sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.08.19.07-TDI

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DO AÇO X45 CRSI 9-3, COM PRODUÇÃO DE INTERFACE, VISANDO MELHORAR A ADERÊNCIA DE FILMES DE DLC

Lânia Auxiliadora Pereira

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 26 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FN5BLS>

INPE
São José dos Campos
2014

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GB)
Serviço de Informação e Documentação (SID)
Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/6921
Fax: (012) 3208-6919
E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):
Presidente:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Membros:
Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)
Drª Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)
Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)
Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Drª Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação
Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)
André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)

sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.08.19.07-TDI

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DO AÇO X45 CRSI 9-3, COM PRODUÇÃO DE INTERFACE, VISANDO MELHORAR A ADERÊNCIA DE FILMES DE DLC

Lânia Auxiliadora Pereira

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 26 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FN5BLS>

INPE
São José dos Campos
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Pereira, Lânia Auxiliadora.

P414e Estudo da modificação de superfície do aço X45 CrSi 9-3, com produção de interface, visando melhorar a aderência de filmes de DLC / Lânia Auxiliadora Pereira. – São José dos Campos : INPE, 2014.

xxiv + 68 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.08.19.07-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. filmes finos de DLC. 2. aço X45 CrSi 9-3. 3. aderência. I.Título.

CDU 621.793

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de ***Mestre*** em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dr. Edson Del Bosco

Presidente / Inpe / São José dos Campos - SP

Dr. João Paulo Barros Machado

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Fernanda Roberta Marciano

Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

Aluno (a): ***Lânia Auxiliadora Pereira***

São José dos Campos, 26 de Fevereiro de 2014

“Em Deus estão a sabedoria e a força, a Ele pertencem a perspicácia e a inteligência.”

Jó 12:13

A Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda força e perseverança para continuar sempre, apesar de tudo. “Não é na minha força que eu posso vencer, mas na força Daquele que é. Há quem confie em homens ou somente em si, mas eu confiarei no Senhor”. “Tudo posso Naquele que me fortalece”.

A meus pais, Luiz Henrique e Tânia, meus exemplos de vida, por estarem sempre ao meu lado, me incentivando, amando, apoiando e sendo minha maior razão de persistir na caminhada. Aos meus irmãos por acreditarem em mim.

Ao Márcio, por todo amor, paciência, apoio e companheirismo. Sua presença me dá confiança para ir mais longe. Obrigada por fazer parte da minha vida.

Aos meus grandes amigos Rick, Paty Abra, André, Naty, Dudu, Luiz Augusto, Jaum,e Elvis por estarem sempre ao meu lado me incentivando e me fazendo rir muito. Vocês são a família que Deus me permitiu escolher.

Aos meus companheiros do INPE Patrícia, Valerie, Guilherme, Marta e Marco por tudo o que me ensinaram e por tudo que passamos juntos. Em especial às duas grandes amigas, Lilian e Ana Claúdia, que sempre estiveram ao meu lado, me escutando, aconselhando e ajudando em todos os momentos.

Ao Marcelo Brison Mattos por toda amizade, auxílio e ensinamentos ao longo destes dois anos. Seu apoio foi fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

Ao precioso anjo que Deus colocou em meu caminho, Gislene Martins, por todos os momentos que passamos juntas, por todo carinho, risadas, orientação e conhecimento que compartilhou comigo durante todo este tempo. Jamais esquecerei o quanto se desdobrou para me ajudar e o quanto me encorajou a concluir esta etapa, fazendo-me acreditar em mim mesma. Deus a abençoe e a recompense em dobro.

Ao meu grande amigo Dr. Angel Peña, por toda orientação, auxílio, ensinamentos, risadas e acima de tudo pela confiança depositada em mim. Obrigada meu amigo!

Ao meu orientador Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, pela oportunidade, conhecimento transferido e orientação neste trabalho.

A todo pessoal do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) e do Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do INPE que de alguma forma me ajudaram a crescer profissionalmente.

Ao INPE pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Nelson Veissid, João Paulo Machado e Evaldo José Corat pelas disciplinas aplicadas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por fornecerem recursos materiais e suporte financeiro que tornaram possível este trabalho.

À Villares Metals S.A. por, gentilmente, oferecer as amostras utilizadas neste trabalho.
À Maria Destro e ao Francklim Barbosa Neto do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) pelas medidas.

RESUMO

Filmes de carbono tipo diamante (*Diamond Like Carbon* - DLC) têm atraído significativamente a atenção da comunidade científica e tecnológica em virtude das propriedades físico-químicas, tais como, como elevada dureza, inércia química, baixo coeficiente de atrito, aderência em substratos metálicos, que permitem aplicações nas mais diversas áreas. Porém para atender a todas estas aplicações é primordial que os filmes de DLC tenham alta aderência ao substrato. Este trabalho trata do estudo da modificação de superfície do aço X45 CrSi 9-3 apenas com átomos de silício como agentes formadores de interfaces entre o substrato e os filmes de DLC. O foco deste estudo foi o processo de subimplantação iônica do silício, buscando obter uma interface com propriedades mecânicas e tribológicas intermediárias às do substrato e do filme de DLC, porém com formação de ligações químicas fortes que garantam uma elevada aderência. Para o crescimento da interface e dos filmes de DLC foi utilizada a técnica DC Pulsada PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), com modificações desenvolvidas na equipe e trazendo algumas novidades, como a utilização de uma tela ativa para melhorar a intensidade e uniformidade de descarga. As amostras foram caracterizadas quanto à aderência, composição química, taxa de deposição, razão I_D/I_G, hidrogenação e atrito. As técnicas utilizadas foram espectroscopia de espalhamento Raman, tribologia e perfilometria de contato. Para o crescimento do filme de interface, foi usado o gás silano e para o crescimento dos filmes de DLC utilizou-se dois tipos diferentes de gases precursores, o metano e o acetileno. Os resultados mostraram que tanto a partir do precursor metano quanto do precursor acetileno é possível obter filmes de DLC com qualidades estruturais adequadas. Também que é possível depositar filmes de DLC sobre o aço X45 CrSi 9-3 com boa aderência e que o arranjo experimental da tela ativa proporcionou que as deposições fossem efetuadas em pressões mais baixas o que proporcionou um maior aproveitamento da energia média dos íons e beneficiou as condições de deposição dos filmes de DLC em regime de quase sem colisões.

STUDY OF SURFACE MODIFICATION OF X45 CrSi 9-3 STEEL, WITH INTERFACE PRODUCTION, AIMING TO IMPROVE DLC FILMS ADHERENCE

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films have attracted so much the attention of the scientific and technological community due to their very impressive physicochemical properties, such as high hardness, chemical inertness, low friction coefficient, adhesion to metallic substrates, which allow application in several areas. Nevertheless, to reach all these applications, it is essential to reach high adhesion between DLC film and substrate. In this work studies of surface modification of X45 CrSi 9-3 steel was done by using only silicon atoms as agents forming interface between substrate and DLC films. The focus of this study is the silicon ion sub-implantation process, seeking an interface with intermediary mechanical and tribological properties between substrate and DLC film, but with strong chemical bonds ensuring high adhesion. For interface and DLC films growth, it was used a modified pulsed DC PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) technique, performed "in house", using at the first time an active screen to improve the uniformity of discharge for DLC gorwth. The samples were characterized in terms of adhesion, chemical composition, deposition rate, I_D/I_G ratio, hydrogenation and coefficient of friction. The techniques used were Raman scattering spectroscopy, tribology and contact profilometer. For the interface growth it was used silane gas and for the DLC film growth it was used two different precursor gases, methane and acetylene. The results showed that both precursors can be used for DLC films growth with adequate structural qualities. Also it is possible to deposit DLC films on steel X45 CrSi 9-3 with good adherence and the experimental arrangement by using active screen provided better condition for deposition at lower pressures due to higher average energy of the ions in almost collisionless regime.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 – Nomenclatura da válvula de motor. 5
Figura 2.2 – Representação esquemática das hibridizações do carbono. 6
Figura 2.3 – Diagrama de fases ternário das ligações entre os tipos de carbono amorfo e hidrogênio. 7
Figura 2.4 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo. 8
Figura 2.5 – Processo de densificação por subimplantação. 11
Figura 2.6 – Esquema do processo básico de subimplantação: penetração direta, relaxação da região densificada e penetração indireta ou por colisão com recuo dos átomos da superfície. 12
Figura 2.7 – Representação do teste de esclerometria. 19
Figura 3.1 – Sistema de deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD: a) visão geral do sistema; b) câmara de deposição e c) visão externa de uma das janelas da câmara de deposição. 23
Figura 3.2 – Esquema do arranjo experimental para deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD. 24
Figura 3.3 – Sistema de deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD com arranjo experimental da tela ativa: a) com área de escape maior e b) com área de escape menor. 25
Figura 4.1 – Representação gráfica da distribuição dos íons de silício no plano XY simulados pelo TRIM no aço X45 CrSi 9-3. O eixo x representa o alcance médio e o eixo y o espalhamento dos íons incidentes, ambos são dados em Å. 37
Figura 4.2 – Número de vacâncias/íons e íons retroespalhados em função da ddp. 38
Figura 4.3 – Espectros de espalhamento Raman de filmes de DLC obtidos a partir da variação na ddp na deposição do filme de DLC. 39
Figura 4.4 – Posição da banda G (ω_G) e FWHM da banda G (Γ_G) em função da ddp. 41
Figura 4.5 – Razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e conteúdo de hidrogenação em função da ddp. 42
Figura 4.6 – Taxa de deposição dos filmes de DLC em função da variação da ddp na deposição do filme. 43
Figura 4.7 – Espectros de espalhamento Raman de filmes de DLC obtidos com diferentes arranjos experimentais. 44
Figura 4.8 – Fotomicrografia óptica da trilha formada durante o ensaio de riscamento. 46
Figura 4.9 – Representação gráfica dos valores de carga crítica e coeficiente de atrito no ensaio de riscamento para as interfaces crescidas a -8 kV: a) com adição de argônio ao silano e b) sem adição de argônio ao silano. 47
Figura 4.10 – Representação gráfica da carga crítica em função da ddp no teste de riscamento. 48
Figura 4.11 – Representação gráfica da carga crítica em função da ddp no teste de riscamento. 50

Figura 4.12 – Tensão residual total dos filmes de DLC em função da variação na ddp na deposição do filme de DLC. 52
Figura 4.13 – Tensão residual total dos filmes de DLC crescidos com CH_4 em função da variação na ddp na deposição da interface de silício..... 53
Figura 4.14 – Tensão residual total dos filmes de DLC crescidos com C_2H_2 em função da variação na ddp na deposição da interface de silício. 55

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 3.1 – Sequência para a deposição dos filmes de DLC com precursor CH_4 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior. 27
Tabela 3.2 – Sequência para a deposição dos filmes de DLC com precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior. 28
Tabela 3.3 – Sequência para a deposição dos filmes de DLC com precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape menor. 28
Tabela 3.4 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com precursor CH_4 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior. 29
Tabela 3.5 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com o precursor CH_4 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior. 30
Tabela 3.6 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com o precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior. 30
Tabela 3.7 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com o precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape menor. 31
Tabela 4.1 – Efeito da variação do número de íons incidentes no aço X45 CrSi 9-3. 35
Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos a partir dos espectros de espalhamento Raman nas diferentes ddp. 40
Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman de experimentos com diferentes arranjos experimentais. 45
Tabela 4.4 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces crescidas em -8 kV com e sem adição de Ar ao SiH_4. 46
Tabela 4.5 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces depositadas em diferentes ddp. 48
Tabela 4.6 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces depositadas em diferentes ddp. 49
Tabela 4.7 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces depositadas com diferentes arranjos experimentais. 51
Tabela 4.8 – Resultados de tensão residual para os experimentos com tela ativa com área de escape maior e menor. 56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ASPN	*Active Screen Plasma Nitriding* (Nitretação a plasma com tela ativa)
CAPES	*Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior*
CETR	*Center for tribology* (Centro de tribologia)
COF	*Coefficient of friction* (Coeficiente de atrito)
CTE	Centro de Tecnologias Espaciais
CVD	*Chemical Vapor Deposition* (deposição química a vapor)
DC	*Direct Current* (corrente direta)
DIMARE	Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados
DLC	*Diamond-like Carbon* (Carbono tipo diamante)
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FWHM	*Full width at half maximum* (Largura à meia altura)
IBAD	*Ion Beam Assisted Deposition* (Deposição assistida por feixe de íons)
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
PA	Puro Analiticamente
PECVD	*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (Deposição química na fase vapor assistida por plasma)
PVD	*Physical Vapor Deposition* (Deposição física na fase vapor)
RF	Radio frequência
SAE	*Society of Automotive Engineers*
SRIM	*Stopping and range of íon in matter* (Parada e alcance dos íons na material)
TRIM	*Transport of ions in matter* (Transporte dos íons na matéria)
u.a.	Unidade arbitrária
UMT	Ultra micro tribômetro
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ângstrom
a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
Ar	Argônio
CH_4	Metano
C_2H_2	Acetileno
C	Carbono
Cr	Cromo
eV	Elétron- volt
I_D	Intensidade da banda D
I_G	Intensidade da banda G
I_D/ I_G	Razão entre as intensidades das bandas no Raman
HRC	Dureza Rockwell na escala C
kV	Quilovolt
kHz	Quilohertz
L	Litros
L/s	Litros/segundos
min	minutos
mW	Miliwatts
N	Newton
nm	Nanômetro
Pa	Pascal
RPM	Rotações por minuto
sccm	Standard cubic centimeters per minute (centímetros cúbicos por minuto)
sp, sp^2,sp^3	Hibridizações do elemento carbono
Si	Silício
SiH_4	Silano
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
ta-C:H	Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado
V	Volt
µm	Micrometro
$µm^2$	Micrometro ao quadrado
Ωm	Ohm metro
λ	Comprimento de onda
σ e π	Ligações entre dois orbitais atômicos

SUMÁRIO

Pág.

1 **INTRODUÇÃO** 1

2 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 3

2.1 **Substrato - Aço X45 CrSi 9-3** 3

2.2 **Filmes de Carbono tipo-diamante (DLC)** 5

2.3 **Processos de deposição dos filmes de DLC** 8

2.3.1 Mecanismo de subimplantação iônica 10

2.3.2 Mecanismo da camada absorvida 12

2.4 **Aderência dos filmes de DLC** 13

2.5 **Técnicas de caracterização** 14

2.5.1 Espectroscopia de espalhamento Raman 14

2.5.2 Perfilometria de contato 17

2.5.3 Propriedades tribológicas 18

2.6 **Simulação computacional** 19

3 **MATERIAIS E MÉTODOS** 21

3.1 **Simulação computacional** 21

3.2 **Preparação das amostras** 22

3.3 **Sistema de deposição** 22

3.4 **Deposição dos filmes de DLC** 23

3.4.1 Obtenção dos filmes de DLC 26

3.4.2 Obtenção de dados sobre a interface entre o substrato e os filmes de DLC 29

3.5 **Caracterizações das amostras** 31

3.5.1 Espectroscopia de espalhamento Raman 31

3.5.2 Perfilometria de contato 32

3.5.3 Teste de riscamento 33

4 **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 35

4.1 **Simulações com o programa computacional SRIM** 35

4.2 **Estudo dos filmes de DLC** 39

4.2.1 Análise dos filmes de DLC crescidos com o precursor CH_4 39
4.2.2 Análise dos filmes de DLC crescidos com o precursor C_2H_2 44
4.3 **Estudo da interface entre o substrato e o filme de DLC**..... 45
4.3.1 Análise da interface entre o substrato e os filmes crescidos com CH_4 45
4.3.2 Análise da interface entre o substrato e os filmes crescidos com C_2H_2 49
4.4 **Propriedades mecânicas**..... 52
4.4.1 Filmes de DLC depositados com CH_4 52
4.4.2 Filmes de DLC depositados com C_2H_2..... 54
5 **CONCLUSÕES**..... 57
6 **SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS** 599
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 61
APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA..... 677

1 INTRODUÇÃO

Ultimamente filmes de carbono tipo diamante (*Diamond Like-Carbon*, DLC) têm despertado grande interesse na comunidade científica e tecnológica por reunir propriedades físico-químicas muito atraentes como: elevada dureza, inércia química, baixo coeficiente de atrito, elevada resistência ao desgaste, biocompatibilidade entre outras, que o leva a uma vasta área de aplicação (ROBERTSON, 2002; CHEN e HONG, 2005; CAPOTE et al., 2008; RADI et al., 2011).

Esses filmes são utilizados como lubrificantes sólidos, revestimentos protetores de superfícies expostas ao ambiente espacial e a ambientes químicos agressivos, como na indústria do petróleo, do álcool, de celulose, entre outras. Por se tratar de um material biocompatível, também pode ser utilizado como revestimento de próteses ortopédicas, odontológicas, cateteres, entre outros (MORI; TACHIKAWA, 2002; GRILL, 2003; MARCIANO, 2011).

Para aplicações automotivas, como válvulas de motores a combustão interna, que são expostas a condições severas de operação, como desgaste, atrito, tração e corrosão, filmes de DLC podem ser depositados a fim de aumentar o tempo de vida útil dessas peças.

Naturalmente, para que atenda a essas vastas aplicações, é necessário que os filmes de DLC sejam muito aderentes aos diferentes tipos de substratos. Para isso uma intercamada de variados metais, principalmente os que apresentam tendência a formar carbetos, pode ser depositada.

O foco deste trabalho é a obtenção de filmes de DLC em aço X45 CrSi 9-3 considerando diferentes tipos de interfaces visando promover a nucleação do melhor filme de DLC com uma elevada aderência. Para tanto, foram depositados filmes de DLC sobre o aço X45 CrSi 9-3 utilizando diferentes parâmetros de deposição, inicialmente, em busca de uma alta aderência com a ajuda de uma interface de silício obtida a partir do gás silano, onde os parâmetros foram rigorosamente estudados. Para um melhor entendimento teórico dos fenômenos envolvidos, especialmente no processo de

aderência, a fim de buscar um bom direcionamento na parte experimental, utilizaram-se simulações computacionais estocásticas, buscando analisar a incorporação de átomos de silício, formando uma intercamada, entre o substrato e o filme de DLC. Essas simulações foram realizadas por meio do programa SRIM na interface TRIM, no qual os parâmetros de entrada foram a energia dos íons incidentes, o tipo de íon e o material alvo.

Esta dissertação de mestrado foi estruturada em seis capítulos. O capítulo 2 refere-se aos conceitos e revisões da literatura acerca dos filmes de DLC. No capítulo 3 é exposta a metodologia empregada para o processo de preparação das amostras, crescimentos dos filmes de interfaces e dos filmes de DLC propriamente ditos e para a realização de cada caracterização. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste projeto e as discussões relacionadas. O capítulo 5 discorre sobre as conclusões e o capítulo 6 exibe as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica abrangeu desde a escolha do substrato, as técnicas mais presentes de produção de interfaces e crescimento do filme de DLC até as técnicas utilizadas para caracterização dos filmes.

2.1 Substrato - Aço X45 CrSi 9-3

O material X45 CrSi 9-3 é uma liga de aço inoxidável de matriz martensítica de médio teor de carbono, com carbonetos dispersos precipitados na matriz. São principalmente do tipo $Cr_{23}C_6$ e Cr_7C_3, segundo a norma SAE J775 (SAE, 2004). Esse aço é constituído, principalmente, por 9% de cromo e 3% de silício (SAE, 2004).

O aço X45 CrSi 9-3 é de fácil têmpera, com excelente estabilidade da fase martensita formada, além de possuir características de endurecimento secundário durante o revenimento (COISSE, 2010). É comumente utilizado temperado e revenido, com uma dureza de 38 HRC, podendo ser aplicado recozido, dependendo das tensões aplicadas na vida em serviço (SAE, 2004; COISSE, 2010).

Essa liga foi desenvolvida por volta de 1920 para aplicação em válvulas de escape. Ainda hoje é largamente utilizada em válvulas de admissão, em motores de ciclo Otto e de diesel, em válvulas mono metálicas, que são válvulas que utilizam um único material em sua construção, e em válvulas de escape nos mesmos motores (COISSE, 2010). É utilizado também em válvulas bimetálicas, que são válvulas que utilizam materiais distintos na cabeça e na haste, devido à maior severidade de aplicação quanto à oxidação, corrosão e temperaturas na região da cabeça.

Sua utilidade é justificada pela natureza cíclica das solicitações mecânicas nas válvulas de admissão e de escape, que contribuem para a susceptibilidade da falha por fadiga, aliada ainda com as necessidades de redução de massa e coeficiente de atrito e aumento na resistência ao desgaste.

Paralelamente à demanda pela produção e consumo de veículos automotores há a necessidade de reduzir a emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente e, consequentemente, reduzir o consumo de combustíveis. Para a redução no consumo de combustível é preciso reduzir as perdas térmicas e mecânicas, além de massa, dos componentes do motor (MERLO, 2003).

Em um motor a combustão interna, as perdas mecânicas devido à inércia e atrito envolvem diretamente o trem de válvulas, que é sozinho responsável por cerca de 20% das perdas mecânicas de um motor em funcionamento (rotações entre 1500 e 2000 RPM). Assim, a redução de massa e do coeficiente de atrito de componentes como comandos de válvulas, válvulas, molas e atuadores é um desafio essencial para os fabricantes (MERLO, 2003).

A redução de massa em um motor a combustão interna passa pela redução em suas dimensões e consequentemente há um aumento nas tensões aplicadas devido a secções resistentes menores. Há ainda a necessidade de redução de atrito entre as partes móveis, o que direciona o desenvolvimento a novas combinações de materiais base e recobrimentos para aumentar a resistência destas peças ao desgaste (MERLO, 2003).

Em motores a combustão interna, o trem de válvulas, tem a função de gerenciar a entrada de mistura ar-combustível na fase de admissão e a saída de gases residuais da combustão na fase de escape, permanecendo fechadas durante as fases de compressão e expansão (VOORWALD et al., 2011).

Como mostrado na Figura 2.1, as válvulas são formadas pelos seguintes componentes: ponta, canaletas, haste, colarinho, cabeça, sede e face de combustão, e envolve vários processos na sua fabricação, como: extrusão, soldagem, forjamento e usinagem. Devido às tensões cíclicas e altas temperaturas envolvidas no processo de abertura e fechamento da válvula, é necessária a aplicação de um material com propriedades mecânicas elevadas (ARAUJO et al., 2012).

Geralmente o aço X45 CrSi 9-3 é utilizado na região da haste da válvula, onde as temperaturas são mais baixas e exige uma maior resistência ao desgaste. O custo das válvulas confeccionadas com esta liga é relativamente mais baixo se comparado com as ligas austeníticas ou de níquel (COISSE, 2010).

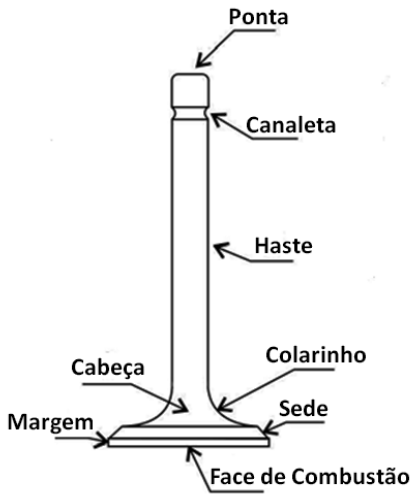

Figura 2.1 – Nomenclatura da válvula de motor.

Fonte: Adaptado de Voorwald et al. (2011).

2.2 Filmes de Carbono tipo-diamante (DLC)

O carbono é um dos elementos mais notáveis da natureza, pois existe em composições de várias formas alotrópicas, tanto cristalinas como amorfas, por formar diferentes hibridizações, sp^3, sp^2 e *sp*.

Na Figura 2.2 mostra-se uma representação esquemática das hibridizações formadas pelo carbono. Entre essas hibridizações estão as hibridizações sp^3 (tipo diamante), sp^2 (tipo grafite) e sp (ligações C-C). O carbono na forma de diamante exibe ligações covalentes tetraédricas sp^3 com uma ligação forte σ com o átomo adjacente, onde os quatro orbitais híbridos sp^3 estão dispostos simetricamente na direção dos vértices de um tetraedro regular. Já o carbono na forma de grafite consiste em três ligações σ trigonalmente direcionados e uma ligação relativamente fraca π perpendicular ao triângulo. Na configuração sp dois elétrons dos quatro elétrons de valência formam

orbitais *σ*, cada qual formando uma ligação *σ* alinhada ao longo do eixo *x*, e os outros dois elétrons formam ligações *π*, direcionadas nos eixos y e *z* (ROBERTSON, 2002).

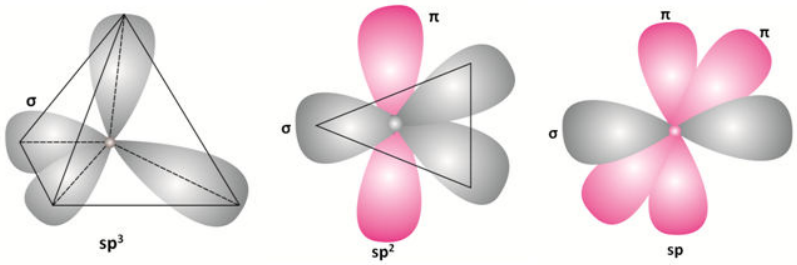

Figura 2.2 – Representação esquemática das hibridizações do carbono.

DLC consistem em carbonos amorfos (a-C) e em carbonos amorfos hidrogenados (a-C:H). No diagrama de fase ternário C-H (Figura 2.3), proposto pela primeira vez por Jacob e Moller (1993), estão os arranjos de varias formas de misturas amorfas. Com base nele, pode-se notar que na parte inferior esquerda se encontram filmes de a-C que apresentam estruturas de grafite desordenadas. No canto direito do triângulo contém dois polímeros polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$, além de ligações C-C que não formam filmes, só moléculas. Já no vértice superior está o diamante (ROBERTSON, 2002).

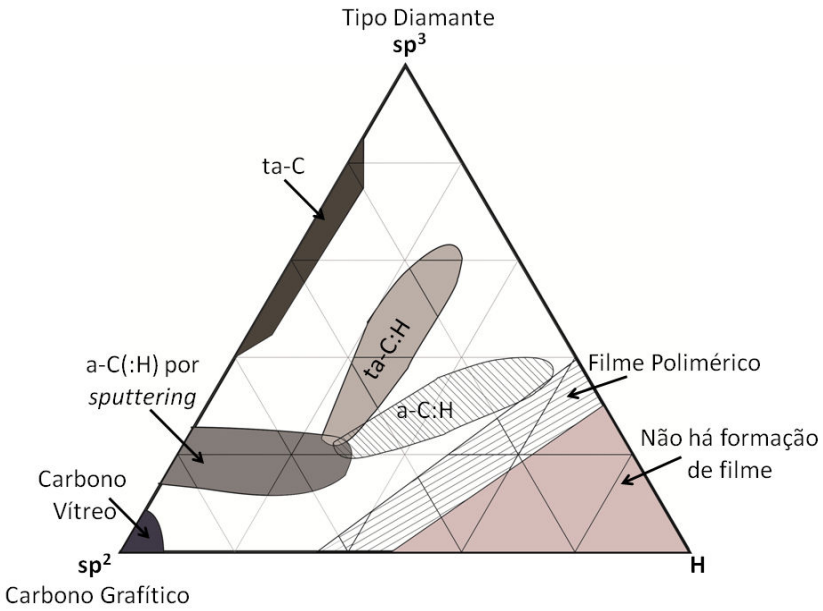

Figura 2.3 – Diagrama de fases ternário das ligações entre os tipos de carbono amorfo e hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

Para se obter filmes de DLC com maior teor de hibridizações sp^3 diversos métodos de deposição foram desenvolvidos. Os filmes de carbono amorfo com alta porcentagem de hibridizações sp^3 foram chamados por McKenzie (1996) de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) para diferencia-los dos a-C com maior quantidade de hibridizações sp^2. Utilizando o método de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma - PECVD podem ser obtidos filmes no centro do triângulo (a-C:H e ta-C:H) (ROBERTSON, 2002; CAPOTE, 2003).

Como mostrado anteriormente (Figura 2.2), o carbono pode existir em três hibridizações, sp^3, sp^2 e sp. As ligações σ em C-C e C-H formam estados σ preenchidos na banda de valência e estados vazios σ* na banda de condução, separados por uma banda larga σ – σ*. As ligações π em sp^2 e sp formam estados preenchidos π e estados vazios π* com uma banda mais estreita π – π*. Na Figura 2.4 mostra-se um diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo.

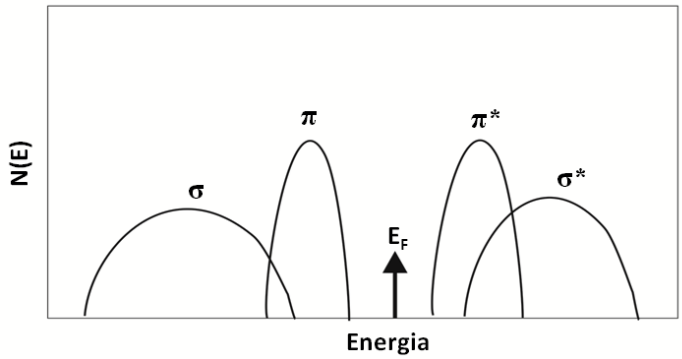

Figura 2.4 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo.
Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

Robertson (2002), baseado nas propriedades das ligações σ e π, propôs o modelo de aglomerados (*clusters*), para explicar a microestrutura dos filmes de a-C:H. Segundo este modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como pequenos aglomerados de carbono sp^2, anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por carbonos sp^3. É possível relatar também o arranjo estrutural como sendo um composto bifásico, no qual os aglomerados de carbono sp^2 estão imersos em uma matriz de carbonos sp^3. As dimensões desses aglomerados de carbono sp^2 determinariam a largura da banda π-π^*.

A estrutura amorfa dos filmes a-C:H é composta por carbonos hibridizados nas formas sp^2 e sp^3. Os sp^2 podem formar anéis grafíticos/aromáticos e/ou cadeias olefínicas, enquanto os sp^3 formam tetraedros e ligações terminais $–CH_n$ (n = 1-3). Portanto, nos filmes de DLC existe uma grande variedade de tipos estruturais que podem se arranjar geometricamente de diversas formas: anéis, cadeias, tetraedros, entre outras (CAPOTE, 2003; BONETTI, 2008).

2.3 Processos de deposição dos filmes de DLC

Existem diversas técnicas para deposição de filmes de DLC, como a Deposição Química na Fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition,* CVD) utilizando fonte de Corrente Contínua

(*Direct Current,* DC), rádio frequência (r*adio frequency*, r.f) ou DC pulsada em outras frequências, Deposição Física na Fase Vapor (*Physical Vapor Deposition,* PVD), *sputtering* e ablação por laser e feixe de íons (I*on Beam Assisted Deposition,* IBAD) (SILVA, 2013).

A técnica PECVD é caracterizada pela alta potência para a aceleração dos íons, baixo custo com equipamentos e com o crescimento dos filmes quando comparada com outras técnicas. O método mais popular em laboratórios de pesquisas é o r.f. – PECVD. A câmara de deposição consiste em dois eletrodos de diferentes áreas: o menor desses eletrodos, o catodo, está ligado a uma fonte, por exemplo, de r.f. e o maior, o ânodo, é formado pelas paredes da câmara (ROBERTSON, 2002).

Trava-Airoldi et al. (2007) verificaram que a técnica DC pulsado PECVD apresentam melhores resultados quanto à aderência, baixo coeficiente de atrito, baixa tensão residual, alta dureza e menor custo de produção quando comparada as técnicas r.f – PECVD e IBAD.

Entretanto, no grupo Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do INPE está sendo desenvolvida uma nova parametrização para o crescimento dos filmes de DLC vinculada à técnica DC pulsada PECVD utilizando o mesmo conceito da tecnologia *Active Screen Plasma Nitriding* (Nitretação a plasma com tela ativa, ASPN). Este novo arranjo experimental ainda está sendo estudado pelo grupo, mas sabe-se que ele ajuda a intensificar e uniformizar o plasma sobre as amostras e ainda trabalhar com pressões mais baixas o que proporciona um maior aproveitamento da energia média dos íons.

Recentemente vem sendo sugerido o processo de nitretação a plasma ASPN como uma alternativa à de nitretação a plasma tradicional (DC *Plasma Nitriding* – DCPN) que tem alguns inconvenientes, como risco de formação de arco, catodos ocos, camadas brancas, temperatura não homogênea em todas as peças e impossibilidade de deposição em peças com geometrias diferentes em um mesmo lote. (ZHAO et al.,

2006;WANG et al., 2008; NISHIMOTO et al., 2010; CRESPI et al., 2011; GEORGES et al., 2012; SAEED et al., 2013).

Neste novo processo de nitretação, a descarga não é aplicada sobre as amostras (carga de trabalho), mas em conjunto com uma tela de metal (tela ativa) que circunda as amostras e está no mesmo potencial. O porta-amostra e os componentes são tratados como catodo e as paredes da câmara como anodo. A tela desempenha a função de aumentar a densidade de elétrons e consequentemente aumentar a densidade de íons das espécies ativas e também, acelerar o aquecimento das amostras às temperaturas de difusão, contribuindo, também, para eliminar os efeitos de bordas do processo de nitretação. Os problemas relacionados à nitretação a plasma convencional são eliminados, em grande parte uma vez que as peças já não são diretamente expostas à descarga (ZHAO et al., 2006; WANG et al., 2008; GALLO e DONG, 2009; NISHIMOTO et al., 2010; HANNEMANN et al., 2013; SAEED et al., 2013). A ASPN tem trazido ganhos significativos de produtividade e baixos custos de operação (GEORGES et al., 2012).

Para uma descrição completa do crescimento de filmes de DLC é imprescindível à explanação de dois mecanismos fundamentais: o processo físico de subimplantação iônica e o processo químico de camada absorvida (BONETTI, 2008).

2.3.1 Mecanismo de subimplantação iônica

Este mecanismo está associado ao bombardeamento da superfície do substrato pelos íons gerados no plasma. Lifshitz et al. (1995) propuseram um modelo que descreve o crescimento de filmes através de um processo de implantação superficial, por isso denominado de subimplantação. De acordo com este modelo, o processo de evolução de um filme pode ser caracterizado por processos colisionais ou por difusão dos átomos de carbono nas primeiras camadas de crescimento.

Segundo Moller (1991), átomos com hibridizações sp^3 e sp^2 podem ser deslocados para posições intersticiais. Portanto a fração de átomos com hibridização sp^3 aumenta se

houver um deslocamento preferencial dos átomos com hibridização sp^2. Esta ideia nasceu de estimativas iniciais da diferença entre as energias de deslocamento do grafite e do diamante, porém mais tarde comprovou-se que a ideia de deslocamento preferencial não era válida.

Robertson (2002) propôs que o processo de subimplantação gera um aumento metaestável na densidade, que favorece a formação de hibridizações sp^3. Porem é necessário um crescimento subsuperficial em um volume limitado para formar hibridizações sp^3. Na Figura 2.5 mostra-se esquematicamente o processo de densificação por subimplantação. Os íons que não tem energia suficientemente alta para penetrar, ficam na superfície formando hibridizações sp^2. Os íons que tem energia superior à energia limiar de penetração (E_P) podem entrar nos interstícios, aumentando a densidade atômica local, favorecendo a formação de hibridizações sp^3. Os íons com energia menor a E_P, que não participam da densificação, contribuem ao crescimento do filme mediante um processo de relaxação (ROBERTSON, 2002).

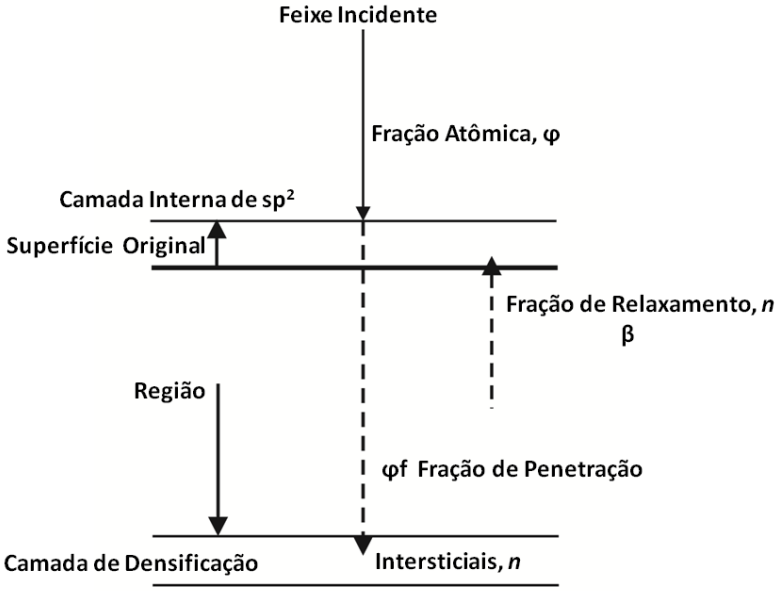

Figura 2.5 – Processo de densificação por subimplantação.

Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

Na Figura 2.6 são mostradas as bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, penetração indireta ou por recuo dos átomos de superfície e a relaxação da região densificada.

Figura 2.6 – Esquema do processo básico de subimplantação: penetração direta, relaxação da região densificada e penetração indireta ou por colisão com recuo dos átomos da superfície.
Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

2.3.2 Mecanismo da camada absorvida

Este mecanismo está relacionado à absorção na superfície do filme em formação, de radicais neutros produzidos pelas reações que acontecem no plasma como dissociação e ionização. O coeficiente de adesão determina a contribuição de cada espécie neutra. A superfície dos filmes de a-C:H é fundamentalmente coberta de ligações C-H, mas é quimicamente passiva. Radicais que não estiverem saturados podem ser inseridos diretamente em ligações C-C ou C-H da superfície. Essas espécies reagem fortemente com o filme e seus coeficientes de adesão estão perto de 1. Os monorradicais não podem ser inseridos diretamente na ligação, eles só reagem com o filme se existir uma ligação pendente (*dangling bond*) na superfície. Esta ligação pendente é criada pela remoção de um átomo de hidrogênio de uma ligação C-H da superfície (ROBERTSON, 2002).

As espécies neutras de hidrocarbonetos não penetram no filme, reagem somente na superfície. Dentro do filme, eles podem interagir com hidrogênio das ligações C-H e

criar ligações pendentes e moléculas de H_2. Por outro lado, algumas destas ligações pendentes podem ser saturadas pelo hidrogênio atômico (ROBERTSON, 2002).

Nos filmes de a-C:H, dado que o hidrogênio só tem a possibilidade de realizar uma ligação química ele cria ligações terminais, portanto as ligações pendentes estão correlacionadas a átomos de carbono. Em uma atmosfera precursora rica em hidrogênio a quantidade de ligações pendentes na superfície do filme em crescimento será reduzida, uma vez que o hidrogênio vai passivar estas ligações. O bombardeamento iônico gera novas ligações pendentes na superfície do filme, já que colisões na superfície geram a quebra de ligações químicas e provocam a formação de novos sítios para a absorção de radicais (CAPOTE, 2003).

2.4 Aderência dos filmes de DLC

O maior desafio na deposição de filmes finos de DLC está em alcançar uma elevada adesão entre o filme e o substrato metálico devido à alta tensão residual (externa e interna) destes revestimentos e a baixa reatividade do carbono com a superfície do substrato (BONETTI, 2008).

As tensões residuais internas dos filmes são, em geral, causadas por defeitos e impurezas na estrutura e aumentam com a espessura dos mesmos (HOLMBERG et al., 2009; FU et al., 2003). Ela, usualmente, aumenta com a espessura do filme no começo do crescimento, alcança um valor máximo em certa espessura e decresce até um valor constante à medida que a espessura do filme aumenta (CHEN; GAO, 2000).

As tensões residuais externas, também chamadas de tensões térmicas, são devidas à incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato e à diferença de temperatura entre a deposição e o manuseio do componente revestido após a deposição (HOLMBERG et al., 2009; PAPPACENA et al., 2012).

A adesão dos filmes de DLC com substratos metálicos pode ser melhorada através da deposição de um filme fino adicional, ou pela modificação da superfície por meio da

subimplantação iônica e/ou difusão de elementos químicos. Entre os procedimentos mais utilizados para obter interfaces que favoreçam a aderência dos filmes de DLC estão: a deposição de intercamadas de diferentes metais como silício, cromo, nitrogênio; dopagem ou implantação de elementos como boro, nitrogênio, carbono, cobre entre outros; difusão térmica combinada com a tensão de aceleração dos íons no começo da deposição e tratamentos térmicos de superfície (BURSIKOVÁ et al., 2002; MOSANER et al., 2003; LEE et al., 2004; ZHANG et al., 2004; CHEN et al., 2005; PU et al., 2010; SRISANG et al., 2012; CHOU et al., 2013). Camadas intermediárias de silício entre os diferentes tipos de substratos e os filmes de DLC têm sido amplamente usadas para aumentar a aderência destes revestimentos. (CAPOTE et al., 2006; AZZI et al., 2010;WANG et al., 2013).

Neste trabalho uma camada intermediária de silício entre o filme de DLC e o substrato foi depositada, já que essa intercamada possibilita a melhora das propriedades tribológicas, pois possui essencialmente duas funções: aumentar a energia de ligação entre os componentes do filme e do substrato e diminuir a tensão residual interfacial (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

2.5 Técnicas de caracterização

Neste tópico serão descritas as técnicas utilizadas, neste trabalho, para a caracterização dos filmes finos de DLC depositados sobre o substrato X45 CrSi 9-3. Estas técnicas são relevantes quanto à estrutura atômica, morfologia, modificação de superfície, taxa de deposição, composição química, tensão residual e propriedades tribológicas.

2.5.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica utilizada para observar modos vibracionais, rotacionais e de baixa frequência em um sistema. Baseia-se no

espalhamento inelástico ou espalhamento Raman da luz monocromática, comumente de um laser no espectro visível, próximo ao infravermelho ou próximo ao ultravioleta.

Quando o feixe de laser é irradiado sobre um ponto da amostra, espalha-se em todas as direções. Uma pequena parcela desta radiação é espalhada inelasticamente, ou seja, com um determinado comprimento de onda diferente daquele que incide sobre a amostra. A diferença de energia entre as radiações incidente e espalhada corresponde à energia vibracional do meio, sejam vibrações moleculares ou vibrações de uma rede cristalina (FERRARO *et al*., 2003).

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica muito utilizada para obter informação sobre a estrutura dos filmes de DLC e a respeito do grau de desordem do material. Esta técnica é amplamente usada devido a sua simplicidade, por ser não destrutiva e fornecer informações qualitativas e, também, semiquantitativas sobre o material estudado (BONETTI, 2008).

A espectroscopia Raman é uma técnica que envolve a medida do deslocamento do comprimento de onda e da intensidade da luz dispersa inelasticamente a partir de moléculas em estrutura sólida. A luz espalhada Raman ocorre em comprimentos de onda que são deslocados da luz incidente por energias, especialmente, de vibrações moleculares no interior dos sólidos. Portanto ela caracteriza principalmente redes atômicas específicas que têm propriedades coletivas. Desta forma esta técnica pode fornecer informações sobre a estrutura das redes de carbono. As deconvoluções Raman podem ser deslocadas com as tensões internas, o que afeta as energias de ligações reais entre os átomos de uma estrutura de rede determinada (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

As ligações de carbono, no estado amorfo, são distorcidas quando comparadas às energias do estado fundamental de ligações presentes numa estrutura cristalina ideal. Além disso, a distorção de ligação local é aumentada quando outros tipos de átomos, como hidrogênio, estão presentes. Neste caso, quando o material contém grupos aromáticos, os átomos de carbono podem ser hidrogenados na periferia desses

grupos, e isso pode afetar o tamanho, a distribuição, assim como a sua resistência de interligação no interior do material de DLC (NEUVILLE; MATTHEWS, 2007).

Todos os filmes carbonosos apresentam características que podem ser comuns em seus espectros Raman na região de 800 – 2000 cm^{-1} dependendo das estruturas estudadas. Para a excitação visível, as bandas chamadas de D e G se encontram próximas, respectivamente, de 1360 e 1560 cm^{-1}. A banda D é devido aos modos de vibração dos átomos com hibridizações sp^2 nos anéis e a banda G devido ao estiramento da ligação dos pares de átomos com hibridizações sp^2 nos anéis e cadeias (CASIRAGHI et al., 2005b). Muitos estudos demonstraram que a razão das intensidades das bandas D e G, I_D/I_G, são correlacionadas com o conteúdo sp^3, em que menor relação I_D/I_G corresponde a uma maior composição de hibridizações sp^3 presente no filme (FOONG et al., 2011).

Dos diferentes estudos realizados (SCHWAN et al., 1996; SHRODER et al., 1990), encontrou-se certa dependência da posição e da largura das bandas D e G e da razão I_D/I_G, com as propriedades mecânicas, estruturais e óticas dos filmes de a-C:H. Schwan et al. (1996) definiram quatro razões para o alargamento da banda G nos filmes de a-C:H: o tamanho do aglomerado grafítico, a distribuição dos aglomerados, a influencia da tensão nos filmes e a natureza das ligações químicas. Shroder et al. (1990) observaram que a concentração e o tamanho dos cristais podem influenciar na largura da banda G e a existência de vários aglomerados de diferentes tamanhos e diferente natureza nos filmes de a-C:H pode alargar a banda. Ainda, Schwan et al. (1996) acharam uma dependência linear da largura da banda G com a tensão residual nos filmes, tanto para amostras de grafite como para amostras de a-C e a-C:H.

Pesquisas de Tamor e Vassell (1994) mostraram uma forte dependência da posição da banda G com o conteúdo de hidrogênio presente em filmes de a-C:H depositados por diversas técnicas de deposição. Também evidenciaram que a posição da banda G desloca-se para frequências menores com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes. Comparando ainda espectros de espalhamento Raman e as propriedades macroscópicas de cerca de 100 filmes de a-C:H depositados usando cinco técnicas de

deposição, observaram uma mudança da posição da banda G para um número de onda menor e uma diminuição na razão I_D/I_G com o aumento da fração de átomos nas hibridizações sp^3.

Ferrari e Robertson (2000) estudaram a interpretação dos espectros Raman de filmes de carbono amorfo. Os dados do espectro Raman visível em carbono desordenado, amorfo e do tipo DLC foram classificados em um modelo de três estágios para mostrar os fatores que controlam a posição, a intensidade e as larguras das bandas D e G. Ressalvaram que os espectros Raman dependem formalmente do ordenamento sp^2, devido ao favorecimento ressonante de suas vibrações. Essa descrição se aplica tanto para os filmes sem hidrogênio, como para os a-C:H.

2.5.2 Perfilometria de contato

O perfilômetro é um instrumento que mede o perfil topográfico de uma superfície mediante o deslizamento, em linha reta, de uma ponta de diamante sobre a mesma. Usando a perfilometria pode-se determinar a espessura do filme, sua rugosidade e a mudança da curvatura dos substratos a partir da tensão interna destes filmes. A tensão residual total dos filmes de DLC é a soma das tensões externas e internas nos filmes e desenvolvem-se durante o processo de formação dos filmes. As tensões externas surgem por causa da diferença da expansão térmica do filme e do substrato, e as tensões internas devido à presença de impurezas, de um ordenamento estrutural ou por reordenamento estrutural. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico permitirá o desenvolvimento de tensões internas elevadas (HOLMBERG et al., 2009). A tensão residual total pode ser obtida mediante a medida de deflexão do substrato antes e após a deposição dos filmes e pode ser calculada usando-se a equação de Stoney (1909) descrita na subseção 3.5.2.

2.5.3 Propriedades tribológicas

A tribologia é a ciência que estuda o desgaste, o atrito e a lubrificação entre duas superfícies em contato e em movimento relativo. Ela reúne conhecimentos básicos, adquiridos em diversas áreas do conhecimento tais como a física, a química, a mecânica e a ciência dos materiais, para prever e melhorar o comportamento dos sistemas físicos submetidos a desgaste (MARCIANO, 2011). A técnica de caracterização tribológica é utilizada no estudo dos materiais quanto à aderência, coeficiente de atrito e resistência ao desgaste.

O tribômetro é um sistema composto por movimentos rotacional e recíproco linear do corpo (substrato) em relação ao contra corpo (pino). No modo rotacional as medidas são obtidas com o substrato em movimento giratório, fixado em um disco, na mesma trilha ou em trilha diferente, fazendo-se composição de movimento com a ponta em contato. No modo recíproco linear, a base onde o substrato está fixado se move em ida e volta na mesma trilha ou em trilha diferente (BONETTI, 2008).

O teste de esclerometria ou de riscamento, é um teste semi-quantitativo definido pela norma ASTM (2010) C1624 – 05, que consiste em riscar a amostra, usando um indentador de diamante cônico de 120° do tipo Rockwell C com ponta arredondada com raio de 200 µm, com aumento constante da força até que ocorra a trinca do filme ou a revelação do substrato. As trincas que ocorrem no filme são monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e o aparecimento do filme é observado através de um microscópio óptico. O valor da carga onde ocorre a trinca ou a delaminação do filme é chamado de carga crítica. Este teste é avaliado como semi-quantitativo, pois o valor de carga crítica não é uma medida de adesão. Sendo assim este teste possui caráter mais qualitativo que quantitativo (BULL; BERASETEGUI, 2006) e pode ser utilizado para comparar os materiais entre si. Um esquema deste teste é mostrado na Figura 2.7.

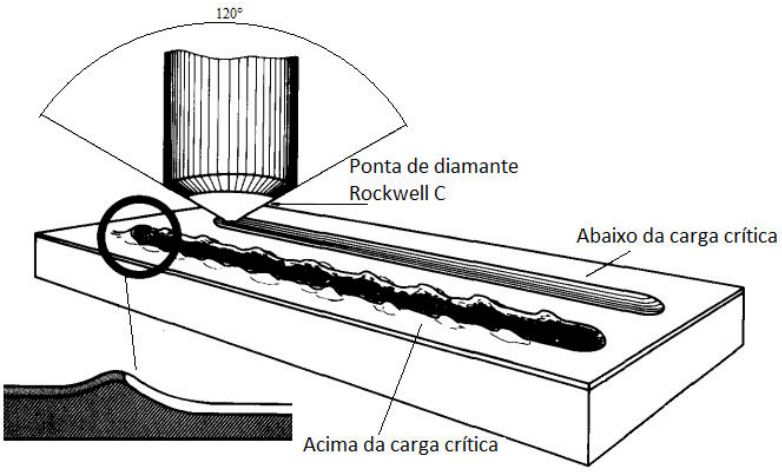

Figura 2.7 – Representação do teste de esclerometria.

Fonte: Adaptado de Silva (2013).

2.6 Simulação computacional

Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) é um grupo de programas computacionais que calcula a interação dos íons com a matéria. Dentro dos pacotes do SRIM existe um programa de transporte de íons na matéria (*Transport of ions in matter*, TRIM) que é considerado o mais abrangente. Os parâmetros de entrada necessários para as simulações são: o tipo de íon, a energia desejada (no intervalo de 10 eV e 2 GeV) e o material do alvo de uma ou várias camadas. Com a entrada estes parâmetros ele simula a trajetória dos íons incidentes passo a passo, inclusive as colisões produzidas no alvo (ZIEGLER et al., 2010).

O TRIM é um programa de simulação computacional que utiliza como ferramenta de cálculos o método de Monte Carlo para calcular as interações de alvos amorfos ou não com íons energéticos. Este método é adequado para resolver problemas de parâmetros estocásticos, ou seja, calcular o valor de uma variável que é função de diversas variáveis aleatórias e que não pode ser tratada analiticamente. Métodos desse tipo têm sido frequentemente utilizados no estudo de líquidos, soluções e sistemas amorfos (LANDAU; BINDER, 2009). A principal limitação deste método é que é inerentemente um processo computacional lento. Deste modo, muitas vezes há um

conflito entre o tempo disponível e a precisão estatística desejada (ZIEGLER et al., 2008).

A fim de obter uma alta eficiência computacional e manter a precisão, o programa usa várias aproximações físicas. As aproximações mais importantes são a fórmula analítica para determinar colisões átomo-átomo e o conceito de livre caminho médio entre colisões, onde apenas colisões significativas são avaliadas (ZIEGLER et al., 2008).

As simulações feitas no TRIM fornecem informações como o caminho percorrido por íons incidentes e átomos recuados, distribuição da profundidade dos deslocamentos atômicos da superfície, concentração de vacâncias, taxa de *sputtering*, concentração de ionização e a produção de fônons no material alvo, posição final do íon incidente, perdas de energia por ionização da superfície, transmissão e retroespalhamento dos íons incidentes.

Porém algumas informações tais como: a estrutura do cristal, alterações da composição dinâmica do material, a influência de átomos vizinhos e a recombinação dos átomos intersticiais retroespalhados com as vacâncias são omitidas (ZIEGLER et al., 2008).

Estas simulações foram utilizadas neste trabalho a fim de buscar, especialmente no processo de aderência, um melhor entendimento teórico dos fenômenos envolvidos e um direcionamento inicial dos parâmetros de deposição na parte experimental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos filmes de DLC. Serão descritos os procedimentos utilizados na simulação computacional, limpeza dos substratos, a deposição e a caracterização dos filmes de DLC. Os substratos utilizados foram o aço X45 CrSi 9-3 e o silício cristalino com orientação [100], para medida de tensão residual nos filmes de DLC.

3.1 Simulação computacional

Através do programa computacional SRIM 2013 em seu pacote TRIM foram realizadas as simulações que foram utilizadas para fornecer uma orientação inicial nos experimentos pretendidos. No decorrer das simulações a energia do feixe de íons incidente foi variada em -1, -2, -4, -6 e -8 kV com íons incidentes de silício sobre o aço X45 CrSi 9-3.

Na interface inicial do TRIM, algumas opções devem ser escolhidas e devidamente configuradas, de acordo com Ziegler et al. (2008). São elas:

- ✓ **Dano (*Damage*):** Colisão monocamada/*sputtering* superficial (*Monolayer Collision Steps/Surface Sputtering*). Essa análise é mais precisa, pois considera individualmente cada íon.
- ✓ **Gráficos (*Basic Plots*):** Distribuição de íons com átomos recuados projetados no plano Y (*Ion Distribuition with Recoils Projected on Y-plane*).
- ✓ **Dados do íon (*Ion Data*):** Neste item deve-se escolher o elemento químico do íon incidente, a energia do feixe incidente e o ângulo de incidência. Os elementos do íon incidente e a energia foram alterados em cada simulação, já o ângulo de incidência foi definido e mantido em todas as simulações, considerando-se uma situação ideal, em 0°.
- ✓ **Dados do alvo (*Target Data*)**: Neste item coloca-se os elementos químicos do material usado, que em neste caso foi o aço X45 CrSi 9-3.

3.2 Preparação das amostras

Os substratos de aço X45 CrSi 9-3 foram obtidos a partir de barras com 300 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro. Para melhor manuseio foram produzidas as amostras com 4 mm de espessura.

A fim de diminuir a rugosidade da superfície das amostras, as mesmas foram lixadas com lixas d' água com granulometrias diferentes, seguindo a sequência 80, 120, 320, 600, 1200 e 2000. Após o lixamento, essas amostras foram polidas utilizando pastas de diamante de 3 μm e 0,25 μm.

Antes do processo de deposição do filme as amostras de aço X45 CrSi 9-3 e de silício são limpas com sabão neutro, água deionizada e acetona PA, para evitar qualquer tipo de sujeiras e formação de óxidos. Cada etapa é feita em banho de ultrassom por oito minutos. Após esse processo as amostras são introduzidas imediatamente na câmara de deposição, para evitar contaminações com o ambiente.

3.3 Sistema de deposição

O sistema de deposição, ilustrado na Figura 3.1, é composto por uma câmara de vácuo com um volume interno de 120 L e um sistema de bombeamento constituído por uma bomba mecânica de 26,67 L/s e uma bomba difusora de 2000 L/s. A bomba mecânica é responsável por fazer o vácuo primário (10^{-3} Torr) na câmara. A seguir, por meio de um sistema de válvulas, esta bomba passa a atuar na saída da bomba difusora que está acoplada à câmara. A bomba difusora é responsável por baixar a pressão na câmara para pressões inferiores a 10^{-5} Torr.

À câmara estão conectados medidores de vácuo do tipo *Pirani*, *Barocel* e *Magnetron* invertido. O medidor do tipo *Pirani* é para monitorar o vácuo da bomba mecânica (10^{-3} Torr), o tipo *Barocel* mede a pressão absoluta dos componentes gasosos no interior da câmara (10^{-3} Torr) e o tipo *Magnetron* invertido mede a pressão em alto vácuo (de 10^{-3}

a 10^{-9} Torr). O fluxo dos gases injetados é regulado por controladores eletrônicos de fluxos calibrados para cada tipo de gás.

As fontes de descarga elétrica utilizadas foram desenvolvidas no grupo DIMARE (BONETTI, 2008), sendo uma fonte DC pulsada com tensão variável de -100 a -1000 V com frequência de pulso de 20 kHz e outra fonte de alta tensão, variável de -1 a -8 kV com frequência do pulso de 12 kHz.

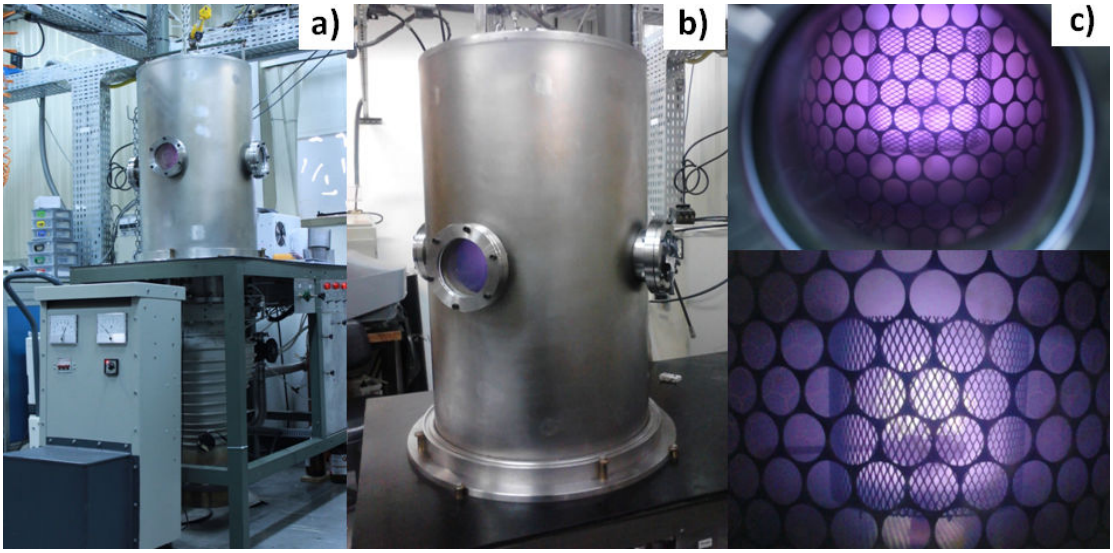

Figura 3.1 – Sistema de deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD: a) visão geral do sistema; b) câmara de deposição e c) visão externa de uma das janelas da câmara de deposição.

3.4 Deposição dos filmes de DLC

A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada através da técnica DC pulsada PECVD. Vale salientar que os experimentos foram ainda estendidos à técnica ASPN com algumas modificações feitas pelo grupo.

Inicialmente as deposições dos filmes de DLC sobre o aço X45 CrSi 9-3 foram feitas com o precursor metano (CH_4), contudo os experimentos posteriores foram realizados com o precursor acetileno (C_2H_2) por ser mais recomendado para aplicações mecânicas, por apresentar uma relação H/C menor e possuir uma taxa de crescimento maior que a do

CH_4 (ROBERTSON, 2002). Também, o C_2H_2 possui uma energia de ativação mais baixa que a do CH_4, sendo assim, o substrato sofre um aquecimento muito menor durante o crescimento do filme, o que pode beneficiar as propriedades dos filmes de DLC (ROBERTSON, 2002; MAÇARICO, 2007).

O arranjo experimental da tela ativa (*Active Screen*), baseada na técnica ASPN, tem sido estudada pelo grupo DIMARE para a deposição dos filmes de DLC. Este arranjo (100 mm x 140 mm) proporciona um plasma fundamentalmente com maior densidade de íons. Isto permite que as deposições sejam efetuadas em pressões mais baixas, 10^{-3} Torr, que as convencionais. A Figura 3.2 mostra esquematicamente este arranjo experimental.

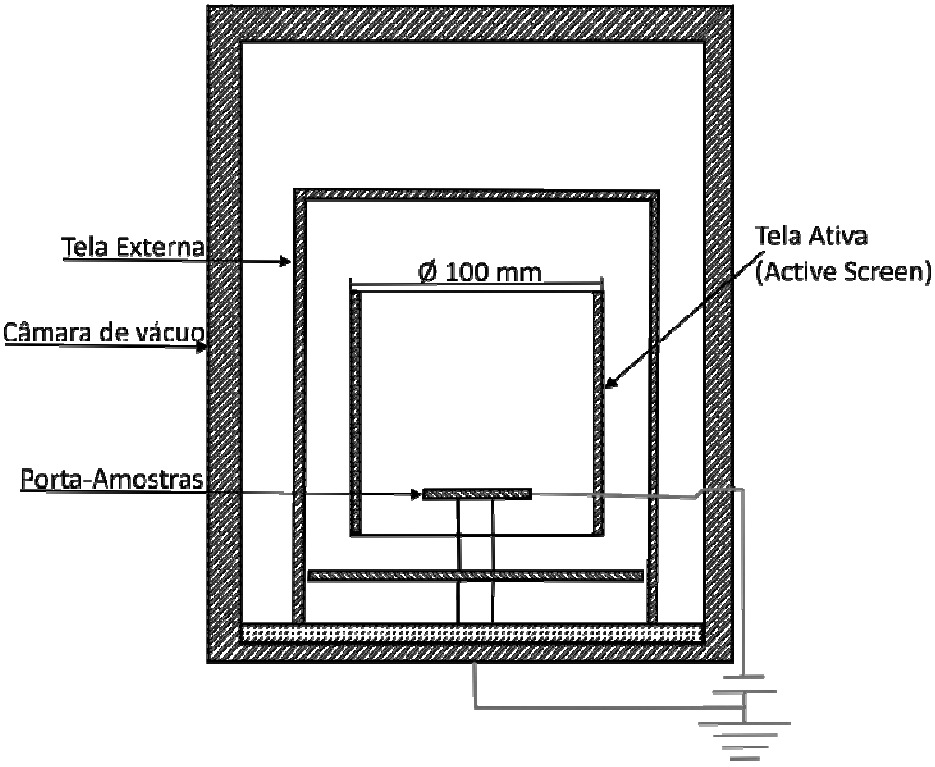

Figura 3.2 – Esquema do arranjo experimental para deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD.

A fim de verificar os limites de pressão de trabalho da tela ativa o diâmetro (Ø) da tela foi diminuído de 100 mm para 30 mm. Deste modo, durante o trabalho foram feitas duas abordagens com a tela ativa, uma com a área de escape dos elétrons com

diâmetro de 100 mm (maior) e a outra com a área de escape dos elétrons com diâmetro de 30 mm (menor). Estas duas abordagens podem ser visualizadas na Figura 3.3.

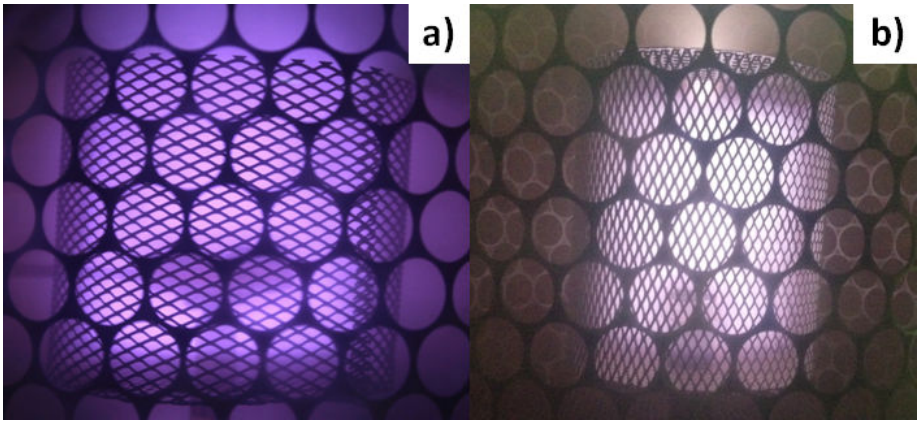

Figura 3.3 – Sistema de deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD com arranjo experimental da tela ativa: a) com área de escape maior e b) com área de escape menor.

O processo de deposição dos filmes de DLC consiste, basicamente, em quatro passos:

a) Inicialmente liga-se o sistema de bombeamento para atingir um alto vácuo (inferior a 10^{-5} Torr). Em seguida é realizada uma descarga em plasma com argônio (Ar). Esta descarga tem como objetivo principal uma limpeza final e mais efetiva da superfície através do bombardeamento com íons de Ar. Apesar do bombardeamento poder causar erosão na superfície do substrato, o nível de energia e curto período de tempo utilizados, fazem com que a rugosidade da superfície praticamente não se altere, apenas remova óxidos e outras impurezas gasosas superficiais (BONETTI, 2008).
b) O segundo passo consiste no processo de subimplantação de íons de silício, através do precursor de gás silano (SiH_4) formando uma intercamada entre o substrato e o filme de DLC.

c) O terceiro passo é a deposição de um filme de silício amorfo através do gás SiH_4. Essa deposição é realizada entre -750 e -800 V por apresentar uma dureza intermediária entre o substrato e os filmes de DLC.
d) A última parte é a deposição dos filmes de DLC, propriamente dito, utilizando como precursores de carbono os gases CH_4 ou C_2H_2.

3.4.1 Obtenção dos filmes de DLC

Nesta seção serão abordados os experimentos feitos com os precursores CH_4 e C_2H_2, a fim de aprimorar os parâmetros de crescimento dos filmes de DLC com cada um dos precursores. Na subseção 3.4.1.1 serão apresentados os experimentos realizados com o precursor CH_4. Estes experimentos foram feitos com a técnica DC pulsada PECVD, com o arranjo experimental da tela ativa com uma área de escape maior (Figura 3.3a).

Na subseção 3.4.1.2 serão abordados os experimentos realizados com o precursor C_2H_2. Tais experimentos foram feitos também a partir da técnica DC pulsada PECVD, porém foram realizadas duas abordagens diferentes com a tela ativa:

- A tela ativa com uma área de escape maior (Figura 3.3a);

- A tela ativa com uma área de escape menor (Figura 3.3b). Esta abordagem foi realizada com o gás C_2H_2, porque foi verificado que a temperatura de crescimento com a tela ativa com uma área de escape maior não aquecia demasiadamente o substrato como acontecera com o CH_4. Isto se deve ao fato de o gás C_2H_2 possuir uma energia de ativação mais baixa que a do gás CH_4 (ROBERTSON, 2002; MAÇARICO, 2007).

3.4.1.1 Experimentos realizados com CH_4

Com o intuito de estudar e compreender melhor os parâmetros de crescimento de filmes de DLC no aço X45 CrSi 9-3 foi realizado um estudo a partir de parâmetros já desenvolvidos no grupo (CAPOTE, 2003; SILVA, 2013).

Os experimentos, a fim de estudar o crescimento dos filmes de DLC com o precursor CH_4, foram realizados com o arranjo experimental da tela ativa com uma área de escape maior e seguiram os procedimentos dispostos na Tabela 3.1.

A tensão elétrica (designada por ddp) na deposição do filme foi variada em -550, -650, -750 e -850 V. A taxa de deposição varia para cada ddp e ela depende do tempo de deposição e da espessura do filme. Deste modo para se obter filmes na mesma faixa de espessura, o tempo de deposição foi variado de 210 a 330 min dependendo da ddp utilizada.

Tabela 3.1 – Sequência para a deposição dos filmes de DLC com precursor CH_4 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior.

Sequência	**Fluxo (sccm)**			**ddp (-kV)**	**Pressão ($x10^{-2}$ Torr)**	**Tempo (min)**
	Ar	SiH_4	CH_4			
a	5	-	-	0,6	4,0	30
b	5	3	-	8	4,0	10
c	5	3	-	0,8	9,0	30
d	-	-	10	Variado	6,0	Variado

3.4.1.2 Experimentos realizados com C_2H_2

A fim de estudar o crescimento dos filmes de DLC com o precursor C_2H_2 foram feitos experimentos com a utilização da tela ativa com uma área de escape maior. Os procedimentos estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Sequência para a deposição dos filmes de DLC com precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior.

Sequência	**Fluxo (sccm)**			**ddp (-kV)**	**Pressão (x10^{-2} Torr)**	**Tempo (min)**
	Ar	SiH_4	C_2H_2			
a	5	-	-	0,6	4,0	30
b	-	3	-	8	1,8	30
c	-	3	-	0,8	7,0	30
d	-	-	7,5	0,75	5,0	90

Como foi verificado que no experimento com a tela ativa com uma área de escape maior, o substrato não sofreu aquecimento excessivo durante o crescimento do filme, então foi realizado um experimento com o arranjo experimental da tela ativa, mas com uma área de escape menor. Vale salientar que a temperatura foi medida com o auxílio de um termopar.

Este novo arranjo experimental proporciona uma maior densificação do plasma, possibilitando trabalhar com pressões ainda mais baixas, aproveitando melhor a energia média dos íons e podendo melhorar as condições de deposição. Os procedimentos deste experimento estão dispostos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Sequência para a deposição dos filmes de DLC com precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape menor.

Sequência	**Fluxo (sccm)**			**ddp (-kV)**	**Pressão (x10^{-3} Torr)**	**Tempo (min)**
	Ar	SiH_4	C_2H_2			
a	5	-	-	0,6	5,0	30
b	-	3	-	8	5,0	5
c	-	3	-	0,8	5,0	30
d	-	-	7,5	0,75	5,0	90

3.4.2 Obtenção de dados sobre a interface entre o substrato e os filmes de DLC

Nesta seção serão relatados os experimentos referentes ao estudo da interface de silício entre o substrato e os filmes de DLC crescidos com CH_4 e com C_2H_2.

3.4.2.1 Experimentos referentes à interface entre o substrato e os filmes de DLC crescidos com CH_4

Os parâmetros de crescimento da interface de silício para os filmes de DLC a partir do gás CH_4 estão expostos na Tabela 3.4. Este estudo foi realizado a partir de parâmetros já desenvolvidos no grupo (SILVA, 2013).

Tabela 3.4 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com precursor CH_4 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior.

Sequência	**Fluxo (sccm)**			**ddp (-kV)**	**Pressão (x10^{-2} Torr)**	**Tempo (min)**
	Ar	SiH_4	CH_4			
a	5	-	-	0,6	4,0	30
b	5	3	-	8	4,0	10
c	5	3	-	0,8	9,0	30
d	-	-	10	0,75	6,0	240

Em função dos resultados obtidos realizou-se um experimento nas mesmas condições citadas na Tabela 3.4, porém sem inserção de argônio ao silano e pressão mais baixa, para verificar a melhora da aderência.

Em seguida, a fim de verificar se existe uma tendência dos valores da aderência com a variação da ddp na deposição da interface foram realizados experimentos variando a ddp em -1, -2, -4, -6 e -8 kV, somente com silano na formação da interface. A sequência para a deposição da interface de silício para os filmes de DLC crescidos com CH_4 estão na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com o precursor CH_4 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior.

Sequência	**Fluxo (sccm)**			**ddp (-kV)**	**Pressão (x10^{-2} Torr)**	**Tempo (min)**
	Ar	SiH_4	CH_4			
a	5	-	-	0,6	4,0	30
b	-	3	-	Variado	1,8	10
c	-	3	-	0,8	9,0	30
d	-	-	10	0,75	6,0	240

3.4.2.2 Experimentos referentes à interface entre o substrato e os filmes de DLC crescidos com C_2H_2

Os experimentos, a fim de estudar a aderência dos filmes de DLC crescidos com C_2H_2, seguiram os procedimentos dispostos na Tabela 3.6. A ddp durante a deposição da interface de silício foi variada em -1, -2, -4, -6 e -8 kV a fim de investigar uma possível tendência quanto aos valores da aderência em função da variação dos valores da ddp.

Tabela 3.6 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com o precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape maior.

Sequência	**Fluxo (sccm)**			**ddp (-kV)**	**Pressão (x10^{-2} Torr)**	**Tempo (min)**
	Ar	SiH_4	C_2H_2			
a	5	-	-	0,6	4,0	30
b	-	3	-	Variado	1,8	10
c	-	3	-	0,8	9,0	30
d	-	-	7,5	0,75	6,0	90

Mediante os resultados obtidos e buscando melhorar ainda mais a aderência entre os filmes de DLC e o substrato, foram realizadas duas condições com o arranjo experimental da tela ativa com uma área de escape menor. Ambos seguiram os procedimentos descritos na Tabela 3.7, porém uma condição foi realizada sem inserção de argônio ao silano.

Tabela 3.7 – Sequência para a deposição da interface de silício e dos filmes de DLC com o precursor C_2H_2 com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape menor.

Sequência	**Fluxo (sccm)**			**ddp (-kV)**	**Pressão ($x10^{-3}$ Torr)**	**Tempo (min)**
	Ar	SiH_4	C_2H_2			
a	5	-	-	0,6	5,0	30
b	5	3	-	8	5,0	5
c	-	3	-	0,8	5,0	30
d	-	-	7,5	0,75	5,0	90

3.5 Caracterizações das amostras

3.5.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

O espectrômetro Raman utilizado nas análises foi um Renishaw 2000, disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Espaciais (CTE) do INPE, que é composto por um laser de Ar^+ (λ=514,5 nm) com geometria de retroespalhamento, potência e área do laser sobre a amostra de aproximadamente 0,6 mW e 10 μm^2, respectivamente. O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante (1332 cm^{-1}). As medidas foram realizadas com o tempo de 45 segundos.

Através dos espectros Raman pode-se determinar a taxa de hidrogenação presente nos filmes de DLC, pois para altas concentrações de hidrogênio maiores que 15% há

um aumento da fotoluminescência, isto devido à saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radioativos (FOONG et al., 2011). A razão entre a inclinação do ajuste linear em relação à linha de base, m, e à intensidade do pico G, pode ser empiricamente usada para medir o conteúdo de hidrogênio ligado, utilizando a equação:

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

Esta técnica foi utilizada para identificar a posição e largura a meia altura das banda D e G, a fim de relacionar suas intensidades e obter informações qualitativas sobre os filmes de DLC. A análise gráfica e as deconvoluções das bandas foram feitas utilizando o programa Fityk e o Origin 7.0. O ajuste foi feito com duas gaussianas.

3.5.2 Perfilometria de contato

A tensão interna foi calculada utilizando-se a equação de Stoney (STONEY, 1909):

$$\sigma(GPa) = \frac{4}{3}\left[\frac{E_S . t_S^2}{T . L^2 . (1-\upsilon)}\right](h - h_0)$$

no qual E_s é o modulo de Young, ν a razão de Poisson, t_s a espessura do substrato, T a espessura do filme, h e h_0 os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato e L o comprimento da varredura.

A principal fonte de erro no cálculo da tensão provém da medida da curvatura (HOLMBERG et al., 2009), isto devido a espessura dos filmes ser muito menor que a do substrato. O modelo de Stoney (1909) propõe um substrato inicialmente plano. Por isso utiliza-se o silício para a medição do raio de curvatura antes e após a deposição dos filmes de DLC.

O raio de curvatura do silício polido com orientação cristalina (100) foi medido antes e depois da deposição do filme, com auxílio de um perfilômetro de contato Tencor

Alpha-Step 500, disponível no LAS/CTE do INPE e um rugosímetro Taylor Hobson Precision – modelo PGI1000, disponível no Instituto de Estudos Avançados (IEAv) em São José dos Campos.

3.5.3 Teste de riscamento

O teste de esclerometria ou de riscamento, é um teste semi-quantitativo definido pela norma ASTM (2010) C1624 – 05, que consiste em riscar a amostra, usando um indentador de diamante cônico de 120° do tipo Rockwell C com ponta arredondada e raio de 200 µm, com aumento constante da força até que ocorra a trinca do filme ou o aparecimento do substrato. As trincas que ocorrem no filme são monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e o aparecimento do filme pode ser observado utilizando-se um microscópio ótico. O valor da carga onde ocorre a trinca e o coeficiente de atrito aumenta rapidamente é definido como carga crítica. A força normal aplicada nos testes foi acrescida gradativamente de 0,2 a 40 N.

O equipamento usado nas caracterizações tribológicas dos filmes de DLC foi um tribômetro da marca CETR, modelo UMT 2 do LAS/CTE do INPE. A carga foi aplicada de forma crescente e linear (0 a 40 N) em função do tempo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico é apresentado os resultados das simulações e das práticas experimentais obtidas na deposição de filmes finos de DLC sobre o aço X45 CrSi 9 3.

4.1 Simulações com o programa computacional SRIM

A fim de verificar se haveria mudanças significativas nos parâmetros calculados pelo SRIM/TRIM com a variação do número de íons incidentes, foram realizadas diversas simulações variando o número de íons incidentes na superfície do material. Para esta primeira etapa, os dados de entrada foram utilizados íons incidentes de silício com uma ddp de -8 kV e como alvo o aço X45 CrSi 9 3.

Na Tabela 4.1 é apresentado o efeito da variação do número de íons incidentes no aço X45 CrSi 9-3. Verifica-se que todos os parâmetros calculados pelo programa variam pouco com o aumento do número de íons, com exceção da quantidade de íons retroespalhados, que aumenta à medida que o número de íons incidentes também aumenta. Este aumento fica em torno de 6%. A partir de 10000 íons não se observa variações significativas nos parâmetros calculados, assim sendo este valor foi definido como o número de íons incidentes no alvo.

Tabela 4.1 – Efeito da variação do número de íons incidentes no aço X45 CrSi 9-3.

Número de íons	**Alcance médio (Å)**	**Íons retroespalhados**	**Vacâncias/íons**	**% de energia perdida**	
				Íons	*Recoils*
500	67	34 (6,8%)	170,6	18,54	81,46
1000	67	58 (5,8%)	170,5	18,60	81,40
5000	68	302 (6,0%)	170,9	18,72	81,28
10000	68	588 (5,8%)	171,0	18,65	81,35
50000	68	2763 (5,5%)	171,0	18,66	81,34

As simulações de subimplantação iônica foram realizadas a fim de fornecer um balizamento de parâmetros iniciais de formação da interface de silício. Por isso foi utilizado íons de silício incidindo sobre o aço X45 CrSi 9-3.

Na Figura 4.1, estão os resultados do programa TRIM para o alcance médio e espalhamento dos íons de silício nas diferentes energias de aceleração (-1, -2, -4, -6, -8 kV). Diferentes colorações é notada, isto se deve ao fato do aço X45 CrSi 9-3 ser uma liga, pois o programa distingue cada átomo com duas cores diferentes, uma para os átomos que se movem e outra para os átomos que estão parados.

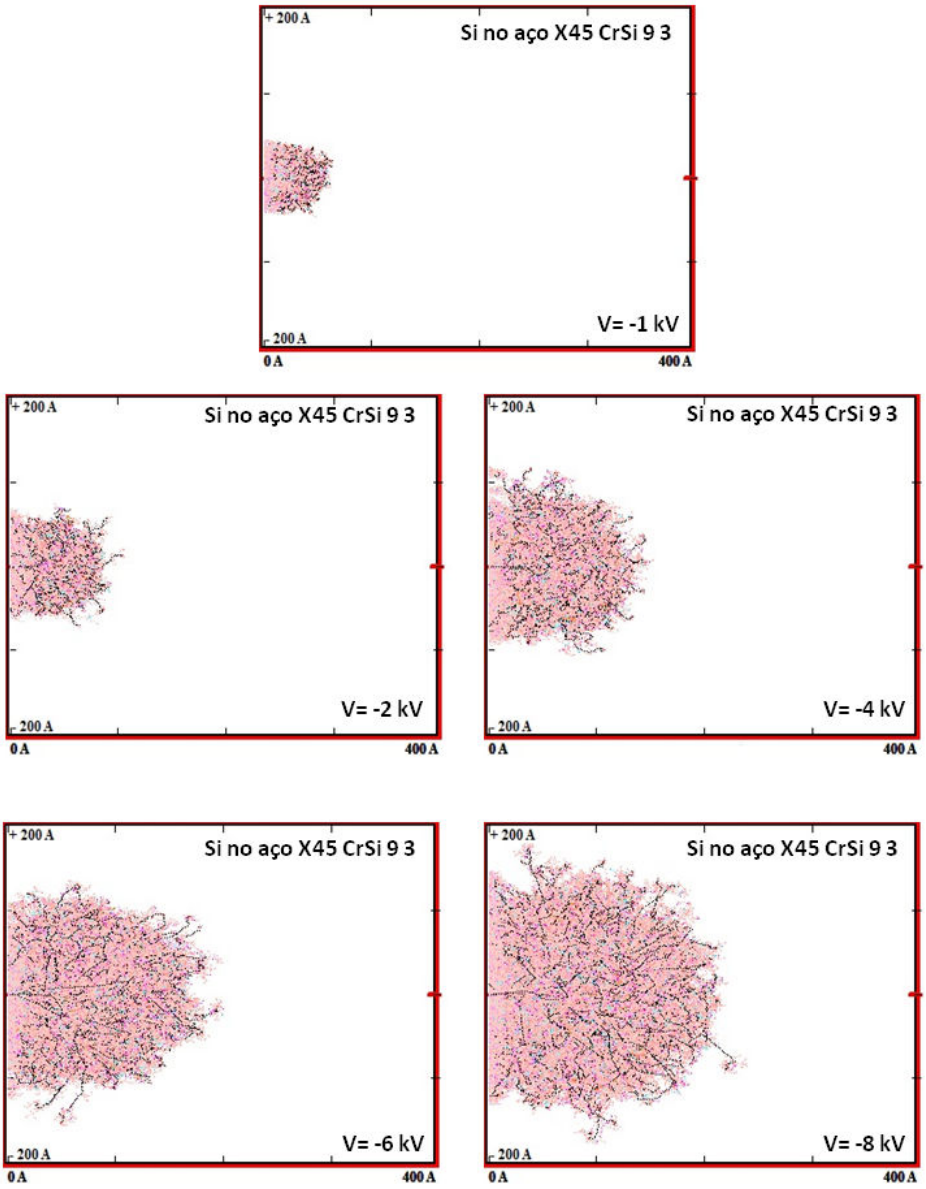

Figura 4.1 – Representação gráfica da distribuição dos íons de silício no plano XY simulados pelo TRIM no aço X45 CrSi 9-3. O eixo x representa o alcance médio e o eixo y o espalhamento dos íons incidentes, ambos são dados em Å.

Na Figura 4.2 é mostrado o número de vacâncias e os íons retroespalhados em função da energia de subimplantação dos íons de silício. É possível verificar que à medida que a ddp é acrescida, o número de vacâncias/íon também aumenta. Este fato ocorre, possivelmente, devido ao maior poder de remoção dos íons implantados. Já para os íons retroespalhados o fenômeno é inverso, com o aumento da ddp há uma

diminuição no número de íons retroespalhados. Isto pode ser devido a maior capacidade de penetração adquirida pelos íons com o aumento da energia, ou seja, quanto maior a energia, menor será o número de íons que retroespalham. A taxa de crescimento da intercamada pode ser beneficiada por esse fenômeno (SILVA, 2013).

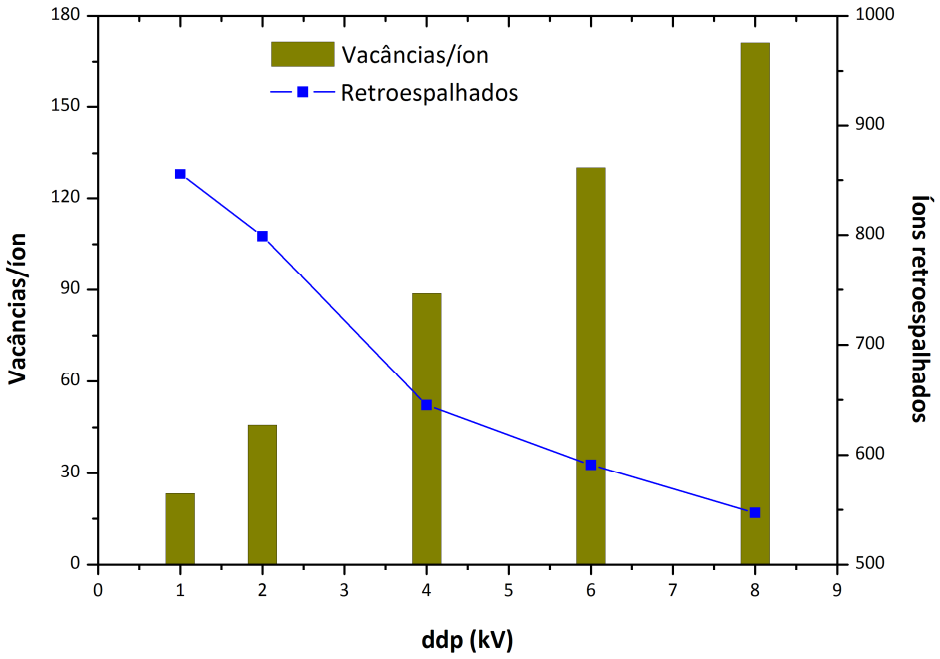

Figura 4.2 – Número de vacâncias/íons e íons retroespalhados em função da ddp.

Em suma, com as informações das simulações, é possível inferir vários pontos relevantes. As simulações com número de íons incidentes pode ser com 10000 íons, pois acima disso não há variações relevantes nos parâmetros calculados. Os íons de silício não encontram dificuldades de penetração no substrato utilizado. Quanto maior a ddp, maior é o alcance dos íons subimplantados. O número de vacâncias aumenta e o número de íons retroespalhados diminui à medida que a ddp aumenta.

4.2 Estudo dos filmes de DLC

4.2.1 Análise dos filmes de DLC crescidos com o precursor CH_4

A primeira análise é a obtenção dos espectros de espalhamento Raman, onde uma análise preliminar das bandas D e G exibem as qualidades química e mecânica dos filmes. Na Figura 4.3 são apresentados quatro espectros Raman de filmes de DLC produzidos a partir de diferentes tensões elétricas (ddp) na deposição do filme de DLC (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.1). Os parâmetros obtidos por esses espectros, como posição da banda G, razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), largura à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) da banda G e taxa de hidrogenação dos filmes de acordo com a ddp, estão resumidos na Tabela 4.2.

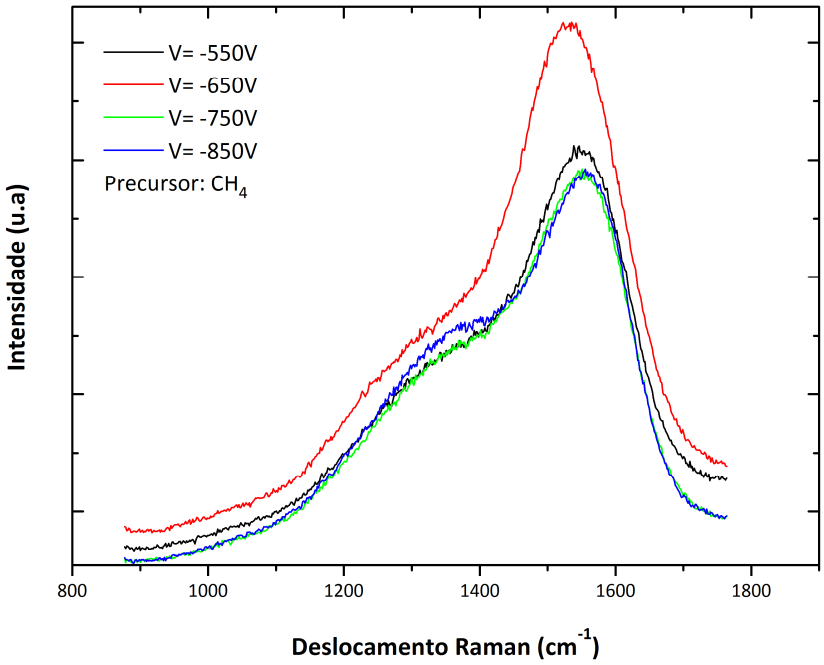

Figura 4.3 – Espectros de espalhamento Raman de filmes de DLC obtidos a partir da variação na ddp na deposição do filme de DLC.

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos a partir dos espectros de espalhamento Raman nas diferentes ddp.

ddp (-V)	**Banda G (cm^{-1})**	**I_D/I_G**	**FWHM (G) (cm^{-1})**	**[H] %**
550	1550,55 ±1,40	0,50 ±0,03	162,05 ±5,02	26,34 ±1,64
650	1543,71 ±1,83	0,39 ±0,01	171,89 ±2,82	26,36 ±0,83
750	1565,36 ±1,01	0,73 ±0,02	145,40 ±2,81	25,04 ±0,41
850	1567,11 ±0,49	0,81 ±0,01	136,25 ±1,40	25,23 ±0,95

Para melhor visualização dos parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman nas diferentes ddp, os dados da Tabela 4.2 foram apresentados nos gráficos das Figura 4.4 e Figura 4.5.

A FWHM da banda G (Γ_G) e a posição da banda G (ω_G) medem a desordem do material. Contudo, FWHM da banda G é mais sensível à desordem estrutural, enquanto que a posição da banda G é mais sensível à desordem topológica (CASIRAGHI et al., 2005a). A desordem estrutural aumenta com o ângulo da ligação e comprimento das distorções, enquanto que a desordem topológica aumenta com o tamanho e a forma da distribuição dos aglomerados de sp^2.

Os filmes poliméricos, ou seja, com altas taxas de hidrogenação, apresentam menos densidade de defeitos, o que significa menores tensões internas. Nesse caso, a desordem estrutural diminui com o aumento na hidrogenação (CASIRAGHI et al., 2005a).

Da Figura 4.4 nota-se que a posição da banda G desloca-se para frequências maiores e FWHM da banda G diminui à medida que a ddp aumenta, com exceção da ddp de -650 V.

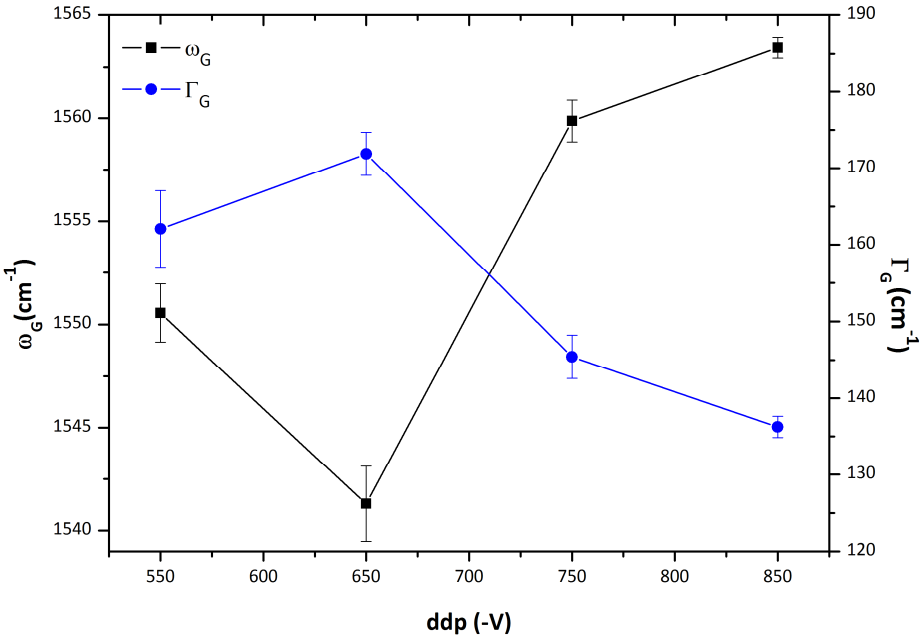

Figura 4.4 – Posição da banda G (ω_G) e FWHM da banda G (Γ_G) em função da ddp.

A partir da Figura 4.5 pode se verificar que a hidrogenação dos filmes crescidos nessas tensões elétricas não apresentam mudanças significativas. Este resultado está de acordo com a literatura (BONETTI, 2008), que prevê que para a técnica utilizada PECVD não é possível obter concentrações de hidrogênio superiores a 27%. Isto devido a menor ddp possível ser em torno de -200 V, já que quanto maior a ddp, maior é a desidrogenação dos filmes devido ao bombardeio de íons com altas energias, causando uma quebra preferencial de ligações C-H. Nota-se ainda da Figura 4.5 que a razão I_D/I_G aumenta com o aumento da ddp, com exceção da ddp de -650 V.

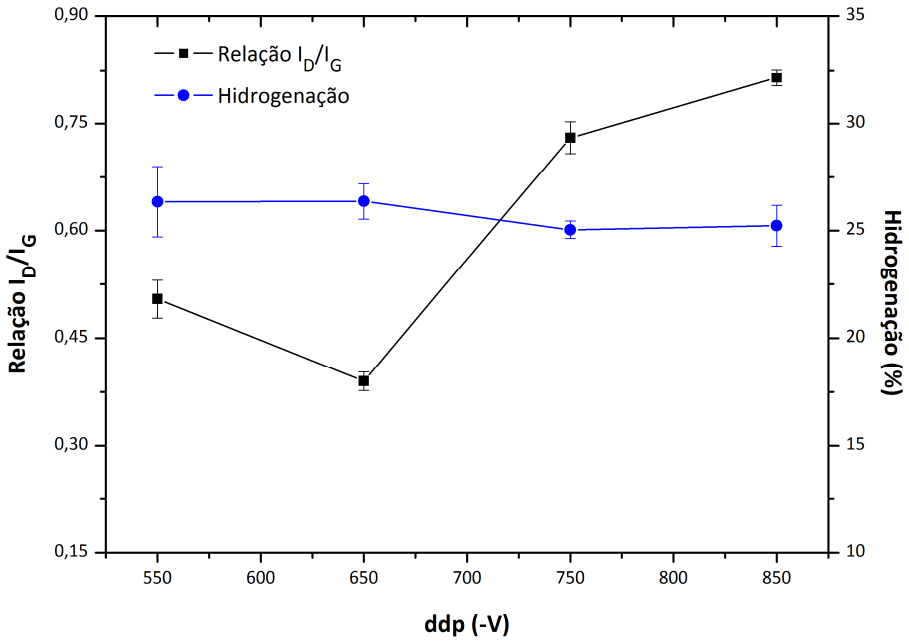

Figura 4.5 – Razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e conteúdo de hidrogenação em função da ddp.

O aumento da razão I_D/I_G, juntamente com o deslocamento da banda G para frequências maiores, acompanhada por uma redução da FWHM da banda G, é usualmente interpretado em termos do aumento dos domínios de grafite, quer em número ou em tamanho. Os resultados sugerem uma grafitização progressiva dos filmes a-C:H com o aumento da ddp (CAPOTE, 2008). Esta grafitização dos filmes sugere uma diminuição da razão sp^3/sp^2 (BONETTI, 2008). Portanto, infere-se pelos resultados obtidos, que na ddp de -650 V a razão sp^3/sp^2 é maior, já que há uma diminuição na razão I_D/I_G, deslocamento da banda G para frequências menores e aumento da FWHM da banda G.

Como mencionado anteriormente, além de variar a ddp, o tempo de deposição também foi variado, a fim de obter filmes na mesma faixa de espessura. A taxa de deposição foi determinada através de medidas de perfilometria, dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição. Para formar um degrau entre a região do substrato com e sem filme depositado, dois substratos pequenos de silício foram

colocados um sobre a metade do outro e alocados dentro da câmara de deposição. Assim com o perfilômetro de contato, após a deposição dos filmes de DLC, foi possível medir o degrau formado.

Na Figura 4.6 a taxa de deposição dos filmes de DLC em função da ddp é apresentada. Nota-se que a taxa de deposição aumentou até na ddp de -650 V quando houve um decréscimo na mesma. Contudo uma taxa de crescimento mais baixa pode também significar maior densidade e maior dureza devido à redução de imperfeições na estrutura dos filmes e maior compactação de átomos de carbono (BONETTI, 2008).

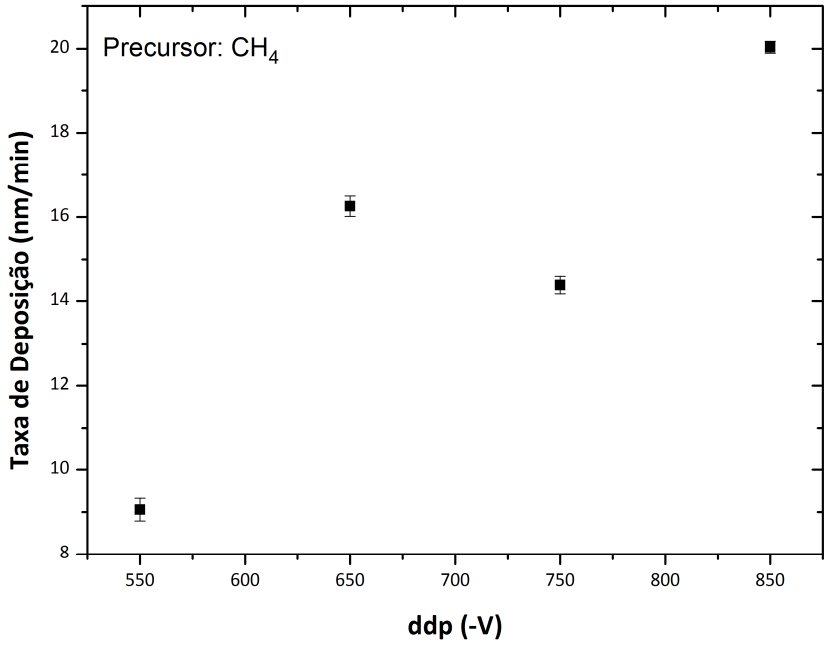

Figura 4.6 – Taxa de deposição dos filmes de DLC em função da variação da ddp na deposição do filme.

Com os resultados obtidos infere-se que na condição de -650 V têm-se uma quantidade maior de hibridizações sp^3. Porém os filmes de DLC crescidos neste trabalho, após este estudo, foram obtidos na ddp de -750 V, por possuir uma taxa de crescimento menor, o que pode significar uma maior densidade e dureza aos filmes (BONETTI, 2008). Também como é desejado obter filmes de DLC com uma baixa tensão residual, devido conferir ao filme uma maior possibilidade de adesão ao substrato

(DWIVEDI et al., 2012) se optou por usar a ddp de -750 V para o crescimento dos filmes por apresentar uma tensão residual menor que a ddp de -650 V. Além disso para crescimento dos filmes de DLC, a ddp de -750 V já está otimizada na equipe e proporciona resultados satisfatórios quanto a qualidade estrutural dos filmes de DLC.

4.2.2 Análise dos filmes de DLC crescidos com o precursor C_2H_2

Na Figura 4.7 são apresentados os espectros Raman dos filmes de DLC obtidos a partir dos arranjos experimentais: tela ativa com área de escape maior e tela ativa com área de escape menor, nas melhores condições de crescimento (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.3).

Na Tabela 4.3 estão resumidos os parâmetros obtidos por esses espectros, como posição da banda G, razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), FWHM da banda G e taxa de hidrogenação dos filmes de acordo com a ddp.

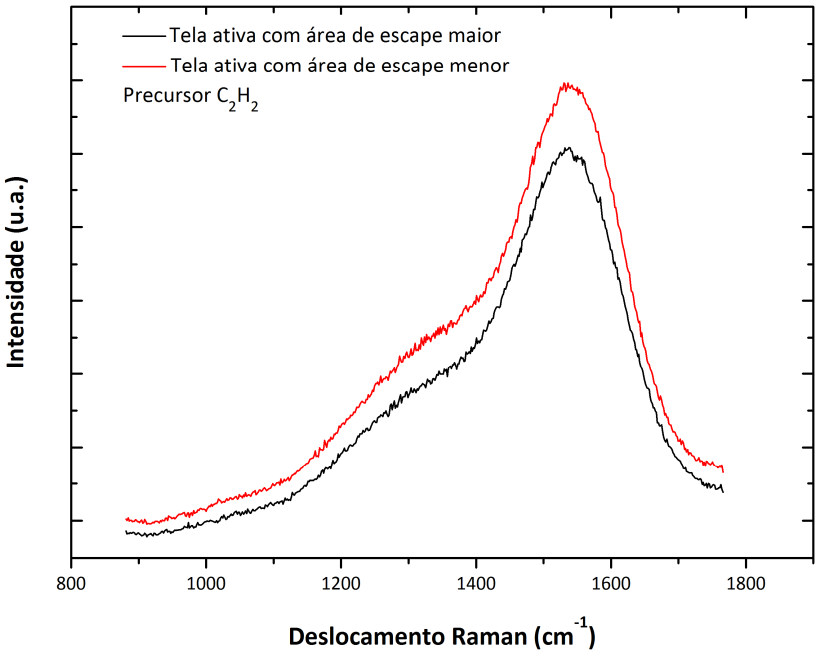

Figura 4.7 – Espectros de espalhamento Raman de filmes de DLC obtidos com diferentes arranjos experimentais.

Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman de experimentos com diferentes arranjos experimentais.

Experimento	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G	FWHM (G) (cm^{-1})	[H] %
Tela ativa com área de escape maior	1544,66	0,57	156,77	24,14
Tela ativa com área de escape menor	1545,70	0,58	154,94	25,88

Nota-se da Tabela 4.3 que a posição da banda G, para cada uma das parametrizações, encontra-se abaixo de 1550 cm^{-1} o que pode significar uma diminuição dos domínios grafíticos (LIBARD, 2004). Ainda, o decréscimo simultâneo da razão I_D/I_G com o deslocamento da banda G para frequências menores, pode indicar um aumento no conteúdo de hibridizações sp^3, visto que a razão I_D/I_G é proporcional à razão sp^3/ sp^2 (HA et al., 2007; WANG et al., 2013). O conteúdo de hidrogênio dos filmes não apresentou mudanças significativas, ficando em torno de 24 %, o que está de acordo com a literatura para esta técnica (BONETTI, 2008). Assim sendo, é possível utilizar qualquer um dos dois arranjos experimentais para o crescimento de filmes de DLC a partir do gás C_2H_2 e obter filmes com boa qualidade.

4.3 Estudo da interface entre o substrato e o filme de DLC

4.3.1 Análise da interface entre o substrato e os filmes crescidos com CH_4

A Figura 4.8 é representativa dos testes de riscamento para os filmes de DLC sobre o aço X45 CrSi 9-3, onde a força normal aplicada (F_z) e a variação do coeficiente de atrito (COF) podem ser observados. Verifica-se nesta figura que após a primeira trinca o filme continua aderido e cumprindo sua função de protetor e redutor de atrito, ou seja, mesmo após a primeira trinca o filme continua sobre o substrato, não havendo

exposição total do mesmo. Observa-se que o COF sofre variação logo após a primeira trinca e depois se estabiliza em torno 0,15, valor do COF do substrato.

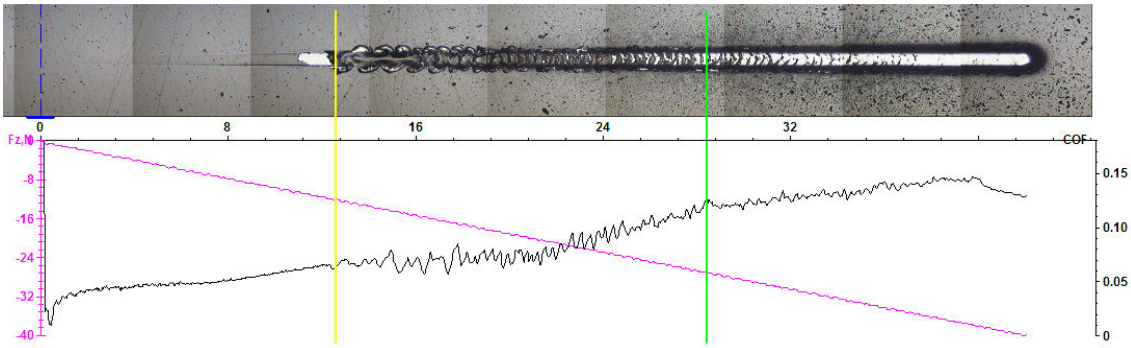

Figura 4.8 – Fotomicrografia óptica da trilha formada durante o ensaio de riscamento.

A Tabela 4.4 mostra os valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces de silício, crescidas em -8 kV com e sem adição de argônio (Ar) ao silano (SiH_4) (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.4). A Figura 4.9 mostra os gráficos obtidos no teste de riscamento para estas duas condições.

Tabela 4.4 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces crescidas em -8 kV com e sem adição de Ar ao SiH_4.

Experimento	**Carga Crítica (N)**
Interface com adição de Ar ao SiH_4	5,22
Interface sem adição de Ar ao SiH_4	17,71

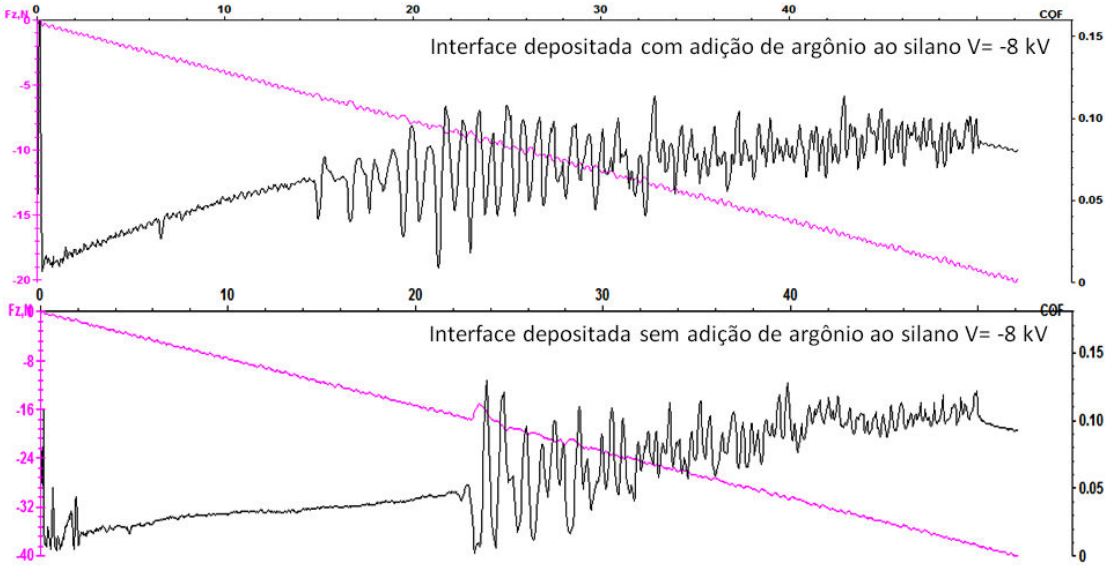

Figura 4.9 – Representação gráfica dos valores de carga crítica e coeficiente de atrito no ensaio de riscamento para as interfaces crescidas a -8 kV: a) com adição de argônio ao silano e b) sem adição de argônio ao silano.

É possível notar através da Tabela 4.4 e da Figura 4.9 que o experimento no qual a interface de silício foi depositada sem inserção de Ar ao SiH_4 houve uma maior aderência entre o substrato e o filme de DLC. Isto pode ser devido à interface de silício sem inserção de Ar ter sido depositada em uma pressão mais baixa ($1{,}8x10^{-2}$ Torr), já que pressões mais baixas conferem aos íons um livre caminho médio maior e um melhor aproveitamento da energia média dos íons (GAMA, 2002; BAUER et. al, 2013). O experimento no qual a interface foi depositada com adição de Ar ao SiH_4, a pressão foi de $4x10^{-2}$ Torr. Por limitações da fonte de alta tensão não foi possível crescer esta interface em uma pressão similar a da interface sem adição de Ar para verificação da aderência.

Com base nestes experimentos realizou-se uma variação da ddp na deposição da intercamada (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.4). A Tabela 4.5 mostra os valores de carga crítica obtidos com essa variação. Para melhor visualização dos resultados, os dados da tabela foram apresentados no gráfico da Figura 4.10.

Tabela 4.5 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces depositadas em diferentes ddp.

ddp (-kV)	Carga Crítica (N)
1	8,33 ± 0,64
2	8,65 ± 1,06
4	11,38 ± 0,03
6	12,54 ± 0,28
8	17,71 ± 0,47

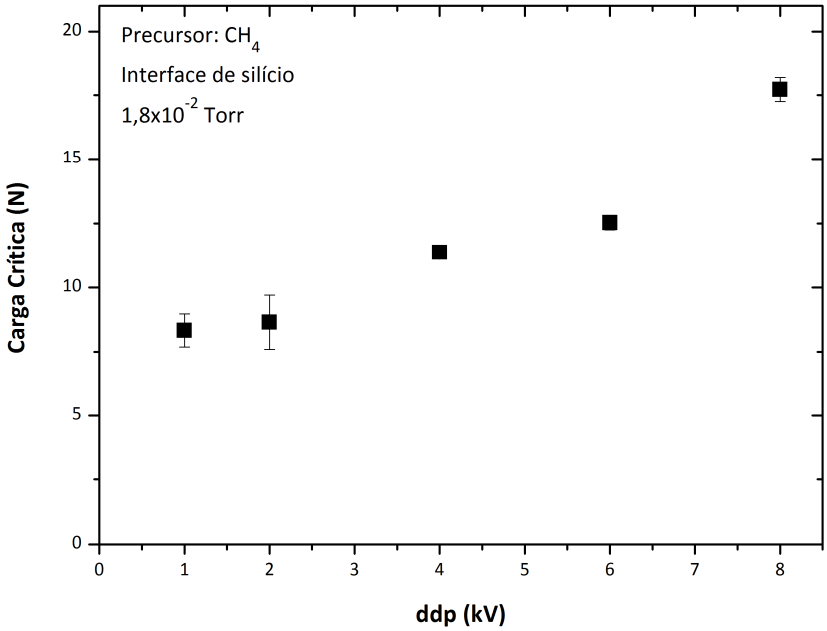

Figura 4.10 – Representação gráfica da carga crítica em função da ddp no teste de riscamento.

Através da Tabela 4.5 e da Figura 4.10 é possível constatar que a intercamada de silício crescida a -8 kV apresenta a maior carga crítica. As simulações executadas pelo TRIM evidenciaram que à medida que se aumenta a ddp a penetração média dos íons de silício e o número de vacâncias/íon também aumentam e o número de íons retroespalhados diminui. Isto pode explicar a ascendência da aderência quando a ddp é aumentada.

Portanto, pelos resultados obtidos no teste de riscamento pode-se constatar que os filmes de DLC crescidos com o precursor CH_4 sobre o aço X45 CrSi 9-3 possuem uma maior aderência quando a interface de silício é depositada na ddp de -8 kV, sem adição de argônio ao silano. Este experimento foi obtido em uma pressão de $1{,}8x10^{-2}$ Torr.

4.3.2 Análise da interface entre o substrato e os filmes crescidos com C_2H_2

A ddp na deposição da interface de silício foi variada em -1,-2,-4,-6 e -8 kV (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.6). Na Tabela 4.6 estão os resultados obtidos para cada amostra neste teste. Para melhor visualização destes resultados, os dados da tabela foram apresentados no gráfico da Figura 4.11.

Tabela 4.6 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces depositadas em diferentes ddp.

ddp (-kV)	**Carga Crítica (N)**
1	7,51 ± 0,70
2	7,66 ± 0,19
4	5,43 ± 0,11
6	8,13 ± 0,69
8	9,25 ± 0,21

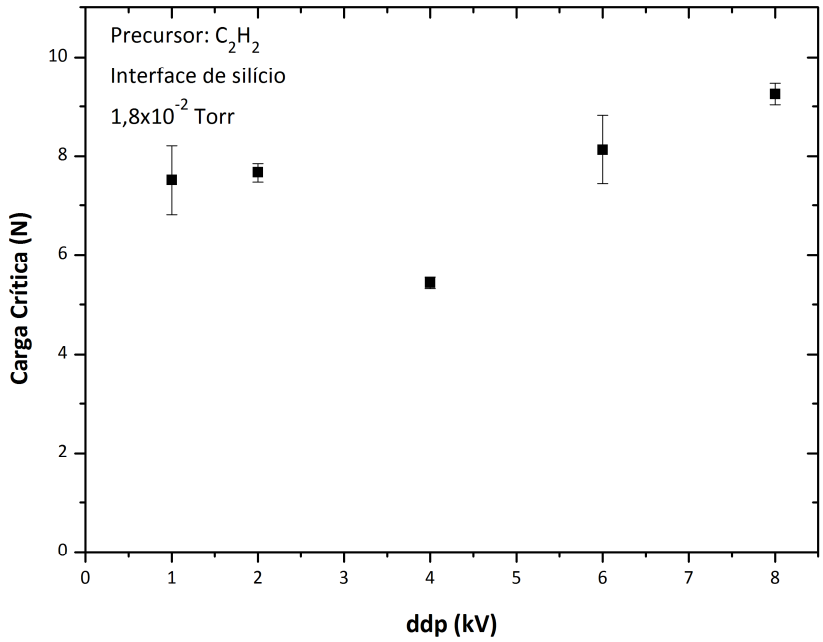

Figura 4.11 – Representação gráfica da carga crítica em função da ddp no teste de riscamento.

Através da Figura 4.11 é possível notar que à medida que a ddp aumenta a carga crítica também aumenta, numa tendência linear, com exceção da ddp em -4 kV. Este resultado na condição de -4 kV sugere que seja devido uma alta tensão residual no filme (DWIVEDI et al., 2012).

A maior carga crítica foi encontrada quando a interface de silício foi depositada na ddp de -8 kV. As simulações efetuadas pelo TRIM mostraram que a penetração média dos íons de silício e o número de vacâncias/íon aumentam e o número de íons retroespalhados diminui à medida que a ddp é aumentada. Isto pode explicar a ascendência da aderência quando a se aumenta a ddp.

Na Tabela 4.7 estão os resultados obtidos no teste de riscamento para os experimentos onde a interface foi depositada com os arranjos experimentais: da tela ativa com área de escape maior e com área de escape menor. Os experimentos com a tela ativa com área de escape menor foram obtidos com e sem adição de argônio (Ar) ao silano (SiH_4) (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.6 e Tabela 3.7).

Tabela 4.7 – Valores de carga crítica obtidos no teste de riscamento para as interfaces depositadas com diferentes arranjos experimentais.

Experimento	Carga Crítica (N)
Tela ativa com área de escape maior	9,25
Tela ativa com área de escape menor (com adição de Ar ao SiH_4)	12,24
Tela ativa com área de escape menor (sem adição Ar ao SiH_4)	14,50

Pode-se verificar que houve um ganho na aderência com a utilização da tela ativa com menor área de escape dos elétrons. Pode-se inferir que este resultado se deve ao fato do plasma ficar mais densificado com a diminuição da área de escape dos elétrons, aproveitando melhor a energia média dos íons e melhorando também a subimplantação dos íons de silício.

O livre caminho médio entre as colisões das partículas é inversamente proporcional à pressão (GAMA, 2002; BAUER et. al, 2013). Portanto pressões mais baixas conferem livre caminho médio maior o que pode consequentemente favorecer a aderência, pois em pressões mais baixas as partículas não perdem energia demasiada com colisões e assim há um maior rendimento da energia média dos íons.

É possível verificar através dos resultados obtidos que a melhor condição de aderência entre o substrato e os filmes de DLC crescidos com o precursor C_2H_2 é com o arranjo experimental da tela ativa com área de escape menor. Esta condição é na ddp de -8 kV, com uma pressão de $5x10^{-3}$ Torr e sem adição de argônio ao silano na deposição da interface de silício.

4.4 Propriedades mecânicas

4.4.1 Filmes de DLC depositados com CH_4

As propriedades mecânicas mais importantes para um filme fino aderido a um substrato metálico estão relacionadas com as tensões residuais e com a dureza (BONETTI, 2008).

A Figura 4.12 mostra os valores de tensão residual compressiva dos filmes de DLC em função da variação na ddp na deposição do filme de DLC (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.1).

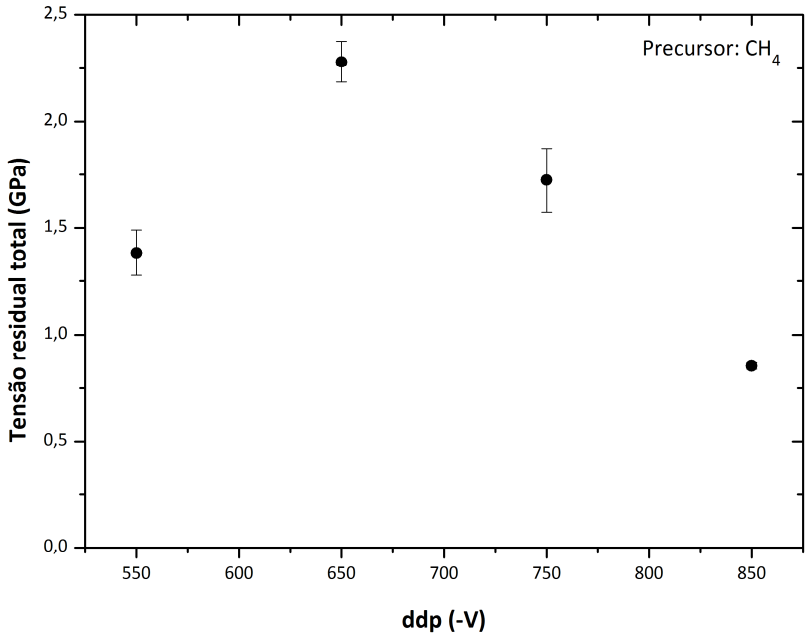

Figura 4.12 – Tensão residual total dos filmes de DLC em função da variação na ddp na deposição do filme de DLC.

Uma alta tensão interna compressiva observada nos filmes de a-C:H é provavelmente causada por ligações tetraédricas deformadas. As tensões maiores são observadas nos filmes de DLC ricos em ligações tetragonais. Estas tensões decrescem nos filmes com características grafíticas, onde predominam ligações trigonais, e em filmes poliméricos,

ricos em hidrogênio, o que ajuda a reduzir as distorções nas ligações trigonais e tetraédricas (OHRING, 1991).

Observa-se que a tensão residual na ddp de -650 V é alta se comparada com as outras tensões elétricas, isso provavelmente, é causado por uma maior concentração de ligações tetraédricas o que se confirma pelos dados apresentados na Tabela 4.2. Este resultado justifica o fato de neste trabalho ter sido usada a ddp de -750 V ao invés da ddp de -650 V, pois em -750 V a tensão residual total é menor que em -650 V.

Para a análise das propriedades mecânicas dos filmes de DLC crescidos com CH_4 com variação da ddp no crescimento da interface de silício também foi feito um estudo da tensão residual. A espessura destes filmes foi de 3 µm.

Na Figura 4.13 são apresentados os valores de tensão residual compressiva dos filmes de DLC em função da variação na ddp durante a deposição da intercamada de silício (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.5).

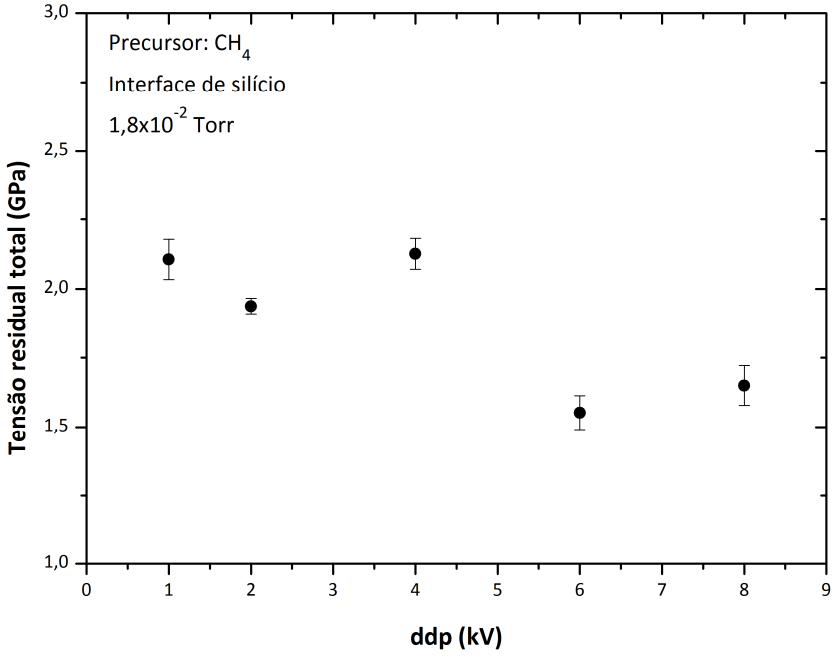

Figura 4.13 – Tensão residual total dos filmes de DLC crescidos com CH_4 em função da variação na ddp na deposição da interface de silício.

Pode-se verificar que com o aumento da ddp houve uma redução na tensão residual total. Uma alta tensão residual leva à delaminação dos filmes o que prejudica as possibilidades de aplicações desses filmes. Deste modo uma baixa tensão residual é desejada. Através da Figura 4.13 nota-se que as menores tensões residuais foram encontradas quando a interface de silício é depositada a -6 e -8 kV. Vale salientar que a maior aderência foi encontrada quando a interface de silício é depositada em -8 kV (Figura 4.10). Portanto a melhor condição de crescimento da interface de silício é quando é depositada na ddp de -8 kV, pois apresenta a maior carga crítica, como já discutido anteriormente, acompanhada de uma menor tensão residual.

4.4.2 Filmes de DLC depositados com C_2H_2

Um estudo da tensão residual dos filmes de DLC foi realizado para análise das propriedades mecânicas dos filmes de DLC crescidos com C_2H_2 com a variação na ddp no crescimento da interface de silício. A espessura dos filmes de DLC foi de aproximadamente 4 µm.

Na Figura 4.14 são apresentados os valores de tensão residual compressiva dos filmes depositados em função da variação na ddp durante a deposição da interface de silício (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.6).

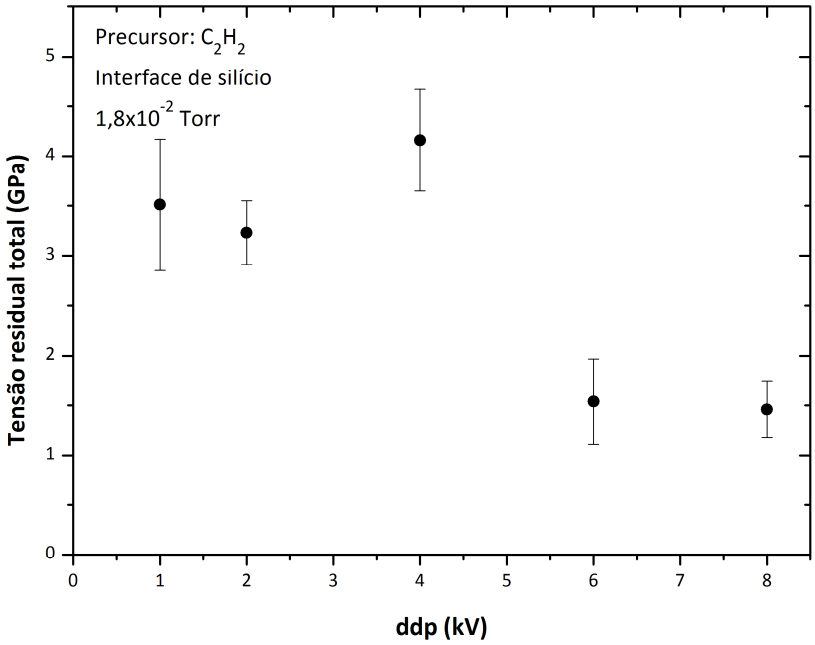

Figura 4.14 – Tensão residual total dos filmes de DLC crescidos com C_2H_2 em função da variação na ddp na deposição da interface de silício.

Pode-se verificar pela Figura 4.14 que com o aumento da ddp houve uma redução na tensão residual total, com exceção da ddp de -4 kV.

Um alto nível de tensão residual nos filmes de DLC é causado pela distorção no comprimento e ângulo das ligações o que leva a uma fraca adesão ao substrato (DWIVEDI et al., 2012). Isto justifica o resultado obtido na condição de -4 kV, uma alta tensão residual acompanhada de uma baixa adesão ao substrato, como pode ser visto na Figura 4.11.

Nota-se ainda da Figura 4.14 que a menor tensão residual foi encontrada quando a interface de silício é depositada a -8 kV. Nessa condição também foi obtida a maior carga crítica, como pode ser visualizado na Figura 4.11. Assim sendo, a melhor condição de crescimento da interface de silício é quando a mesma é depositada na ddp de -8 kV, pois apresenta a maior carga crítica acompanhada da menor tensão residual.

Para a análise das propriedades mecânicas dos filmes de DLC depositados com os diferentes arranjos experimentais, ou seja, com tela ativa com área de escape maior e menor, um estudo da tensão residual também foi realizado. Nestes experimentos a espessura dos filmes de DLC foi de 4 µm.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de tensão residual compressiva dos filmes depositados com estes arranjos experimentais (parâmetros de deposição apresentados na Tabela 3.6 e Tabela 3.7). Pode-se verificar que quando os filmes de DLC foram depositados com o auxílio da tela ativa com área de escape menor a tensão residual teve um decréscimo acentuado.

Tabela 4.8 – Resultados de tensão residual para os experimentos com tela ativa com área de escape maior e menor.

Experimento	**Tensão Residual (GPa)**
Tela ativa com área de escape maior	2,71
Tela ativa com área de escape menor	0,80

Mediante estes resultados a melhor condição de crescimento dos filmes de DLC depositados com C_2H_2 é quando a interface de silício é depositada com auxílio da tela ativa com área de escape menor, pois é a condição que apresenta a menor tensão residual e a maior aderência, como pode ser constatado na Tabela 4.7.

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de alcançar a melhor aderência entre o substrato X45 CrSi 9-3 e os filmes de DLC foram estudados os filmes de DLC obtidos a partir de dois hidrocarbonetos, metano e acetileno. Pela primeira vez foi estudado um novo arranjo experimental baseado na tecnologia da tela ativa com algumas modificações efetuadas pelo grupo. Este novo arranjo experimental possibilita um plasma fundamentalmente com maior densidade de íons, o que permite a deposição dos filmes em pressões muito mais baixas que as convencionais, aproveitando melhor a energia média dos íons e beneficiando as condições de deposição.

Com o precursor acetileno foi possível fazer uma investigação mais abrangente quanto aos limites de pressão deste arranjo experimental. Isto porque a energia de ativação do acetileno é muito mais baixa que a do metano, o que faz com que o substrato sofra um aquecimento durante o crescimento do filme bem menor com o acetileno que com o metano.

Foi possível constatar que o aumento da ddp correspondeu ao aumento da aderência, isso pode ser explicado pelo aumento no alcance dos íons de silício subimplantados.

Os resultados de espectroscopia de espalhamento Raman mostraram que os filmes de DLC depositados com ambos os precursores alcançaram qualidades estruturais parecidas, com uma relação I_D/I_G mais baixa e o deslocamento da banda G para frequências menores, o que pode indicar o aumento no conteúdo de hibridizações sp^3. Também foi possível constatar que os filmes de DLC depositados com acetileno são menos hidrogenados que os depositados com metano, o que já era previsto pela literatura.

A partir dos resultados de riscamento e tensão residual total é possível concluir que a melhor condição de aderência para os filmes de DLC depositados com metano é quando a interface de silício é depositada com a parametrização da tela ativa com uma área de escape maior na ddp de -8 kV, sem adição de argônio e com uma pressão de

$1,8x10^{-2}$ Torr, onde foi obtido a maior carga crítica acompanhada de uma menor tensão residual.

Com base nos resultados apresentados para os filmes de DLC depositados com acetileno a melhor condição de aderência é obtida quando a interface de silício é depositada com o arranjo experimental da tela ativa com uma área de escape menor na ddp de -8 kV, sem adição de argônio e com uma pressão de $5x10^{-3}$ Torr, onde foi encontrada a maior carga crítica seguida da menor tensão residual.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho, é compreensível pensar que um vasto campo de investigações se abre objetivando o alcance de uma elevada aderência. Deve-se buscar um entendimento melhor do novo arranjo experimental abordado neste trabalho. Fazer uma abordagem mais ampla de limites de pressão, buscando melhorar cada vez mais o processo de aderência. Realizar análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) para a determinação dos tipos de ligações formadas entre o substrato e a interface de silício e o filme de DLC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, I. J. C.; VIEIRA, A. N.; SILVA, P.T.C.; TAVARES, M.T. S.; SALDANHA, R. D.; SILVA, R.P.; ALMEIDA, M.C.D. ; FURUKAVA, M**.** Caracterização microestrutural de válvula de motor diesel. 2012. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS (CBECiMat), 20., 2012, Joinville – SC. **Anais...** Joinville, 2012. p. 7038-7044.

ASTM Standard test method for adhesion dtrength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing C1624-05. West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 2010.

AZZI, M; AMIRAULT, P.; PAQUETTE, M.; KLEMBERG-SAPIEHA J.E.; MARTINU, L. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: role of interlayers, **Surface and Coatings Technology,** v. 204, n. 24, p. 3986-3994, 2010.

BAUER, W.; WESTFALL, G.D.; DIAS, H. Gases Ideais. In: AMGH (Ed.). **Física para universitários**. São Paulo: 2013. Cap. 7, p. 204-235.

BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. 2008. 172p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.

BULL, S.; BERASETEGUI, E. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99-114, 2006.

BURSIKOVÁ, V.; NAVRÁTIL, V.; ZAJICKOVÁ, L; JANCA, J. Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD. **Materials Science and Engineering: A.** v. 324, n. 1-2, p. 251-254, 2002.

CAPOTE, G. R. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado, depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres.** 2003. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

CAPOTE, G.; BONETTI, L.; SANTOS, L.; CORAT, E. ; TRAVA-AIROLDI, V. Influência da intercamada de silício amorfo na tensão total e na aderência de filmes de DLC em substratos de Ti6Al4V. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo,** v. 25, p. 5-10, 2006.

CAPOTE, G.; BONETTI, L.; SANTOS, L.; TRAVA-AIROLDI, V.; CORAT, E. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 12, p. 4011-4017, 2008.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 72, p. 085401, 2005a.

CASIRAGHI, C.; PIAZZA, F.; FERRARI, A.; GRAMBOLE, D.; ROBERTSON, J. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 1098-1102, 2005b.

CHEN, M.; GAO, J. The adhesion of copper films coated on silicon and glass substrates. **Modern Physics Letters B**, v. 14, n. 3, p. 103-108, 2000.

CHEN, C.C.; HONG, F.C.N. Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel. **Applied Surface Science**, v. 243, n. 1-4, p. 296-303, 2005.

CHOU, C.C.; WU, Y.W.; LEE, J.W.; HUANG, J.C.; YEH, C.H. Mechanical properties of fluorinated DLC and Si interlayer on a Ti biomedical alloy. **Thin Solid Films,** v. 528, p. 136-142, 2013.

COISSE, R. C. **A influencia da microestrutura e dos tratamentos superficiais na vida em fadiga de aços inoxidáveis martensítico e austenítico usados na fabricação de válvulas para motores a combustão interna.** 2010. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - UNESP, Guaratinguetá, 2010.

CRESPI, A.; COSTA, M.; FIGUEROA, C.; DOTTO, M.; KAULING, A.; SOARES, G.; BAUMVOL, I.; GIACOMELLI, C. Carbon nitride film deposition by active screen plasma nitriding. **Materials Letters**, v. 65, n. 19-20, p. 2985-2988, 2011.

DWIVEDI, N.; KUMAR, S.; MALIK, H.K.; SREEKUMAR, C.; DAYAL, S.; RAULTHAN, C.M.S.; PANWAR, O.S. Investigation of properties of Cu containing DLC films produced by PECVD process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 2, p. 308-316, 2012.

FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous and diamond-like carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095-14107, 2000.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman spectroscopy**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2003. 434 p.

FOONG, Y.; KOH, A.; LIM, S.; CHUA, D.; NG, H. Properties of laser fabricated nanostructured Cu/diamond-like carbon composite. **Journal of Materials Research**, v. 26, p. 2761-2771, 2011.

FU, Y.; DU, H.; SUN, C. Interfacial structure, residual stress and adhesion of diamond coatings deposited on titanium. **Thin Solid Films**, v. 424, n. 1, p. 107-114, 2003.

GALLO, S.C.; DONG, H. On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding. **Vacuum**, v. 84, n. 2, p. 321-325, 2009.

GAMA, S. **Curso de introdução à ciência e tecnologia de vácuo**. Campinas: IFGW – UNICAMP, 2002. Disponível em: <http://portal.ifi.unicamp.br/apostilas_bif/f640/Cap1.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2014.

GEORGES, J.; COLLIGNON, P.; KUNZ, C. Nitretação a plasma com tela ativa - uma nova tecnologia eficiente de nitretação a plasma. **Industrial Heating – The International Journal of Thermal Technology.** p. 53-56, 2012.

GRILL, A. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 2; p. 166-170, 2003.

HA, P.C.T.; MCKENZIE, D.R.; BILEK, M.M.M.; KWOK, S.C.H.; CHU, P.K.; B.K. TAY. Raman spectroscopy study of DLC films prepared by RF plasma and filtered cathodic arc. **Surface and Coatings Technology,** v. 201, n. 15, p. 6734-6736, 2007.

HANNEMANN, M.; HAMANN, S.; BURLACOV, L.; BÖRNER, K.; SPIES, H.-J.; RÖPCKE, J. Langmuir probe and optical diagnostics of active screen N_2-H_2 plasma nitriding processes with admixture of CH_4. **Surface and Coatings Technology,** v. 235, p. 561-569, 2013.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings tribology**: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering. 2 ed. [S.I.]: Elsevier Science Limited, 2009. 576 p.

HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; WALLIN, K.; HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; WIKLUND, U.; SOUZA, R. M.; STAHLE, P. Residual stresses in TiN, DLC and MoS2 coated surfaces with regard to their tribological fracture behavior. **Wear**, v. 267, n. 12, p. 2142-2156, 2009.

JACOB, W. MÖLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 13, p. 1771, 1993.

LANDAU, D.; BINDER, K. **A guide to MONTE-CARLO simulations in statiscal physics.** Cambridge: University Press, 2009.

LEE, C.S.; KIM, T.Y.; LEE, K.R.; YOON, K.H. Nanoscale manipulation of tetrahedral amorphous carbon films. **Thin Solid Films,** v. 447-448, p. 169-173, 2004.

LIBARDI, J. **Estudos comparativos dos efeitos da composição do gás de alimentação nas características dos filmes de DLC depositados *por magnetron sputtering*.** Campinas: Universidade de Campinas, 2004.

LIFSHITZ, Y.; LEMPERT, G.; GROSSMAN, E.; AVIGAL, I.; UZAN-SAGUY, C.; KALISH, R.; KULIK, J.; MARTON, D. & RABALAIS, J. Growth mechanisms of DLC films from c^+ ions: experimental studies. **Diamond and Related Materials**, v. 4, n. 4, p. 318-323, 1995.

MAÇARICO, F.; SANGUINO, P.; FERNANDES, M.; VIEIRA, M.; SCHWARZ, R. Amorphous carbon films grown by CVD using acetylene source gás. In: INTERNATIONAL MEETING ON DEVELOPMENTS IN MATERIALS PROCESSES AND APPLICATIONS OF NANOTECHNOLOGIES (MPA-2007), 2007, Belfast, UK. **Proceedings…** Belfast, 2007.

MARCIANO, F. R. **Estudo de crescimento de filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações tecnológicas e industriais.** 2011, 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.

MCKENZIE, D. Tetrahedral bonding in amorphous carbon. **Reports on Progress in Physics**, v, 59, n. 12, 1996.

MERLO, A. The contribution of the surface engineering to the product performance in the automotive. **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 21-26, 2003.

MOLLER, W. Modeling of the sp^3/sp^2 ratio in ion beam and plasma-deposited carbon films. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 19, p. 2391-2393, 1991.

MORI, H.; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 2-3, p. 224-229, 2002.

MOSANER, P.; BONELLI, M.; MIOTELLO, A. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films: reducing internal stress by thermal annealing. **Applied Surface Science**, v. 208-209, p. 561-565, 2003.

NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6619-6653, 2007.

NISHIMOTO, A.; NAGATSUKA, K.; NARITA, R.; NII, H.; AKAMATSU, K. Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 1, p. S365-S368, 2010.

OHRING, M. **The materials sciencie of thin films.** San Diego: Academic Press, 1991.

PAPPACENA, K.; SINGH, D.; AJAYI, O. O.; ROUTBORT, J. L.; ERILYMAZ, O. L.; DEMAS, N. G.; CHEN, G. Residual stresses, interfacial adhesion and tribological properties of MoN/Cu composite coatings. **Wear**, v. 278-279, p. 62-70, 2012.

PU, J.C.; WANG, S.F; LIN, C.L.; SUNG, J.C. Characterization of boron-doped diamond diamond-like carbon prepared by radio frequency sputtering. **Thin Solid Films,** v. 519, n. 1, p. 521-526, 2010.

RADI, P.; MARCIANO, F. R.; LIMA-OLIVEIRA, D. A.; SANTOS, L.; CORAT, E.;TRAVA-AIROLDI, V. Influence of crystalline diamond nanoparticles on diamond-like carbon friction behavior. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7387-7393, 2011.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.

SAE INTERNATIONAL. - **Engine poppet valve information report**. Warrendale, PA , 2004. SAE J775.

SAEED, A.; KHAN, A.; JAN, F.; ABRAR, M.; ZAKAULLAH, M. Validity of "sputtering and re-condensation" model in active screen cage plasma nitriding process. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 173-178, 2013.

SCHWAN, J.; ULRICH, S.; BATORI, V.; EHRHARDT, H.; SILVA, S.R.P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **Journal Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 440-447, 1996.

SHRODER, R.; NEMANICH, R.; GLAUSS, J. Analysis of the composite structure in diamond thin films by Raman spectroscopy. **Physical Review B**, v. 41, n. 6, p. 3738-3745, 1990.

SILVA, G. F. **Estudos dos mecanismos que promovem a aderência de DLC na superfície de cobre.** 2013. 97 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.14.19.28-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DNAEPH>. Acesso em: 27 mar. 2014.

SRISANG, C.; ASANITHI, P.; SIANGCHAEW, K.; POKAIPISIT, A.; LIMSUWAN, P. Characterization of SiC in DLC/a-Si films prepared by pulsed filtered cathodic arc using Raman spectroscopy and XPS. **Applied Surface Science,** v. 258, n. 5, p. 5605-5609, 2012.

STONEY, G. G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis Proceedings of the Royal Society of London. **Series A**, v. 82, p. 172-175, 1909.

TAMOR, M.; VASSELL, W. Raman "fingerprinting" of amorphous carbons films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 6, p. 3823-3830, 1994.

TRAVA-AIROLDI, V.; BONETTI, L.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.; CORAT, E. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 549-554, 2007.

VOORWALD, H.; COISSE, R. & CIOFFI, M. Fatigue Strength of X45CrSi93 stainless steel applied as internal combustion engine valves. **Engineering Procedia**, v. 10, p.1256-1261, 2011.

WANG, J.; PU, J.; ZHANG, G.; WANG, L. Tailoring the structure and property of silicon-doped diamond-like carbon films by controlling the silicon content. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 326-332, 2013.

WANG, L.; LI, Y.; WU, X. Plasma nitriding of low alloy steels at floating and cathodic potentials. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 20, p. 6595-6600, 2008.

WANG, Y.; MA, X.; TANG, G.; SUN, M. Characterization of DLC films prepared by plasma-based ion implantation on AISI 321 steel. **Vacuum,** v. 89, p. 74-77, 2013.

ZHANG, S.; BUI, X.L.; FU, Y.; BUTLER, D.L.; DU, H. Bias-graded deposition of diamond-like carbon for tribological applications. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 867-871, 2004.

ZHAO, C.; LI, C.X.; DONG, H.; BELL, T. Study on the active screen plasma nitrinding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2320-2325, 2006.

ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. & BIERSACK, J. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, p. 1818-1823, 2010.

ZIEGLER, J.; BIERSACK, J.; ZIEGLER, M. **SRIM - The stopping and range of ions in matter**, 2008. 398 p. ISBN - 13: 978-0-9654207-1-6.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 Artigos completos aceitos, submetidos e publicados em periódicos

1) DALIBON, E.L.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; PEREIRA, L.A.; Cabo, A.; Brühl, S.P. Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel. **Surface and Coatings Technology** (in press) 2013 . http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.004

2) PEREIRA, L.A.; MATTOS, M.B.; CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI; V.J. Adherence study of diamond-like carbon films deposited on X45CrSi93 steel with a silicon interlayer. **Materials science forum** (in press), 2013.

3) VEISSID, N.; PEREIRA, L.A.; PEÑA, A.F.V. Uma abordagem diferente na estatística do experimento de Millikan. **Revista Brasileira de Ensino de Física** (in press), 2013.

A.2 Trabalhos apresentados em congressos científicos

1) SILVA, P.C.S.; PEREIRA, L.A.; MATTOS; M.B.; CORAT, E.J; TRAVA-AIROLDI; V.J. Avaliação das propriedades tribológicas e mecânicas de filmes de carbono tipo diamante (DLC) crescidos sobre o aço X45 CrSi 9-3 com diferentes tensões de polarização. 68° Congresso ABM Internacional. Belo Horizonte MG, 31 de julho a 02 de agosto de 2013.

2) SILVA, P.C.S.; SILVA, G.F.; PEREIRA, L.A.; CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI; V.J. Study of silicon interface formation over AISI M2 steel to improve DLC films adhesion. XII Encontro da SBPMat, Campos do Jordão, SP, 29 de setembro a 03 de outrubro de 2013.

3) PEREIRA, L.A.; SILVA; P.C.S.; CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI; V.J. Estudo de filmes de DLC crescidos sobre o aço X45 CrSi 9-3 com diferentes precursores de carbono. XXXIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Ilhéus, BA, 21 a 25 de outubro de 2013.

4) SILVA, P. C. S.; PEREIRA, L. A.; CORAT, E. J. ; TRAVA-AIROLDI, V. J. Estudo da aderência de filmes de DLC sobre aços com diferentes controles de ionização na

formação da interface. XXXIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Ilhéus, BA, 21 a 25 de outubro de 2013.

5) PEREIRA, L.A.; SAITO, E. SILVA; P.C.S.; CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI; V.J. Corrosion resistance evaluation of different conditions of diamond-like carbon electrochemical in X45CrSi93 steel. *Ninth International Conference on Powder Technology* PTECH 2013, Campos do Jordão, SP, 27 a 29 de outubro de 2013.

6) PEREIRA, L.A.; MATTOS, M.B.; CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI; V.J. Adherence study of diamond-like carbon films deposited on X45CrSi93 steel with a silicon interlayer. *Ninth International Conference on Powder Technology* PTECH 2013, Campos do Jordão, SP, 27 a 29 de outubro de 2013.

7) SILVA, P. C. S.; MARTINS, G. V.; PEREIRA, L. A.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adherence analysis of DLC films grown on AISI M2 steel substrates as a function of silicon interlayer thickness. *Ninth International Conference on Powder Technology* PTECH 2013, Campos do Jordão, SP, 27 a 29 de outubro de 2013.