o sistema passa por períodos de tempo sem descargas elétricas, os radicais tem mais liberdade de serem desorvidos e se difundirem pela rede ( $K_{dif}$ ) de modo a se rearranjarem em regiões de menor energia ( $K_{at}$ ) (equação (29)).



Assim, dois tipos de morfologia são observados em filmes produzidos por este modelo. Para baixos valores de ciclos de trabalho, a baixa densidade de radicais e sítios ativos, associados ao alto índice de difusão, leva à formação de estruturas com maior ordenamento de cadeia (em forma de tiras), resultado da coalescência de aglomerados de radicais difundidos pela superfície. Já para maiores ciclos de trabalho, a quantidade de radicais aumenta e o tempo para se difundirem diminui, diminuindo o alcance da difusão dos radicais, este comportamento diminui a formação das tiras até um ponto que se formam estruturas nodulares.

## 2.4 APLICAÇÕES DE FILMES DE CARBONO FLUORADO

Filmes finos de carbono fluorado depositados a plasma foram produzidos por diferentes métodos durante, pelo menos, três décadas, ampliando sua aplicabilidade na área de tecnologia dos materiais. Estes materiais têm muitas aplicações nos campos da biomedicina, indústria têxtil, papelreira, dispositivos eletrônicos e demais campos onde as propriedades anticorrosivas e antiaderentes são benéficas. Como material mais conhecido para estes fins, podemos citar o exemplo do PTFE, ou teflon [74] [75].

Como todo polímero oriundo de reações a plasma, filmes de PTFE não possuem uma estrutura molecular definida devido a ocorrência de ligações cruzadas, porém as condições de produção visam minimizá-las ao máximo e, ao mesmo tempo, aumentar o teor de flúor retendo mais monômeros para o crescimento da cadeia principal. Estes fatores são resumidos ao termo

prático conhecido como característica teflon (*teflon character*) refletido quantitativamente pela razão entre a composição de flúor e carbono no filme formado (razão F/C, com valores próximos a 2). Assim, os demais recobrimentos de carbono fluorado, depositados a plasma por variados precursores são identificados como tipo-teflon quanto mais próximo a razão de composição F/C se aproximar de 2. [76].

A exemplo do teflon, os filmes tipo-teflon são depositados por polimerização a plasma com o fim de reproduzir o mesmo efeito estrutural. A depender de parâmetros como potência fornecida, tempo de deposição e posição do substrato em relação ao plasma, estes filmes podem obter morfologias micro ou nanoestruturadas semelhantes ao seu material de referência. Assim, no caso da deposição a plasma contínuo, para se atingir a característica teflon, neste caso, é indispensável que o substrato seja posicionado fora da zona luminescente do plasma, pois é necessário evitar a alta atividade das espécies. Na deposição a plasma pulsado, a alta atividade é amenizada com baixos valores de ciclo de trabalho (> 50).

Contudo, características de baixa adesão superficial podem ser obtidas tanto no modo de deposição a plasma contínuo e pulsado, obtendo uma morfologia rugosa (Figura 21) e maior intensidade das bandas  $CF_2$  responsáveis por conferir as características de baixa molhabilidade semelhantes às do teflon (hidrofobicidade e baixa histerese).

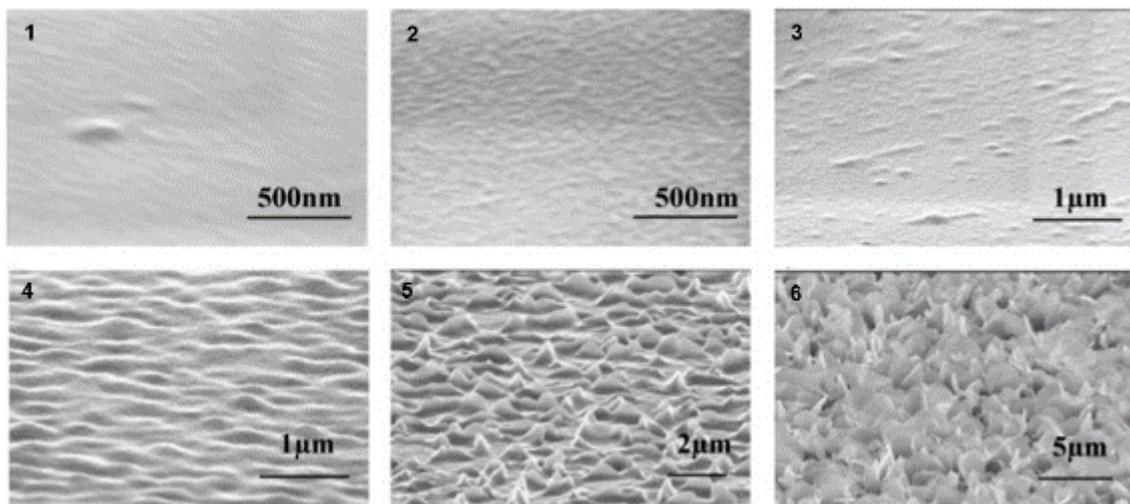


Figura 21 - Evolução da rugosidade do filme à medida que o substrato é afastado da região de luminescência (1 menos afastado e 6 mais afastado) [77].

## 2.5 MOLHABILIDADE DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO FLUORADO

Como visto, as propriedades hidrofóbicas e de energia superficial do recobrimento podem ser reguladas em função das dos parâmetros de deposição, se estes forem favoráveis a um bom grau de fluoração do filme. Uma correlação direta pode ser feita entre a hidrofobicidade de vários fluoropolímeros depositados em diferentes regimes e as razões F/C. Altos valores de ângulo de contato com a água, até mesmo maiores que no caso do teflon, podem ser obtidos para recobrimentos lisos depositados em regimes de baixa fragmentação. A Figura 22 reúne um apanhado de dados que envolvem as diferentes razões F/C obtidas por diferentes regimes e o ângulo de contato com a água (ACA). Nesta figura também é observado que ângulos de contato compatíveis com características de superhidrofobicidade são alcançados pelos filmes depositados por plasma pulsado, de fato, há uma diferença crucial observada em filmes depositados neste modo em relação ao modo contínuo. Plasmas pulsados tendem a formar micro/nano estruturas na superfície do filme favoráveis a regimes de baixa adesão com a água, como pode ser observado na Figura 23 .

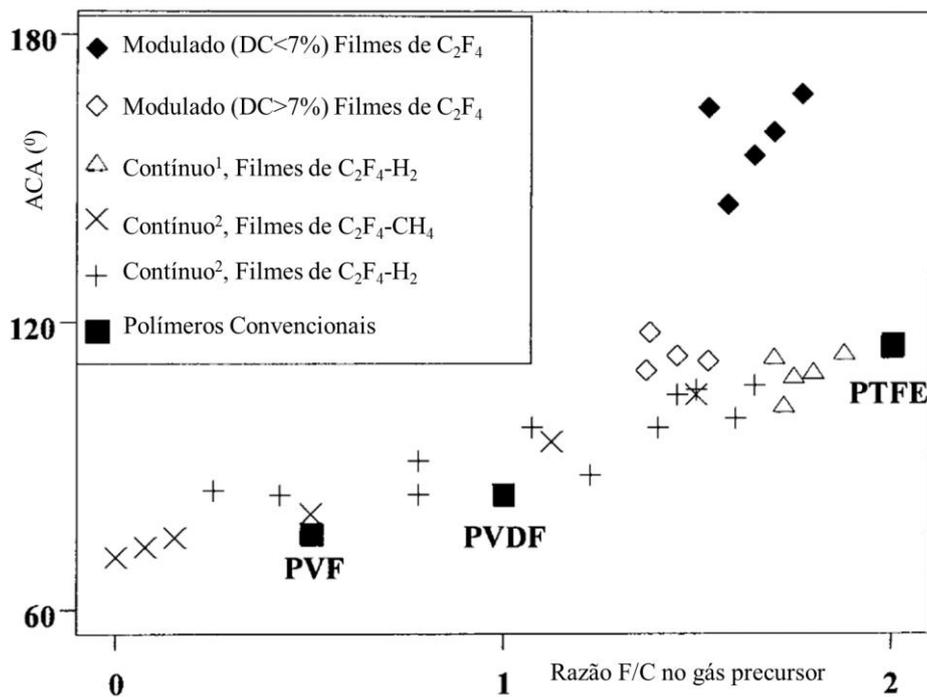


Figura 22 – Ângulos de contato (ACA) de polímeros fluorados depositados em diferentes condições e regimes, em função da razão F/C, adaptado de [40]. PVF = fluoreto de polivinilo; PVDF = fluoreto de polivinilideno; 1 – substrato afastado da região luminescente; 2 – substrato na região luminescente.

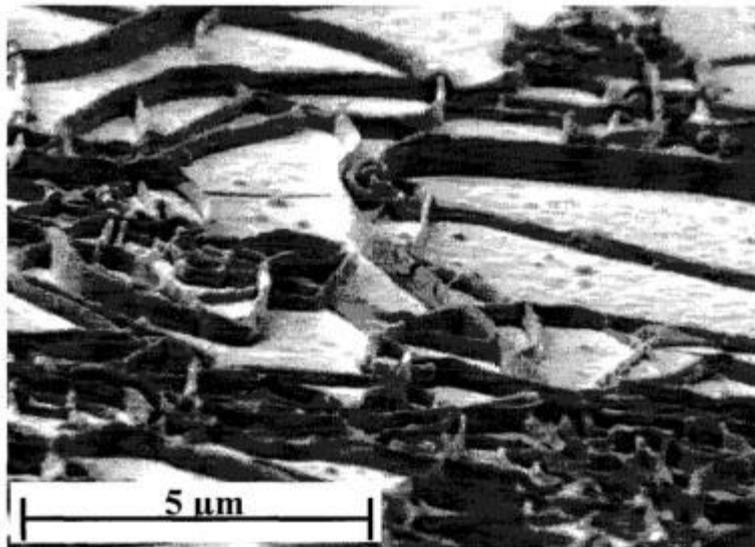


Figura 23 - Imagem de tiras fluoradas por micrografia eletrônica de varredura de um recobrimento tipo-teflon de tetrafluoretileno, em substrato de silício obtido através plasma modulado ( $DC < 7\%$ ) [40].

A molhabilidade de uma superfície depende não só de sua composição química, mas também fica claro que a morfologia aumenta este efeito. De fato, uma superfície lisa recoberta por um filme fluorado de baixa energia de superfície, atinge no máximo um ângulo de contato com a água (AC) por volta de  $120^\circ$ , e maiores valores de ângulo de contato medidos nestes recobrimentos são obtidos somente a partir do aumento da rugosidade do substrato ao qual são depositados[78][79]. Assim, para se obter uma superfície com características superhidrofóbicas são necessárias estruturas superficiais na escala micro e nanométrica.

Atualmente, as superfícies mais conhecidas e representativas do efeito superhidrofóbico são as folhas da flor de lótus, asas de insetos e penas de algumas aves, entre outras. Através da observação por um microscópio eletrônico, pode-se perceber que as folhas da flor de lótus possuem uma superfície duplamente estruturada: em maior escala (microestruturas) está a matriz superficial formada pelas paredes celulares, que por sua vez, são recobertas por nanoestruturas de cristais de cera. A asa de borboletas é formada por estruturas da ordem de 100 micrometros estriadas simetricamente formando subestruturas da ordem nanométrica [78][1]. O mesmo ocorre nas asas de aves aquáticas, estruturas compactas arrumadas de forma regular dão origem a um padrão micro/nano rugoso (Figura 24).

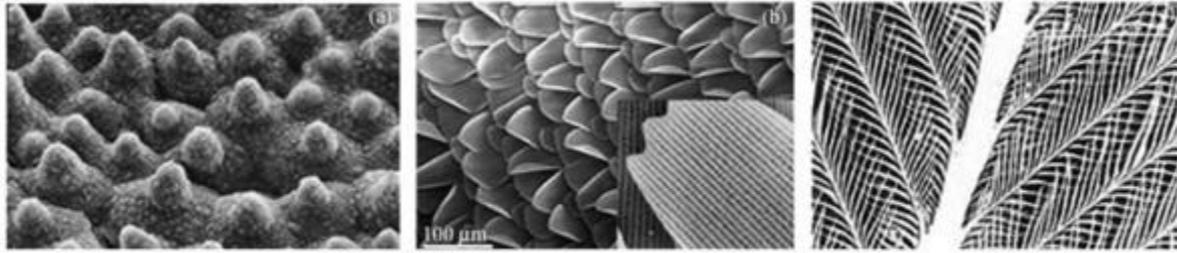


Figura 24 - Microestrutura de superfícies naturais. (a) Folha de Lotus, (b) asa de borboleta, (c) pena de uma ave aquática [78].

A combinação de nanoestruturas montadas sob estruturas maiores (escala micro) é conhecida como estrutura hierárquica [5]. A água forma gotas esféricas quando em contato com superfícies hierárquicas de baixa energia, e devido ao ar preso nos interstícios das nanoestruturas, a área de contato com a superfície e a adesividade são drasticamente reduzidas. Assim, quando as gotas rolam pela superfície removem qualquer partícula contaminante, promovendo a propriedade autolimpante (Figura 25).



Figura 25 - Superfície autolimpante pelo efeito de lótus [80].

## 2.6 PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS SUPERHIDROFÓBICAS.

Trabalhos recentes buscam de diversas formas reproduzir este efeito em peças metálicas, com o objetivo de induzir rugosidade hierárquica à superfície. Além da manipulação física, a adição de recobrimentos fluorados remete ao duplo efeito encontrado nas folhas de lótus. Li et. al. [13][13] produziu superfícies micro/nanoestruturadas em aço 304 e 316 aplicando ataque químico utilizando ácido fluorídrico seguido da deposição de filmes fluorados por PECVD utilizando pentafluoretano como gás precursor. O ataque químico à superfície levou a formação de nanoestruturas de óxido de ferro em forma de pétalas (Figura 26). Após a

aplicação do filme fluorado, as superfícies do aço 304 e 316 apresentaram ângulos de contato na faixa de  $160^{\circ}$  e  $140^{\circ}$ .

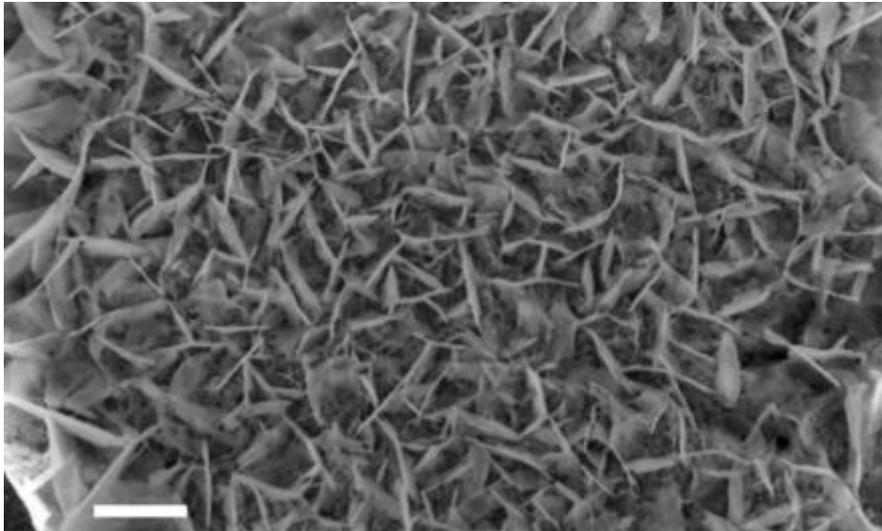


Figura 26 - Superfície de um substrato de aço 304 após ataque químico durante 5 minutos, produzindo estruturas hierárquicas de óxido de ferro, barra de escala correspondente a 1 micrometro [13].

Yu *et al.* [81] tratou a superfície de aço X52 (utilizado em tubulações industriais) com jateamento de areia e desbaste químico utilizando solução ácida de HCl, para promover rugosidade no material, subsequentemente utilizou (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetradecil) trimetoxisilano em solução para reduzir a energia de superfície. A Figura 27 mostra o efeito morfológico do tratamento. O tratamento superficial promoveu superhidrofobicidade ao material metálico, atingindo ângulos de contato até  $156^{\circ}$ , como mostra a Figura 28.

Outro exemplo de construção de micro/e nanoestruturas que utilizam de ataques físicos e químicos à superfície, é o trabalho realizado por Sirong *et al.* [79]. Neste estudo a superfície do aço X70 foi tratada com jateamento de areia e ataque químico até 360 minutos, porém a alteração química da superfície foi feita utilizando uma de solução de ácido mirístico. A Tabela 2 mostra o efeito que cada tratamento possui sobre o ângulo de contato, separadamente, e após a aplicação sequencial dos mesmos à superfície. O efeito destes tratamentos também pode ser observado na Figura 29. À medida em que cada etapa foi aplicada ao material, mais complexa se mostrou a morfologia da superfície, atingindo ângulos de contato de até  $160^{\circ}$ .

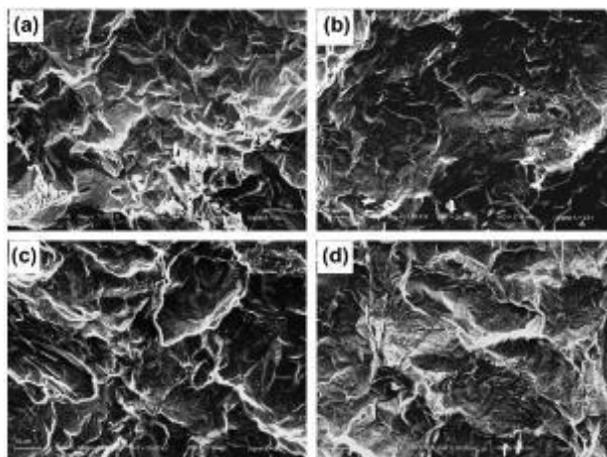


Figura 27 - Morfologia do aço X52 submetido a jateamento de areia e atacado quimicamente por soluções de HCl durante 90 minutos, (a) 5 mol/L, (b) 6 mol/L, (c) 7 mol/L e (c) 8 mol/L [81].

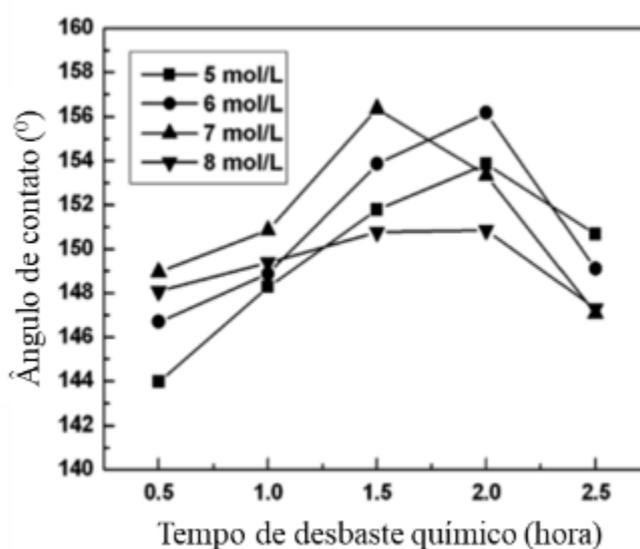


Figura 28 - Ângulo de contato como função do tratamento superficial [81].

Tabela 2 - Ângulo de contato em diferentes tratamentos superficiais, adaptado de [79].

Tratamento superficial	Ângulo de contato médio (°)
Jateamento de areia	83,3
Ataque químico (HCl)	141,6

<b>Modificação química (ácido mirístico)</b>	120
<b>Jateamento de areia+ Ataque químico (HCl)</b>	128
<b>Ataque químico (HCl)+ Modificação química (ácido mirístico)</b>	149,9
<b>Jateamento de areia+Ataque químico (HCl)+ Modificação química (ácido mirístico)</b>	153,5

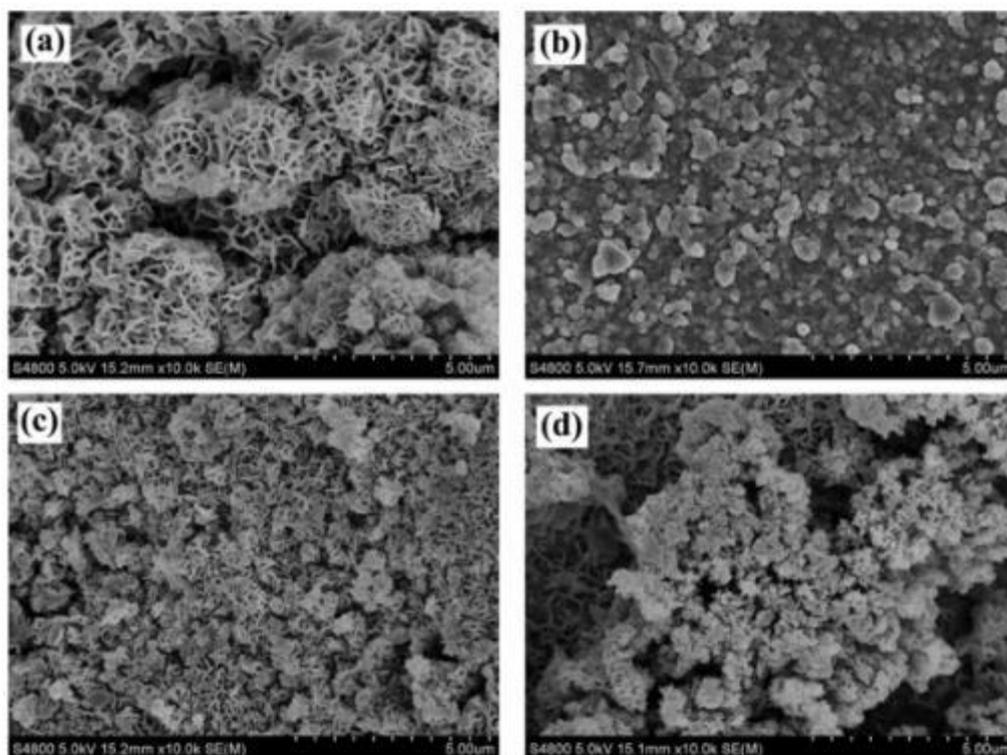


Figura 29 - Morfologia superficial do aço X70 em função do tratamento imposto: (a) somente ataque ácido (HCl), (b) somente jateamento, (c) jateamento + HCl e (d) todos os três anteriores.

Wang *et al.* [15] utilizaram um procedimento menos agressivo ao ambiente para produção de ligas de aço carbono superhidrofóbicas, utilizando oxidação catódica por meio da pulverização de solução salina para desgastar a superfície e criar rugosidade. Após este procedimento as peças metálicas foram imersas em solução de 1,1,2,2-perfluorometiltrimetoxilano. O que vale destacar neste estudo é que devido a reação de oxidação, os autores perceberam a formação de micro/nanoestruturas compostas de óxido de ferro (Figura 30) na superfície dos substratos, assim como relatado por Li *et al.* [13] e que estes tipos de estruturas mostram bons resultados quanto a hidrofobicidade.

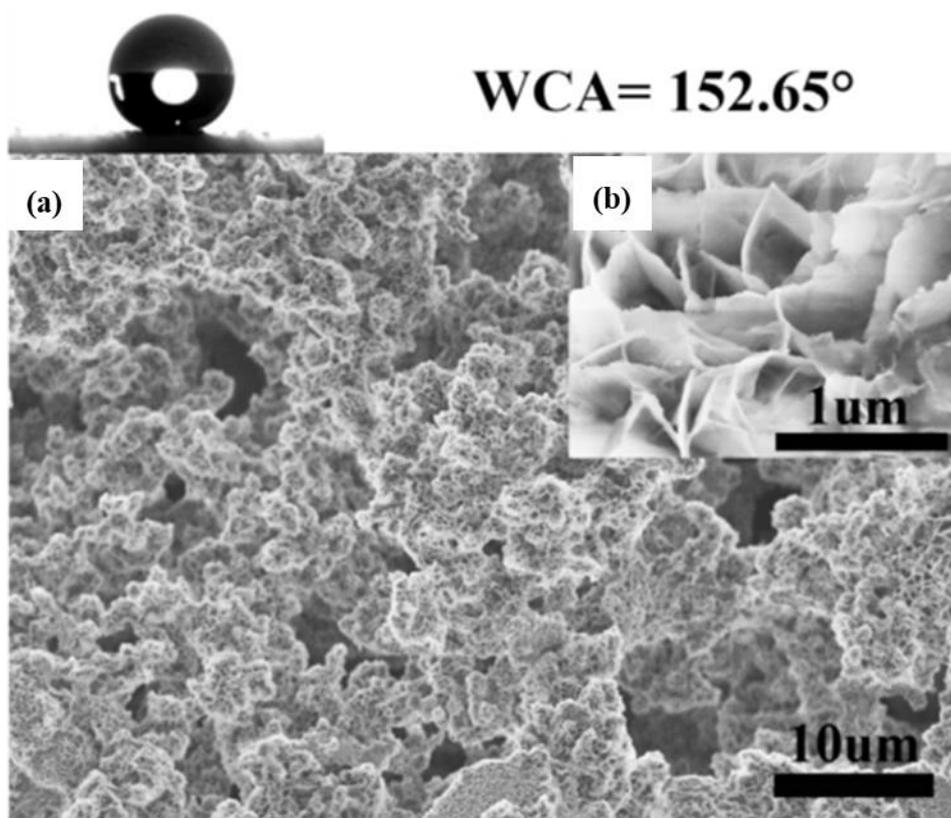


Figura 30 - Ângulo de contato com a água e topografia da superfície de aço carbono modificado, (a) estruturas aleatórias em escala micro e (b) micro estruturas de pétalas de rosa formadas por protuberâncias na escala nano, adaptado de [15].

Xie *et. al.* [82]descreveu a versatilidade do uso de nanopartículas de óxido de ferro através de diferentes morfologias que este material pode adquirir, a depender do controle do método de síntese, principalmente pela temperatura e pressão.

Zhong et al. [83] sintetizou nanopartículas de óxido de ferro em solução ácida de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), brometo de tetrabutilamônio, e constante fornecimento de hidróxido dissolvidos em etileno glicol. Após o término da reação a solução foi centrifugada e coletado o sobrenadante. Para entender o processo de formação, os sobrenadantes foram removidos da solução em diferentes tempos de reação. Como apresentado em seu estudo, a Figura 31 (a) mostra que primeiro ocorre a nucleação rápida de partículas amorfas primárias de aproximadamente 100nm. No estágio seguinte, ocorre uma agregação lenta e, conseqüentemente, o crescimento dessas partículas primárias dá origem a microesferas de cerca de 400 nm (Figura 31 b). Com o avanço da reação, a quantidade de microesferas aumenta até

que não existam mais nanopartículas (Figura 31 c). Ao mesmo tempo surgem as nanoestruturas em forma de aletas que crescem na superfície das microesferas (Figura 31). Assim, foi proposto o mecanismo de formação em duas etapas onde primeiramente ocorre a nucleação das nanopartículas e aumento de volume e, posteriormente, o crescimento das estruturas em forma de aletas.

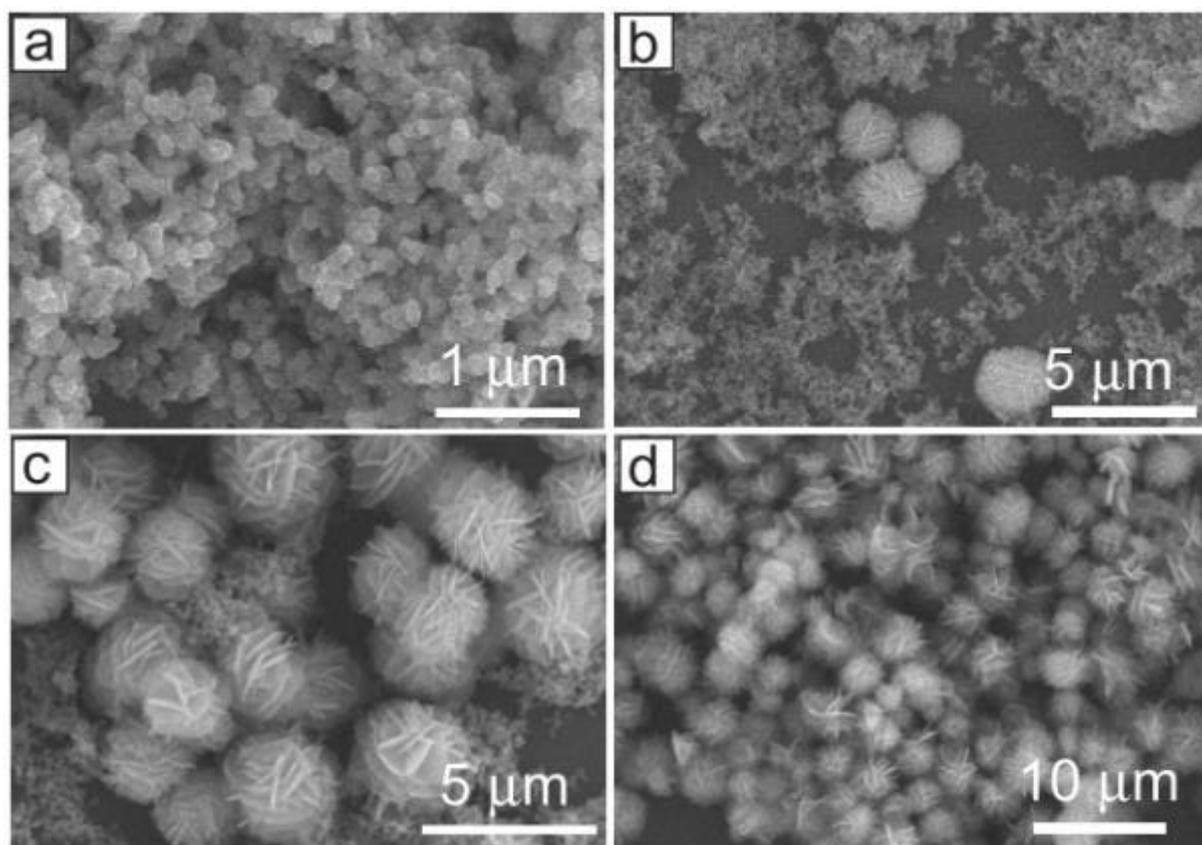


Figura 31 – Imagens de MEV mostrando etapas de crescimento das estruturas de óxido de ferro, adaptado de [83].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados substratos de silício cristalino com dimensões de 1,0 x 1,0 cm, clivados de modo a preservar a orientação cristalográfica (100). O silício foi escolhido como substrato devido à homogeneidade estrutural, para garantir a mesma interação das espécies reativas em toda a área da superfície durante o crescimento do filme. Este material é também conveniente quando se deseja caracterizar o filme quanto à rugosidade e espessura, pois a baixa rugosidade e planicidade garantem que os dados obtidos sejam fiéis às propriedades do filme.

Para garantir a qualidade dos filmes depositados, é necessário remover as impurezas, como poeira e gordura que possam estar presentes na superfície do substrato. Antes de ser levado ao processo de deposição, cada substrato passou pelas seguintes etapas de limpeza:

- Banho em ultrassom com álcool isopropílico durante 15 minutos;
- Lavagem com água destilada;
- Secagem com ar comprimido.

#### 3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES SOBRE SILÍCIO

O equipamento de rf-PECVD utilizado neste trabalho é constituído por uma câmara de deposição (reator) cilíndrica com volume de 5,0 litros. No seu interior estão posicionados dois eletrodos (catodo e anodo) planos e circulares de 8,0 cm de diâmetro, dispostos paralelamente a uma distância de 3 cm entre os dois.

Foram realizadas deposições com os substratos posicionados tanto no anodo quanto no catodo separadamente. Para cada deposição realizada, 4 substratos foram dispostos de forma simétrica nos eletrodos.

Após o posicionamento do substrato, a câmara foi fechada e seu interior foi submetido a um vácuo até atingir uma pressão de base da ordem de  $10^{-5}$  mbar para evitar contaminação do sistema.

O gás utilizado como precursor foi o 1,1,1,2-tetrafluoretano ( $C_2H_2F_2$ ) ou R-134a como é conhecido comercialmente. A vazão do gás dentro da câmara foi garantida por um controlador configurado para manter o fluxo constante. Para a deposição das diferentes amostras, foi variada

tanto a pressão quanto a potência de RF, conforme detalhado adiante, de acordo com as particularidades da posição do substrato. Os demais parâmetros de deposição foram mantidos constantes e estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros fixos de deposição

<b>Radiofrequência</b>	<b>13,56 MHz</b>
<b>Distância entre os eletrodos</b>	3,0 cm
<b>Gás precursor</b>	Tetrafluoretano
<b>Vazão de gás</b>	15,0 sccm
<b>Tempo de deposição</b>	10 min

### 3.2.1 Deposição no Catodo

Em testes preliminares, o gás precursor foi submetido diretamente ao processo de deposição. Porém o principal responsável pela adesão do filme ao substrato é a formação de uma pré-camada de carbetos de silício. Quando a espécie flúor está presente, ocorre preferencialmente a formação de tetrafluoreto de silício ( $\text{SiF}_4$ ), reduzindo a formação de sítios de carbetos, e conseqüentemente, frente às tensões da estrutura, a adesão não se torna suficiente manter a integridade do filme [84]. Desta forma, foi utilizado gás metano como precursor para depositar uma intercâmara de adesão de carbono amorfo de tipo doamante (DLC) e promover a formação de carbetos de silício.

Baseado em trabalhos realizados anteriormente no Laboratório de Recobrimentos Protetores da UFRJ/COPPE, a deposição da camada de adesão ocorreu seguindo os parâmetros da Tabela 4.

Após a etapa de formação da camada adesiva, o metano excedente no sistema foi purgado e novamente o interior do equipamento foi submetido a vácuo até que se atingisse a pressão de base já mencionada. A segunda e última etapa de deposição é propriamente responsável pela obtenção do filme fluorado.

A fim de compreender melhor a dinâmica de formação do filme e suas características morfológicas e composicionais, através dos métodos de análises que serão apresentados posteriormente a este item, foi adotado uma faixa de potencial de polarização que abrangesse valores (150-750V) favoráveis à substituição do hidrogênio pelo flúor. Os valores de pressão

de tetrafluoretano na câmara de deposição foram selecionados a partir do mesmo princípio. A Tabela 5 mostra cada amostra produzida a partir da combinação de valores de pressão e potencial de autopolarização, adicionais aos parâmetros já apresentados na Tabela 3.

Tabela 4 - Parâmetros de deposição da camada de adesão de DLC

<b>Tensão de autopolarização</b>	<b>350 Volts</b>
<b>Gás precursor</b>	Metano
<b>Pressão na câmara</b>	2 Pa
<b>Vazão de gás</b>	12,0 sccm
<b>Tempo de deposição</b>	1 min
<b>Temperatura</b>	< 100° C

Tabela 5 - Amostras produzidas no anodo em função do potencial de autopolarização e da pressão.

<b>Autopolarização (V)</b>	<b>Pressão (mbar)</b>		
	0,05	0,1	0,2
<b>150</b>	C150/0,05	C150/0,1	C150/0,2
<b>250</b>	C250/0,05	C250/0,1	C250/0,2
<b>350</b>	C350/0,05	C350/0,1	C350/0,2
<b>450</b>	C450/0,05	C450/0,1	C450/0,2
<b>550</b>	C550/0,05	C550/0,1	C550/0,2
<b>650</b>	C650/0,05	C650/0,1	C650/0,2

### 3.2.2 Deposição no Anodo

Assim como no catodo, testes preliminares foram realizados para definir os parâmetros de deposição. Baseados em trabalhos presentes na literatura [85][45][59] que utilizam o sistema de deposição pulsado e por corrente contínua, e particularmente um estudo recente sobre deposição utilizando tetrafluoretano [86][87], foram definidos intervalos de pressão de 0,05-0,5 mbar e potência de 5-60W. Nestes testes foi observado, que para a configuração do equipamento utilizado, valores muito altos de pressão (acima de 0,2 mbar) e de potência (acima de 50 W para pressões a partir de 0,2 mbar) favoreciam a polimerização fora da superfície e que consequentemente, era formada grande quantidade de particulados na câmara de deposição. Assim os parâmetros foram definidos segundo a Tabela 6. Desta vez, a camada de adesão não

foi necessária, e a deposição do filme de carbono fluorado foi realizada diretamente sobre o substrato.

Tabela 6 - Amostras produzidas no anodo em função da potência e da pressão de gás precursor.

Potência (W)	Pressão (mbar)		
	0,05	0,1	0,2
5	A5/0,05	A5/0,1	A5/0,2
10	A10/0,05	A10/0,1	A10/0,2
20	A20/0,05	A20/0,1	A20/0,2
30	A30/0,05	A30/0,1	A30/0,2
40	A40/0,05	A40/0,1	A40/0,2
50	A50/0,05	A50/0,1	A50/0,2

### 3.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 347

Substratos de aço inoxidável AISI 347 (SS347) com dimensões de 1 x 1 x 0,1 cm<sup>3</sup> foram limpos em banho ultrassônico com álcool isopropílico por 15 min. Após a secagem, foram atacados quimicamente por imersão em uma solução ácida, contendo 2 ml de HCl, diluídos em 30 ml de água destilada, com o acréscimo de 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2 g de FeCl<sub>3</sub> para a criação de micro/nanoestruturas de óxido de ferro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na superfície. Após o ataque químico, foram recobertos pelo filme de carbono amorfo fluorado depositado a 0,1 mbar de pressão e 20 W de potência durante 1,0 minuto no anodo do sistema de PECVD.

### 3.4 ENSAIOS DE INCRUSTAÇÃO

Os testes de incrustação inorgânica foram realizados com e sem agitação por um tempo de 3 horas. Para este fim, as soluções supersaturadas de carbonato de cálcio foram preparadas misturando soluções de 7,62 g / L de carbonato de sódio e 10,57 g / L de cloreto de cálcio di-hidratado em um becker de 1,0 L. As amostras de aço SS347 de 1 x 1 x 0,1 cm<sup>3</sup> foram fixadas nas paredes do becker imersas em banho isotérmico a 30 °C. Em cada experimento, um total de 9 amostras, uma amostra de referência, quatro amostras desbastadas quimicamente e quatro amostras desbastadas quimicamente e revestidas com filme de carbono fluorado foram testadas

simultaneamente. A agitação foi realizada usando um agitador comercial (RW20, Ika) a 1000 rpm.

### 3.5 MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

As medidas de ângulo de contato foram obtidas com um goniômetro modelo OCA 20 Contact Angle System, do laboratório de Sistemas Coloidais PEMM/UFRJ. Para minimizar desvios consideráveis nas medidas, em cada amostra foram aplicadas 3 gotas dos líquidos de prova, em cada gota, foram feitas 50 medidas de ângulo. Ao final o valor computado é uma média dos valores de ângulo de contato de cada gota. Este procedimento foi realizado para cada líquido de prova utilizado. Como a intenção é obter dados de molhabilidade e energia de superfície, os líquidos escolhidos foram a água e o diiodometano. Os valores de tensão superficial dos líquidos de prova estão expostos na Tabela 7.

Devido a praticidade de se utilizar somente dois líquidos de prova sem comprometer a precisão dos valores calculados, o modelo Fowkes [88] foi utilizado para o cálculo das energias superficiais das superfícies.

Tabela 7 - Líquidos de prova e seus respectivos valores de tensão superficial.

Líquidos de Prova	Tensão Superficial (mN/m)		
	Componente polar ( $\gamma_l^p$ )	Componente apolar ( $\gamma_l^d$ )	Tensão superficial total ( $\gamma_l$ )
Água	46,6	26,4	72,8
Diiodometano	0	50,8	50,8

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os filmes depositados em substratos de silício foram caracterizados por espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer). Cada espectro foi obtido a partir de 256 varreduras na faixa de 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Após da avaliação do potencial hidrofóbico dos filmes, os substratos de melhor desempenho foram submetidos a análise de composição química. A análise de composição foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) com radiação monocromática de Mg  $K\alpha$  com ângulo de ejeção dos elétrons de 80 graus.

Um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FE-SEM, Vega 3, Tescan) e um microscópio de força atômica (AFM, Alpha300 R, WITec) também foram empregados para caracterização da amostra. As imagens foram obtidas pelo microscópio de varredura Zeiss DSM 940 do Laboratório de Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE/UFRJ). Neste trabalho as micrografias obtidas por MEV foram utilizadas para analisar a morfologia da superfície dos substratos após os tratamentos superficiais.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 FILMES DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE SILÍCIO

A partir de espectros de infravermelho (Figura 32, Figura 33 e Figura 34) pode-se constatar a ocorrência de ligações carbono/flúor em concordância com o exposto na literatura, referente de filmes de a-C:H:F, a Tabela 8 apresenta um resumo dos picos mais relevantes observados. Os principais picos de absorção de FTIR dos filmes são observados na faixa de 600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  e os efeitos das condições de deposição podem ser resumidos da seguinte forma: i) uma banda forte e muito larga na faixa de 850-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser deconvoluída em sete picos sobrepostos, dois deles associados a CH e cinco a modos vibracionais de  $\text{CF}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ); ii) uma banda larga na faixa de 1520 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , em destaque, comprimentos de onda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  e 1720  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira é atribuída a grupos olefínicos ( $>\text{FC}=\text{CF}<$ ) ou a modos de vibrações em anéis aromáticos, já a segunda é atribuída a estiramentos das ligações C=O em aldeídos alifáticos ou C=C em terminações de cadeia do tipo  $-\text{CH}=\text{CF}_2$  e  $-\text{CF}=\text{CF}_2$  [89]. Esta tendência é relatada como sendo um indicativo da ocorrência de ligações cruzadas na rede amorfa [90][91] [92] [20] [93]; iii) um pico único em 615  $\text{cm}^{-1}$ , pouco observado em espectros de filmes de carbono amorfo fluorado ou em polímeros fluorados, provavelmente associado à deformação fora do plano em anéis de carbono monossustituídos [89] [47]; iv) uma banda exclusiva dos espectros dos filmes depositados no catodo, em uma faixa de 3670-3680  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada a modos de estiramento de ligações O-H em carbonos primários, secundários e terciários de cadeias alifáticas [89].

Ainda em relação a estes espectros, vale destacar a baixa intensidade dos modos de alongamento C-H na faixa entre 2800 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Alguns autores relatam que pelo efeito da substituição do hidrogênio pelo flúor, a banda de 1520 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  [94][95] se torna cada vez mais intensa ao passo que a banda de ligações  $\text{CH}_x$  diminui gradativamente, devido ao aumento de flúor incorporado na rede.

No caso dos filmes depositados no catodo, percebe-se que há uma peculiar diferença entre os filmes depositados a 0,05 mbar (Figura 32) e os demais depositados a 0,1 e 0,2 mbar (Figura 33 e Figura 34). Vale ressaltar que, vibrações de estiramento em ligações que compõem anéis ocorrem na região entre 1300 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  [47]. Assim, a região compreendida entre 1520 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  traduz uma estrutura formada por ligações insaturadas de cadeia aberta e/ou fechada.

Em filmes depositados a 0,05 mbar é notória a similaridade das intensidades nas regiões representantes das ligações CF<sub>x</sub> e das insaturações, em todas as potências de rf. Isso significa um maior balanço em relação ao tipo de estruturas que compõem a rede do filme. O pico intenso em 615 cm<sup>-1</sup> sugere um maior grau de liberdade para que haja torção dos anéis presentes na estrutura do filme depositado a 0,05 mbar, esse comportamento também pode ser entendido ao observar o maior equilíbrio entre as intensidades dos picos compreendidos entre 850 e 1400 cm<sup>-1</sup>, o que sugere uma estrutura menos ramificada, porém com mais anéis ligados a cadeia principal. Já nos filmes depositados a 0,1 e 0,2 a intensidade do pico CF<sub>x</sub> começa a aumentar quando comparado as ligações insaturadas, e ao mesmo tempo, o pico em 615 cm<sup>-1</sup> perde intensidade, denotando uma estrutura formada por menos anéis e regiões mais alifáticas e reticulada. Assim, o pico de 615 cm<sup>-1</sup> é suprimido provavelmente porque a reticulação dificulta as vibrações de deformação do anel. Desta forma, a pressão de gás precursor no sistema de PECVD influencia diretamente nas propriedades do filme.

Tabela 8 – Grupamentos do FTIR

<b>Grupamentos</b>	<b>No de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>Torção fora do plano (anéis)</b>	615
<b>Estiramento C-H em aneis monosubstituidos</b>	730
<b>CF<sub>x</sub></b>	850 - 1400
<b>CF</b>	1100
<b>CF<sub>2</sub> est. simétrico</b>	1280
<b>CF<sub>2</sub> est. assimétrico</b>	1120
<b>CF<sub>3</sub></b>	1350
<b>Olefíνας</b>	1520 - 1800
<b>(&gt;FC=CF&lt;)</b>	1600
<b>C=O/-CH=CF<sub>2</sub>/-CF=CF<sub>2</sub></b>	1720
<b>O-H</b>	3670-3680

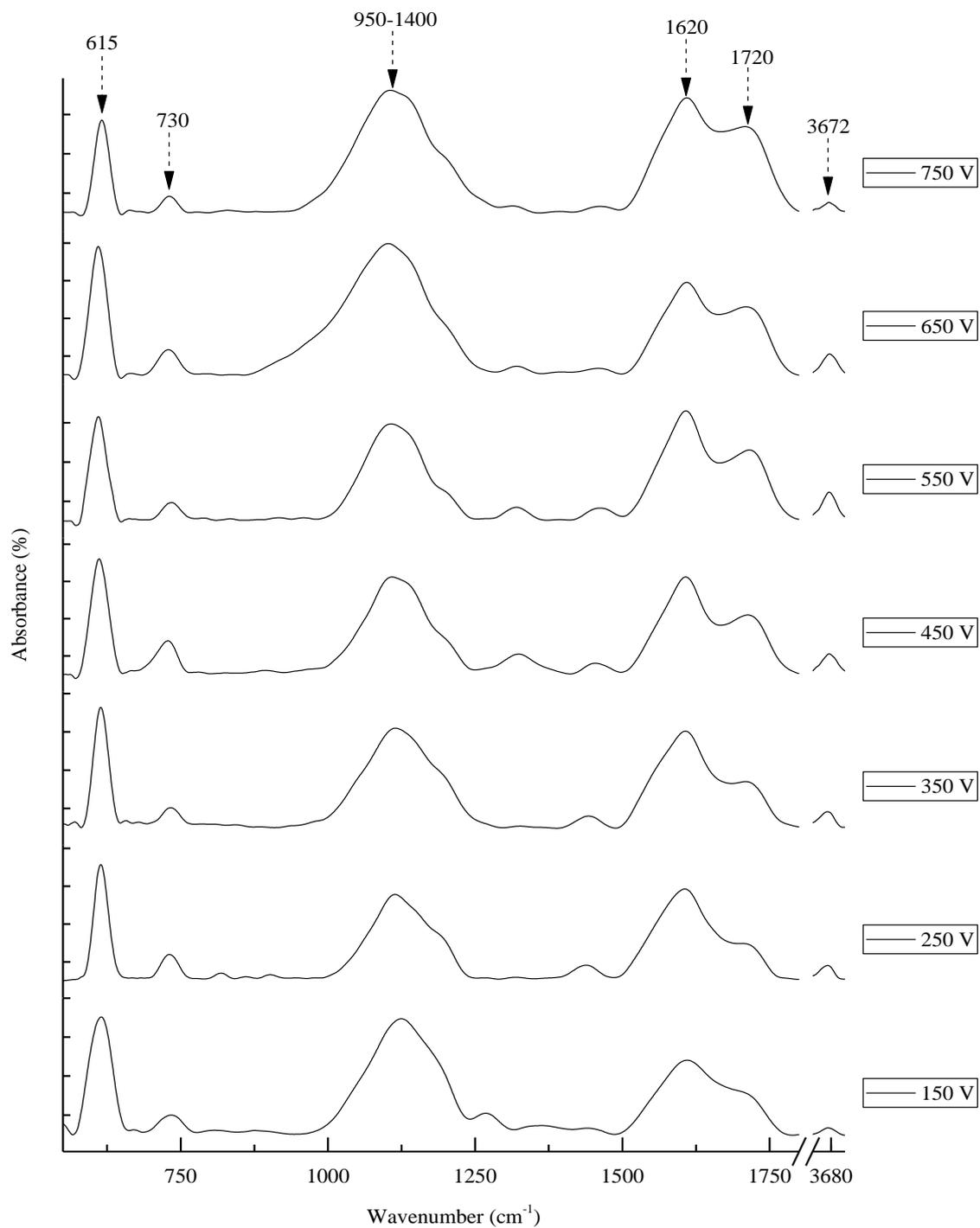


Figura 32 - Espectro de infravermelho de filmes depositados a 0,05 mbar, variando-se o potencial de autopolarização de 150 a 750 V.

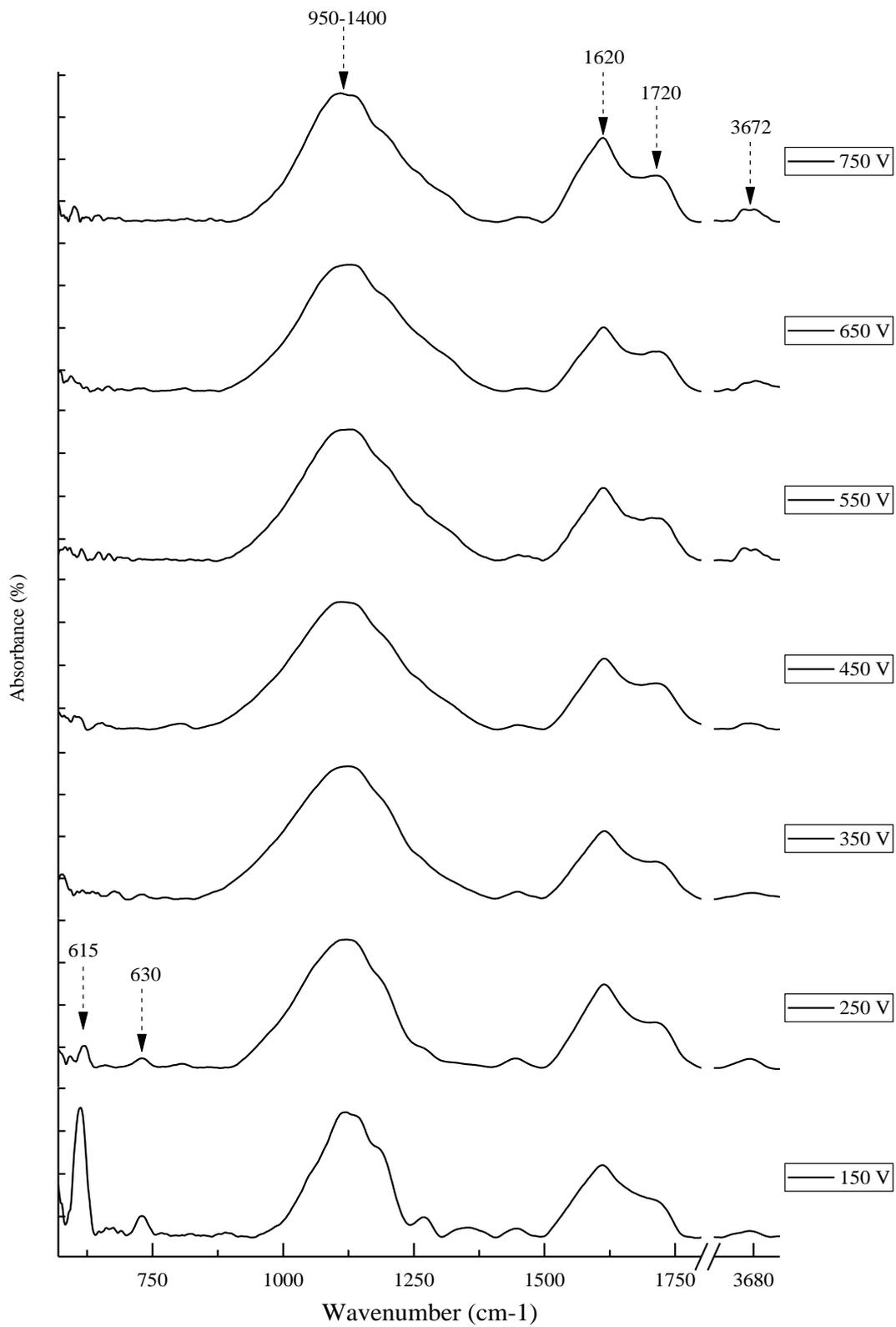


Figura 33 - Espectro de infravermelho de filmes depositados a 0,1 mbar, variando-se o potencial de autopolarização de 150 a 750 V.

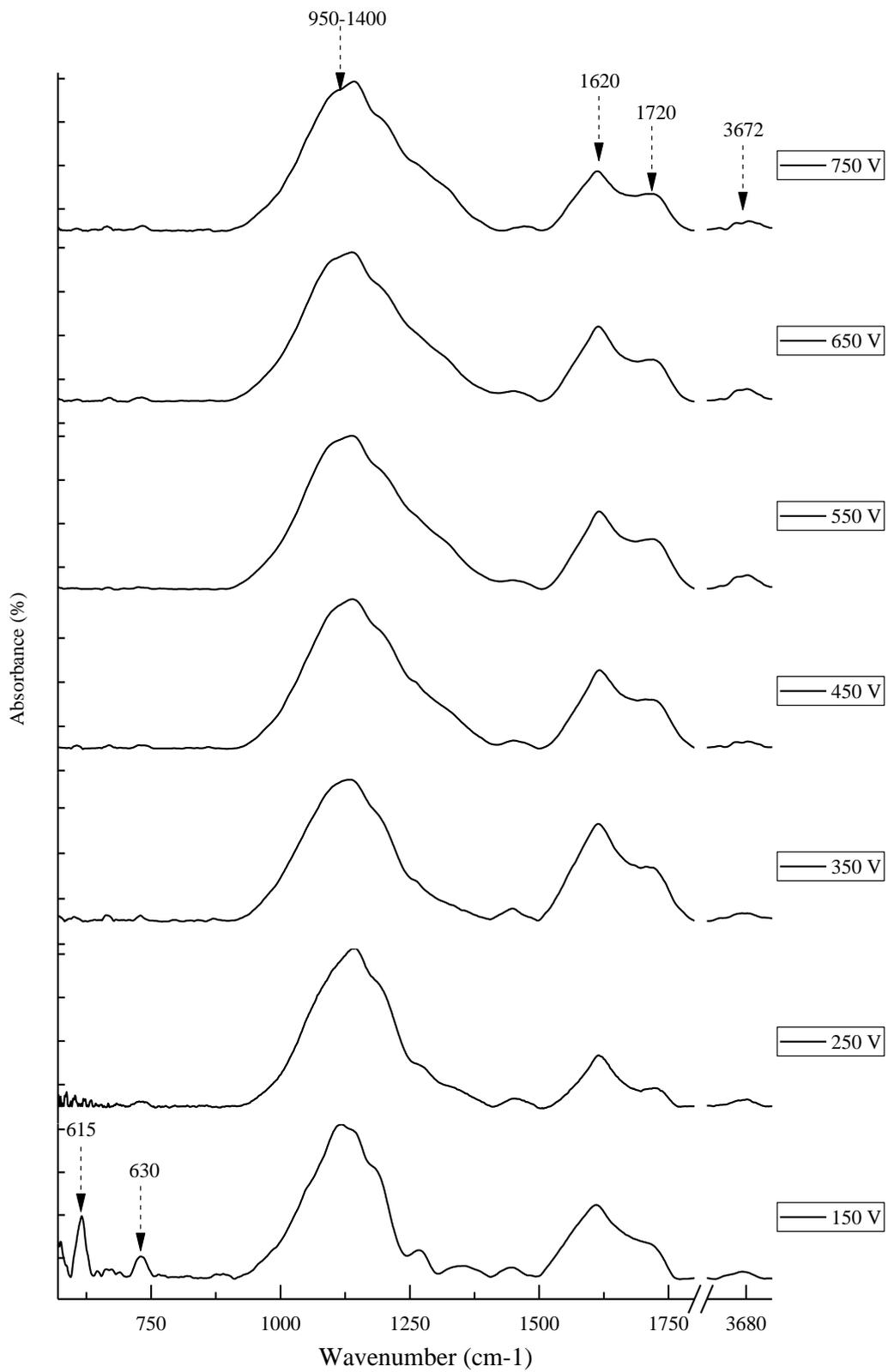


Figura 34 - Espectro de infravermelho de filmes depositados a 0,2 mbar, variando-se o potencial de autopolarização de 150 a 750 V.

Em relação aos filmes depositados no anodo (Figura 35, Figura 36 e Figura 37), as bandas de absorção nas três pressões de deposição respondem mais diretamente ao aumento dos valores de potência, quando comparado ao comportamento dos espectros dos filmes do catodo. Este comportamento é mais intenso nos filmes depositados a 0,05 mbar, onde há um aumento intenso da região olefínica à medida que a potência aumenta até 40 W, após isso percebemos a ausência desta região e o aparecimento da banda de absorção em ligações C-H em ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ). Nas deposições a 0,1 mbar também se observa um aumento progressivo da região olefínica em função da potência, porém com menor variação entre os espectros, até que em 0,2 mbar esta região já não responde significativamente à alteração da potência de deposição. Especificamente, quanto aos espectros dos filmes depositados a 0,1 mbar, em 5 W podemos perceber a presença do pico em  $615\text{ cm}^{-1}$  e a região referente a vibrações em anéis e saturações ( $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ), à medida que a potência aumenta, mais ligações C-H são desfavorecidas, dando lugar a incorporação de flúor. Desta forma, a região de  $1500\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$  começa a apresentar picos mais intensos e definidos em  $1600$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  à medida que a potência aumenta, ao mesmo tempo que o pico em  $615\text{ cm}^{-1}$  diminui. Isto indica que ao se tornar mais ramificada e reticulada, a rede limita os anéis de sofrerem torções fora do plano. No caso dos filmes depositados a 0,2 mbar a região olefínica é ainda menos intensa e o pico dos  $\text{CF}_x$  menos largo, se assemelhando a espectros de filmes poliméricos fluorados, como o PTFE [96] [97] [98]. De fato, filmes como os de PTFE apresentam somente picos distintos e bem definidos de modos de estiramento simétrico e assimétrico em ligações  $\text{-CF}_2$  em  $1165$  e  $1217\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Apesar de ser um fator positivo quanto a incorporação de espécies fluoradas, tendo em vista que radicais  $\text{CF}_2$  e  $\text{CF}_3$  serem os maiores responsáveis pelo efeito hidrofóbico, foi observado que a partir de 40 W começa a ocorrer formação de particulados na fase vapor.

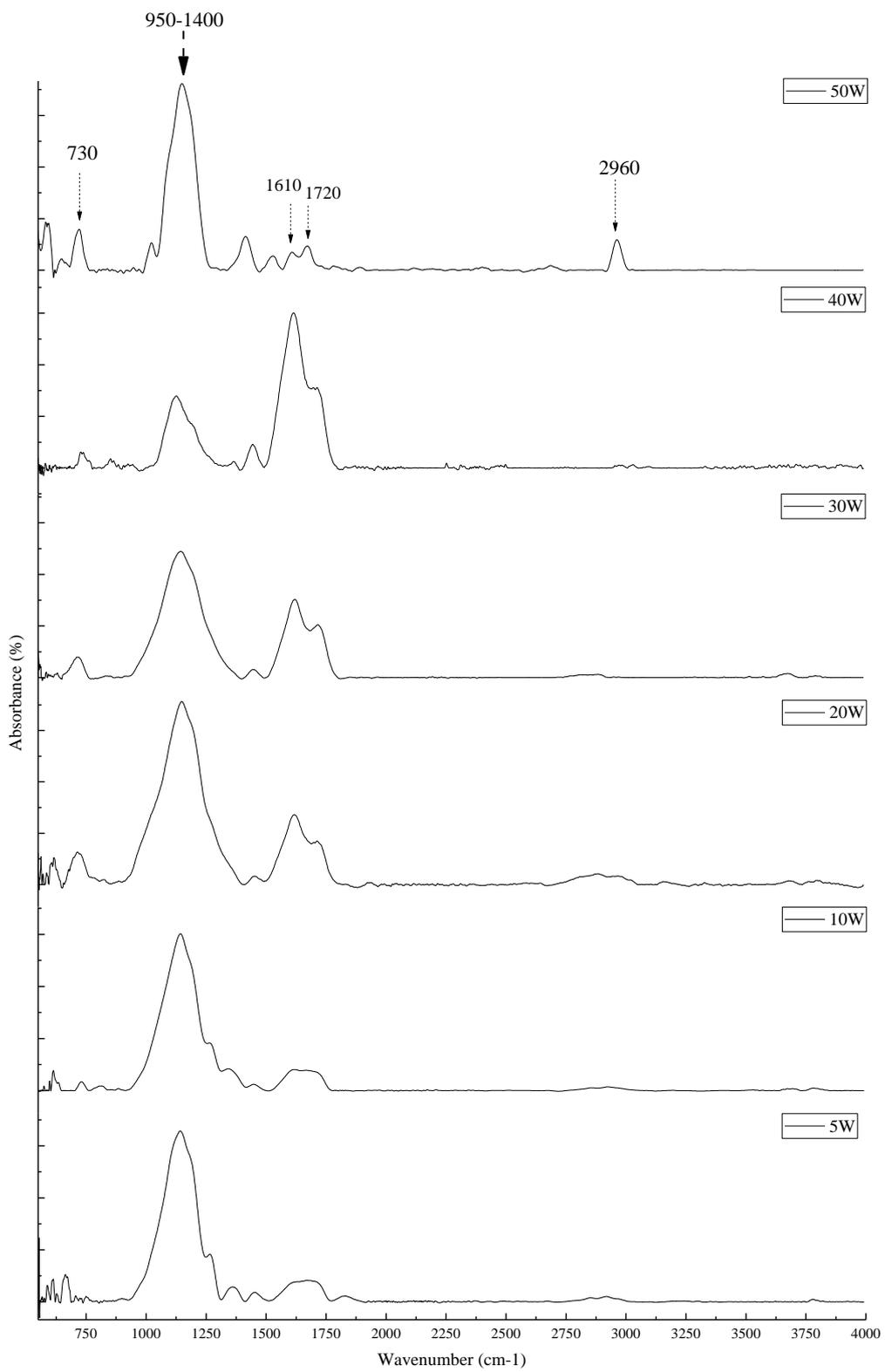


Figura 35 - Espectro de infravermelho de filmes depositados a 0,05 mbar, variando-se a potência de 5 a 50 W.

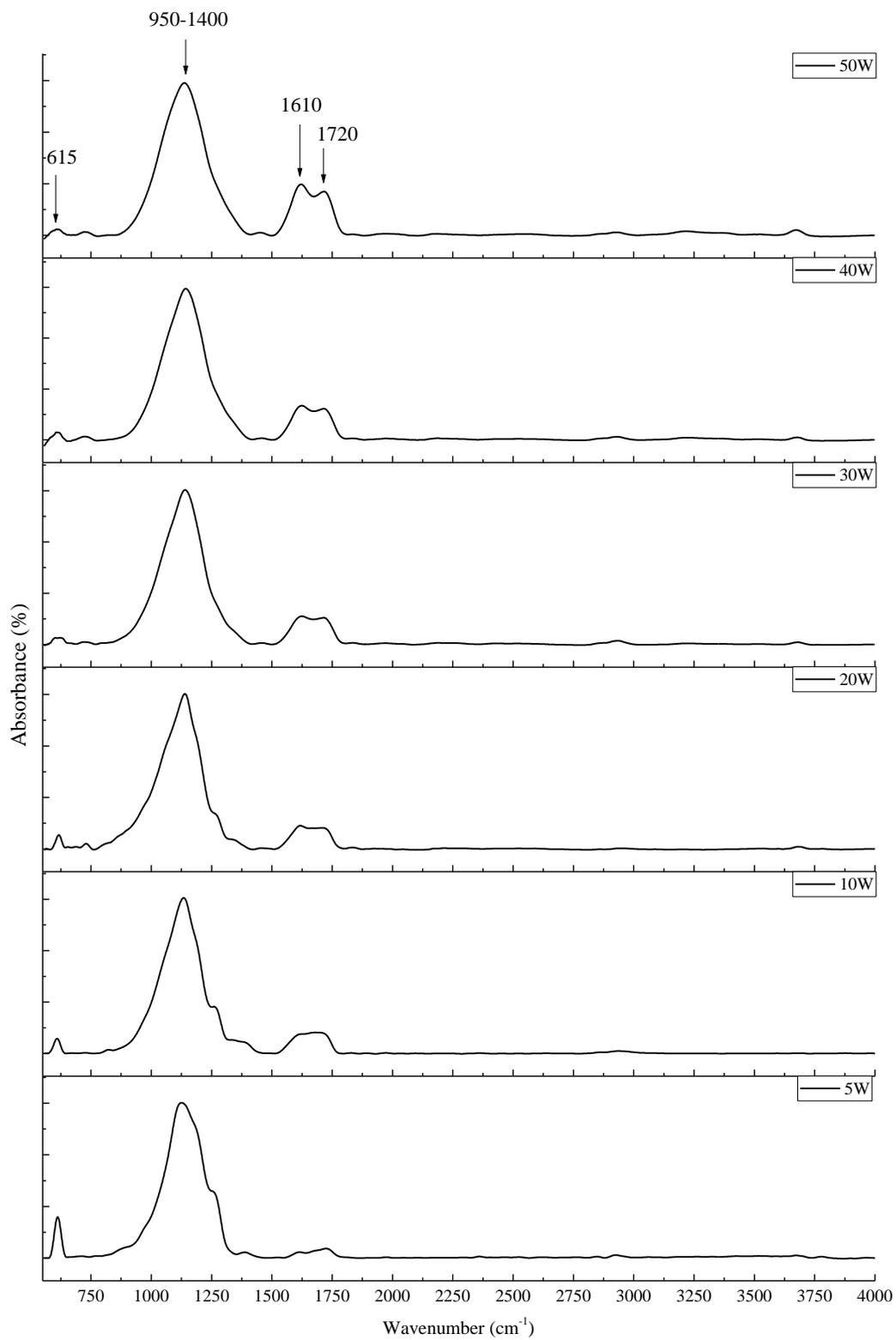


Figura 36 - Espectro de infravermelho de filmes depositados a 0,1 mbar, variando-se a potência de 5 a 50 W.

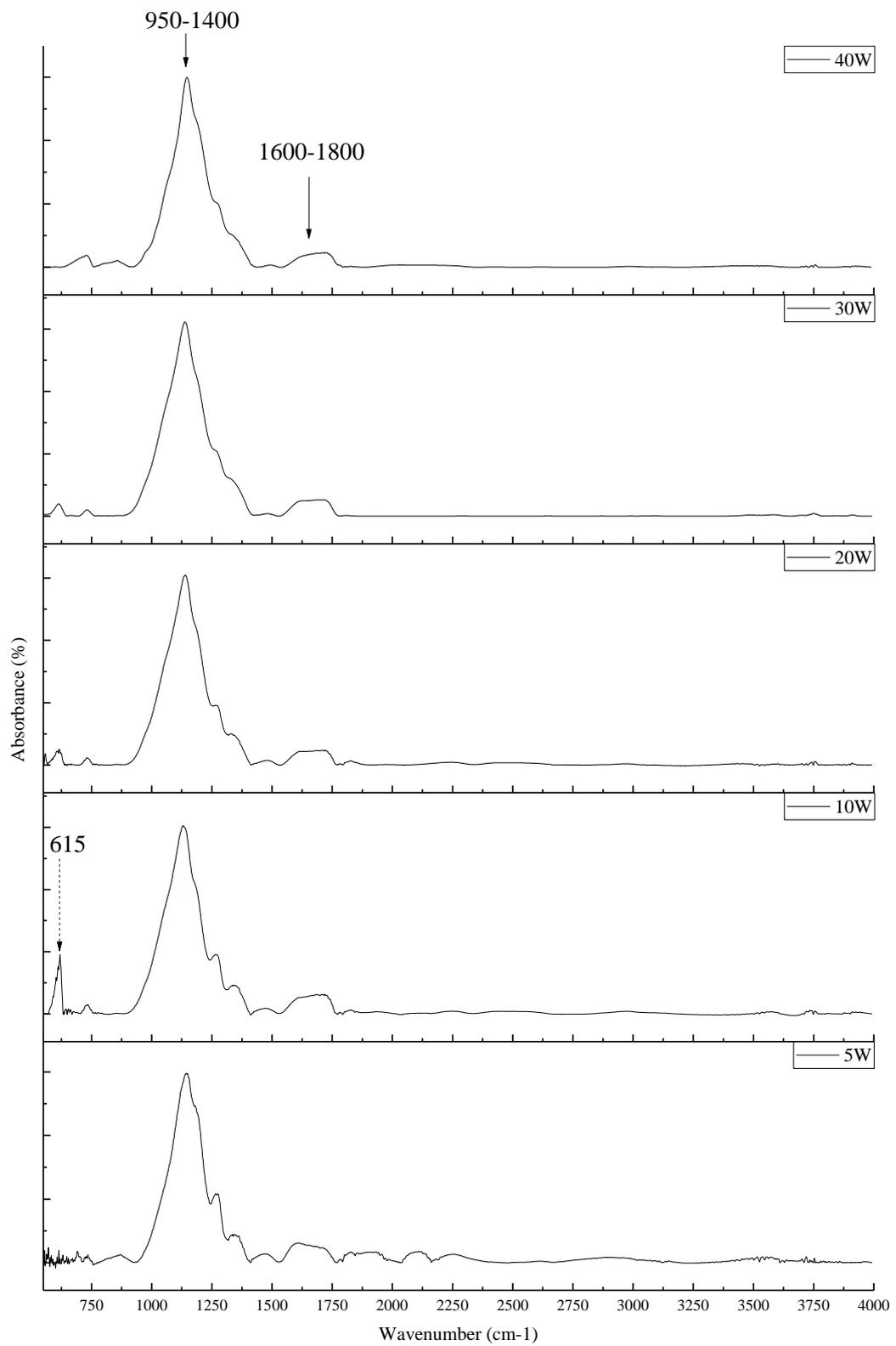


Figura 37 - Espectro de infravermelho de filmes depositados a 0,2 mbar, variando-se a potência de 5 a 40 W.

Em geral, os espectros obtidos mostraram que os filmes depositados possuem uma estrutura de cadeia reticulada, insaturada e com porções cíclicas, e qualitativamente similar a demais materiais fluorados de baixa energia de superfície encontrados na literatura [96][97][99]. Os filmes obtidos no catodo mostram que nesta região há um maior controle das propriedades do filme em relação a pressão e potencial de auto polarização utilizados no sistema. A variação das propriedades do filme ocorrerá majoritariamente em função da quantidade de gás precursor introduzido, pois para cada valor de pressão os espectros são similares, dentro dos potenciais de autopolarização aplicados. Em 0,05 mbar os filmes são menos reticulados e apresentaram modos de vibração balanço em ligações C-H em 730  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de anéis monosubstituídos. Os filmes depositados a 0,1 e 0,2 mbar são muito semelhantes em todos os potenciais de auto polarização, com exceção aos depositados a 150 W que se assemelham aos depositados a 0,05 mbar, devido ao menor grau de ionização promovido pela relação potência/pressão. Já os filmes obtidos com o substrato posicionado no anodo apresentaram um comportamento mais dependente da potência dentro de cada valor de pressão do gás fluorado. Em 0,05 mbar, à medida que a potência do sistema aumenta observamos a diminuição dos picos relacionados as ligações C-F, o que pode ser indicativo de um maior ataque ao filme em oposição à deposição, realizado pelos radicais mais acelerados. Nos filmes depositados em 0,1 mbar houve um aumento progressivo da substituição do flúor em ligações C=C, já nos filmes depositados a 0,2 mbar, a banda das duplas ligações é reduzida e o pico CF<sub>x</sub> sofre um estreitamento, indicando uma rede menos reticular e saturada, com cadeias mais longas, aproximando-se de uma estrutura polimérica.

#### 4.2 MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

As Figura 38, Figura 39 e Figura 40 mostram o comportamento da energia de superfície em função do potencial de autopolarização nos filmes depositados no catodo nos três valores de pressão investigados. Em todos os casos, percebe-se um leve aumento da energia de superfície (da ordem de 5  $\text{mN/m}$ ) à medida em que o potencial de autopolarização aumenta, principalmente nos filmes depositados a 0,05 mbar. Isto está de acordo com o aumento do potencial de autopolarização, a quantidade de espécies reativas diminui, e por consequência, a ocorrência das espécies fluoradas (CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>) diminui no filme. O aumento da componente

polar ( $\gamma_{sp}$ ) é atribuído à formação de sítios ativos e ligações pendentes na superfície e, especificamente no caso destes filmes, aos grupamentos hidroxila evidenciados nos espectros de FTIR, devido a exposição a umidade atmosférica após a deposição. Este fenômeno ocorre devido ao maior bombardeio a superfície, se a potência for muito grande em relação a quantidade de gás, os monômeros contendo espécies fluoradas serão quebrados aumentando o índice de flúor atômico, que além de se combinar com hidrogênio livre para formar HF, ataca a superfície [70] [55] [98].

Nos filmes depositados a 0,1 e 0,2 mbar de pressão percebe-se uma queda da componente polar, à medida que o potencial aumenta, que provavelmente é reflexo da diminuição da quebra dos monômeros e ataque a superfície. Em relação a componente dispersiva ( $\gamma_{sd}$ ), é de se esperar seu comportamento antagônico em relação à parte polar. Mesmo o máximo valor de energia de superfície obtido nos filmes sendo similar a filmes obtidos por outros gases fluorados, apresentados na literatura [60][58][55], os valores de ângulo de contato permaneceram próximos ao limite ( $90^0$ ) para que os filmes sejam considerados hidrofóbicos. Assim, quando o líquido de prova é a água, é prioritário que o controle seja em função do caráter polar, pouco adianta o grau de fluoração se as condições de deposição produzem sítios ativos no filme.

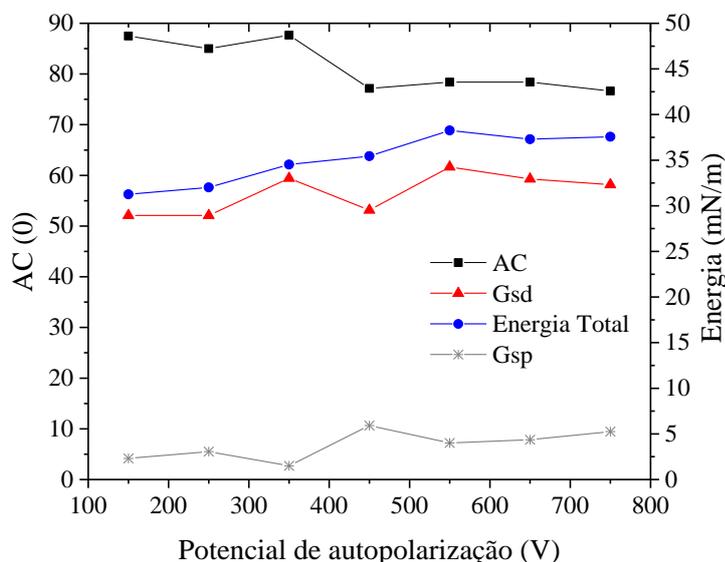


Figura 38 - Ângulo de contato com a água, energia de superfície e suas componentes em função do potencial de autopolarização dos filmes depositados a 0,05 mbar.

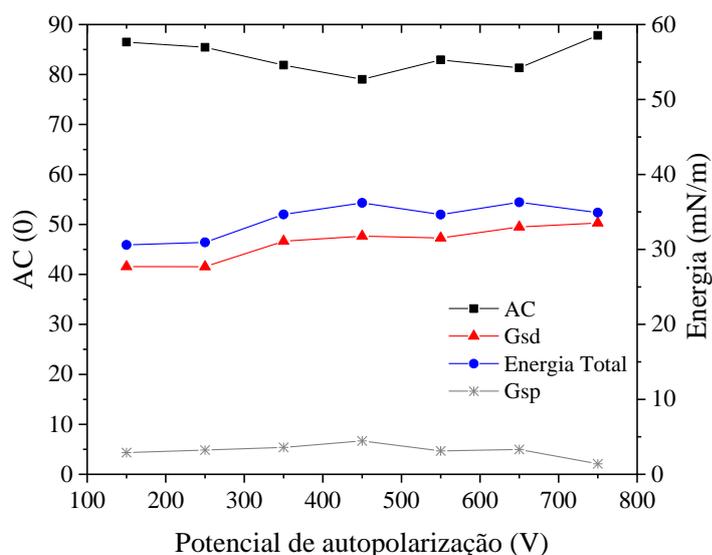


Figura 39 - Ângulo de contato com a água, energia de superfície e suas componentes em função do potencial de autopolarização dos filmes depositados a 0,1 mbar.

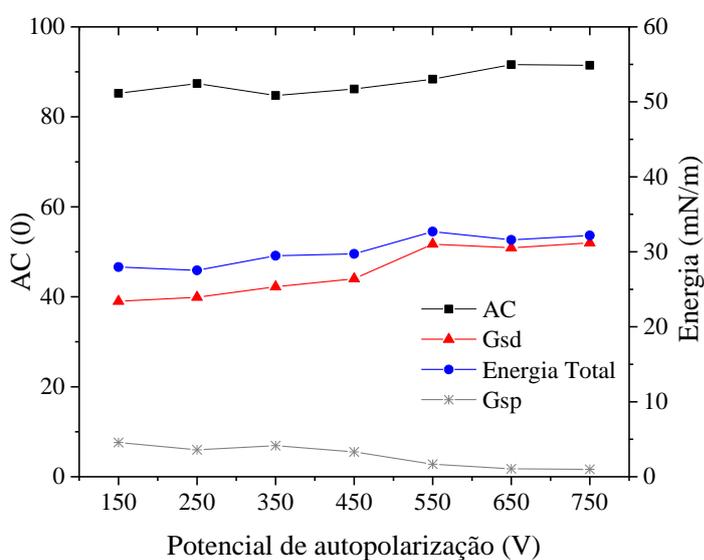


Figura 40 - Ângulo de contato com a água, energia de superfície e suas componentes, em função do potencial de autopolarização dos filmes depositados a 0,2 mbar.

Não foi possível aferir os valores de ângulo de contato e energia de superfície de alguns filmes depositados com o substrato posicionado no anodo. Quando submetidos às medidas de ângulo de contato, tanto os filmes depositados a 0,05 mbar com potências entre 30 e 50 W

quanto os depositados a 0,1 mbar de pressão e potências de 40 a 50 W se desprenderam do substrato. No momento em que a gota tocou a superfície, a mesma transpassou o filme, ficando aprisionada entre o substrato e o recobrimento fluorado (Figura 41).

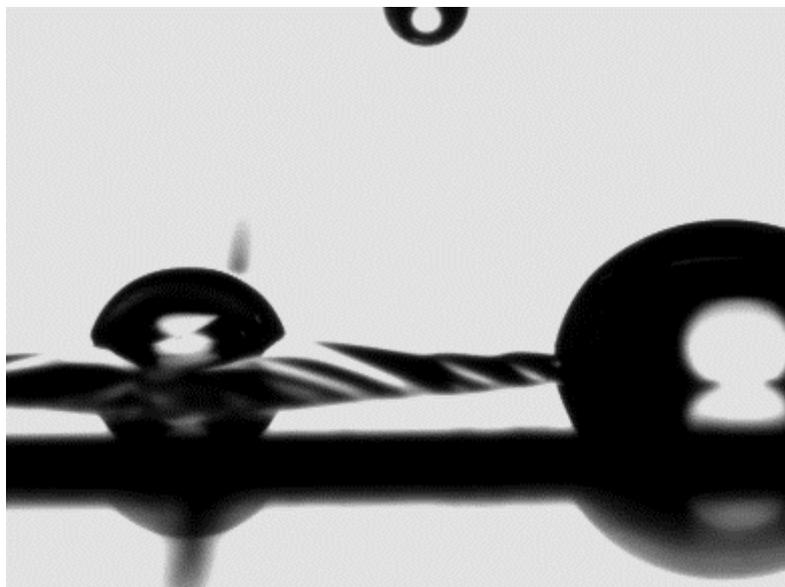


Figura 41 - Percolação da gota através do filme depositado no anodo a 0,05 mbar e 30 W de potência.

A Figura 42 mostra uma micrografia eletrônica de varredura da superfície e da seção transversal destes filmes. É possível perceber a fragmentação do filme que possivelmente, permitiu a adsorção da água por capilaridade, conduzindo-a até a interface filme/substrato. O mesmo descolamento pode ser observado para os filmes depositados a 0,2 mbar de pressão e 50W.

Apesar da impossibilidade de medir o ângulo de contato em alguns filmes, os demais filmes depositados apresentaram bons resultados quanto a energia de superfície e hidrofobicidade, ressaltando que todos os parâmetros de deposição estudados geraram recobrimentos de caráter hidrofóbico (Figura 43, Figura 44 e Figura 45).

Os valores da componente dispersiva em todos os filmes apresentaram valores menores (entre 22 e 26 mN/m) que nos filmes depositados no catodo (24 a 34 mN/m), assim, a energia de superfície total por sua vez apresentou considerável redução. Como pode-se perceber, a energia total de superfície é semelhante aos valores da componente apolar, pois nestes filmes a componente polar atingiu valores menores que 1 mN/m. Assim, a principal diferença entre o catodo e o anodo, quanto a hidrofobicidade, são os valores de  $\gamma_{sp}$ , variando de 0,98 a 5,24 e

0,21 a 0,85 mN/m, respectivamente (exceto o filme 0,2 mbar/5W, o único com  $\gamma_{sp}$  maior que 1 mN/m). Assim, contrário ao que ocorre nos filmes do catodo, a parte polar pode ser consequência da ausência de radicais -OH e menores intensidades nos picos referentes a ligações C=O, destacados no FTIR.

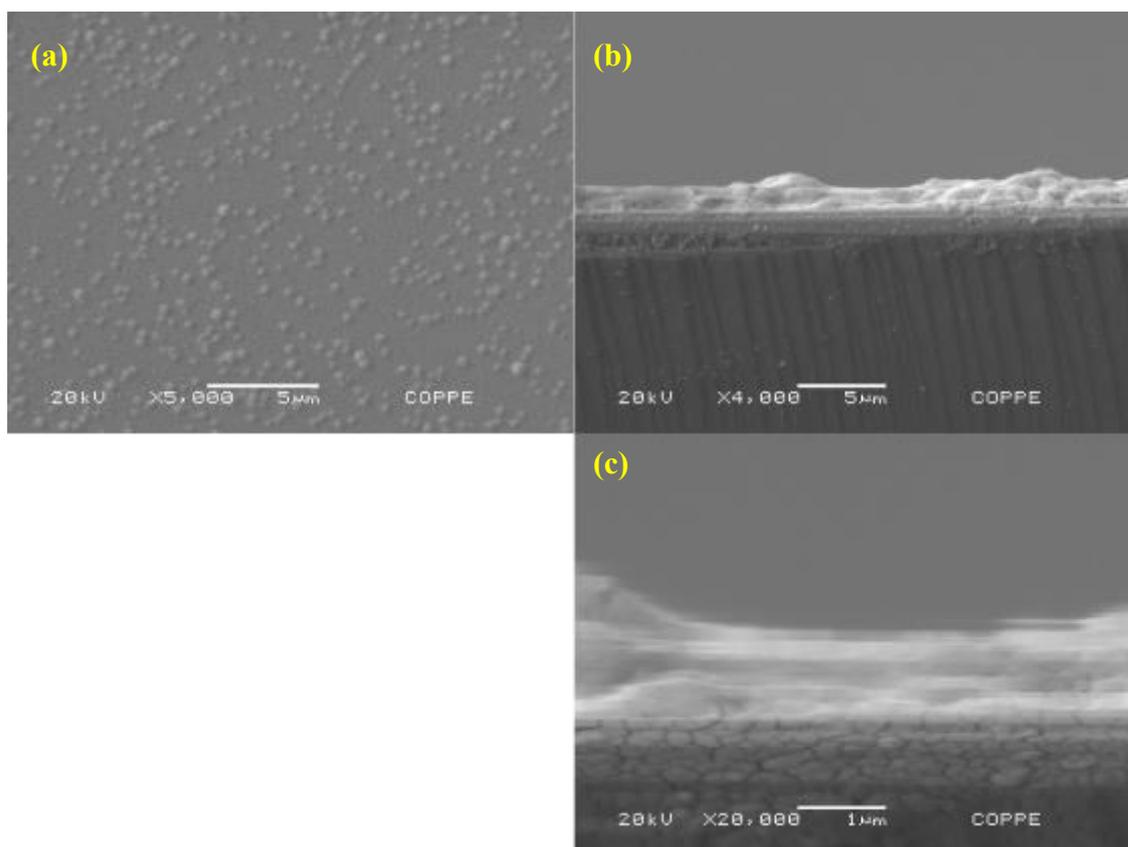


Figura 42 - Micrografias do filme depositado a 0,05 mbar e 30 W, (a) superfície, (b) e (c) seção transversal em diferentes aumentos.

O ângulo de contato dos filmes depositados a 0,05 mbar (Figura 43) apresentaram uma queda brusca a partir de 20 W, além de serem os menores valores frente os demais valores de pressão de deposição, apesar dos baixos valores de  $\gamma_{sp}$ , este comportamento pode ser efeito de defeitos na superfície do filme, que foram aumentando até o ponto de se fragmentar a partir de 40 W.

O maior ângulo de contato ( $118^{\circ}$ ) foi atingido pelo filme depositado a 0,1 mbar e 20 W (Figura 44), resultado da combinação do menor par componentes dispersiva e polar, 23,51 e 0,21 mN/m, respectivamente. Porém após a potência de 20 W o valor cai bruscamente, mesmo que tenham sido medidos os ângulos de contato dos filmes em 40 e 50 W, a gota permeou a superfície segundos após o registro.

Todos os filmes do anodo atingiram maiores ângulos de contato que os filmes do catodo, assim a atenção quanto a hidrofobicidade foi voltada para estes filmes. Dentre os três valores de pressão os ângulos de contato dos filmes a 0,05 foram os menores. Apesar da maior resistência dos filmes depositados a 0,2 mbar (Figura 45), dois fatores se mostraram negativos; a excessiva formação de particulados, o que poderia comprometer o sistema e os menores valores de contato frente aos filmes depositados a 0,1 mbar. Assim, dentre todas, a deposição a 0,1 mbar e 20W foi selecionada para promover o recobrimento dos substratos metálicos.

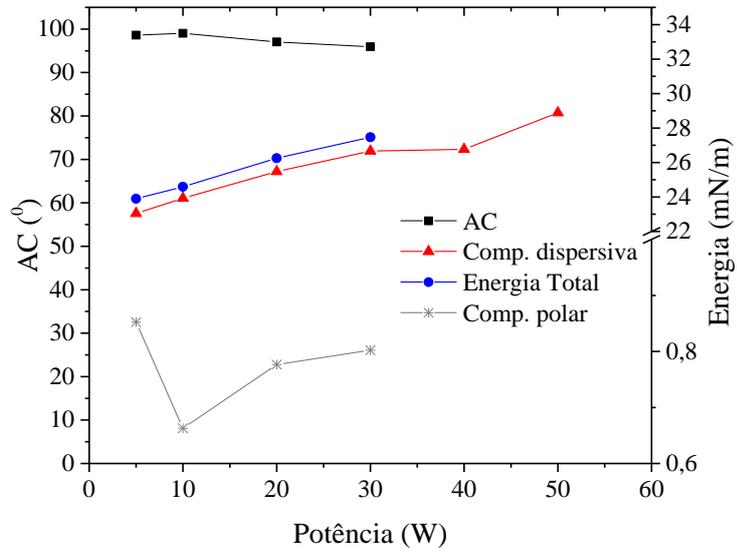


Figura 43 - Ângulo de contato com a água, energia de superfície e suas componentes, em função do potencial de autopolarização dos filmes depositados a 0,05 mbar.

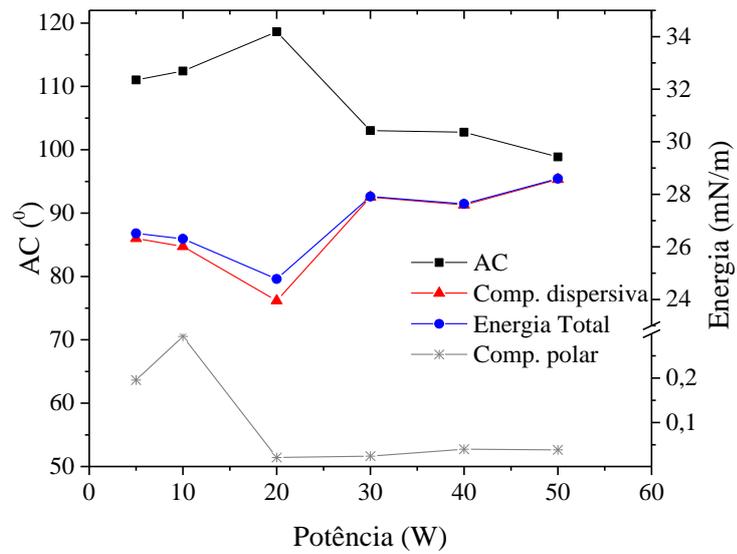


Figura 44 - Ângulo de contato com a água, energia de superfície e suas componentes, em função do potencial de autopolarização dos filmes depositados a 0,1 mbar.

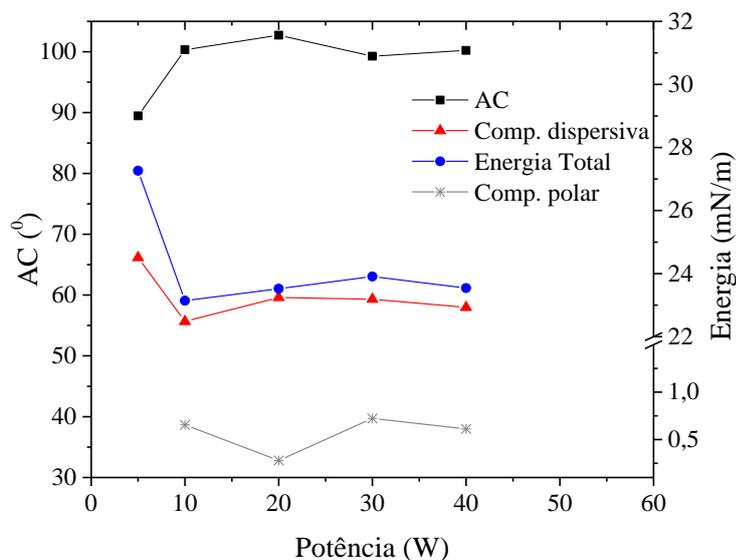


Figura 45 - Ângulo de contato com a água, energia de superfície e suas componentes, em função do potencial de autopolarização dos filmes depositados a 0,2 mbar.

#### 4.3 COMPOSIÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS NO ANODO

Os espectros de XPS obtidos para todos os filmes de carbono fluorado são semelhantes entre si (Figura 46). Os espectros mostraram apenas a presença de carbono, flúor e oxigênio. A composição dos filmes depositados foi determinada a partir da comparação espectros de alta resolução de XPS dos picos do C1s e o grau de fluoração pode ser comparado a partir das razões F/C, a deconvolução destes espectros mostram que os filmes são qualitativamente semelhantes quanto as ligações C-F (Figura 47). A deconvolução do pico de alta resolução do carbono mostra cinco picos centrados em 284,6, 285,9, 287,8, 290,2 e 292,7 eV, correspondentes a C-C, C-CF, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, respectivamente Figura 47.

O conteúdo de oxigênio não é muito alto, mas suficiente para ser levado em consideração. Isto pode ser consequência de impurezas do gás precursor comercial, ou como sugerido na literatura, filmes de fluorocarbonetos amorfos são propensos à oxidação após a deposição, formando ligações C-O. Os sítios ativos promovidos pelo bombardeio iônico reagem com o oxigênio quando a superfície é exposta à atmosfera [100], portanto, não podemos descartar a contribuição das ligações C-O para o pico de alta resolução do C1s, simultaneamente com as ligações C-CH [101] [102].

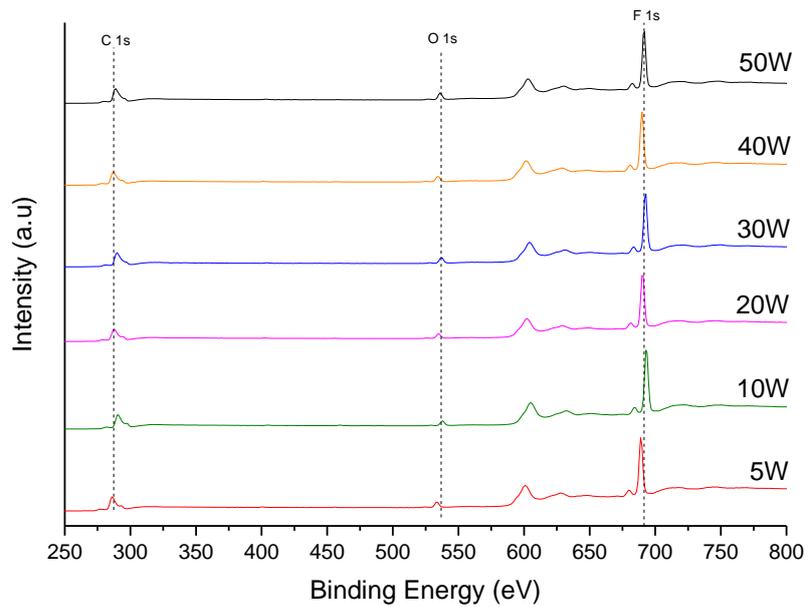


Figura 46 – Espectros de XPS dos filmes depositados a 0,1 mbar.

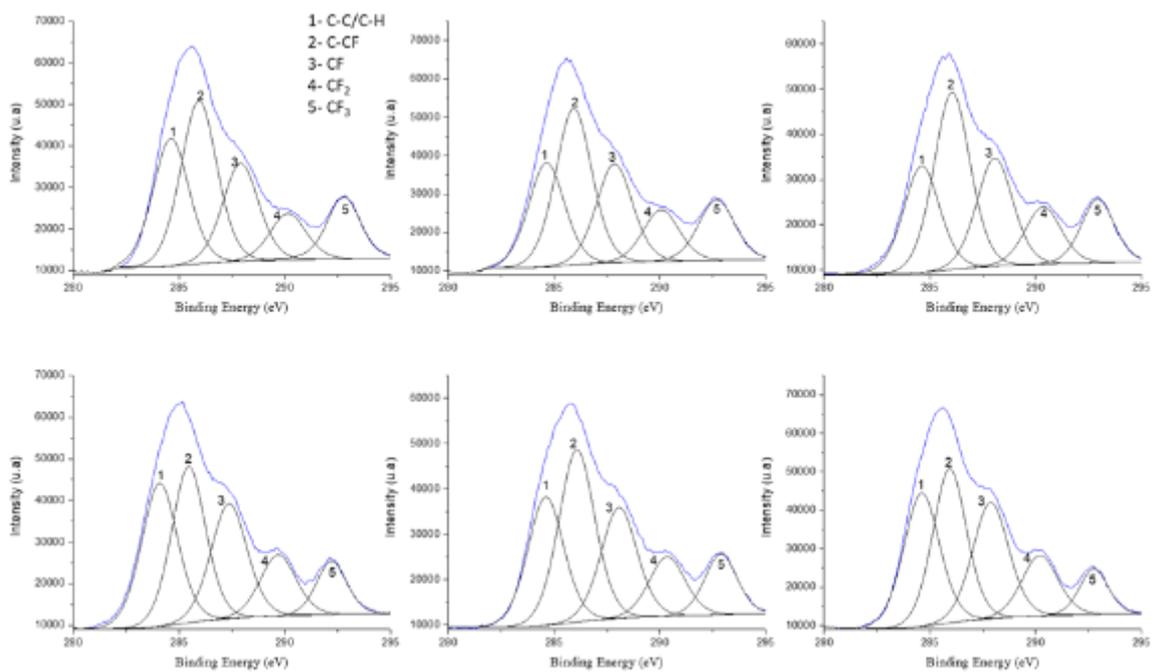


Figura 47 – Espectro de XPS de alta resolução do carbono 1s e respectivas condições de deposição 1s; (a) 5W, (b) 10W, (c) 20W, (d) 30W, (e) 40W e (f) 50W.

A Tabela 9 apresenta a composição dos diferentes tipos de ligações C-F e a razão entre as concentrações de flúor e carbono (F/C), definida como:  $F / C = [3 (CF_3) + 2 (CF_2) + (CF)] / [C]$ , de todos os filmes depositados. A concentração máxima de flúor de aproximadamente 48% ocorre para os filmes depositados a 20 W, que também corresponde ao máximo da relação F/C e ao teor mínimo de oxigênio. As características de reticulação sugeridas pelos dados do FTIR também estão de acordo com os dados do XPS, pois sabe-se que  $CF_3$  são terminadores de cadeia e CF e  $CF_2$  são responsáveis pela interconexão da rede. A redução de  $CF_3$  e o aumento das concentrações de  $CF_2$  e CF levam a menores relações F/C e, simultaneamente, a uma melhor reticulação da rede, mas ainda preservando o teor de flúor na faixa de 40% [71].

Antje Quade *et al.* [100] obtiveram um filme depositado em plasma modulado com um alto teor de flúor (60%) e uma quantidade de carbono de 40% no filme com 36% de reticulação (ligações CF). Mesmo em modo contínuo, os filmes obtidos neste trabalho são compostos por um considerável teor total de flúor, mas não só o teor total deve ser levado em conta, mas também as espécies fluoradas. O filme depositado a 20W, além do menor índice de oxigênio, é composto pela maior fração de ligações  $CF_3$ . Assim, para o sistema utilizado, esta condição de deposição se mostrou mais adequada, para a deposição dos filmes fluorados de baixa energia nos substratos metálicos.

Tabela 9 – Composição dos filmes depositados em silício a 0,1 mbar e 20W.

<b>Potência (W)</b>	<b>Taxa de deposição (nm/min)</b>	<b>C (%)</b>	<b>F (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>CF<sub>3</sub> (%)</b>	<b>CF<sub>2</sub> (%)</b>	<b>CF (%)</b>	<b>C-CF (%)</b>	<b>C-C (%)</b>	<b>F/C (%)</b>
<b>5</b>	34.5	49.94	44.12	5.94	6.04	4.70	9.87	16.45	12.88	0.75
<b>10</b>	75.5	48.63	46.10	5.27	5.60	5.51	10.36	16.96	10.20	0.79
<b>20</b>	96.8	46.80	47.98	5.22	6.04	5.12	9.82	15.52	10.31	0.82
<b>30</b>	116	50.35	42.62	7.03	4.40	6.02	11.32	14.51	14.10	0.73
<b>40</b>	107	49.71	44.46	5.83	5.17	5.63	10.49	16.28	12.13	0.75
<b>50</b>	89.2	50.92	42.33	6.75	3.76	6.31	12.08	14.94	13.83	0.71

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS METÁLICOS

Para entender o comportamento super-hidrofóbico das superfícies metálicas, é necessário primeiro examinar as alterações morfológicas que o processo de ataque causa na superfície e, em seguida, analisar o efeito do filme sobre as características de molhabilidade. Os mecanismos de ataque químico combinados com a composição da liga determinam o tamanho, a rugosidade, a distribuição e as características de estabilidade das estruturas criadas [103] [10] [14]. Durante o ataque químico realizado, os substratos perdem a aparência metálica e adquirem uma aparência escura, devido à rugosidade criada e à alteração na composição da superfície, sugerindo a formação de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )[14].

A Figura 48 apresenta micrografias eletrônicas de varredura que mostram as alterações superficiais causadas por esse processo. Podemos observar que as superfícies dos substratos adquirem um aspecto morfológico de alta complexidade, apresentando estruturas em várias escalas. Essas estruturas hierárquicas se estendem uniformemente por toda a superfície, formando paredes que definem cavidades, alternadas entre si (Figura 48 a – c). Em ampliações maiores (Figura 48 d), torna-se evidente a formação de nanopartículas nas paredes formadas, as quais são semelhantes para todos os tempos de ataque químico. Mesmo após a deposição do filme de fluorocarbono (Figura 48 e), as características da estrutura hierárquica são mantidas.

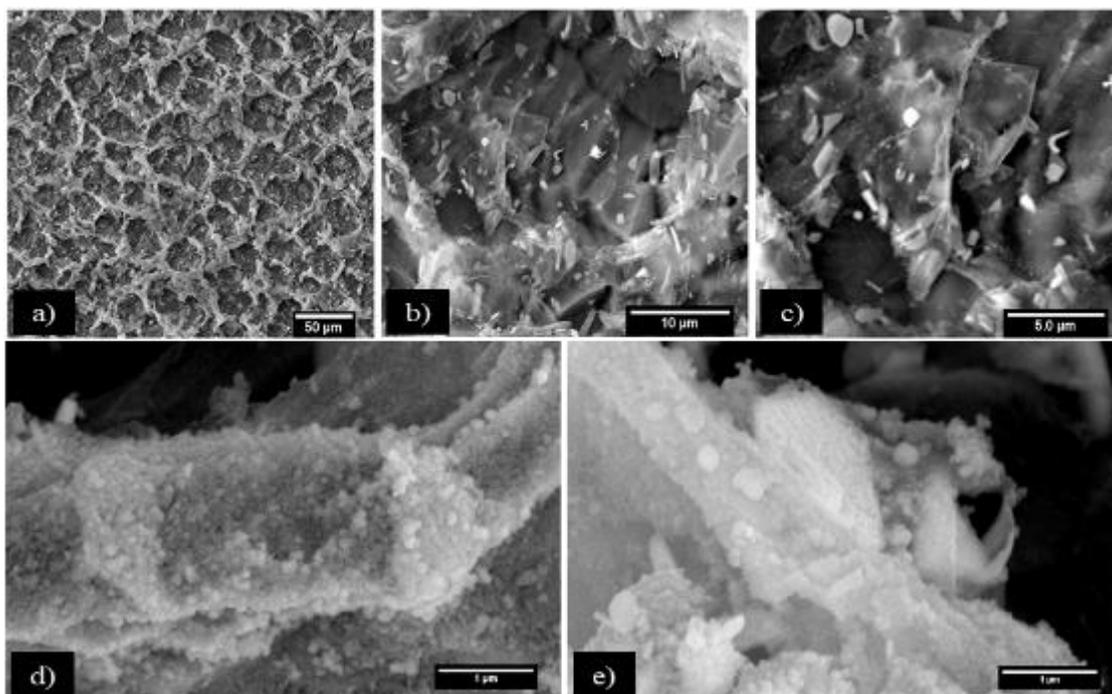


Figura 48 - Imagens MEV da superfície do aço inoxidável AISI 304 após tratamentos de superfície, (a, b e c) ataque químico por 5 min, (d) nanopartículas na superfície atacada e (e) nanopartículas em uma superfície desbastada e revestida.

Na escala micrométrica, as amostras apresentaram uma aparência topográfica muito semelhante, mas a nível nanométrico, observa-se a formação de partículas de diferentes dimensões em cada substrato (Figura 49). Podemos ver o efeito do ataque quando confrontados com o valor da rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) em função do tempo, que varia de 44,57 nm para 5 minutos de reação a 114,3 nm para 60 minutos de reação. Ao decorrer do tempo em que os substratos metálicos ficaram expostos à solução, a formação de estruturas de várias dimensões progrediu até que a reação atingisse um estado de equilíbrio. As imagens de MEV e AFM mostram a presença dessas formações hierarquicamente organizadas. Também está claro que há uma predominância de partículas menores à medida que o tempo de reação aumenta.

Em nossas imagens de AFM, as partículas do primeiro estágio (de aproximadamente 300 nm) são observadas nos substratos submetidos à reação de desbaste por 5 e 15 minutos (Figura 49 (a) e (b)). Diferente do observado por alguns autores [83][104][105][106], não houve continuidade do crescimento destas partículas até escalas micrométricas. Por outro lado, nas amostras submetidas por 30 e 60 minutos, nota-se que novas nucleações se desenvolveram para

formar ainda mais nanoestruturas de aproximadamente 100 nm aglomeradas nas primeiras formações mais proeminentes, conforme destacado na Figura 49 (c) e (d).

No presente caso, o processo é dominado pela rápida nucleação e re-nucleação na superfície da amostra, garantida pelo alto suprimento de íons Fe da solução, enquanto a baixa temperatura do processo desfavorece o crescimento em segundo estágio das partículas nucleadas. Portanto, nas condições empregadas neste trabalho, o processo de formação de nanopartículas de óxido de ferro é dominado pelo estágio de nucleação, resultando em uma topografia hierárquica da superfície.

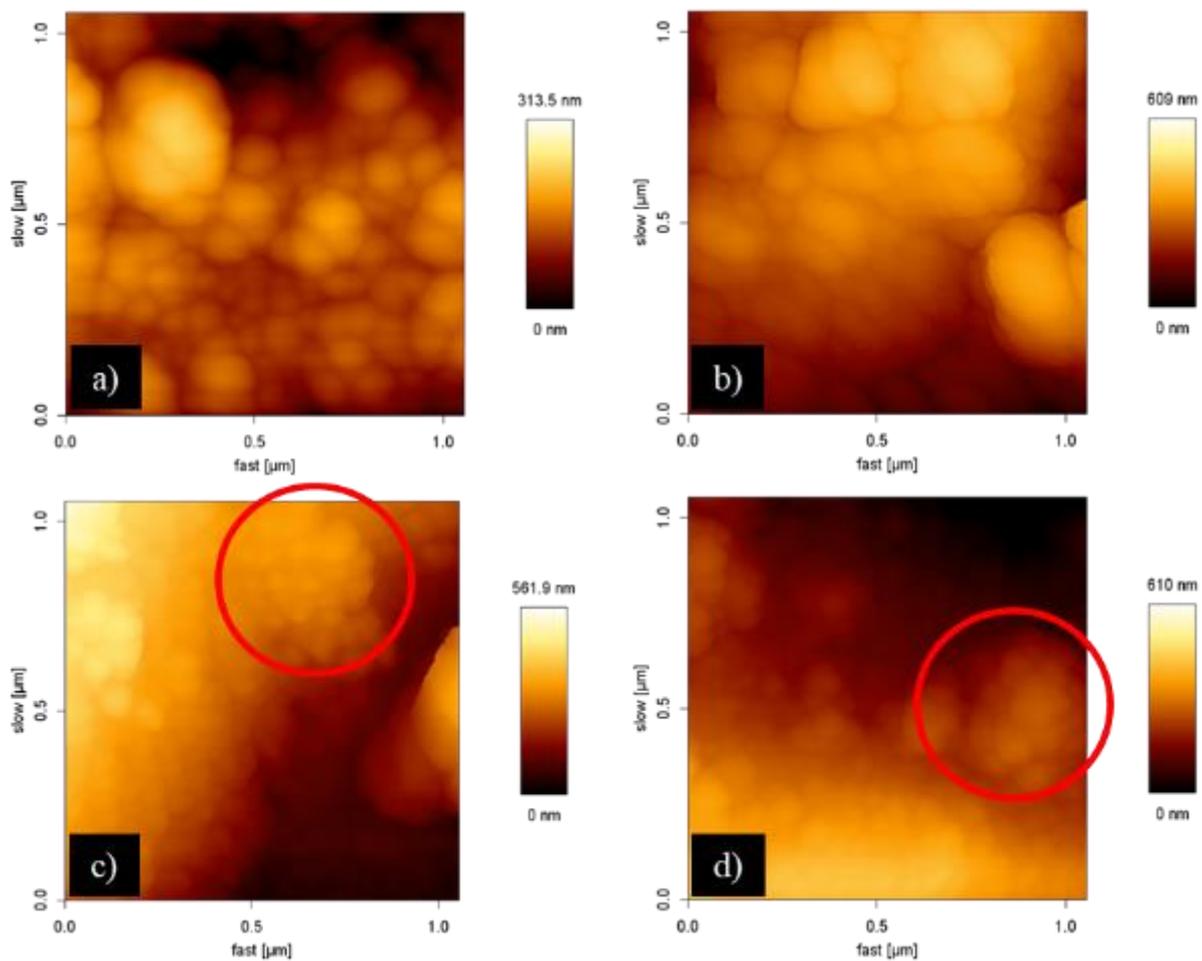


Figura 49 - Imagens de AFM da superfície dos substratos metálicos após o processo de gravação; (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min e (d) 60 min.

#### 4.4.1 Caracterização química da superfície dos substratos de metálicos.

Nanopartículas de óxido de ferro existem em dois estados de oxidação diferentes,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetita) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que coexistem como dois tipos de estruturas cristalinas, hematita e maghemita. Nas reações de oxidação do ferro, primeiro hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) é formado na superfície do substrato e na suspensão, porém esses hidróxidos são muito instáveis e, portanto, são novamente oxidados em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeOOH}$  pelo oxigênio dissolvido no meio de reação [15]. As análises XPS de nanopartículas de óxido de ferro de alta pureza resultam em picos de  $\text{Fe}2p^{3/2}$  e  $\text{Fe}2p^{1/2}$  posicionados entre 710 e 730 eV, para magnetita, hematita e maghemita a 709, 710,8 e 711 eV, respectivamente [107] [108] [106] [105].

O espectro de XPS de uma amostra de aço sem tratamento identifica os picos esperados, considerando a composição do material, como o  $\text{Fe}2p$ ,  $\text{Cr}2p$  e  $\text{C}2p$ . Após o processo de desbaste, notou-se um aumento progressivo na intensidade do pico de oxigênio, ao mesmo tempo que o pico do ferro diminui de intensidade (707,2 eV), sugerindo um comportamento progressivo em relação a formação de partículas de óxido de ferro criadas na superfície do substrato (Figura 50 (a)).

Nos espectros de alta resolução (Figura 50 (b)), esses óxidos aparecem em energias de ligação mais altas como pico do  $\text{Fe}2p^{1/2}$  a 724,7 eV e 711,6 eV para o pico de  $\text{Fe}2p^{3/2}$ . A diferença entre esses dois picos (13,7 eV) indica a existência predominante de  $\text{Fe}^{3+}$  como estado oxidativo do ferro [109]. Com relação ao espectro do aço sem tratamento, é notória a presença de um ombro em 706,8 eV, relacionado a ferro metálico, e ao mesmo tempo, um pico satélite em 719,7 eV. a existência deste pico satélite indica uma predominância do estado de valência  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [106][107]. Conforme o tempo de ataque químico (etching) aumenta, estes dois picos (satélite e do ferro metálico) são sobrepostos, o que indica uma clara mudança no estado oxidativo da superfície do material. Uma vez que a ausência do pico satélite aponta para a formação de espécies como o  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Assim, este comportamento indica a coexistência de variadas formas cristalinas do óxido de ferro compondo a superfície das nanopartículas [105] [107].

Após o processo de deposição do filme, o espectro de XPS mostra uma diminuição drástica na contagem de elétrons para energias de ligação relacionadas ao pico do  $\text{O} 1s$  e ao pico do  $\text{Fe}2p$  (Figura 51). Considerando que os dados coletados por XPS se referem apenas a 10 nm de profundidade da superfície e que o filme tem cerca de 100 nm de espessura, o baixo

sinal nos picos de oxigênio e óxido de ferro é apontado como resultado da cobertura total da superfície pelo filme. Também é evidente que o revestimento resulta em alta contagem de flúor a 687,6 eV para F1s na superfície do substrato metálico. A eficiência do recobrimento se reflete na molhabilidade da superfície, uma vez que se torna superhidrofóbica frente ao efeito hidrofílico da camada de óxido metálico.

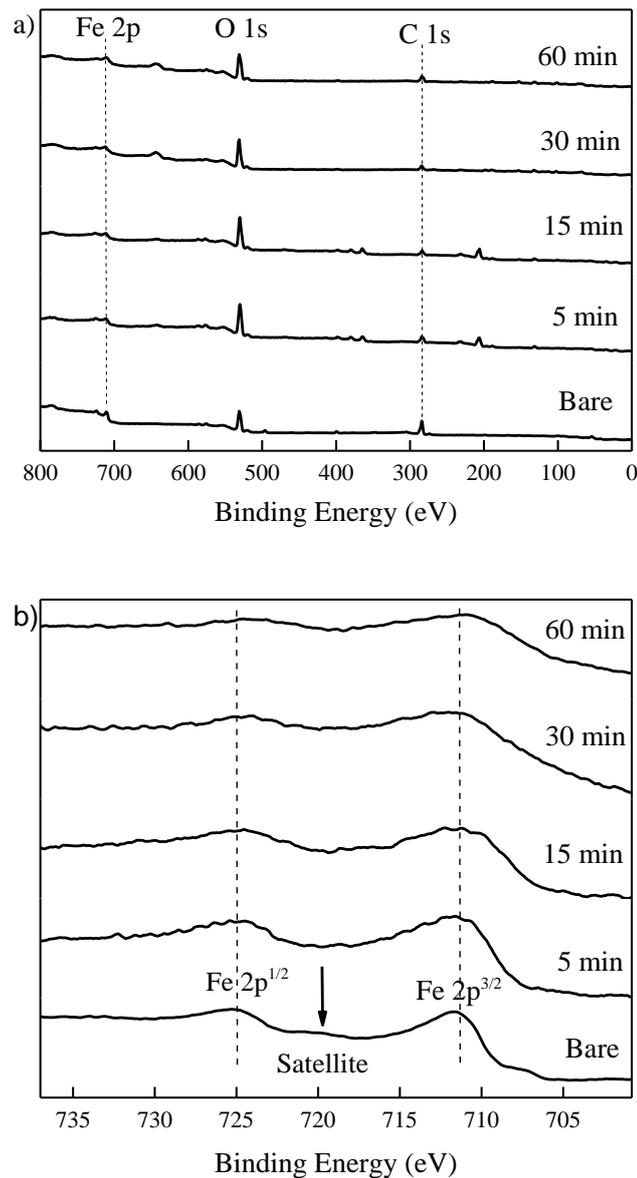


Figura 50 – Espectros de XPS dos substratos de aço 304 após diferentes tempos de ataques químicos; a) XPS survey e (b) espectro de alta resolução do Fe2p.

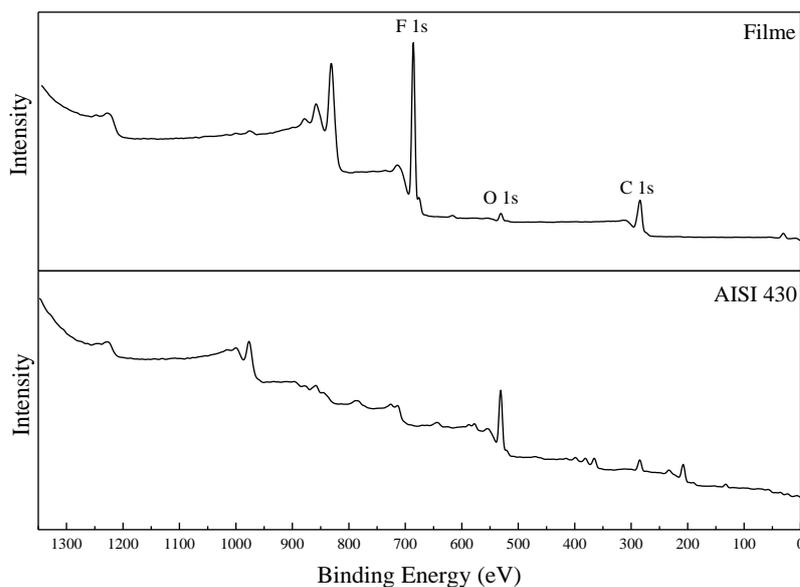


Figura 51 – Espectro de XPS dos substratos metálicos antes e após a deposição do filme de carbono fluorado.

#### 4.4.2 Molhabilidade dos substratos metálicos

O ângulo de contato foi medido nos substratos metálicos sob três condições: i) padrão (referência); ii) superfície somente atacada quimicamente e; iii) superfície atacada e com recobrimento de carbono fluorado. Os substratos metálicos padrão apresentaram um comportamento hidrofílico, com ângulos de contato em torno de  $(86 \pm 2)^\circ$ . Após o processo de desbaste, o substrato metálico se torna ainda mais hidrofílico, atingindo ângulos de contato em torno de  $(48 \pm 2)^\circ$ . Geralmente, esses tipos de ataques ácidos geram compostos hidroxilados, que são polares, levando a uma afinidade interfacial entre a superfície e as moléculas de água. Além disso, de acordo com Wenzel (1936) [6], a rugosidade tem um efeito potencializador no ângulo de contato. Se um material é quimicamente propenso a formar ligações eletrostáticas com a água (material hidrofílico), a rugosidade resulta em um aumento da área de contato e, conseqüentemente, em uma maior adesão entre as interfaces. No entanto, quando submetidos a um período de 30 minutos na câmara de vácuo do sistema PECVD e expostos novamente a atmosfera, os substratos que anteriormente assumiam uma característica hidrofílica apresentaram ângulos de contato de até  $(157,3 \pm 3)^\circ$ .

O período de exposição ao vácuo (10<sup>-2</sup> mbar) foi provavelmente suficiente para dessorver os grupos hidroxila, reduzindo as interações eletrostáticas na superfície e permitindo maior eficácia da rugosidade quanto aos valores dos ângulos de contato. Apesar do aumento acentuado nestes valores, as gotas de água permaneceram aderidas à superfície em inclinações de até 90<sup>0</sup>, e até mesmo quando o substrato era rotacionado 180<sup>0</sup> em torno de seu eixo, resultado de interações interfaciais entre óxidos metálicos da superfície. No entanto, após a deposição do filme, o regime de molhabilidade muda completamente, dando origem a uma superfície super-hidrofóbica com ângulos de contato de até (164 ± 2)<sup>0</sup>. A Figura 52 mostra o ângulo de contato do substrato de aço em todas as etapas do processo.

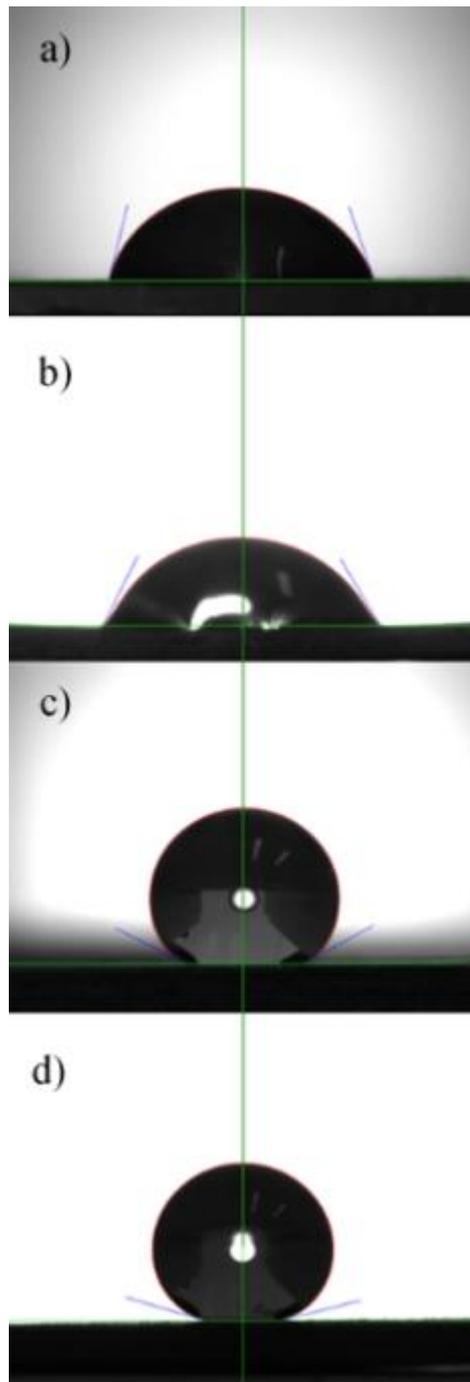


Figura 52 – Gotas de água sob superfícies de aço 304: (a) padrão, (b) após 5 minutos de desbaste, (c) após vácuo e (d) após desbaste e filme de carbono fluorado.

A Tabela 10 mostra os valores de AC e AD obtidos. O AC das amostras revestidas aumenta progressivamente de  $(154 \pm 1,7)^{\circ}$  para  $(164 \pm 1,2)^{\circ}$ , à medida que o tempo de desbaste varia de 5 a 60 minutos. Com base nos baixos valores de AD, podemos concluir que as

superfícies obtidas estão no regime de Cassie-Baxter. A rugosidade micro/nano estruturada da superfície mantém o ar retido na interface entre a gota de água e o sólido e a baixa energia superficial do filme de fluorocarbono é responsável pelas propriedades de auto-limpeza, permitindo que a água escorra como nas folhas de lótus.

Tabela 10 - Ângulo de contato com a água (ac), ângulo de deslizamento (AD) e fração da área de contato interfacial entre gota e superfície (fs) de amostras de aço AISI 347 revestidas e com filme de carbono fluorado.

Tempo de desbaste (min)	Sem recobrimento		Com recobrimento	
	CA (°)	CA (°)	AD (°)	Fração de área interfacial sólido/líquido (fs)
<b>0 (padrão)</b>	86 ± 2.1	-	-	-
<b>5</b>	148 ± 1.6	154 ± 1.5	3 ± 0.6	0.094
<b>15</b>	153 ± 1.7	155 ± 1.5	3 ± 0.6	0.087
<b>30</b>	152 ± 1.7	158 ± 1.5	3 ± 0.6	0.068
<b>60</b>	157 ± 1.7	164 ± 1.5	3 ± 0.6	0.036

Os filmes de carbono fluorado aumentam a tensão interfacial entre a gota e a superfície, levando a água a uma retração superficial a fim de buscar um maior equilíbrio na interface sólido/líquido. Assim, a equação de Cassie-Baxter foi usada para entender melhor o comportamento superhidrofóbico e estimar a fração da área de contato entre sólido e líquido. Os valores obtidos para fs da Equação 2 são mostrados na Tabela 10. Os valores mostram que apenas 3,5% a 9,4% da área total da base de gota de água entra em contato com a superfície sólida. Uma demonstração visual do efeito descrito pode ser vista na Figura 53, que mostra uma amostra de SS347 parcialmente tratada imersa em água. Como se pode observar, enquanto a

parte não tratada da amostra está imersa, a parte tratada permanece completamente isolada da água.

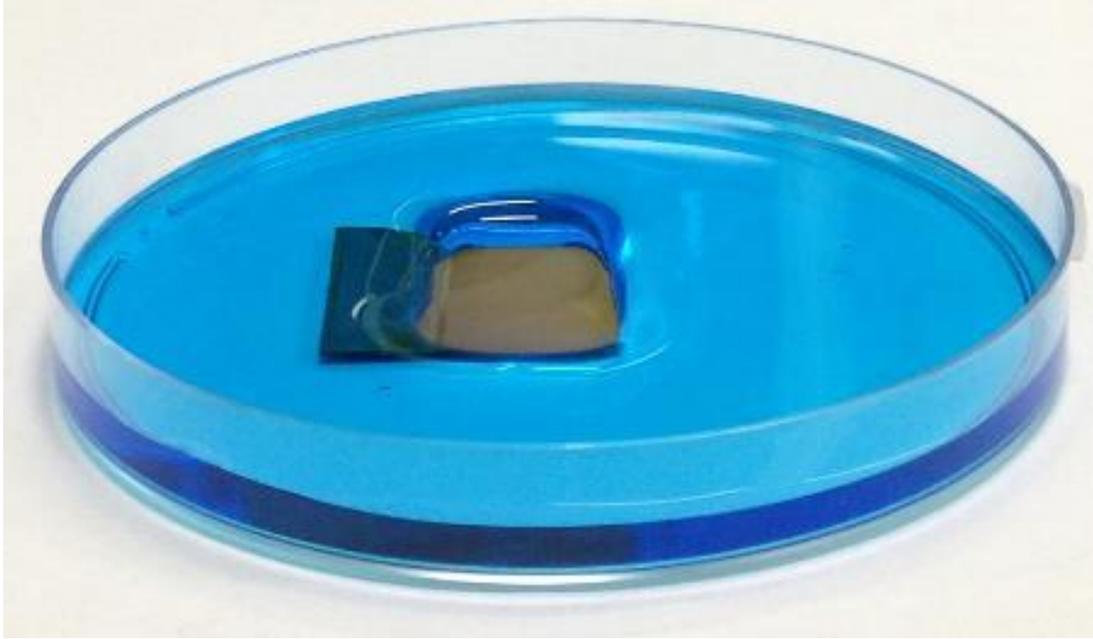


Figura 53 – Aço AISI 347 parcialmente tratado imerso em uma porção de água colorizada.

#### 4.5 TESTE DE INCRUSTAÇÃO

Experimentos de incrustação de  $\text{CaCO}_3$  foram realizados para avaliar a aplicação dos materiais produzidos como superfícies anti-incrustantes. A Figura 54 mostra os resultados de algumas experiências preliminares realizadas com as amostras imersas em uma solução de  $\text{CaCO}_3$  supersaturada.

A Figura 54 (a) mostra que, quando expostas por 3 horas à solução salina, os substratos atacados e revestidos reduzem a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  depositado na superfície, em comparação com a amostra de referência em mais de 70%. Praticamente não há diferença entre as superfícies não revestidas e revestidas. No entanto, quando o experimento de incrustação é realizado com agitação (Figura 54 b), o substrato atacado reduz a quantidade de deposição de  $\text{CaCO}_3$  em apenas 25%, enquanto a superfície revestida reduz a incrustação em 53%. O menor acúmulo de  $\text{CaCO}_3$  está obviamente associado à área de contato reduzida entre a solução salina supersaturada e a superfície da amostra super-hidrofóbica. Assim, é razoável entender que, por agitação, a incrustação é aumentada porque o fluxo da solução aumenta a área de contato da

interface sólido-líquido. Mesmo assim, as amostras que foram quimicamente atacadas e revestidas com o filme de carbono fluorado foram capazes de reduzir a incrustação em mais de 50% em um meio muito propenso à formação de depósitos salinos. Portanto, concluímos que as superfícies super-hidrofóbicas desenvolvidas são candidatas promissoras para aplicações anti-incrustantes. Trabalhos adicionais estão em andamento sobre esse assunto.

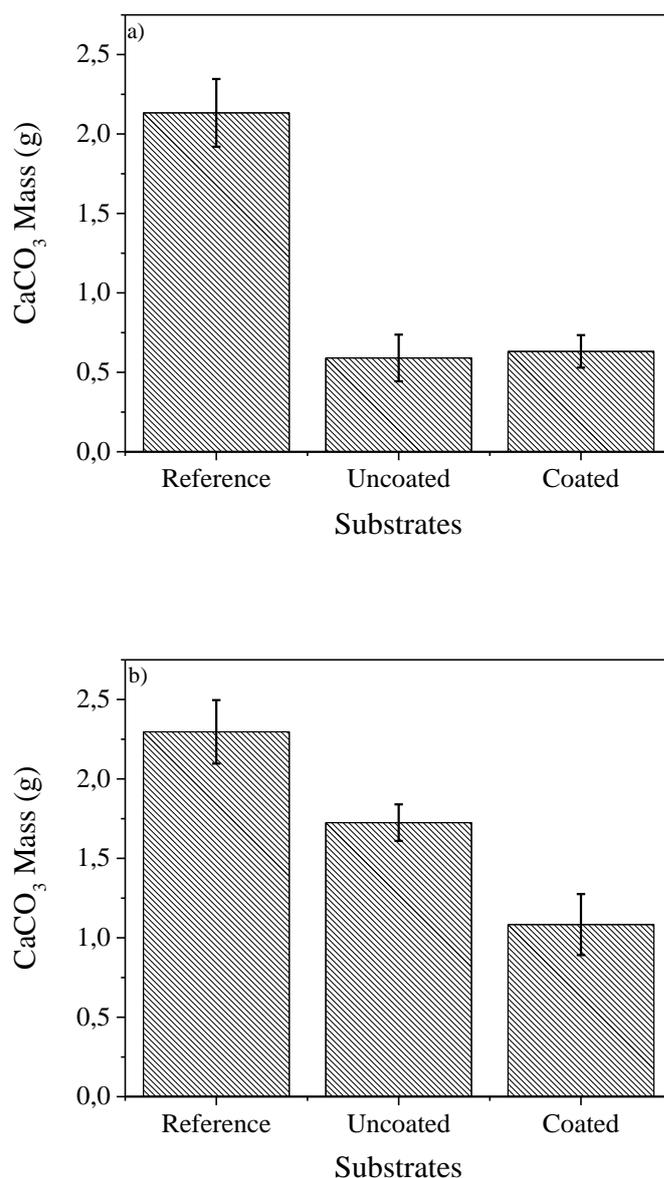


Figura 54 – Massa de  $\text{CaCO}_3$  após os testes de incrustação: (a) sem agitação e (b) com agitação.

## 5 CONCLUSÕES

Filmes de carbono fluorado de baixa energia de superfície e alto grau de fluoração foram obtidos por meio da técnica de rf-PECVD a partir do gás 1,1,1,2-tetrafluoretano (R-134a) conforme mostraram as medidas de ângulo de contato e a caracterização química dos filmes depositados. A micro/nano estruturação produzida por ataque químico dos substratos de aço permitiu obter superfícies superhidrofóbicas, no entanto, apresentando alta adesão na interface sólido/líquido, comportamento característico do regime de Wenzel. Após a deposição dos filmes finos de carbono fluorado sobre os substratos metálicos atacados quimicamente, ângulos de contato ainda mais elevados foram obtidos, e a adesão da interface sólido/líquido se mostrou quase nula. Altos ângulos de contato e a baixa adesão a água demonstraram que a metodologia de tratamento superficial desenvolvida neste trabalho permite a produção de superfícies metálicas superhidrofóbicas e que o filme de carbono fluorado é determinante para a baixa adesividade descrita pelo modelo de molhabilidade de Cassie-Baxter.

O ângulo de contato medido na superfície de substratos de silício revestidos com filmes de melhor desempenho revelou a transição do estado hidrofílico para o hidrofóbico ( $\sim 86^\circ$  a  $118^\circ$ ), enquanto a análise de XPS revelou concentrações de flúor de até 48% neste filmes. Os revestimentos de carbono fluorado de baixa energia superficial ( $25,4 \text{ mJ} / \text{m}^2$ ) (teor de flúor  $\sim 48\%$ ) foram obtidos ajustando a potência de RF fornecida ao plasma, a fim de alcançar um equilíbrio entre os processos de ataque / bombardeamento de íons e deposição, resultando em um filme denso e reticulado, ainda que altamente fluorado. Os dados de ângulo de contato e XPS mostraram que a hidrofobicidade está diretamente relacionada ao aumento da razão flúor/carbono na composição dos filmes, o que permite associar a hidrofobicidade às propriedades químicas dos filmes.

Os espectros de FTIR mostraram que a estrutura dos filmes é composta de regiões de cadeias lineares formadas por grupamentos CF<sub>x</sub>, porções cíclicas de ligações entre carbono (monosubstituídos por átomos de flúor) e regiões compostas por olefinas. O aparecimento de bandas referentes a radicais oxigenados nos espectros dos filmes depositados no catodo corrobora o aumento da componente polar da energia de superfície. Assim, a deposição no catodo leva a filmes de maior energia de superfície e conseqüentemente a características hidrofílicas. No anodo, o aumento da pressão do gás precursor leva a cadeias menos saturadas (diminuição das bandas da região olefinica). A diminuição destas bandas nos espectros dos

filmes depositados no anodo é reflexo do menor bombardeio da superfície, e ao mesmo tempo, a menor fragmentação do gás precursor levou a características mais poliméricas (maior intensidade da banda  $CF_x$ ), quando comparados a filmes do catodo. A ausência de bandas de grupamentos oxigenados nestes filmes é coerente com os menores valores da componente polar da energia de superfície. Consequentemente, a deposição em regimes de menor bombardeio levam a filmes hidrofóbicos.

Nos substratos metálicos, as imagens de AFM mostram partículas esféricas de óxido de ferro sobre a superfície, com dimensões inferiores a 300 nm. A predominância de partículas da ordem de 100 nm em tempos maiores de ataque químico (30 e 60 minutos) indica que as condições de reação (baixa concentração de HCl e temperatura ambiente) favorecem a nucleação destas partículas, em detrimento de seu crescimento. A reação de ataque químico se mostrou eficiente para a criação de estruturas em escala nanométrica, favoráveis a superhidrofobicidade.

A superfície micro/nano estruturada, possibilitou uma baixa área de contato interfacial, de aproximadamente 3,6% de acordo com a equação de Cassie-Baxter. O processo de desbaste químico produziu um padrão hierárquico de microcavidades separadas por paredes, que por sua vez, são cobertas por nanopartículas. Esta topografia resulta da nucleação e re-nucleação contínua de nanopartículas de óxido de ferro.

O ataque químico leva a condições de molhabilidade características do regime de Wenzel, com ângulos de contato de até  $\sim 157^\circ$  porém com alta adesividade da água à superfície dos substratos metálicos. Ângulos de contato de até  $\sim 164^\circ$  e ângulos de deslizamento máximo de  $3^\circ$  evidenciam que a deposição do filme leva a uma transição para o estado de Cassie-Baxter, nos substratos atacados quimicamente. Os dados de XPS mostram a diminuição do pico do O1s após a deposição do filme, assim a transição de estados de molhabilidade é contribuição do recobrimento das nanopartículas de óxido de ferro pelo filme de carbono fluorado. O filme produzido foi essencial para obter o efeito de lótus na superfície metálica.

A micro/nano estruturação da superfície dos substratos metálicos e posterior deposição do filme de carbono fluorado levaram a condições de superhidrofobicidade, mostrando a eficiência da metodologia de tratamento superficial mesmo para pequenos tempos de tratamento.

Os substratos metálicos superhidrofóbicos se mostraram promissores para desenvolvimento de superfícies metálicas anti-incrustantes, chegando a reduzir em cerca de 50 % a massa de carbonato de cálcio aderida quando submetidos a ensaio de incrustação com agitação.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Bhushan and Y. C. Jung, “Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 1, pp. 1–108, 2010.
- [2] T. Hasebe *et al.*, “Hydrophobicity and non-thrombogenicity of nanoscale dual rough surface coated with fluorine-incorporated diamond-like carbon films: Biomimetic surface for blood-contacting medical devices,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 38, pp. 14–18, 2013.
- [3] Q. Xu, W. Zhang, C. Dong, T. S. Sreeprasad, and Z. Xia, “Biomimetic self-cleaning surfaces: synthesis, mechanism and applications,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 13, pp. 1–12, 2016.
- [4] B. Bhushan, Y. C. Jung, and K. Koch, “Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion.,” *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, no. 1894, pp. 1631–1672, 2009.
- [5] B. Bhushan and Y. C. Jung, “Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, pp. 2758–2772, 2006.
- [6] R. N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
- [7] M. Ferrari and F. Cirisano, “Hydrophobicity and superhydrophobicity in fouling prevention in sea environment,” in *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, vol. 3, 2018, pp. 241–265.
- [8] M. O. P. M. F. B. Sousa, C. A. Bertran, “Evaluation of polymeric coatings on their efficiency of inhibiting the adhesion of inorganic scale,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 97, no. 1, pp. 1–6, 2015.

- [9] X. Zhao *et al.*, “Drag reduction effect of ultraviolet laser-fabricated superhydrophobic surface,” *Surf. Eng.*, vol. 35, no. 3, pp. 1–8, 2019.
- [10] H. Zhang, J. Yang, B. Chen, C. Liu, M. Zhang, and C. Li, “Fabrication of superhydrophobic textured steel surface for anti-corrosion and tribological properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 905–910, 2015.
- [11] M. H. Kwon, H. S. Shin, and C. N. Chu, “Fabrication of a super-hydrophobic surface on metal using laser ablation and electrodeposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 222–228, 2014.
- [12] H. Li, S. Yu, X. Han, and Y. Zhao, “A stable hierarchical superhydrophobic coating on pipeline steel surface with self-cleaning, anticorrosion, and anti-scaling properties,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 503, pp. 43–52, 2016.
- [13] L. Li, V. Breedveld, and D. W. Hess, “Creation of superhydrophobic stainless steel surfaces by acid treatments and hydrophobic film deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4549–4556, 2012.
- [14] L. Yin *et al.*, “Fabrication of biomimetic superhydrophobic steel surface under an oxygen rich environment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, pp. 40–46, 2016.
- [15] L. Wang, J. Yang, Y. Zhu, Z. Li, T. Shen, and D. Q. Yang, “An environment-friendly fabrication of superhydrophobic surfaces on steel and magnesium alloy,” *Mater. Lett.*, vol. 171, pp. 297–299, 2016.
- [16] Y. Li, Y. Wan, Z. Dong, and J. Zhang, “Excellent friction-reducing performance of superhydrophobic steel surface in dry sliding,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 39, pp. 20548–20553, 2014.
- [17] J. e. Qu, C. Yu, R. Cui, J. Qin, H. Wang, and Z. Cao, “Preparation of super-hydrophobic and corrosion resistant colored films on chemically etched 304 stainless steel substrate,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 354, no. August, pp. 236–245, 2018.
- [18] J. H. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, and S. S. Kim, “Facile fabrication of superhydrophobic surfaces from austenitic stainless steel (AISI 304) by chemical etching,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 439, no. Aisi 304, pp. 598–604, 2018.
- [19] IPCC, “Global Warming Potentials (IPCC Second Assessment Report),” 2020. [Online].

- Available: <https://unfccc.int/process/transparency-and-reporting/greenhouse-gas-data/greenhouse-gas-data-unfccc/global-warming-potentials>. [Accessed: 08-Jun-2020].
- [20] A. V. Pocius and D. Dillard, "Surfaces, Chemistry and Applications," in *Adhesion Science and Engineering*, vol. 2, no. 1, 2002, p. 2014.
- [21] D. J. Shaw, "Colloid & Surface Chemistry," *Butterworth-Heinemann*, vol. 1, no. 4, p. 315, 1992.
- [22] T. Young, "III. An essay on the cohesion of fluids," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [23] R. E. Johnson, "Conflicts between Gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid-liquid-vapor systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 10, pp. 1655–1658, 1959.
- [24] W. A. Zisman, "Influence of Constitution on Adhesion," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 55, no. 10, pp. 18–38, 1963.
- [25] G. . Lester, "Contact angles of liquids at deformable solid surfaces," *J. Colloid Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 315–326, 1961.
- [26] M. E. Schrader, "Young-Dupre Revisited," *Langmuir*, vol. 11, no. 9, pp. 3585–3589, 1995.
- [27] R. N. Wenzel, "Resistance of Solid Surfaces," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 988–994, 1936.
- [28] B. D. Cassie, A. B. D. Cassie, and S. Baxter, "Of porous surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 546–551, 1944.
- [29] G. Whyman, E. Bormashenko, and T. Stein, "The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 450, no. 4–6, pp. 355–359, 2008.
- [30] E. Bormashenko, "Wetting transitions on biomimetic surfaces.," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1929, pp. 4695–4711, 2010.
- [31] L. Gao and T. J. McCarthy, "Contact angle hysteresis explained," *Langmuir*, vol. 22, no. 14, pp. 6234–6237, 2006.
- [32] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, and O. Mert, "Transformation of a Simple Plastic

- into a Superhydrophobic Surface,” *Sci. AAAS*, vol. 299, no. 5611, pp. 1377–1380, 2003.
- [33] M. H. Blees, “Foundations of Colloid Science,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 210, no. 1, p. 125, 2002.
- [34] C. G. L. Furnidge, “Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention,” *J. Colloid Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 309–324, 1962.
- [35] C. Rulison, “Two-component surface energy characterization as a predictor of wettability and dispersability,” *Krus. Appl. note AN213*, vol. 49, no. 40, 2000.
- [36] Andrew J. Milling, *SURFACE CHARACTERIZATION METHODS - Principles, Techniques, and Applications*. Durham, England: Surfactants Science Series, 1999.
- [37] W. A. Zisman, “Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution,” *Adv. Chem. Am. Chem. Soc.*, vol. 43, no. 43, pp. 1–51, 1964.
- [38] C. Rulison, “So you want to measure surface energy ?,” *Krus. USA Tech. Note 306*, vol. 49, no. 40, pp. 1–16, 1999.
- [39] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969.
- [40] H. Biederman, “Plasma Polymer Films,” *Imp. Coll. Press*, p. 392, 2004.
- [41] R. . Butter, D. . Waterman, A. . Lettington, R. . Ramos, and E. . Fordham, “Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 311, pp. 107–113, 1997.
- [42] C. R. Wang, “Plasma Polymerization Investigated by the Substrate Temperature Dependence,” *J. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 87–106, 1985.
- [43] K. Endo and T. Tatsumi, “Fluorinated amorphous carbon thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 1370–1372, 1995.
- [44] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, 2000.
- [45] A. Jiang, J. Xiao, X. Li, and Z. Wang, “Effect of structure, composition, and micromorphology on the hydrophobic property of F-DLC film,” *J. Nanomater.*, vol.

2013, 2013.

- [46] F. L. Freire, M. da Costa, L. G. Jacobsohn, and D. F. Franceschini, "Film growth and relationship between microstructure and mechanical properties of a-C:H:F films deposited by PECVD," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 125–131, 2001.
- [47] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2006.
- [48] H. Song, X. Yu, and N. Zhaoyuan, "A Study on Optical Emission of CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub> Plasma and Deposition Mechanisms of a-C:F, H Films," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 7, no. Part 1, No. 12B, pp. 2669–2672, 2005.
- [49] X. Yu *et al.*, "An a-C:F:H Film with High-Thermal Stability by Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapour Deposition at Room Temperature," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 20, no. 3, pp. 423–426, 2003.
- [50] L. Valentini, V. Salerni, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, and S. Santucci, "Fluorinated amorphous carbon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition for solar cell applications," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, no. 2003, pp. 1784–1790, 2003.
- [51] K. M. He, M. Hakovirta, A. M. Peters, B. Taylor, and M. Nastasi, "Fluorine and boron co-doped diamond-like carbon films deposited by pulsed glow discharge plasma immersion ion processing," *J. Vac. Sci. Technol. a-Vacuum Surfaces Film.*, vol. 20, no. 3, pp. 638–642, 2002.
- [52] C. Ronning *et al.*, "Ion beam deposition of fluorinated amorphous carbon," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, p. 4237, 2001.
- [53] Y. Ma, H. Yang, J. Guo, C. Sathe, A. Agui, and J. Nordgren, "Structural and electronic properties of low dielectric constant fluorinated amorphous carbon films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 25, pp. 3353–3355, 1998.
- [54] L. Zhang, F. Wang, L. Qiang, K. Gao, B. Zhang, and J. Zhang, "Recent advances in the mechanical and tribological properties of fluorine-containing DLC films," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 2007, pp. 9635–9649, 2014.
- [55] A. Bendavid, P. J. Martin, L. Randeniya, M. S. Amin, and R. Rohanizadeh, "The

- properties of fluorine-containing diamond-like carbon films prepared by pulsed DC plasma-activated chemical vapour deposition,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1466–1471, 2010.
- [56] C. Jaoul *et al.*, “Tribological properties of hard a-C:H:F coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 237, no. December, pp. 328–332, 2013.
- [57] G. Q. Yu, B. K. Tay, Z. Sun, and L. K. Pan, “Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 219, no. 3–4, pp. 228–237, 2003.
- [58] M. Schwartzman and S. J. Wind, “Plasma fluorination of diamond-like carbon surfaces: mechanism and application to nanoimprint lithography.,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 14, p. 145306, 2009.
- [59] T. Kimura *et al.*, “Surface treatment of diamond-like carbon films by reactive Ar/CF<sub>4</sub> high-power pulsed magnetron sputtering plasmas,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 365, pp. 155–158, 2015.
- [60] A. Bendavid, P. J. Martin, L. Randeniya, and M. S. Amin, “The properties of fluorine containing diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 66–71, 2009.
- [61] N. Morosoff, “1 - An Introduction to Plasma Polymerization,” in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press, Inc., 1990, pp. 1–93.
- [62] A. Terriza, M. MacÍas-Montero, M. C. L6pez-Santos, F. Yubero, J. Cotrino, and A. R. Gonz6lez-Elipe, “C-C4F8 plasmas for the deposition of fluorinated carbon films,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, no. 3, pp. 289–299, 2014.
- [63] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002.
- [64] R. M. Sankaran, *Plasma Processing of Nanomaterials*, vol. 4, no. 1. CRC Press, 2011.
- [65] W. Jacob, “Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films,” *Thin Solid Films*, vol. 326, no. 1–2, pp. 1–42, 1998.
- [66] C. B. Labelle and K. K. Gleason, “Pulsed plasma deposition from 1,1,2,2-tetrafluoroethane by electron cyclotron resonance and conventional plasma enhanced

- chemical vapor deposition,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 11, pp. 2084–2092, 2001.
- [67] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, and R. d’Agostino, “Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 169–170, no. September 2015, pp. 609–612, 2003.
- [68] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, and R. D’Agostino, “Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, no. 2, pp. 399–414, 2005.
- [69] R. D’Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico, and R. D’Ettola, “Mechanisms of etching and polymerization in radiofrequency discharges of CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 3, pp. 1284–1288, 1983.
- [70] R. D’Agostino, “Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers,” *Acad. Press*, vol. 1, no. 1, p. 544, 1990.
- [71] F. F. R. d’Agostino, F. Cramarossa, “Plasma polymerization of Fluorocarbons,” in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers: The Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, Inc., 1990, pp. 97–162.
- [72] H. Biederman and L. Martinu, *Plasma Polymer-Metal Composite Films*, vol. 1. 1990.
- [73] H. Yasuda and T. Hirotsu, “Critical Evaluation of Conditions of Plasma Polymerization,” *J Polym Sci Polym Chem Ed*, vol. 16, no. 4, pp. 743–759, 1978.
- [74] R. Shishoo, “Plasma technologies for textiles,” *Woodhead Publ.*, vol. 1, no. 1, p. 360, 2007.
- [75] C. Biloiu, I. A. Biloiu, Y. Sakai, Y. Suda, and A. Ohta, “Amorphous fluorocarbon polymer (a-C : F) films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition from perfluoro-octane (C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>) vapor I: Deposition, morphology, structural and chemical properties,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, no. 1, pp. 13–19, 2004.
- [76] E. Sardella *et al.*, “Plasma enhanced chemical vapour deposition of nanostructured fluorocarbon surfaces,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. SUPPL. 1, pp. 57–60, 2009.
- [77] F. Intranuovo, E. Sardella, P. Rossini, R. D’Agostino, and P. Favia, “PECVD of fluorocarbon coatings from hexafluoropropylene oxide: Glow vs. afterglow,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 15, no. 4–6, pp. 95–100, 2009.

- [78] L. Zheng, “Superhydrophobicity from microstructured surface,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 49, no. 17, p. 1779, 2004.
- [79] S. Yu, X. Wang, W. Wang, Q. Yao, J. Xu, and W. Xiong, “A new method for preparing bionic multi scale superhydrophobic functional surface on X70 pipeline steel,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 271, pp. 149–155, 2013.
- [80] Y. Lu, S. Sathasivam, J. Song, C. R. Crick, C. J. Carmalt, and I. P. Parkin, “Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil,” *Sciencemag*, vol. 347, no. 6226, pp. 1132–1135, 2015.
- [81] S. R. Yu, J. A. Liu, W. Diao, and W. Li, “Preparation of a bionic microtexture on X52 pipeline steels and its superhydrophobic behavior,” *J. Alloys Compd.*, vol. 585, pp. 689–695, 2014.
- [82] W. Xie *et al.*, “Shape-, size- and structure-controlled synthesis and biocompatibility of iron oxide nanoparticles for magnetic theranostics,” *Theranostics*, vol. 8, no. 12, pp. 3284–3307, 2018.
- [83] L. S. Zhong, J. S. Hu, H. P. Liang, A. M. Cao, W. G. Song, and L. J. Wan, “Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 2426–2431, 2006.
- [84] M. E. H. Maia da Costa, “Propriedades Estruturais, Mecânicas, Tribológicas e Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado depositados por PECVD,” Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [85] D. Liu, J. Gu, Z. Feng, D. Li, J. Niu, and G. Benstetter, “Comparison of fluorocarbon film deposition by pulsed/continuous wave and downstream radio frequency plasmas,” *Vacuum*, vol. 85, no. 2, pp. 253–262, 2010.
- [86] R. de P. O. S. Nery, “Produção e Caracterização de Recobrimentos de Carbono-Flúor Via Técnica Rf-Pecvd a Partir do Gás Tetrafluoretano,” Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- [87] Y. R. Wang, W. C. Ma, J. H. Lin, H. H. Lin, C. Y. Tsai, and C. Huang, “Deposition of fluorocarbon film with 1,1,1,2-tetrafluoroethane pulsed plasma polymerization,” *Thin*

- Solid Films*, vol. 570, pp. 445–450, 2014.
- [88] F. M. Fowkes, “Attractive forces at interfaces,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, no. 12, pp. 40–52, 1964.
- [89] J. G. G. Daimay Lin-Vien, Norman B. Colthup, William G. Fateley, “The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic,” *Press. Acad.*, vol. 1, no. 1, p. 503, 1991.
- [90] U. Hetzler and E. Kay, “Conduction mechanism in plasma-polymerized tetrafluoroethylene films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 11, pp. 5617–5623, 1978.
- [91] M. A. Golub, T. Wydeven, and A. L. Johnson, “Similarity of plasma-polymerized tetrafluoroethylene and fluoropolymer films deposited by rf sputtering of poly(tetrafluoroethylene),” *Langmuir*, vol. 14, no. 8, pp. 2217–2220, 1998.
- [92] G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, P. Favia, and R. D’Agostino, “Nanostructure and composition control of fluorocarbon films from modulated tetrafluoroethylene plasmas,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 24, pp. 8920–8922, 2002.
- [93] D. Jucius, V. Grigaliunas, V. Kopustinskas, A. Lazauskas, and A. Guobiene, “Wettability and optical properties of O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> plasma treated biaxially oriented semicrystalline poly(ethylene terephthalate) films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 722–729, 2012.
- [94] S. Agraharam, D. W. Hess, P. A. Kohl, and S. A. Bidstrup Allen, “Plasma chemistry in fluorocarbon film deposition from pentafluoroethane/argon mixtures,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 6, pp. 3265–3271, 1999.
- [95] C. B. Labelle, K. K. S. Lau, and K. K. Gleason, “Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition from CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, and CHClF<sub>2</sub>,” *Cambridge Univ. Press*, vol. 511, pp. 75–86, 1998.
- [96] S. J. Limb, K. K. S. Lau, D. J. Edell, E. F. Gleason, and K. K. Gleason, “Molecular design of fluorocarbon film architecture by pulsed plasma enhanced and pyrolytic chemical vapor deposition,” *Plasmas Polym.*, vol. 4, no. 1, pp. 21–32, 1999.
- [97] K. K. S. Lau, J. A. Caulfield, and K. K. Gleason, “Structure and morphology of fluorocarbon films grown by hot filament chemical vapor desposition,” *Chem. Mater.*,

- vol. 12, no. 10, pp. 3032–3037, 2000.
- [98] O. V Boltalina and A. Tressaud, *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications: Progress in Fluorine Science Series*, vol. 1. Elsevier, 2016.
- [99] U. Lappan, U. Geißler, and K. Lunkwitz, “Modification of polytetrafluoroethylene by electron beam irradiation in various atmospheres,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 151, no. 1–4, pp. 222–226, 1999.
- [100] A. Quade, M. Polak, K. Schröder, A. Ohl, and K. D. Weltmann, “Formation of PTFE-like films in CF<sub>4</sub> microwave plasmas,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 17, pp. 4835–4839, 2010.
- [101] J. A. Theil, “REVIEW ARTICLE: Fluorinated amorphous carbon films for low permittivity interlevel dielectrics,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 17, no. 6, pp. 2397–2410, 1999.
- [102] M. E. H. Maia da Costa and F. L. Freire, “Surface modifications of amorphous hydrogenated carbon films submitted to carbon tetrafluorine plasma treatment,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 22, pp. 1–5, 2012.
- [103] Y. Liu, J. Liu, S. Li, Y. Wang, Z. Han, and L. Ren, “One-step method for fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 466, pp. 125–131, 2015.
- [104] T. Yamashita and P. Hayes, “Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, 2008.
- [105] S. Poulin, R. França, L. Moreau-Bélanger, and E. Sacher, “Confirmation of X-ray photoelectron spectroscopy peak attributions of nanoparticulate iron oxides, using symmetric peak component line shapes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 24, pp. 10711–10718, 2010.
- [106] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, “Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, 2004.
- [107] T. Yamashita and P. Hayes, “Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, 2008.

- [108] T. Ishikawa, Y. Kondo, A. Yasukawa, and K. Kandori, "Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides," *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 7, pp. 1239–1251, 1998.
- [109] Y. Fan, Y. He, P. Luo, X. Chen, and B. Liu, "A facile electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on carbon steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 435–442, 2016.