



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.06.19.42-TDI

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INTERFACE PARA OBTENÇÃO DE FILMES DE DLC ALTAMENTE ADERENTES SOBRE AÇO

Patrícia Cristiane Santana da Silva

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 25 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FMPLGL>

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 INTELLECTUAL 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)

Dr^a 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)

Dr^a 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)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.06.19.42-TDI

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INTERFACE PARA OBTENÇÃO DE FILMES DE DLC ALTAMENTE ADERENTES SOBRE AÇO

Patrícia Cristiane Santana da Silva

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 25 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FMPLGL>

INPE
São José dos Campos
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Patrícia Cristiane Santana da.
Si38e Estudo da formação de interface para obtenção de filmes de
DLC altamente aderentes sobre aço / Patrícia Cristiane Santana
da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2014.
xxiv + 74 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.06.19.42-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. DLC. 2. PECVD. 3. aderência. 4. filmes finos. 5. tela ativa.
I.Título.

CDU 621.793



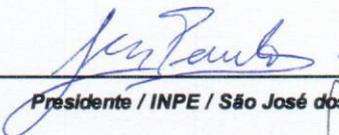
Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

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

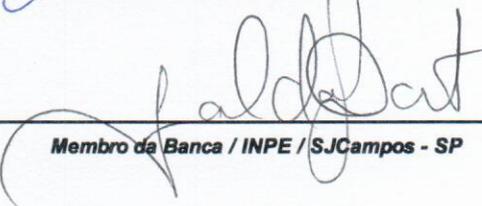
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. João Paulo Barros Machado



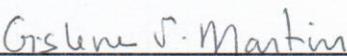
Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Evaldo José Corat



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Gislene Valdete Martins



Convidado(a) / UNIFESP / São Paulo - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Patrícia Cristiane Santana da Silva**

São José dos Campos, 25 de Fevereiro de 2014

"Whether you think you can, or you think you can't, you're right."

Henry Ford.

A meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para execução deste trabalho e também para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), pela oportunidade de realização dos estudos e utilização de suas instalações.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CPNq), pelo suporte financeiro.

Ao grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE).

Ao meu orientador Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, pela oportunidade, conhecimento compartilhado, orientação, apoio, discussões e sugestões.

À Maria Lúcia, pelas imagens de MEV, e ao Franklin, pelas medidas de perfilometria de contato.

Ao Guilherme, pela amizade, companheirismo e por discussões enriquecedoras.

À Lilian, pelo carinho e apoio em diversas situações.

Ao Vagner, pelo companheirismo.

Aos demais amigos do LAS, Lânia, Diego, Renato, Ana Cláudia, Eduardo, Mildred, Cinthia, Marina, Miguel, André, Valerie, Gislene, João Paulo, por compartilhar bons momentos e enriquecer o cotidiano.

E à minha família, sempre.

RESUMO

O grande interesse no uso de filmes de carbono tipo diamante (DLC) é justificado por suas notáveis propriedades mecânicas e tribológicas, como alta dureza, elevada resistência ao desgaste, inércia química, e baixíssimo coeficiente de atrito. Essa combinação de propriedades únicas confere ao revestimento aplicações nas mais diversas áreas. No entanto, o elevado nível de tensões compressivas, que se originam durante o crescimento do filme, dificulta a obtenção de alta aderência. Além disso, a elevada dureza do filme aliada à diferença no coeficiente de expansão térmica em relação ao substrato faz com que o DLC não acompanhe facilmente a deformação do substrato, o que pode provocar a delaminação e falha total do revestimento, especialmente em aços. Neste trabalho, filmes de DLC foram depositados sobre o aço rápido AISI M2, utilizando a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD), visando o aumento de aderência através do estudo da deposição de interface de silício. Foi introduzida uma modificação na técnica convencional. A aderência foi avaliada em função dos parâmetros de deposição, como tempo, energia de bombardeio, pressão, e da deposição em multicamadas. Além disso, foi estudada a densificação do plasma com objetivo de aumentar a adesão por diferentes métodos, entre os quais, a inserção de gás argônio na atmosfera de deposição, e a modificação no arranjo interno do sistema de deposição. Baseando-se na tecnologia de ASPN (*Active Screen Plasma Nitriding*), utilizada na nitretação, foram desenvolvidas diferentes configurações de tela ativa, promovendo efeito de confinamento de elétrons. Testes tribológicos foram realizados para se analisar a aderência entre filme e substrato, o coeficiente de atrito, e a resistência ao desgaste. A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para verificar o arranjo estrutural dos átomos de carbono e obter parâmetros importantes. Os filmes foram adicionalmente caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), perfilometria óptica e de contato. Os resultados mostraram que dentre todas as metodologias testadas, a deposição em tela ativa apresentou o melhor resultado em ganho de aderência, aliado à aplicação de alta energia de bombardeio dos íons na deposição da interface de silício.

STUDY OF INTERLAYER FORMATION IN ORDER TO OBTAIN EXTREMELY ADHERENTS DLC FILMS ON STEEL

ABSTRACT

The great interest in the use of diamond-like carbon (DLC) films is justified by their remarkable mechanical and tribological properties such as high hardness, high wear resistance, chemical inertness, and a very low friction coefficient. This combination of unique properties gives the coating applications in several areas. However, the high levels of compressive stresses, which arise during film growth, turn it difficult to obtain high adhesion. Furthermore, the film's high hardness combined with the difference in thermal expansion coefficient, compared to the substrate, causes the DLC film not to easily follow the substrate deformation, which can lead to delamination and total failure of the coating, especially on steel. In this work, DLC films were deposited on high speed steel AISI M2, using the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique, in order to increase adhesion by studying the deposition of silicon interface. The conventional technique was modified. Adherence was evaluated according to the deposition parameters such as time, bombardment energy and pressure, and to the multilayer deposition. Furthermore, the plasma densification was studied in order to increase adhesion by different methods, including the insertion of argon gas in the deposition atmosphere, and by modifying internal arrangement of the deposition system. Based on the ASPN (Active Screen Plasma Nitriding) technology used in nitriding, different configurations of active screen were developed, promoting electron confinement effect. Tribological tests were performed to analyze the adhesion between film and substrate, the friction coefficient, and wear resistance. Raman spectroscopy technique was used to verify the structural arrangement of the carbon atoms and obtain important parameters. Films were further characterized by scanning electron microscopy (SEM), optical and contact profilometry. Results showed that among all tested methods, deposition using active screen showed the best results in adherence gain, combined with the application of high-energy ion bombardment in the silicon interface deposition.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - (a) Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono, (b) distribuição espacial dos orbitais de valência s, p _x , p _y , p _z	4
Figura 2.2 - Representação esquemática das três hibridizações do carbono	5
Figura 2.3 - Representação dos aglomerados de hibridização sp ² em filmes de DLC.	6
Figura 2.4 - Diagrama de fases ternário do carbono amorfo	7
Figura 2.5 - Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD.....	10
Figura 2.6 - Esquema do processo de densificação por subimplantação	12
Figura 2.7 - Processo básico de subimplantação: penetração direta, penetração indireta, ou por colisão com recuo, e relaxação da região densificada.	12
Figura 2.8 - Ensaio de riscamento: (a) representação esquemática do teste e trilha obtida em ensaio de (b) com carga constante, (c) com carga progressiva.	19
Figura 2.9 - Comparação entre espectros Raman de diferentes materiais carbonosos.....	21
Figura 2.10 - Aumento da fotoluminescência em função do aumento da %H..	22
Figura 3.1 - Sistema de deposição.....	26
Figura 3.2 - Representação esquemática do filme em multicamadas.....	27
Figura 3.3 - Representação esquemática das variações de tempo na deposição da interface de silício.	28
Figura 3.4 - Diferentes tipos de catodos utilizados: (a) catodo cilíndrico com tela ativa aberta, (b) catodo cilíndrico com tela ativa fechada. Representação esquemática: (c) tela ativa aberta, (d) tela ativa fechada.	31
Figura 4.1 - Rugosidade do substrato.	35
Figura 4.2 - Comportamento de atrito dos filmes de DLC crescidos em multicamadas sobre o aço M2.....	37
Figura 4.3 - Imagens da esfera de alumina (a) antes e (b) depois das medidas de atrito contra o filme de DLC em multicamadas.	37
Figura 4.4 - Seção transversal da trilha: (a) medida da área, (b) perfil da seção transversal.	38
Figura 4.5 - Teste de riscamento para filme em multicamadas.....	39
Figura 4.6 - Craquelamento do filme em multicamadas.....	39
Figura 4.7 - Imagem de MEV da seção transversal do filme de DLC em multicamadas.	40
Figura 4.8 - Taxas de crescimento do carbono e do silício para cada camada crescida.....	40

Figura 4.9 - Taxa de crescimento de filmes a-C:H por PECVD de acordo com o potencial de ionização dos precursores de carbono.	41
Figura 4.10 - Espectro Raman de filme obtido com variação no tempo de deposição da interface	43
Figura 4.11 - Carga crítica em função do tempo de deposição em -750 V.	43
Figura 4.12 - Ensaio de riscamento para filmes de DLC com interface de Si crescida em (a) 15, (b) 30, e (c) 45 minutos em -750 V.	44
Figura 4.13 - Simulação do alcance médio dos íons com tensão de polarização de -8 kV em 2D e 3D. Implantação de (a, c) íons de Si no aço M2, (b,d) íons de Ar no filme de Si sobre o aço.	45
Figura 4.14 - Ensaio de riscamento para os filmes de DLC crescidos sobre uma interface depositada (a) sem a presença de argônio, (b) com bombardeio intermitente de argônio, (c) em atmosfera de Si e Ar.....	47
Figura 4.15 - Espectros Raman para os filmes de DLC obtidos com (a) Tela ativa aberta, (b) Tela ativa fechada.	51
Figura 4.16 - Fit de espectro obtido com tela ativa fechada.....	52
Figura 4.17 - Ensaio de riscamento para amostras crescidas com tela ativa aberta, com diferentes tensões de polarização: (a) -2 kV, (b) -4 kV, (c) -6 kV e (d) -8 kV.....	52
Figura 4.18 - Ensaio de riscamento para amostras crescidas com tela ativa fechada, com diferentes tensões de polarização: (a) -2 kV, (b) -4 kV, (c) -6 kV e (d) -8 kV.....	53
Figura 4.19 - Aderência dos filmes de acordo com a tela ativa e a tensão de polarização.....	54
Figura 4.20 - Tensão interna dos filmes em função da tensão de polarização. 56	
Figura 4.21 - Perfil da trilha no ensaio de desgaste para o aço não revestido com DLC.	57
Figura 4.22 - Perfil da trilha no ensaio de desgaste para o aço revestido com DLC.	57
Figura 4.23 - Valores de coeficiente de atrito para (a) aço não revestido, (b) filme de DLC sobre o aço.....	58
Figura A.1 – Catodo de placas paralelas	71
Figura A.2 – Ensaio de riscamento para amostras crescidas com sistema de placas paralelas	71
Figura A.3 - Modelo de três estágios: Trajetória de amorfização exibindo uma variação esquemática da posição de G e da razão I_D/I_G . % sp^3 para a tela ativa aberta representada em vermelho, e para a B, em azul.....	72

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Classificação AISI dos aços-ferramenta.....	13
Tabela 2.2 - Composição química do aço AISI M2	14
Tabela 3.1 - Sequência de etapas para a deposição em multicamadas.	27
Tabela 3.2 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface.....	28
Tabela 3.3 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface.....	30
Tabela 3.4 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface - Tela ativa aberta.....	32
Tabela 3.5 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface - Tela ativa fechada.	32
Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman	42
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman de acordo com a variação de telas ativas e de aumento de tensão de polarização	49
Tabela 4.3 - Carga crítica média de acordo com a tela ativa e a tensão de polarização.....	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
ASPN	Nitreção por Plasma em Tela Ativa (<i>Active Screen Plasma Nitriding</i>)
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
CMS	Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DC	Corrente contínua (<i>Direct current</i>)
DIMARE	Diamantes e Materiais Relacionados
DLC	Carbono tipo diamante (<i>Diamond-like carbon</i>)
DLCH	Carbono amorfo tipo diamante hidrogenado (<i>Diamond-like a-C:H</i>)
ECR	Ressonância Ciclotrônica do Elétron (<i>Electron Cyclotron Resonance</i>)
ECWR	Ressonância de Onda Elétron Ciclotrônica (<i>Electron Cyclotron Wave Resonance</i>)
ERE	Elétrons retroespalhados
ES	Elétrons secundários
ETE	Engenharia e Tecnologia Espaciais
FCVA	Arco catódico filtrado em vácuo (<i>Filtered Cathodic Vacuum Arc</i>)
FWHM	Largura à meia altura (<i>Full width at half maximum</i>)
GLCH	Carbono amorfo tipo grafite (<i>Graphite-like a-C:H</i>)
IBAD	Deposição Assistida por Feixe de Íons (<i>Ion Beam-Assisted Deposition</i>)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
MSIBD	Detector de Massa Seleccionada num Feixe de Íons (<i>Mass-Separated Ion Beam Deposition</i>)

PECVD	Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)
PLCH	Carbono amorfo tipo polímero hidrogenado (<i>Polymer-like a-C:H</i>)
PLD	Deposição por laser pulsado (<i>Pulsed Laser Deposition</i>)
PVD	Deposição Física na Fase Vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
RF	Radiofrequência (<i>Radio frequency</i>)
RH	Umidade relativa (<i>Relative humidity</i>)
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>
TAA	Tela Ativa Aberta
TAF	Tela Ativa Fechada
TRIM	<i>Transport of Ions in Matter</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrometro
1s, 2s, 2p	Níveis e subníveis de energia
A	Ampère
Å	Angstrom
a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
Ar	Argônio
B	Boro
C	Carbono
C_2H_2	Acetileno
CH_4	Metano
Cr	Cromo
CrN	Nitreto de cromo
d	Deslocamento total (m)
E_{2g}	Primeira ordem de simetria
E_p	Energia limiar de penetração
E_s	Módulo de Young
eV	Eletronvolt
GPa	Giga Pascal
H	Hidrogênio
h	Hora
h e h_0	Raios de curvatura final e inicial do filme/substrato
Hz	Hertz
kV	Quilovolt
L	Comprimento
L	Litro
min	Minuto
mm	Milímetro
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio

N	Nitrogênio
N	Newton
Ni	Níquel
NL	Carga normal aplicada no desgaste (N)
nm	Nanometro
°C	Grau Celsius
Pa	Pascal
px, py, pz	Orbitais
s	Segundo
sccm	Centímetro cúbico por minuto (<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i>)
Si	Silício
SiH ₄	Silano
sp, sp ² , sp ³	Hibridizações
T	Espessura do filme
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
Ti	Titânio
TiAlN	Nitreto de titânio e alumínio
TiCN	Carbonitreto de titânio
TiN	Nitreto de titânio
t _s	Espessura do substrato
V	Vanádio
V	Volt
V	Volume perdido no desgaste (mm ³)
W	Tungstênio
W	Watt
WR	Taxa de desgaste (mm ³ /N.m)
v	Coeficiente de Poisson
σ, π	Ligações do carbono

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. O carbono e o filme de DLC	3
2.2. Deposição de filmes a-C:H por PECVD	9
2.2.1. Mecanismo de subimplantação iônica.....	11
2.3. Aços-ferramenta e aços-rápidos.....	13
2.4. Tribologia.....	15
2.4.1. Propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes de DLC.....	15
2.4.2. Aderência	16
2.4.3. Resistência ao desgaste	19
2.5. Técnicas de caracterização morfológica e estrutural.....	20
2.5.1. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	20
2.5.2. Perfilometria de contato	23
2.5.3. Perfilometria Óptica.....	24
2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Preparação dos substratos.....	25
3.2. Crescimento dos filmes de DLC	25
3.3. Caracterização dos filmes	33
3.3.1. Caracterização morfológica.....	33
3.3.2. Caracterização estrutural	33
3.3.3. Caracterizações tribológica e mecânica.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1. Rugosidade do substrato.....	35
4.2. Estudo do crescimento e da interação da camada de silício com o filme de carbono	36
4.2.1. Comportamento tribológico dos filmes em multicamada.....	36
4.2.2. Taxa de crescimento	39
4.3. Estudo do tempo de deposição da interface	42
4.3.1. Espectroscopia Raman	42
4.3.2. Aderência	43

4.4. Estudo da densificação do plasma de silano: Diluição da atmosfera precursora com argônio	45
4.4.1. Simulação TRIM.....	45
4.4.2. Aderência	46
4.5. Estudo da densificação do plasma de silano: Modificação no sistema interno e na tecnologia de deposição.....	48
4.5.1. Espectroscopia Raman	48
4.5.2. Aderência.....	52
4.5.3. Tensão interna dos filmes	56
4.5.4. Desgaste	57
5 CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
APÊNDICE A.....	71
ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	73
A.1 Artigos publicados em periódicos	73
A.2 Resumos publicados em anais de congressos	73
A.3 Participação em eventos.....	73

1 INTRODUÇÃO

A intensa necessidade de se criar desenvolvimento tecnológico e diferenciação competitiva nos mais diversos mercados promove uma incessante busca por materiais de alto desempenho, que promovam a melhoria dos sistemas, a redução de custos globais, e o aumento da vida útil de componentes e equipamentos. Filmes de carbono tipo diamante (DLC – *Diamond-like carbon*) têm despertado grande interesse industrial e científico devido às suas diferenciadas propriedades mecânicas e tribológicas, tais como baixo coeficiente de atrito, excelente resistência ao desgaste, elevada dureza, entre outras que lhe conferem uma vasta gama de aplicações, como alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e inércia química.

No entanto, para uma aplicação efetiva deste revestimento, é necessário que uma elevada adesão entre filme e substrato seja garantida. Devido à excessiva tensão compressiva residual que normalmente acompanha o crescimento dos filmes de DLC e à grande diferença existente entre o coeficiente de expansão térmica deste revestimento e dos aços em geral, se torna difícil depositar filmes de DLC diretamente sobre o substrato com elevada aderência.

Este trabalho tem por objetivo obter filmes de DLC sobre o aço rápido AISI M2 com aderência elevada, através de um estudo sistemático e investigativo da formação de interface de silício, dentro do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE), localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Neste trabalho, a aderência é avaliada em função dos parâmetros de deposição, como tempo, energia de bombardeio e pressão. Além disso, foi estudada a densificação do plasma com objetivo de aumento na adesão por diferentes métodos, entre os quais, a inserção de gás argônio na atmosfera de deposição, e a modificação no arranjo interno no sistema de deposição. Baseando-se na tecnologia de ASPN (Active Screen Plasma Nitriding) utilizada na nitretação,

foram desenvolvidas diferentes configurações de tela ativa, promovendo efeito de descarga similar ao obtido em catodo oco.

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos. O Capítulo subsequente a este apresenta uma revisão referente aos tópicos mais significativos discutidos neste trabalho, como, por exemplo, sobre o filme de DLC, seu processo de deposição, aços ferramenta, tribologia, entre outros. O Capítulo 3 se destina a explicar a metodologia empregada no estudo, esclarecendo aspectos referentes à preparação do substrato, deposição dos filmes, divisão das etapas de trabalho, e caracterizações utilizadas. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, separados em seções referentes a cada etapa do estudo. As conclusões e perspectivas para trabalhos futuros são descritas no Capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O carbono e o filme de DLC

O carbono é um elemento químico singular, capaz de formar uma vasta quantidade de compostos, e ligar-se em longas cadeias. É a base da química orgânica, forma diversos materiais inorgânicos, e sem o mesmo, a vida simplesmente não existiria. O polimorfismo desse elemento permite que ele seja encontrado, ou obtido, em estruturas cristalinas distintas, como no grafite, no diamante, nos fulerenos [1], nanotubos [2,3], em folhas de grafeno [4], e também em fases amorfas, com organização de curto alcance, como no carbono vítreo [5], em fibras de carbono [6] e no próprio carbono amorfo (a-C). Carbono tipo diamante (DLC) é o nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo, contendo uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 [7]. Este material reúne propriedades físicas e químicas muito atraentes, como: elevada dureza mecânica, baixa fricção, elevada resistência ao desgaste, estabilidade química, transparência no visível [7,8]. Toda essa ampla diversidade de estruturas formadas pelo carbono tem como consequência propriedades físico-químicas muito peculiares. E isto está diretamente relacionado com a capacidade do átomo de carbono de se apresentar em três diferentes estados eletrônicos híbridos, sp , sp^2 e sp^3 , ao formar ligações químicas.

Um átomo de carbono possui seis elétrons, sendo quatro de valência. No estado fundamental, os quatro elétrons de valência se apresentam na configuração $2s^2 2p^2$. Um dos primeiros estados excitados corresponde à configuração $2s^1 2p^3$, na qual um elétron ocupa o orbital 2s e os outros três, o orbital 2p (p_x , p_y , p_z) (Figura 2.1). Para cada conjunto de possíveis combinações lineares, dá-se o nome de hibridização. A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática das ligações hibridizadas sp^3 , sp^2 e sp^1 do carbono [7]. Na configuração sp^3 , como no diamante, cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital sp^3 tetragonalmente direcionado,

fazendo uma forte ligação σ com o átomo adjacente. A configuração típica do grafite é a sp^2 , que tem número de coordenação 3. Nela, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados, formando ligações σ com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron encontra-se em um orbital p_π , normal ao plano das ligações σ . Esse orbital forma ligações fracas π com um ou mais orbitais π vizinhos. Na configuração sp^1 , dois elétrons de valência estão em orbitais σ , cada um formando ligações σ direcionadas ao longo do eixo x ($\pm x$). Os outros dois elétrons são colocados em orbitais p_π , direcionados nos eixos y e z [7].

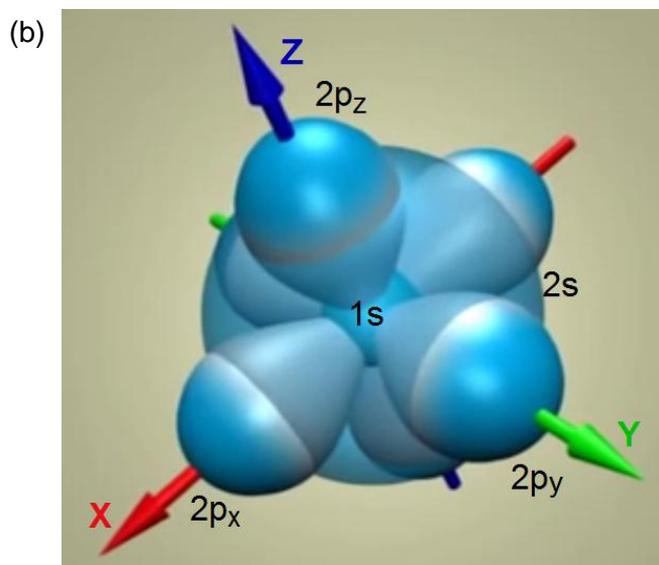
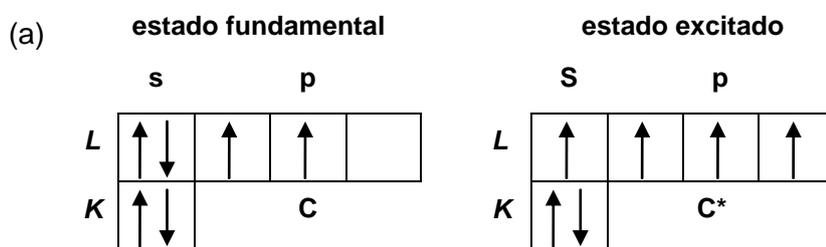


Figura 2.1 - (a) Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono, (b) distribuição espacial dos orbitais de valência s , p_x , p_y , p_z .

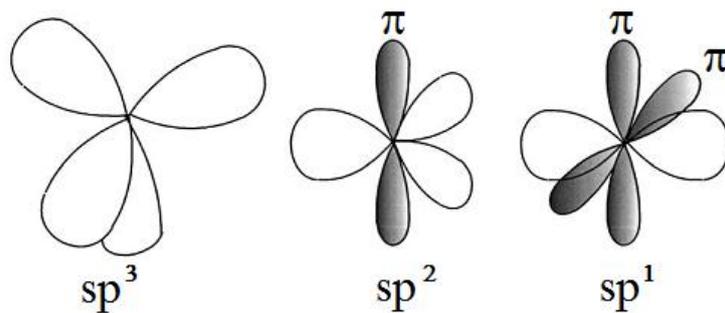


Figura 2.2 - Representação esquemática das três hibridizações do carbono
 Fonte: Adaptada de Robertson [7]

A relação entre as hibridizações do carbono influencia diretamente nas propriedades dos filmes de DLC [7]. Estas propriedades podem ser compreendidas através do modelo proposto por Robertson e O'Reilly [9], conhecido como modelo de aglomerados (*clusters*), que se baseia nas propriedades das ligações σ e π para explicar a organização dos filmes de DLC. Segundo esse modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como pequenos aglomerados de hibridizações sp^2 , anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por hibridizações sp^3 . O arranjo estrutural é tido como um composto bifásico, em que os aglomerados de hibridização sp^2 estão imersos em uma matriz de hibridização sp^3 . As dimensões desses aglomerados de hibridizações sp^2 determinam a largura da banda. Dentro da estrutura amorfa dos filmes, o carbono com hibridização sp^2 pode formar anéis grafíticos/aromáticos, ou cadeia olefinas, enquanto o de hibridização sp^3 forma tetraedros e ligações terminais $-C:H-n$ ($n = 1 - 3$). Na Figura 2.3 são expostas as possíveis estruturas presentes nos filmes de carbono amorfo [9].

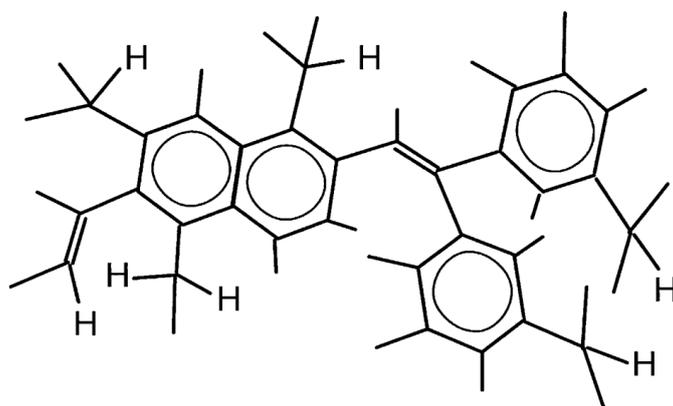


Figura 2.3 - Representação dos aglomerados de hibridização sp^2 em filmes de DLC.

Fonte: Adaptada de Robertson [7]

A ligação sp^3 confere ao revestimento muitas das propriedades do próprio diamante, como alta dureza mecânica, inércia química e a densidade. Filmes de DLC consistem não apenas de carbono amorfo, mas também de ligas de carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) [7]. Desta forma, as propriedades do filme de DLC podem ser convenientemente ajustadas alterando-se a fração sp^3 , a organização de sítios sp^2 , e o teor de hidrogênio, tornando-o ideal para uma variedade de diferentes aplicações [10]. Essa larga faixa de filmes de DLC com diferentes propriedades pode ser obtida, de acordo com a técnica e os parâmetros de deposição [7]. A partir de uma grande variedade nos sistemas de deposição, várias nomenclaturas para os filmes de carbono amorfo surgiram, como $a-C$, $a-C:H$, $ta-C$, $a-D$, $i-C$, carbono duro, entre outras [11]. Muitas vezes, filmes com propriedades completamente diferentes são chamados pelo mesmo nome, e vice-versa. Assim, torna-se necessário fazer uma identificação de cada membro da família de carbono amorfo. É conveniente exibir as composições das várias misturas amorfas em um diagrama de fases ternário C-H (Figura 2.4), como exposto pela primeira vez por Jacob e Moller [12]. Os parâmetros-chave para essa classificação são: o conteúdo de ligações sp^3 , o cluster de ligações sp^2 , a orientação da fase sp^2 , a nanoestrutura da seção transversal, e o teor de hidrogênio [10]. As classificações são dispostas a seguir.

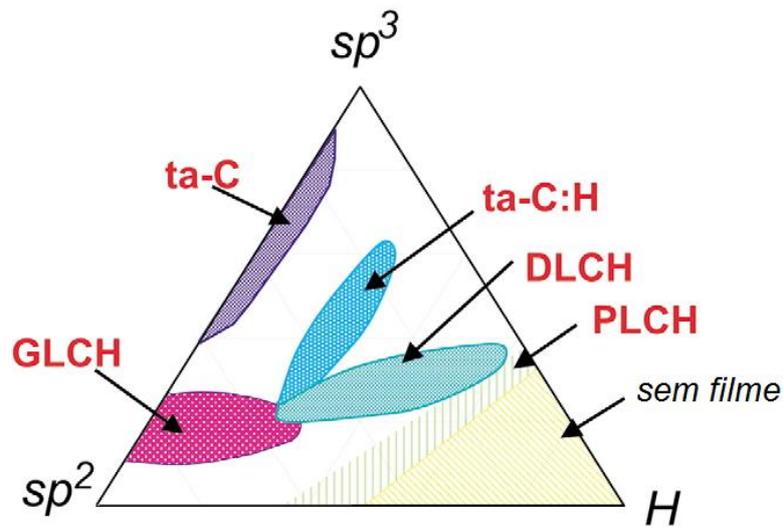


Figura 2.4 - Diagrama de fases ternário do carbono amorfo

Fonte: Adaptado de Casiraghi [10]

No diagrama de fases ternário do carbono amorfo, os três vértices correspondem a diamante (sp^3), grafite (sp^2), e carbono ligado ao hidrogênio (H), formando hidrocarbonetos. A depender do conteúdo de sp^3 e hidrogênio, o DLC pode ser classificado como:

- ta-C (Carbono amorfo tetraédrico), que não contém H e tem um teor de ligações sp^3 maior do que 60%, sendo o DLC com o máximo conteúdo de ligações sp^3 . Este filme pode ser obtido por meio de técnicas que envolvam íons energéticos, como arco catódico filtrado em vácuo (FCVA – *Filtered Cathodic Vacuum Arc*), por detector de massa selecionada num feixe de íons (MSIBD – *Mass-Separated Ion Beam Deposition*) e deposição por laser pulsado (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) [13-18]. O conteúdo sp^3 controla a constante elástica, mas filmes com o mesmo teor dessas hibridizações, contendo diferentes agrupamentos e orientações sp^2 , ou nanoestrutura da seção transversal podem ter diferentes propriedades ópticas e eletrônicas.
- a-C:H (carbono amorfo hidrogenado), que pode ser dividido em quatro tipos [10]:

- PLCH (carbono amorfo tipo polímero hidrogenado, *polymer-like a-C:H*), com a maior porcentagem de hidrogênio, entre 40 e 60%, e teor sp^3 de até 70%. No entanto, a maioria das ligações sp^3 possui terminação de ligações com hidrogênio. É um material macio e de baixa densidade. Estes filmes normalmente são depositados por Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) em baixa voltagem [20].
- DLCH (carbono amorfo tipo diamante hidrogenado, *diamond-like a-C:H*), se o teor de hidrogênio está entre 20-40%. Ainda que estes filmes apresentem menor porcentagem total de ligações sp^3 , eles possuem mais ligações C-C sp^3 do que o tipo PLCH. Consequentemente, possuem melhores propriedades mecânicas. São geralmente depositados por PECVD, por Ressonância Ciclotrônica do Elétron (ECR), ou sputtering reativo [10,20]. A técnica PECVD, utilizada neste trabalho para depositar filmes do tipo a-C:H, será descrita no tópico 2.2.
- ta-C:H (carbono amorfo tetraédrico hidrogenado), que são uma classe de DLCH, cujo conteúdo sp^3 pode ser aumentado a até ~70%, mantendo um teor de H fixo (25-35%). Este filme possui um teor de ligações sp^3 muito maior do que no PLCH, e apresenta uma maior densidade e um módulo de Young [20]. São depositados por fontes de plasma de alta densidade, tais como Ressonância de Onda Elétron Ciclotrônica (ECWR), e Fonte de Feixe de Plasma (PBS) [10].
- GLCH (carbono amorfo tipo grafite, *graphite-like a-C:H*), com teor de H inferior a 20% e conteúdo sp^3 menor que 20%, possui alto teor e muitos aglomerados de sp^2 . São usualmente depositados por PECVD em alta tensão, ou magnetron sputtering [10].

2.2. Deposição de filmes a-C:H por PECVD

A técnica de deposição PECVD tem como princípio o crescimento de filmes utilizando o plasma frio. Este tipo de plasma é caracterizado pela falta de equilíbrio termodinâmico, sendo a temperatura dos elétrons muito maior que a temperatura dos íons. Desta forma, a energia cinética (decorrente da temperatura) dos elétrons é muito maior que a dos íons. No plasma frio, o grau de ionização é tal que o gás consiste principalmente de espécies neutras excitadas.

A câmara de deposição na técnica PECVD é formada por dois eletrodos de diferentes áreas. O menor deles, o catodo, conecta-se a uma fonte de corrente DC-pulsada ou de radio frequência, e nele é aplicada a diferença de potencial, ou tensão de polarização. O outro eletrodo (anodo) é formado pelas paredes da câmara, ou por uma placa paralela ao catodo, e é aterrado. Uma representação esquemática pode ser visualizada na Figura 2.5.

Depois da evacuação da câmara, um gás é introduzido e se torna o meio no qual a descarga é iniciada e sustentada através da fonte de corrente. Os elétrons adquirem e perdem energia rapidamente em uma sequência de colisões, até adquirirem energia suficiente para ionizar ou dissociar as moléculas do gás e produzir elétrons secundários por reações de impacto. Durante a estabilização do plasma, elétrons são perdidos nas paredes e nos eletrodos, e o fluxo se mantém através de reações com elétrons secundários e o impacto de íons positivos nos eletrodos. Durante a fase estável do plasma, o número de elétrons gerados e perdidos fica em equilíbrio e a sua estabilidade está diretamente relacionada com a pressão, que influencia no caminho livre médio. Sendo o plasma gerado por um processo de colisões entre os elétrons livres acelerados pelo campo elétrico e os átomos/moléculas da atmosfera precursora, o mecanismo básico de deposição envolve a criação de espécies reativas, como elétrons, íons, moléculas, radicais neutros e ionizados, provocando novas ionizações. Estas espécies reativas, ativadas pela descarga,

tendem a interagir com a superfície, se adsorvendo quimicamente e formando um filme.

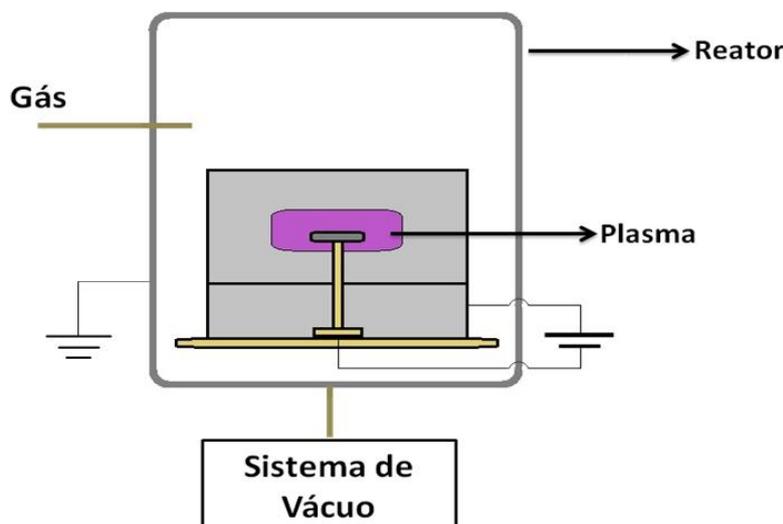


Figura 2.5 - Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD.

Quando comparada a outros métodos, a deposição de filmes por meio da técnica PECVD apresenta como características principais a alta potência de aceleração dos íons, o menor custo com equipamentos e também com o crescimento dos filmes [21]. A fonte de descarga mais comum em laboratórios para a deposição PECVD é a de radiofrequência [7]. No entanto, Trava-Airoldi e colaboradores [22] verificaram que por meio da técnica PECVD com fonte DC pulsada, foram alcançados melhores resultados em termos de aderência, baixo coeficiente de atrito, filmes com relativa tensão interna reduzida, alta dureza e menor custo de produção quando comparada às técnicas PECVD-RF e IBAD. A técnica PECVD a partir de fonte DC pulsada consiste de uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma [23-25]. Por meio dessa técnica, podem ser obtidos filmes do tipo a-C:H e ta-C:H. A estrutura dos filmes obtidos é composta pelos aglomerados de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 . Vários mecanismos estão envolvidos na deposição de filmes a-C:H, e a forte dependência das propriedades dos filmes de a-C:H depositados por PECVD com a tensão de polarização (*bias-voltage*) e a

energia dos íons de bombardeamento, indicam que estes últimos possuem um papel fundamental na deposição dos filmes [26], o que torna necessária uma descrição do processo físico de subimplantação iônica.

2.2.1. Mecanismo de subimplantação iônica

O mecanismo de subimplantação iônica está associado ao bombardeamento da superfície do filme pelos íons gerados no plasma. Lifshitz e colaboradores [11] concluíram que o crescimento de filmes sobre substrato de Ni, por meio do bombardeamento com íons de C, acontece de forma subsuperficial e nomearam o processo de subimplantação (*low energy subsurface implantation*). De acordo com os autores, as ligações sp^3 são acumuladas por um deslocamento preferencial dos átomos de carbono com hibridizações sp^2 . Moller [12] modelou esta ideia mais detalhadamente, e concluiu que os átomos sp^2 e sp^3 podem ser deslocados para posições intersticiais. O aumento da fração de átomos sp^3 ocorreria, então, com um deslocamento preferencial dos átomos sp^2 . Esta ideia originou-se de estimativas iniciais de que a energia de deslocamento no grafite e no diamante é de 25 e 80 eV, respectivamente. Medidas diretas mais recentes da energia de deslocamento exibiram valores de 35 eV para o grafite e 37 – 47 eV para o diamante, mostrando que a ideia de deslocamento preferencial não está correta [26]. Deve-se ressaltar ainda, que o deslocamento do grafite é completamente anisotrópico por conta da sua estrutura cristalina.

McKenzie [27] e Davis [28] propuseram que o papel do feixe iônico era criar uma tensão compressiva no filme, a qual estabeleceria uma fase de alta pressão, como na produção do diamante. Robertson [7,9] propôs que o processo de subimplantação cria um aumento metaestável na densidade, que favorece a formação de ligações sp^3 . Um crescimento subsuperficial em um volume limitado seria necessário para formar ligações do tipo sp^3 . O processo de densificação por subimplantação é exposto na Figura 2.6.

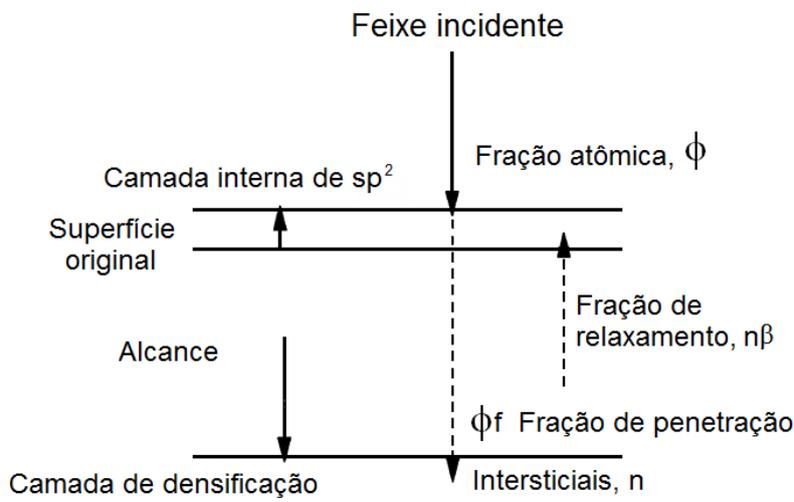


Figura 2.6 - Esquema do processo de densificação por subimplantação

Fonte: Robertson [7]

Os íons que não possuem energia suficientemente alta para penetrar o filme ficam na superfície, formando ligações sp^2 . Os íons que apresentam energia superior à energia limiar de penetração (E_p) podem entrar nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica local e favorecendo a formação de ligações sp^3 . Já os íons com energia menor que a E_p , que não participam da densificação, contribuem para o crescimento do filme por meio de um processo de relaxação [7]. Na figura 2.7 são expostas as bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, a relaxação da região densificada e a penetração indireta ou colisional com recuo (*knock-on*) dos átomos da superfície.

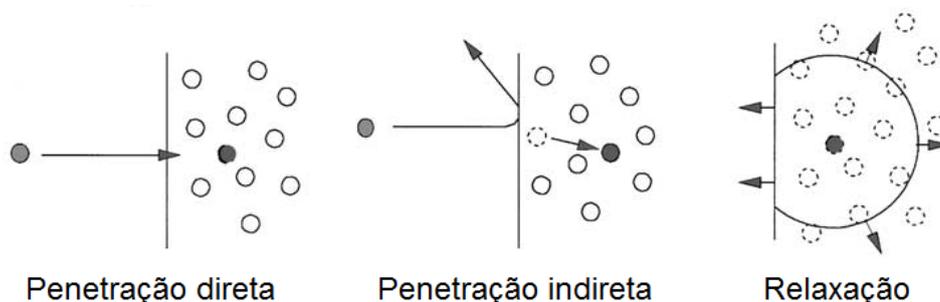


Figura 2.7 - Processo básico de subimplantação: penetração direta, penetração indireta, ou por colisão com recuo, e relaxação da região densificada.

Fonte: Adaptada de Robertson [7]

2.3. Aços-ferramenta e aços-rápidos

Os aços-ferramenta apresentam como características principais suas elevadas dureza e resistência à abrasão, geralmente obtidas por combinações adequadas de alto teor de carbono e de outros elementos de liga. Estes aços são utilizados para produzir ferramentas de corte e de conformação mecânica, aplicáveis a matrizes utilizadas em processos de estampagem, corte e puncionamento, laminação, forjamento, extrusão e trefilação [29]. Os aços-ferramenta são classificados pela AISI (*American Iron and Steel Institute*) [30] em grupos de propriedades mecânicas semelhantes, como indica a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificação AISI dos aços-ferramenta

Grupo		Designação
W		Temperáveis em água (<u>W</u> ater)
S		Resistentes ao choque (<u>S</u> hock)
L		Tipo baixa liga (<u>L</u> ow Alloy)
F	Aços para fins especiais	Tipo carbono-tungstênio
P		Para moldes de injeção de plástico
O	Aços para trabalho a frio	Temperáveis em óleo (<u>O</u> il)
A		Média liga, temperáveis ao ar (Air)
D		Alto-carbono, alto cromo
H	Aços para trabalho a quente	Ao cromo, tungstênio ou molibdênio (<u>H</u> ot Working)
T	Aços-rápidos	Ao <u>T</u> ungstênio
M		Ao <u>M</u> olibdênio

Os aços rápidos são os principais tipos utilizados em ferramentas, devido à sua alta dureza no estado temperado e retenção da mesma em temperaturas elevadas. Os aços rápidos são classificados quanto à sua composição em “T”, e “M”, que compreendem os tipos predominantemente ao tungstênio ao molibdênio, respectivamente. O aço rápido ao molibdênio tem elevada dureza, resistência ao desgaste e boa tenacidade [31]. O aço rápido é frequentemente

utilizado na fabricação de brocas, perfuratrizes, alargadores de furos, machos para abertura de roscas e fresas helicoidais. Alguns tipos podem ser utilizados para determinadas aplicações a frio, como laminadores de rosca, punções e matrizes para corte de discos [31]. Mesmo com o desenvolvimento de novas tecnologias de fabricação de materiais para ferramentas, como a stellite e carbonetos sinterizados, o aço rápido ainda é muito utilizado, uma vez que seu custo é relativamente baixo. E assim como o metal duro, o aço rápido também pode receber camadas de recobrimento.

O aço rápido ligado ao molibdênio AISI M2, utilizado neste trabalho, tornou-se uso corrente no setor metal-mecânico na fabricação de uma variedade de ferramentas de desbaste e acabamento, especialmente quando se requer, além de boa retenção de corte, boa tenacidade. É indicado para a fabricação de ferramentas de torno e de plaina, ferramentas de mandrilar, brocas e alargadores, fresas de todos os tipos, machos e outras ferramentas para abertura de roscas, brochas, ferramentas para laminação de roscas, mandris para trefilação de tubos, facas circulares, estampos de corte, punções, matrizes para estampagem profunda, ferramentas para extrusão a frio, ferramentas para recalçamento a quente e a frio, ferramentas para operações diversas de conformação plástica a frio, calibradores [32]. A composição química do aço M2 é exposta na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição química do aço AISI M2

C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	W (%)	V (%)
0,85	0,3	0,3	4	5	6	2

Fonte: CHIAVERINI [31]

Encontram-se na indústria aplicações do aço M2 revestido com filmes finos, como DLC, TiCN, TiN, CrN TiAlN, depositados via PVD (deposição física na fase vapor, *Physical Vapor Deposition*) [33], além de estudos referentes à essas aplicações no aço M2 e em outros aços rápidos ligados ao molibdênio [34-36] e também referentes à aplicação de DLC em aços rápidos e aços

ferramenta em geral [37-43]. Ferramentas revestidas por DLC tem sido empregadas também no corte de alumínio a baixas temperaturas (300°C) [33]. Nestas aplicações, o revestimento de DLC confere vantagens como menor desgaste abrasivo e adesivo, menor difusão e oxidação, menor sollicitação térmica, menor empastamento e diminuição dos esforços [33-43].

2.4. Tribologia

O atrito e o desgaste não fazem parte do conjunto de propriedades intrínsecas dos materiais, são características de um sistema de engenharia (tribosistema), podendo causar sérias perdas de dissipação energia e de material, respectivamente [35]. Em 1966, Jost [44] publicou um relatório para o comitê inglês de ciência e tecnologia, evidenciando, pela primeira, o impacto do desgaste na economia, e introduzindo a palavra “tribologia”. O sentido do termo apresentado pelo autor dizia respeito a uma parte da ciência, cujo objetivo era analisar o desempenho de duas ou mais superfícies em atrito entre si, bem como os aspectos práticos resultantes do atrito. O foco do estudo estava relacionado à associação do conhecimento tribológico com a redução de perdas por desgaste em superfícies. Atualmente, a tribologia é definida como a ciência e tecnologia que se dedica ao estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação entre duas superfícies em contato e em movimento relativo [45,46]. A tribologia tem como objetivo não só a redução do atrito e do desgaste, mas ajustá-los convenientemente de acordo com o tipo de sollicitação do tribosistema [47].

2.4.1. Propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes de DLC

A alta dureza, a resistência ao desgaste e o baixo coeficiente de atrito são importantes propriedades tribológico-mecânicas do DLC, e o capacitam para uma vasta gama de aplicações em tribosistemas. Filmes de DLC têm sido aplicados em diferentes tipos de indústrias, visando aumentar a vida útil de componentes e o desempenho de sistemas mecânicos. Também é notável a sua aplicação como lubrificante sólido em ambientes onde a lubrificação líquida

é inviável ou indesejada, como no ambiente espacial, em indústrias alimentícias e ambientes limpos, condições de contato com elevado carregamento mecânico. Desta forma, a investigação da correlação entre as propriedades tribológicas específicas do DLC e as condições de trabalho, como pressão de contato, velocidade de deslizamento, condição de rolamento, condição de lubrificação, são muito importantes, e podem oferecer informações úteis para prever comportamentos tribológicos de revestimentos de DLC aplicados a certos elementos de máquinas [48].

2.4.2. Aderência

A aderência é um parâmetro que está diretamente relacionado com tensões (internas e de interface), pureza, grau de amorfização do filme e coeficiente de atrito. A adesão é definida pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM – *American Society for Testing and Materials*), pela ASTM STP640 como sendo o estado em que duas superfícies são mantidas juntas através de forças interfaciais que podem, por sua vez, serem constituídas por forças de valência ou forças interligantes ou ainda por ambas. Estas forças podem ser do tipo Van der Waals, eletrostáticas e/ou forças de ligação química [49]. Adesão também é sinônimo de aderência de um filme ao substrato e, num sentido mais amplo, força adesiva. Assim, a adesão pode ser definida como o trabalho necessário para separar átomos ou moléculas na interface [45].

A dificuldade de se obter filmes de DLC com alta aderência é decorrente da elevada tensão compressiva interna, que acompanha o crescimento dos filmes. Isto interfere diretamente na adesão entre filme e substrato, causando desprendimento do filme [50]. A tensão total dos filmes após os processos de formação e deposição corresponde a um somatório dos efeitos de tensão térmica e tensão intrínseca. A tensão térmica surge a partir da diferença entre o coeficiente de expansão térmica de ambos os materiais do filme e do substrato, enquanto que a tensão intrínseca é atribuída ao efeito acumulativo de falhas que surgem internamente no filme durante os processos de formação. [51]

Diversos métodos têm sido utilizados para diminuir a tensão interna e aumentar a aderência do filme de DLC em substratos metálicos. Um deles consiste na inserção de elementos dopantes como Ti, Cr, W, N, B e Si, para evitar a difusão de carbono no ferro, reduzindo a tensão total nos filmes dopados de DLC [52]. Importantes resultados foram encontrados nos trabalhos de Trava-Airoldi [22,23], a partir da deposição de filmes de DLC com interfaces de silício por meio da técnica de DC-Pulsado PECVD. Através da deposição desta intercamada via PECVD-DC pulsado, melhores resultados de aderência, além de baixo coeficiente de atrito, e menor tensão interna foram observados. Outros trabalhos demonstram que a deposição de intercamadas com um material com características intermediárias entre filme e substrato pode produzir filmes de DLC aderentes a materiais metálicos [37, 53, 54]. No entanto, a força de adesão sobre a interface pode ser distribuída de forma desigual porque a estrutura da superfície do substrato e do filme é heterogênea. A presença de contaminantes na superfície do substrato também pode provocar mudanças locais na força adesiva. Desta forma, os valores de adesão experimental devem ser considerados como a média dos valores de adesão sobre a interface [55].

Várias técnicas são utilizadas na tentativa de se medir a aderência de filmes finos, como ensaios de riscamento ou esclerometria (scratch test), de raspagem (scraping test), de dobramento (bending test), de impacto, de cavitação e da impressão Rockwell [56]. No entanto, estas técnicas podem produzir resultados contraditórios ou apenas qualitativos [45]. O teste de esclerometria trata-se de um método semiquantitativo que consiste em riscar a amostra utilizando um indentador, geralmente de diamante e com geometria simples. Este ensaio permite a determinação de propriedades como dureza ao risco, rugosidade e energia específica [57].

De acordo com a norma ASTM C1624-05, o teste pode ser feito de dois modos: com incrementos de carga constante, ou com carga progressiva. No modo carga constante, a força normal aplicada é mantida constante durante o risco e

a ponta se move a uma velocidade constante em relação à amostra. Desta forma são feitos vários testes com aumento da carga em cada teste e a velocidade de deslizamento da ponta é mantida. O ensaio é repetido diversas vezes até que ocorra a trinca do filme ou o aparecimento do substrato. Apesar de evidenciar os danos causados por cada nível de carga de uma melhor forma, essa técnica requer uma grande quantidade de ensaios e uma grande área de amostra. Outra desvantagem é que com o uso de incrementos de cargas, efeitos de cargas intermediárias podem não ser observados. No modo de carga progressiva, a carga é aumentada de forma linear enquanto a ponta se move a uma velocidade constante. A carga é aplicada de forma progressiva até a determinação do valor de carga no qual ocorre a trinca do filme e depois o aparecimento do substrato. Este modo de teste é mais rápido e requer uma área menor de amostra. Além de avaliar todos os valores de carga no intervalo analisado. No entanto, a desvantagem é que o método contém duas variáveis (carga e posição), que variam juntas, e isso pode mascarar falhas de uniformidade do filme.

As trincas que ocorrem no filme podem ser monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e o aparecimento do substrato pode ser observado utilizando-se um microscópio óptico. Segundo a norma ASTM C1624-05 o valor de carga onde ocorre a primeira trinca é chamado de C1 e o valor de carga onde se inicia a exposição do substrato é chamado de C2. O teste de esclerometria é tido como semiquantitativo porque os valores de carga crítica são valores de referência para se avaliar quantitativamente a adesão do filme sobre um substrato [58] já a avaliação da trilha utilizando-se o microscópio óptico permite avaliar qualitativamente a adesão do filme ao substrato. A Figura 2.8 expõe uma representação esquemática do ensaio de riscamento, e as trilhas obtidas em um ensaio com carga constante e com carga progressiva, respectivamente.

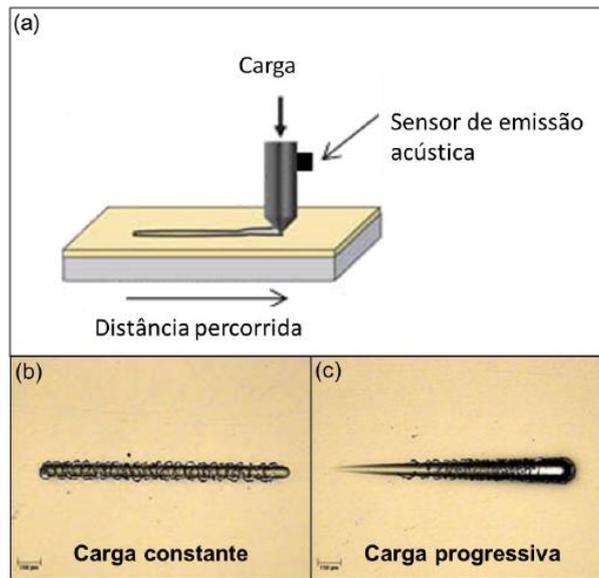


Figura 2.8 - Ensaio de riscamento: (a) representação esquemática do teste e trilha obtida em ensaio de (b) com carga constante, (c) com carga progressiva.
 Fonte: Gonçalves [45]

2.4.3. Resistência ao desgaste

O desgaste é definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica, isto é, contato e movimento de um corpo sólido contra um corpo sólido, líquido ou gasoso. Ao se analisar a resistência ao desgaste dos filmes de DLC, a primeira correlação que pode ser feita é com a dureza do filme ou da superfície. O coeficiente de desgaste é inversamente proporcional à dureza [59]. A dureza dos filmes é dependente da estrutura e será tão maior quanto maior for a concentração das ligações sp^3 . O desgaste nos revestimentos de DLC se dá por dois mecanismos [7]:

- a) Desgaste por fricção, relacionado à rugosidade superficial;
- b) Desgaste via transferência de camadas, por meio da formação de um tribofilme (camada de transferência) induzida pela pressão de contato, que é responsável pela diminuição do coeficiente de atrito.

Outros fatores afetam o desgaste dos filmes, como dureza e rugosidade do substrato. Em substratos de baixa dureza, ocorrem altas deformações plásticas, de forma que o filme se torna frágil, ocasionando o rompimento.

2.5. Técnicas de caracterização morfológica e estrutural

Neste tópico são abordados princípios de funcionamento e aspectos relevantes das técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar a morfologia e estrutura dos filmes de DLC.

2.5.1. Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos. Os espectros são bastante precisos e possibilitam a identificação das diferentes estruturas cristalinas e amorfas que compõem o material [60].

Os materiais carbonosos exibem espectros Raman com picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e no infravermelho. Nos materiais grafiticos, essa região é referente às bandas D e G. A banda G, referente à estrutura grafitica, possui seu centro entre 1500 a 1600 cm^{-1} , e está relacionada a pequenos domínios grafiticos presentes nos filmes. Esta banda é referente à primeira ordem de simetria E_{2g} , que envolve os movimentos das ligações de pares de carbono sp^2 no plano. A banda D, referente à desordem, está relacionada com os modos de respiração dos átomos com simetria A_{1g} . Este modo é proibido para um grafite perfeito, e só se torna ativo na presença de desordem [7].

Uma comparação entre os espectros Raman de diferentes materiais carbonosos é exposta na figura 2.9. O diamante, com predominância de carbono sp^3 apresenta um pico centrado em 1332 cm^{-1} . Já o grafite, que possui predominância de ligações do tipo sp^2 apresenta um pico centrado em 1580

cm^{-1} . O espectro Raman de materiais carbonosos mais desordenados é dominado por estas duas bandas [61].

O aquecimento gerado na superfície dos filmes durante o processo de atrito pode causar modificações químicas na superfície, mais especificamente a grafitação do filme. Assim, se houver uma alteração significativa da qualidade estrutural dos filmes após o ensaio, essa pode ser avaliada comparativamente nas regiões interna e externa da trilha formada utilizando-se a espectroscopia de espalhamento Raman [7,45].

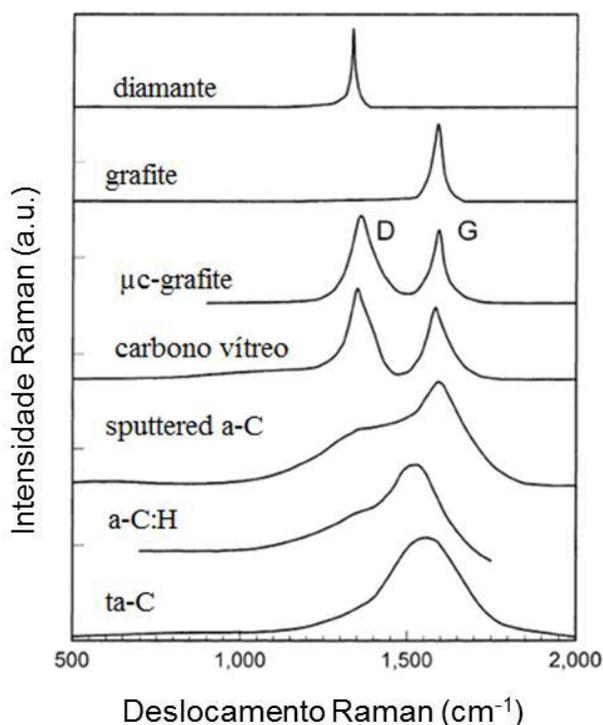


Figura 2.9 - Comparação entre espectros Raman de diferentes materiais carbonosos.

Fonte: [61]

A espectroscopia de espalhamento Raman também pode ser utilizada para a determinação do teor de hidrogênio nos filmes de DLC, uma vez que o aumento na hidrogenação do filme é acompanhado pelo aumento da fotoluminescência. Esse efeito pode ser observado para concentrações de hidrogênio maiores que 20% [63]. Isto ocorre devido à saturação de hidrogênio

através da recombinação de centros não radiativos [64]. A razão entre a inclinação da reta (m) em relação à linha de base do espectro Raman e a intensidade do pico G (I_G), m/I_G , pode ser utilizada para determinar empiricamente o conteúdo de hidrogênio ligado, através da Equação (2.1) [64]:

$$H (\%at) = 21,7 + 16,9 \log \left(\frac{m}{I_G} \right) \quad (2.1)$$

A determinação da porcentagem de hidrogênio, por meio da utilização do espectro de espalhamento Raman visível (514 nm) é confiável apenas para filmes com hidrogenação abaixo de 40%. Acima deste valor a fotoluminescência encobre o sinal Raman, impossibilitando a localização do ponto máximo da banda G [64]. A Figura 2.10 mostra a variação da luminescência no espectro Raman em função da porcentagem de hidrogênio em filmes de DLC crescidos por diferentes técnicas.

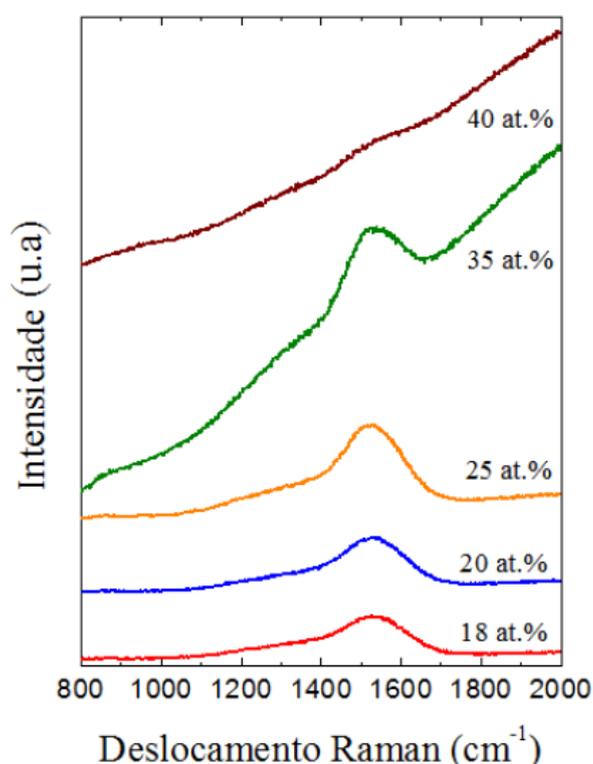


Figura 2.10 - Aumento da fotoluminescência em função do aumento da %H.

Fonte: [39].

2.5.2. Perfilometria de contato

A técnica de perfilometria de contato consiste na determinação do perfil de uma superfície por meio do deslizamento de uma ponta de diamante. A ponta acompanha a topografia da superfície sobre a qual desliza. A perfilometria pode ser utilizada para determinar a área da seção transversal da trilha desgastada, a espessura, e a rugosidade do filme, além da mudança da curvatura dos substratos, induzida pela tensão dos filmes. A tensão pode ser calculada através da medida de deflexão do substrato antes e após a deposição do revestimento, utilizando-se a equação de Stoney (equação 2.2) [67]. Na equação, E_s é o módulo de Young; ν , o coeficiente de Poisson; t_s , a espessura do substrato; T , a espessura do filme; L , o comprimento da varredura; h e h_0 , os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato.

$$\sigma (GPa) = \frac{4}{3} \left[\frac{E_s \cdot t_s^2}{T \cdot L \cdot (1 - \nu)} \right] \cdot (h - h_0) \quad (2.2)$$

Devido ao fato da espessura do filme ser muito menor do que a do substrato, a maior fonte de erro no cálculo da tensão provém da medida da curvatura [68]. O modelo de Stoney propõe um substrato inicialmente plano. Para minimizar esse efeito, os substratos devem apresentar curvatura inicial menor do que $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ [69].

A tensão residual nos filmes de DLC se desenvolve durante o processo de deposição. As causas da formação de tensões podem ser variadas, como a diferença no coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato, tensões intrínsecas à presença de impurezas, por um ordenamento estrutural incompleto ou por reordenamento estrutural. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico resultará no desenvolvimento de tensões internas elevadas. A alta tensão compressiva observada nos filmes de DLC hidrogenados é causada provavelmente por ligações tetraédricas deformadas, uma vez que as maiores tensões são observadas nos filmes de DLC ricos em ligações tetragonais. Estas tensões decrescem nos filmes com característica

grafítica GLCH, nos quais predominam ligações trigonais, e em filmes poliméricos PLCH, ricos em hidrogênio, que ajuda a reduzir as distorções nas ligações trigonais e tetraédricas. A tensão residual medida é a soma destes efeitos com o efeito da dilatação térmica do substrato e do filme [70].

2.5.3. Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica é uma técnica de não-contato que permite analisar a rugosidade de superfícies e degraus com até 2 mm de altura. O diferencial desta metodologia em relação à perfilometria de contato é a maior precisão e a leitura de uma área mais representativa e não apenas de uma linha, como ocorre no perfilômetro de contato.

Esta técnica é baseada no princípio de interferometria, onde a luz refletida de um espelho de referência é combinada com a luz refletida da amostra para produzir franjas de interferência. A melhor franja de contraste ocorre no melhor foco. Esta varredura descreve a topografia da amostra tridimensionalmente e viabiliza a execução de perfis em posições paralelas que varrem uma determinada área da amostra.

2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais das amostras. Dentro do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, *Scanning Electron Microscope – SEM*), um fino feixe de elétrons de alta energia incide sobre a superfície da amostra, onde parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem ERE de elétrons retroespalhados. Durante esta interação, a amostra emite elétrons, produzindo a imagem de elétrons secundários (ES). Ocorre também a emissão de raios-X, que fornecem a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente [45].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de DLC foram depositados sobre amostras de aço rápido AISI M2 por meio da técnica DC pulsada PECVD.

3.1. Preparação dos substratos

A preparação e limpeza dos substratos são etapas indispensáveis na produção de filmes de DLC e impactam diretamente na aderência do revestimento à superfície do material. Em uma etapa anterior à deposição, os substratos de aço foram lixados e polidos até a obtenção de uma superfície de acabamento espelhado, utilizando-se uma sequência de lixas d'água, e pasta de diamante. Depois disso, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com acetona por 10 minutos, e em seguida, colocadas na câmara de deposição, dispostas no catodo, dentro da câmara de vácuo.

3.2. Crescimento dos filmes de DLC

A câmara de vácuo para deposição dos filmes possui um volume interno de 130 L, com sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica de 90m³/h e difusora de 2000L/s. Estão acoplados à câmara medidores de vácuo do tipo Pirani, Penning e do tipo membrana capacitiva para medida de pressão total durante os estudos e crescimento dos filmes. O fluxo dos gases injetados é regulado por controladores eletrônicos de fluxos devidamente calibrados para cada tipo de gás. O sistema de deposição pode ser visualizado na Figura 3.1. A deposição de filmes de DLC por meio da técnica DC-pulsado PECVD gera uma descarga em plasma de baixa energia. A geração do plasma é feita através de fontes DC chaveadas, pulsadas e bipolares com características especiais, projetadas pela equipe [70], possuindo características especiais para garantir uma boa descarga. É possível variar a tensão de polarização em uma faixa de -100V até -10 kV, com corrente controlável de 5mA até cerca de 5A, frequência de 2 a 20 kHz. A utilização destas fontes no processo de deposição não

necessita de nenhum tipo de acoplador de impedâncias. A tensão é aplicada diretamente no porta substrato (catodo) onde ocorre a deposição.



Figura 3.1 - Sistema de deposição.

O processo de deposição se inicia com o estabelecimento de um vácuo da ordem de 10^{-5} Torr (0,0013Pa). Os substratos são adicionalmente limpos por meio de uma descarga de argônio, para remoção de camada de óxido, ou impurezas superficiais. Após este procedimento, o vácuo é reestabelecido, e de uma forma genérica, o processo se divide em duas etapas: deposição de uma interface de silício amorfo e deposição do filme de DLC propriamente dito. Foram utilizados gás silano, e os gases metano (CH_4) e acetileno (C_2H_2) como precursores de silício e de hidrocarbonetos, respectivamente. Neste trabalho, foi realizado um estudo da deposição da interface de silício, com o objetivo de aumentar a aderência do revestimento ao substrato. Os crescimentos foram realizados em duplicata, e o estudo foi dividido nas etapas expostas a seguir.

a) Formação da camada de silício e sua interação com o filme de carbono;

Nesta etapa, foram crescidos filmes em multicamadas de silício e carbono, na sequência mostrada na tabela 3.1, com o objetivo de se investigar a taxa de deposição do filme de silício e do filme de DLC, e o coeficiente de atrito para cada camada.

Tabela 3.1 - Sequência de etapas para a deposição em multicamadas.

Seq.	Fluxo (sccm)			Tensão (-V)	Pressão (Torr)	Tempo (min)
	Ar	SiH4	CH4			
1	5	–	–	600	4x10 ⁻²	30
2	–	2,5	–	8000	8x10 ⁻²	15
3	–	–	10	750	6x10 ⁻²	20
4	–	2,5	–	750	8x10 ⁻²	20
5	–	–	10	750	6x10 ⁻²	20
6	–	2,5	–	750	8x10 ⁻²	20
7	–	–	10	750	6x10 ⁻²	20
8	–	2,5	–	750	8x10 ⁻²	20
9	–	–	10	750	6x10 ⁻²	60

Uma representação esquemática do filme em multicamadas é exibida na Figura 3.2.

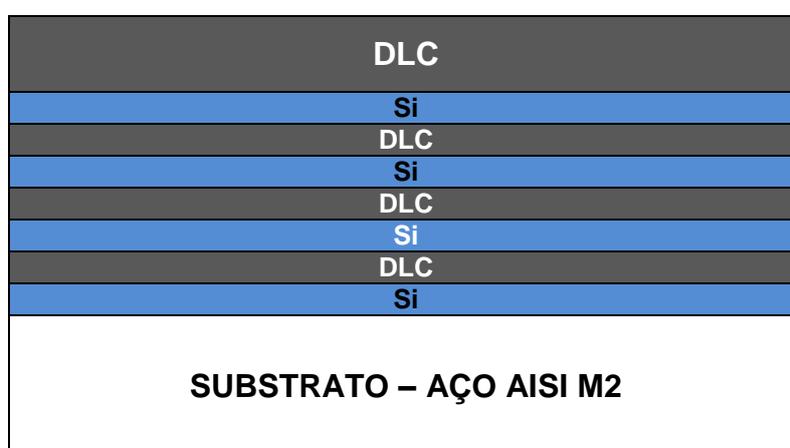


Figura 3.2 - Representação esquemática do filme em multicamadas.

b) Estudo do tempo de deposição da interface

Baseando-se no estudo anterior, foram feitas variações de tempo para o crescimento em baixa tensão (-750 V), com o objetivo de se investigar qual a influência da variação de espessura do filme de silício, de acordo com a variação no tempo de crescimento das interfaces, na aderência dos filmes de DLC. Uma representação esquemática dos filmes de DLC pode ser vista da Figura 3.3.

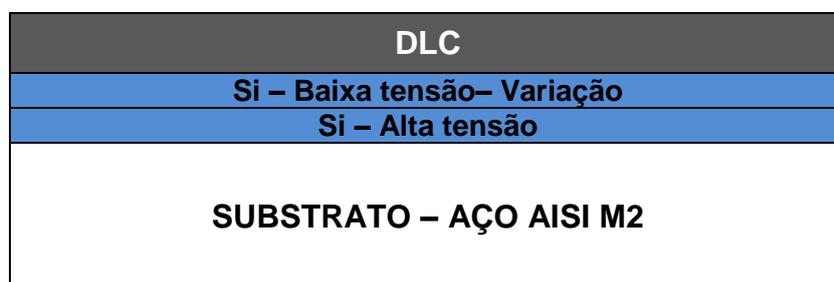


Figura 3.3 - Representação esquemática das variações de tempo na deposição da interface de silício.

Os parâmetros de deposição são expostos nas Tabelas 3.2. Durante este estudo, todos os crescimentos de interface de silício foram realizados em atmosfera de gás silano diluído em gás argônio. A inserção deste gás nobre na deposição é objeto do estudo cuja metodologia é exposta na etapa a seguir (estudo do efeito da densificação do plasma de silano), para efeito de melhor compreensão e organização das ideias.

Tabela 3.2 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface

Seq.	Fluxo (sccm)			Tensão (-V)	Pressão (Torr)	Tempo (min)
	Ar	SiH ₄	CH ₄			
1	5	–	–	600	4x10 ⁻²	30
2	5	3	–	8000	8x10 ⁻²	15
3	5	3	–	750	8x10 ⁻²	15/30/45
4	5	–	10	750	6x10 ⁻²	60

c) Estudo da densificação do plasma de silano;

Diferentes métodos foram testados para se aumentar a densificação do plasma de silano, e conseqüentemente, a eficiência da subimplantação. Estudou-se a influência da inserção de argônio e a modificação no sistema interno e na tecnologia de deposição. Estes métodos são descritos a seguir.

– Diluição da atmosfera de silano com inserção de argônio;

Foi analisada a influência da inserção do gás argônio durante a deposição da interface de silício na adesão do filme ao substrato. Foram depositadas finas camadas de silício amorfo intercaladas com um bombardeamento de argônio (Tabela 3.3, 2A). Além disso, foram crescidos filmes com a interface de silício a partir da diluição da atmosfera de silano por argônio (Tabela 3.3, 2B), em comparação ao filme de silício depositado sem a presença de argônio na atmosfera de deposição (Tabela 3.3, 2C).

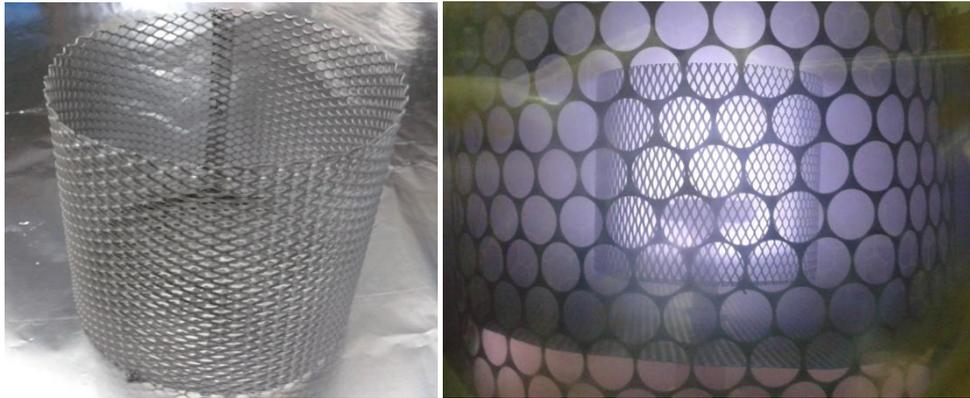
A influência do bombardeio de argônio, e das colisões envolvidas, foi simulada por meio do software livre SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), pelo método de Monte Carlo. O software SRIM consiste em um pacote de programas que calcula o poder de freamento eletrônico e nuclear, além do alcance dos íons implantados na matéria, utilizando tratamento quântico das colisões entre íons incidentes e átomos do alvo, partindo do potencial de interação coulombiano entre eles. Entre os módulos do software, o TRIM (*Transport of Ions in Matter*) aceita alvos complexos, compostos por até oito camadas, de diferentes elementos, e calcula a distribuição final em três dimensões dos íons implantados. Além disso, calcula os fenômenos cinéticos associados com a energia perdida dos íons, como danos no alvo, *sputtering*, ionização e produção de fônons [71].

Tabela 3.3 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface

Seq.	Fluxo (sccm)			Tensão (-V)	Pressão (Torr)	Tempo	Tempo total
	Ar	SiH ₄	C ₂ H ₂				
1	5	–	–	600	4x10 ⁻²	30 min	30 min
2A 1	–	3	–	8000	8x10 ⁻²	20 s	5 min
2A 2	5	–	–	8000	8x10 ⁻²	20 s	
2B	5	3	–	750	8x10 ⁻²	5 min	5 min
2C	–	3	–	750	8x10 ⁻²	5 min	5 min
3	5	3	–	750	8x10 ⁻²	15 min	15 min
4	5	–	10	750	6x10 ⁻²	60 min	60 min

- Modificação no sistema interno e na tecnologia de deposição;

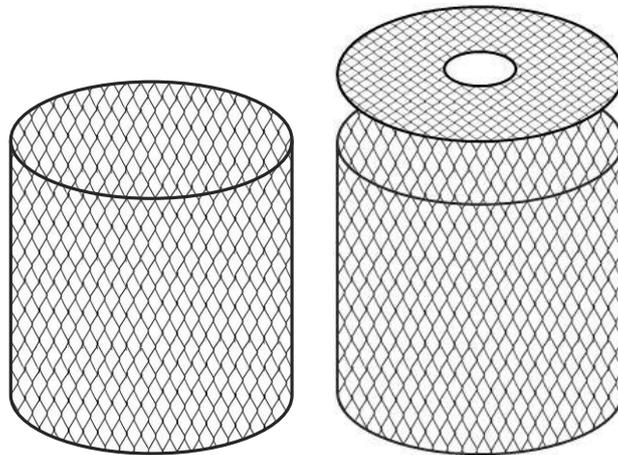
Visando à obtenção de um plasma mais denso e reativo, foram testadas diferentes configurações de tela ativa, baseando-se em uma tecnologia de nitretação à plasma, denominada ASPN (*Active Screen Plasma Nitriding*) [72]. Os filmes foram crescidos explorando-se um efeito similar ao de catodo oco, utilizando diferentes estruturas internas: o catodo em tela ativa aberta (TAA) e o catodo em tela ativa fechada (TAF) conforme exposto na Figura 3.4. Uma representação esquemática destas estruturas pode ser visualizada na Figura 3.4 (c, d).



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 3.4 - Diferentes tipos de catodos utilizados: (a) catodo cilíndrico com tela ativa aberta, (b) catodo cilíndrico com tela ativa fechada. Representação esquemática: (c) tela ativa aberta, (d) tela ativa fechada.

- Obtenção dos melhores parâmetros de deposição.

Utilizando os sistemas TAA e TAF, foi analisada a influência da tensão de polarização durante a deposição da interface de silício, visando à obtenção dos melhores parâmetros de deposição. Também foram variados a pressão e o tempo, de acordo com a reatividade do plasma em cada sistema, uma vez que no sistema em tela ativa fechada, um plasma estável pode ser mantido em baixíssimas pressões de trabalho. Os parâmetros de deposição são expostos nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface - Tela ativa aberta.

Seq.	Fluxo (sccm)			Tensão (-kV)	Pressão (Torr)	Tempo (min)
	Ar	SiH ₄	C ₂ H ₂			
1	5	–	–	0,6	4x10 ⁻²	30
2	5	3	–	2/4/6/8	4,5x10 ⁻²	5
3	5	3	–	0,75	8x10 ⁻²	20
4		3	10	0,75	5x10 ⁻²	30
5	–	–	10	0,75	5x10 ⁻²	60

Tabela 3.5 - Sequência de etapas para a deposição de filmes com variação na interface - Tela ativa fechada.

Seq.	Fluxo (sccm)			Tensão (-kV)	Pressão (Torr)	Tempo (min)
	Ar	SiH ₄	C ₂ H ₂			
1	5	–	–	0,6	5x10 ⁻³	30
2	–	3	–	2/4/6/8	5x10 ⁻³	5
3	–	3	10	2/4/6/8	1x10 ⁻³	10
4	–	3	10	0,75	5x10 ⁻²	30
5	–	–	10	0,75	5x10 ⁻²	60

3.3. Caracterização dos filmes

Após a deposição do filme de DLC, foram realizadas caracterizações morfológicas estruturais e tribológicas.

3.3.1. Caracterização morfológica

Para estudar a morfologia dos filmes, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura e perfilometria óptica. O microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-5310 foi utilizado para observar regiões de interesse, e avaliar a uniformidade do filme. A análise de rugosidade e verificação da topografia das amostras foi feita por meio de um perfilômetro óptico Wyko NT 1100, fabricado pela Veeco.

3.3.2. Caracterização estrutural

A estrutura dos filmes de DLC foi avaliada por meio de espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um sistema Renishaw 2000, com um laser iônico de Ar^+ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente $0,6 \text{ mW}$ e a área de $10 \mu\text{m}^2$. O deslocamento Raman foi calibrado utilizando o pico do diamante em 1332 cm^{-1} . As medidas foram realizadas em atmosfera e temperatura ambientes.

3.3.3. Caracterizações tribológica e mecânica

Testes tribológicos foram realizados para estudar a aderência, o desgaste, o coeficiente de atrito dos filmes. Para a realização dos ensaios, utilizou-se o tribômetro modelo UMT-2, da CETR.

O ensaio de esclerometria foi realizado de acordo com a norma ASTM C 1624 [73], utilizando uma ponta de diamante do tipo Rockwell C 120° com raio de curvatura de $200 \mu\text{m}$, e ângulo de 136° entre as faces. A carga foi aplicada de forma crescente e linear com o tempo, e os limites de carga foram

determinados de acordo com o material. O valor de carga para o qual ocorreram as primeiras trincas, ou fissuras do filme, e aumento do coeficiente de atrito foi definido como carga crítica. O coeficiente de atrito foi medido utilizando-se um sensor do tipo *strain-gauge*, especialmente projetado para medir força normal e força lateral.

Os ensaios de desgaste foram realizados de acordo com a norma ASTM G133-05 [74]. O equipamento foi ajustado no modo *ball-on-flat*, utilizando o modo recíproco linear, em ambiente controlado de umidade de $60 \pm 2\%$ RH e temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Foi utilizada uma esfera de alumina com 4,75 mm de diâmetro contra os filmes de DLC. Para o filme de multicamadas, foi utilizada uma velocidade de deslizamento de 40 mm/s, deslocamento de 4 mm, utilizando uma carga de 20 N, durante 57000 ciclos, com o objetivo de se atingir a região do substrato. Para validar o efeito protetor do filme de DLC, amostras revestidas com filme de DLC foram testadas comparativamente com amostras de aço não revestido. A velocidade de deslizamento utilizada foi de 16 mm/s, o deslocamento de 4 mm, e a carga de 2N, durante 2000 ciclos. A cada teste, uma nova superfície da esfera foi escolhida. A avaliação do desgaste foi feita por meio do perfilômetro óptico, medindo-se o volume perdido, utilizado no cálculo da taxa de desgaste, de acordo com a norma ASTM G133-05 [74].

A tensão interna dos filmes de DLC foi calculada a partir do método do raio de curvatura, por meio da equação de Stoney [67], utilizando um perfilômetro de contato Taylor/Hobson Precision PGI 1000.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, separados em seções referentes a cada etapa do estudo.

4.1. Rugosidade do substrato

A morfologia dos filmes de DLC pode variar de acordo com as características da técnica de deposição, e com os parâmetros utilizados ou inserção de partículas. Em geral, é possível se obter filmes com valores de rugosidade bastante baixos, estando a rugosidade final diretamente relacionada com a rugosidade da superfície do substrato. Os filmes de DLC tem sua rugosidade basicamente caracterizada pela morfologia do próprio substrato. A rugosidade média da superfície do aço a receber o filme de DLC foi de $13,21 \pm 1,84$ nm. Esta condição foi mantida para todos os crescimentos. A Figura 4.1 expõe o perfil de rugosidade do substrato.

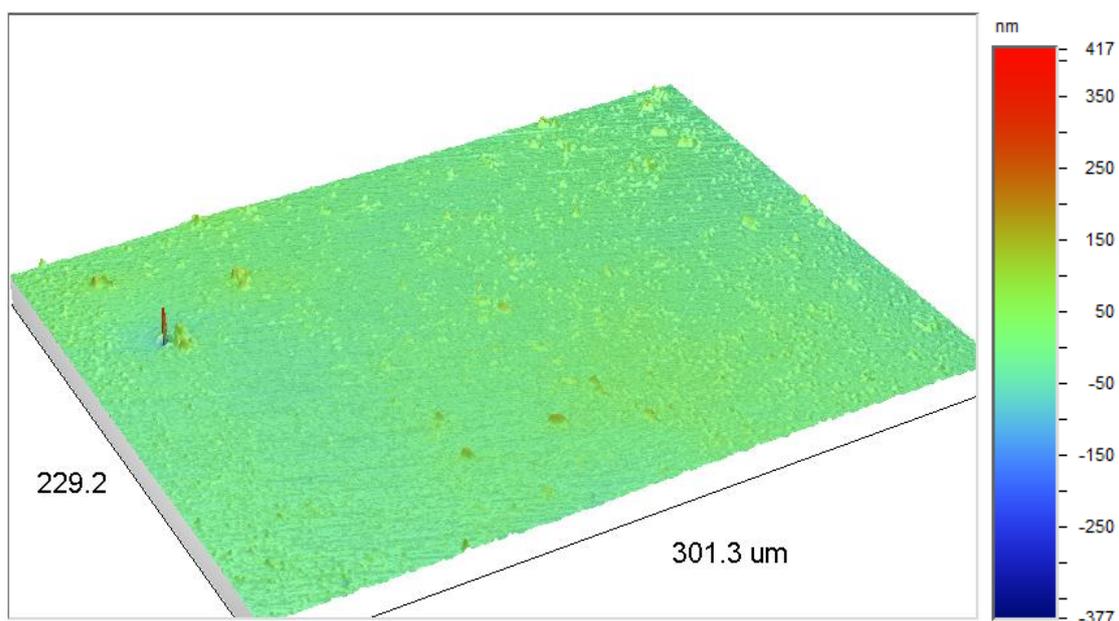


Figura 4.1 - Rugosidade do substrato.

4.2. Estudo do crescimento e da interação da camada de silício com o filme de carbono

O comportamento tribológico e a taxa de deposição dos filmes de silício e de DLC foram analisados através do crescimento de filme em estrutura multicamada, com a deposição de camadas intercaladas de silício e DLC.

4.2.1. Comportamento tribológico dos filmes em multicamada

O comportamento de atrito dos filmes de DLC crescidos em multicamadas é exposto na Figura 4.2. As medidas do coeficiente de atrito estão representadas graficamente em função do tempo de duração do teste, para o deslizamento da esfera de alumina contra o filme.

A partir do ensaio é possível observar o ponto em que ocorre a transição do filme de DLC para a última das camadas de silício. Do início do teste até este ponto, o coeficiente de atrito se manteve estável em um valor aproximadamente constante (próximo de 0,1), quando ocorre uma mudança abrupta no coeficiente de atrito, referente à transição do DLC à camada de silício. No entanto, após este aumento do coeficiente de atrito é percebida uma diminuição do valor. Este comportamento é justificado pela transição da camada de silício à camada subsequente de DLC. O mesmo ocorre com as demais camadas, até que o desgaste atinja a região da primeira camada de silício, depositada em com tensão de -8 kV, com uma potência maior penetração de íons de silício, para a qual o coeficiente de fricção tende a se estabilizar. A partir deste ponto do teste, mais uma mudança no atrito é percebida. Esta última é correspondente ao desgaste do substrato.

De acordo com o gráfico, pode-se observar que o tempo de desgaste para um par de camadas de carbono e silício tende a diminuir com o tempo de crescimento. Este é um indicativo de que a taxa de deposição sofre alterações durante a deposição. O que será analisado a partir de imagens de MEV.

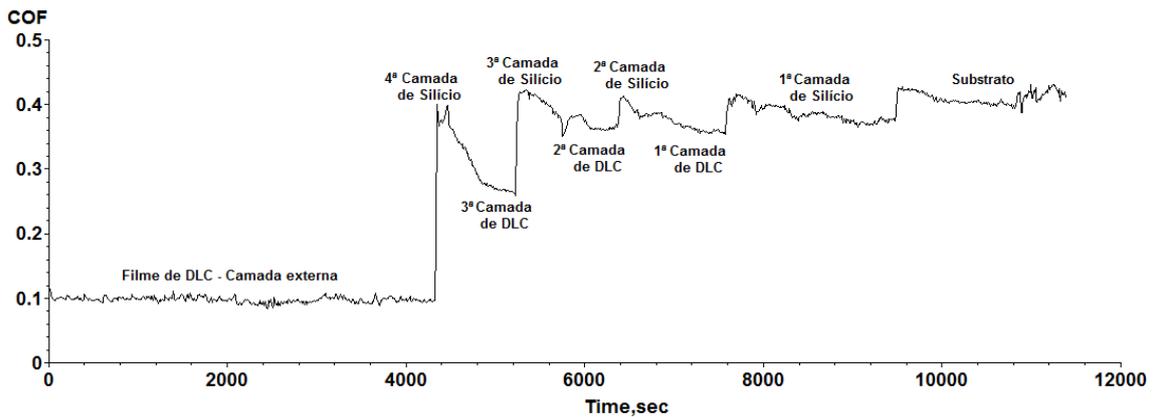


Figura 4.2 - Comportamento de atrito dos filmes de DLC crescidos em multicamadas sobre o aço M2.

A Figura 4.3 exibe imagens da superfície da esfera de alumina antes e depois do ensaio de desgaste, obtidas por meio de perfilometria óptica, com ampliação de 50x, e representando uma área de 0,069 mm². A partir das imagens é possível observar as marcas e riscos do desgaste na esfera. Estas imagens reforçam a ideia de que durante a realização do ensaio, provavelmente ocorreu a formação de terceiro corpo, ou tribofilme. Este efeito foi observado por outros autores [45,75-76], e pode alterar os valores do coeficiente de atrito durante a realização dos ensaios.

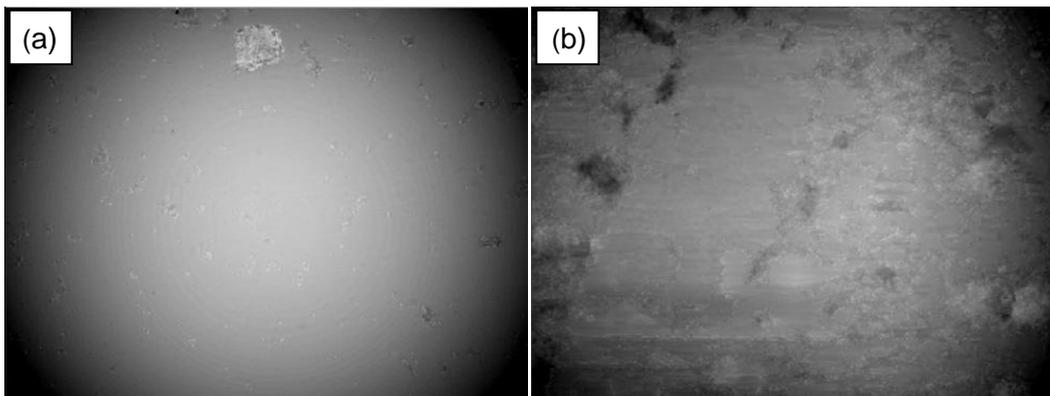


Figura 4.3 - Imagens da esfera de alumina (a) antes e (b) depois das medidas de atrito contra o filme de DLC em multicamadas.

De acordo com a norma ASTM G133-05 [74], o volume perdido no desgaste pelo modo recíproco linear pode ser calculado pela equação 4.1 e a taxa de

desgaste, pela equação 4.2. Nas equações, V corresponde ao volume perdido, em mm^3 , A , à área da seção transversal, em mm^2 , L ao comprimento da trilha, em mm , WR à taxa de desgaste em $\text{mm}^3/\text{N.m.}$, NL , à carga normal aplicada, em N , e d , ao deslocamento total, em m .

$$V = A \cdot L \quad (4.1)$$

$$WR = \frac{V}{NL \cdot d} \quad (4.2)$$

O perfil da seção transversal pode ser visualizado na Figura 4.4. Utilizando as equações da norma ASTM G133-05, a partir da área medida através de perfilometria óptica, o volume perdido, V , foi de $0,0044 \text{ mm}^3$. A partir deste valor, a taxa de desgaste WR foi de $4,8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

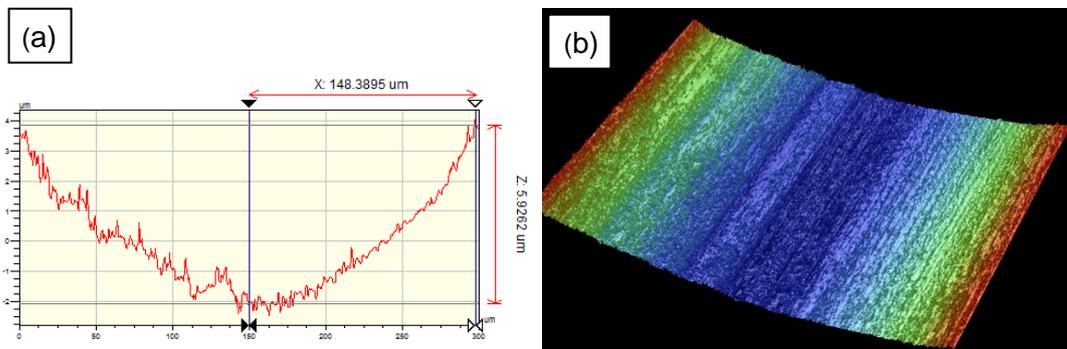


Figura 4.4 - Seção transversal da trilha: (a) medida da área, (b) perfil da seção transversal.

A Figura 4.5 exibe o resultado gráfico do teste de aderência para o DLC crescido em multicamadas. A carga crítica, que é uma medida indireta da aderência entre revestimento e substrato foi 16N.

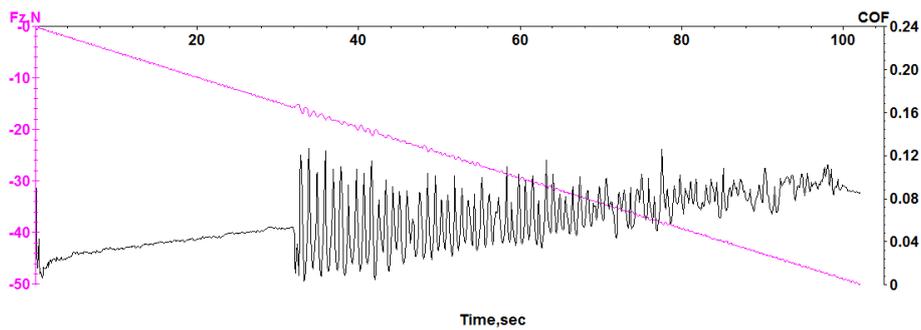


Figura 4.5 - Teste de riscamento para filme em multicamadas.

A Figura 4.6 expõe uma região de delaminação do filme de DLC durante o ensaio de riscamento. Pode-se observar a formação de trincas, seguida do deslocamento do filme, de acordo com o incremento de carga. No fim do teste, fica evidente que não ocorre afundamento do filme sobre o substrato, ou o efeito “casca de ovo”. Isto acontece porque se trata de um aço com matriz não dúctil, de dureza elevada, recebendo um recobrimento super duro.

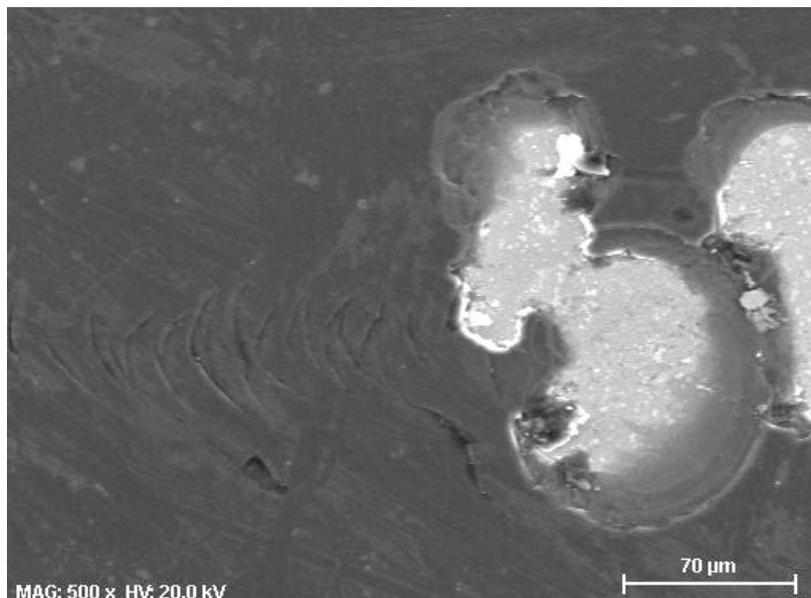


Figura 4.6 - Craquelamento do filme em multicamadas.

4.2.2. Taxa de crescimento

A seção transversal do filme de DLC pode ser visualizada na figura 4.7 A imagem de MEV exibe a espessura de cada camada de carbono e silício.

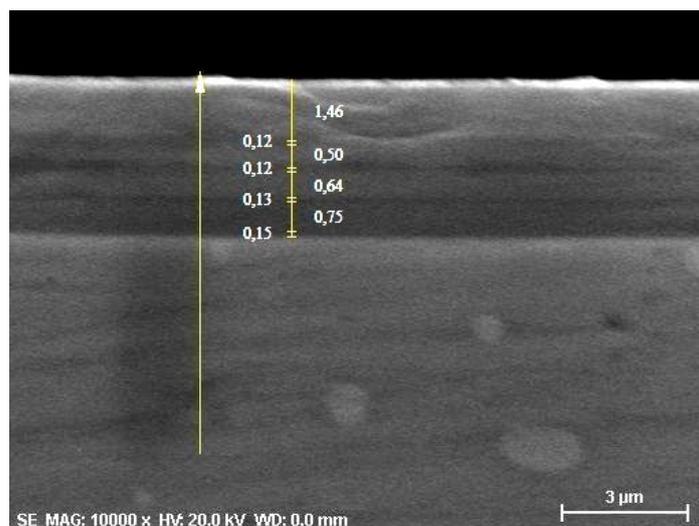


Figura 4.7 - Imagem de MEV da seção transversal do filme de DLC em multicamadas.

A espessura total do revestimento foi de $3,87 \mu\text{m}$, conferindo uma taxa de crescimento total de $1,19 \mu\text{m/h}$. No entanto, é possível observar que a espessura de cada camada diminui com o aumento do número de camadas e do tempo de deposição. Esta relação indica que a taxa de crescimento não é constante ao longo do processo de deposição. Pode-se supor que isto acontece porque o revestimento adquire caráter isolante ao longo de crescimento, o que torna o bombardeio de íons menos eficiente. O comportamento das taxas de crescimento do silício e do carbono para cada camada depositada ao longo do tempo é exposto na Figura 4.8.

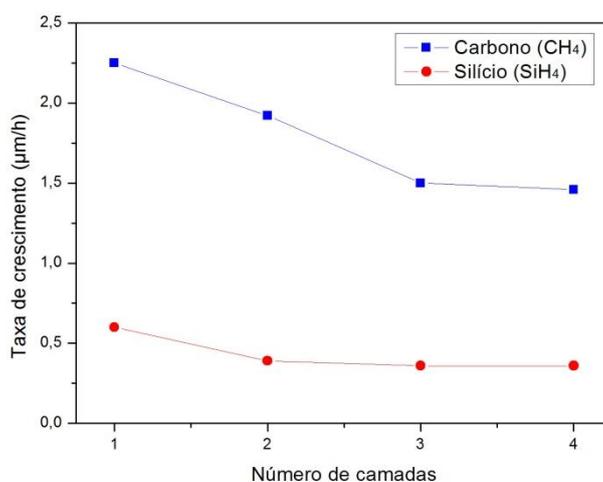


Figura 4.8 - Taxas de crescimento do carbono e do silício para cada camada crescida.

Pode-se perceber uma grande queda na taxa de deposição do DLC, tendo o metano como gás precursor. As taxas de crescimento do filme de DLC estão diretamente relacionadas com o potencial de ionização do precursor de carbono utilizado. Na Figura 4.9 pode ser visto como o potencial de ionização de diversos precursores influencia na taxa de deposição de filmes de DLC por PECVD. Visando à otimização do tempo de deposição, o gás acetileno, que apresenta um menor potencial de ionização, também foi utilizado na deposição dos filmes de DLC.

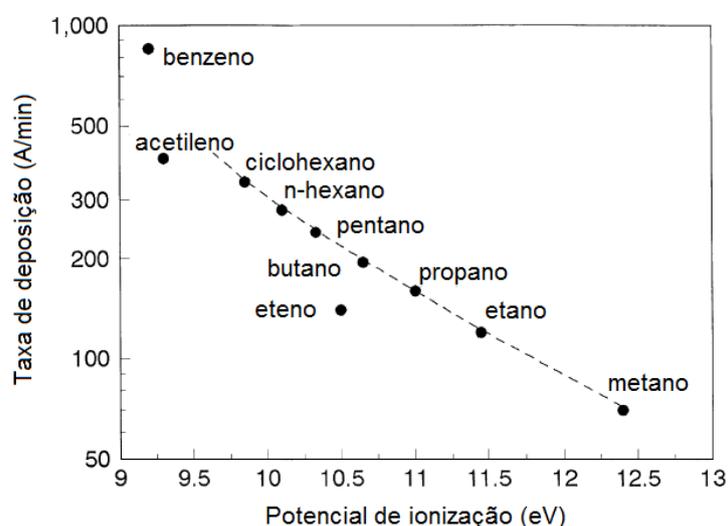


Figura 4.9 - Taxa de crescimento de filmes a-C:H por PECVD de acordo com o potencial de ionização dos precursores de carbono.

Fonte: Adaptada de Robertson [7].

Nos filmes de silício amorfo, percebeu-se que apesar das taxas de crescimento serem mais baixas, a queda é muito discreta, principalmente quando se leva em conta que o crescimento da primeira camada foi realizado com uma energia de bombardeio mais alta (-8kV). A influência do tempo de deposição da interface de silício na aderência dos filmes foi avaliada, e é apresentada no tópico a seguir.

4.3. Estudo do tempo de deposição da interface

Foram crescidos filmes de DLC com variação no tempo de deposição da interface de silício em baixa tensão (-750 V), de 15, 30 e 45 min, com o tempo em alta tensão (-8kV) mantido constante.

4.3.1. Espectroscopia Raman

A Tabela 4.1 expõe os parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman, como a posição das bandas D e G, largura à meia altura (FWHM) da banda G, razão entre as intensidades D e G (I_D/I_G) e a hidrogenação dos filmes de DLC, de acordo com a variação no tempo de deposição da interface de silício.

Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman

Tempo de Si	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	FWHM (G) (cm^{-1})	I_D/I_G	% H
30	1365,60	1550,55	168,30	0,47	29,16
45	1366,43	1550,92	169,12	0,47	29,83
60	1364,84	1549,23	169,48	0,48	29,94

A obtenção desses parâmetros se dá por meio do ajuste do espectro de DLC, que consiste no uso de duas funções duas Lorentzianas ou duas Gaussianas. Sendo o ajuste Lorentziano mais comum para o grafite desorganizado, optou-se pela utilização de ajustes por funções gaussianas, após a subtração do background de fotoluminescência.

A partir desses resultados, pode-se perceber que o incremento em espessura na intercamada de silício por meio do aumento do tempo de deposição não altera significativamente a estrutura dos filmes de DLC, assim como foi observado por Srisang e colaboradores [77]. Um espectro obtido nestes estudos é exposto na Figura 4.10 e mostra claramente se tratar de um filme do tipo a-C:H, ou DLCH.

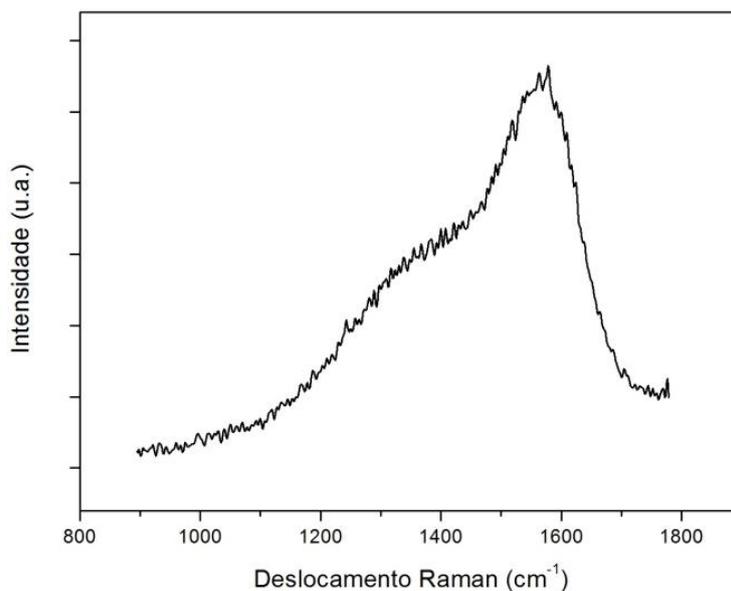


Figura 4.10 - Espectro Raman de filme obtido com variação no tempo de deposição da interface

4.3.2. Aderência

Os valores de carga crítica obtidos no ensaio de riscamento são expostos na Figura 4.11, de acordo com os tempos de deposição em baixa tensão. O ensaio aponta um aumento da aderência dos filmes de acordo com o aumento de tempo de deposição.

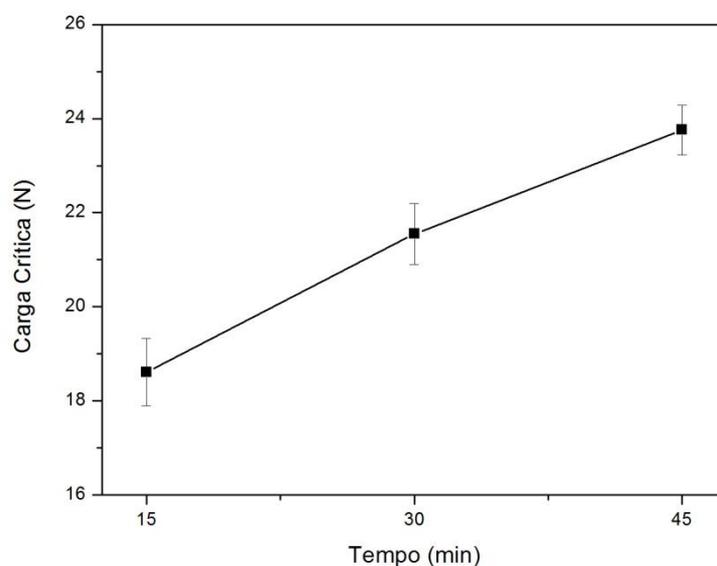


Figura 4.11 - Carga crítica em função do tempo de deposição em -750 V.

Pode-se perceber, dentro do intervalo estudado, que o aumento de espessura da interface acarreta em uma tendência de aumento no valor de aderência. Para a interface depositada com 15 minutos a -750 V, a média de aderência foi de 18,61 N, aumentando para 21,54 N com 30 min, e finalmente, 23,75 N com 45 minutos de deposição em baixa tensão, somados aos 15 minutos depositados em alta tensão (-8kV). Uma visualização gráfica dos ensaios de aderência pode ser feita a partir da Figura 4.12.

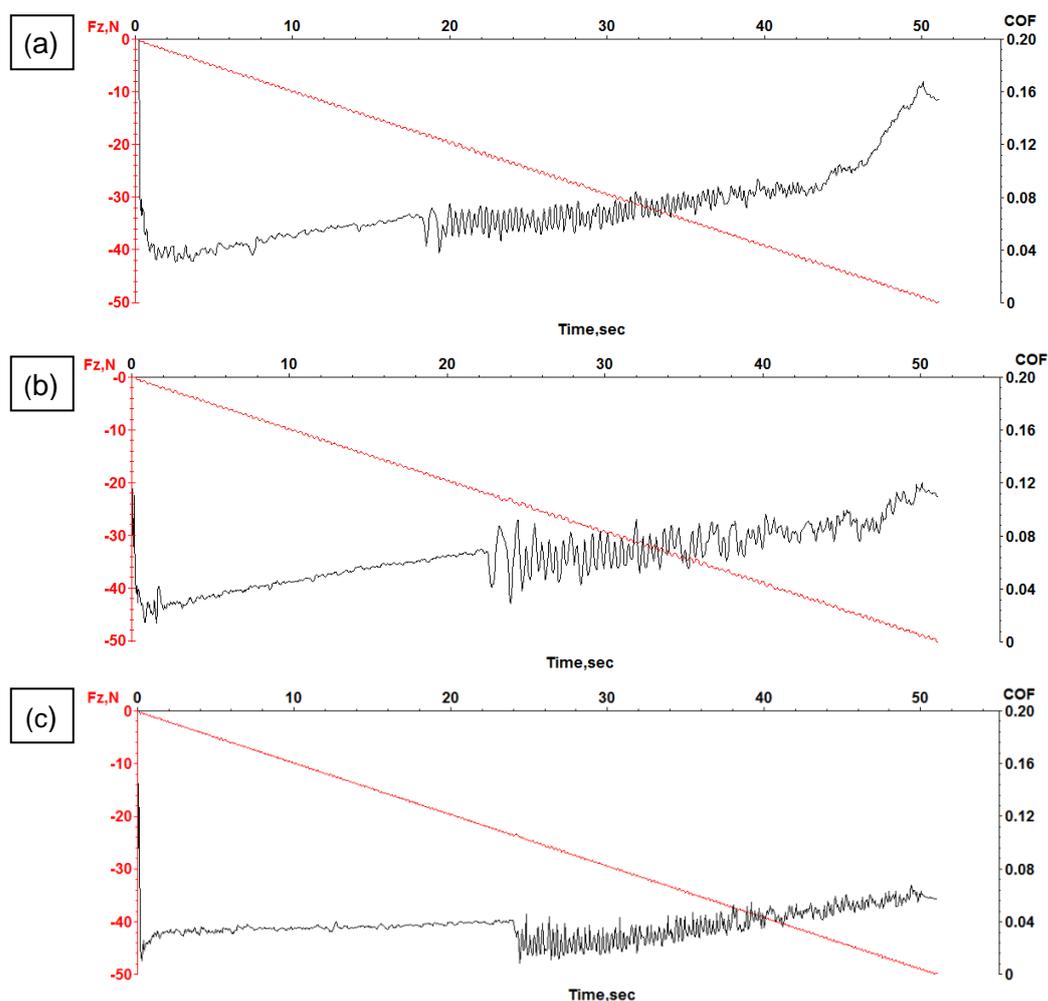


Figura 4.12 - Ensaio de riscamento para filmes de DLC com interface de Si crescida em (a) 15, (b) 30, e (c) 45 minutos em -750 V.

Observa-se que é necessário um aumento de 30 minutos no tempo de deposição para que se obtenha um aumento de 5 N na aderência.

4.4. Estudo da densificação do plasma de silano: Diluição da atmosfera precursora com argônio

Diferentes métodos foram testados para se aumentar a densificação do plasma de silano, e a eficiência da subimplantação. Aqui são apresentados os resultados referentes à influência da inserção de argônio.

4.4.1. Simulação TRIM

Visando compreender o efeito da inserção de argônio na atmosfera de silano, camadas muito finas de silício foram depositadas, tendo um bombardeio de argônio intermitente, em comparação ao crescimento sem argônio. A Figura 4.13 apresenta os resultados de uma simulação no software TRIM do bombardeio de íons de argônio sobre um filme de silício.

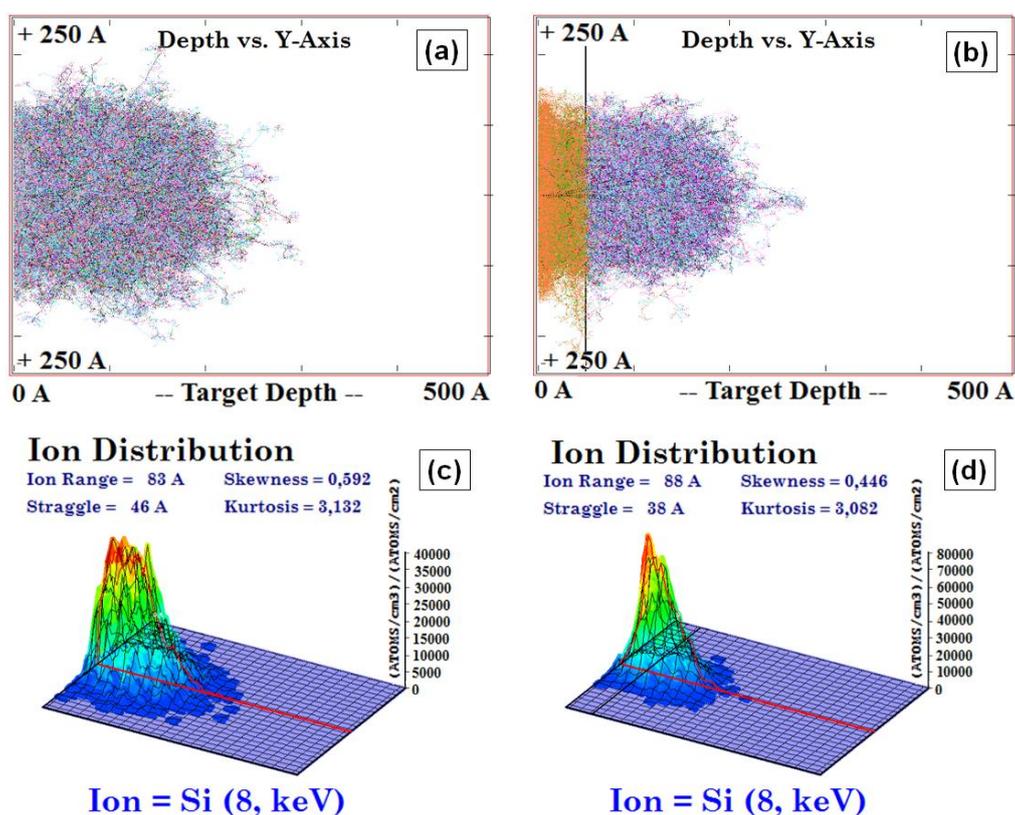


Figura 4.13 - Simulação do alcance médio dos íons com tensão de polarização de -8 kV em 2D e 3D. Implantação de (a, c) íons de Si no aço M2, (b,d) íons de Ar no filme de Si sobre o aço.

A simulação da Figura 4.13 (a) exibe o perfil de penetração dos íons de silício, quando bombardeados com uma diferença de potencial de -8 kV sobre o aço M2. As cores exibidas correspondem aos átomos de liga que constituem o aço M2, cada um com uma cor característica. A simulação exibiu um alcance médio do íon de silício no aço de 83 Å. Com o bombardeio de argônio, após a deposição de uma camada de silício (Figura 4.13 (b)), o alcance médio aumenta para 88 Å. Esta diferença nos valores de alcance médio fica melhor evidenciada na Figura 4.13 (c) e (d), que apresenta uma visão em três dimensões, representando melhor a complexidade das interações em todas as direções. Pode-se perceber que a variação da penetração ocorre não somente na direção longitudinal, mas também lateralmente e radialmente. A direção radial se refere eixo Z, perpendicular ao plano XY, representada pela altura. A penetração longitudinal aparenta ser mais eficaz, e isto ocorre porque o programa considera a incidência a partir de um único feixe de íons a 0°, e não como uma distribuição ao longo da superfície.

4.4.2. Aderência

A aderência dos filmes de DLC crescidos sobre uma interface bombardeada por íons de argônio comprovam o resultado exposto pela simulação no software TRIM. Para a mesma tensão de polarização de -8 kV, os filmes crescidos com a interface de silício depositada em uma atmosfera de apenas silano, sem bombardeio de Ar, obtiveram uma carga crítica média de 13,28 N (Figura 4.14 (a)). Já os filmes de DLC crescidos sobre uma interface depositada com bombardeio intermitente de argônio entre as camadas, apresentaram um valor de aderência muito superior, de 18,35 N (Figura 4.14 (b)). O crescimento de uma interface contínua em atmosfera de silano diluída com argônio, com a mesma tensão de -8 kV obteve valores semelhantes de aderência, próximos dos 18 N (Figura 4.14 (c)).

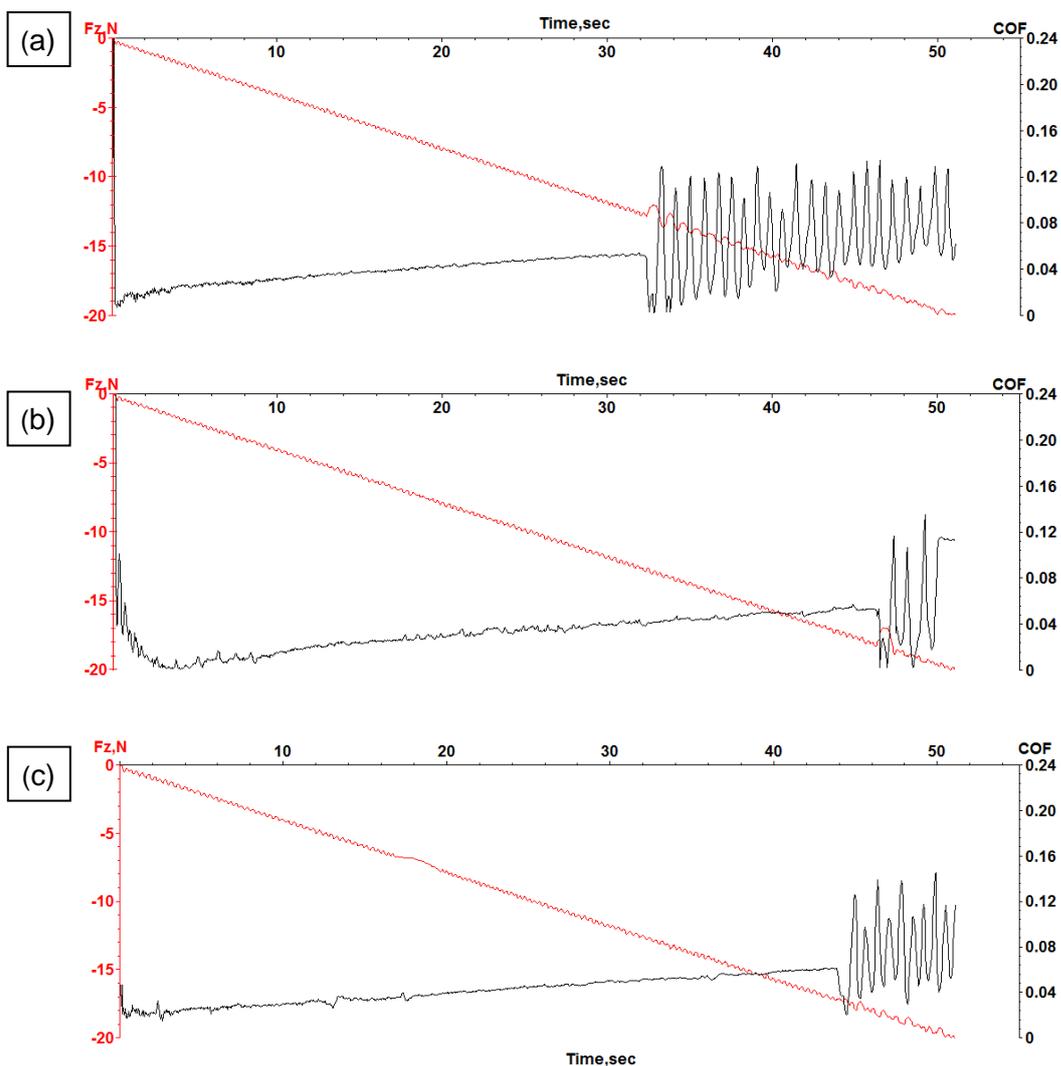


Figura 4.14 - Ensaio de riscamento para os filmes de DLC crescidos sobre uma interface depositada (a) sem a presença de argônio, (b) com bombardeio intermitente de argônio, (c) em atmosfera de Si e Ar.

Estes resultados mostram que a aderência do filme de DLC ao substrato pode ser aumentada a partir do bombardeio com argônio. Este gás inerte aumenta a profundidade de implantação dos íons de Si, de acordo com o que foi obtido a partir da simulação do TRIM. Os testes de riscamento evidenciaram o aumento nos valores de carga crítica para os filmes crescidos com bombardeio de argônio em relação aos sem argônio. Os valores aumentaram de 13,28 para 18,35 N.

4.5. Estudo da densificação do plasma de silano: Modificação no sistema interno e na tecnologia de deposição

Diferentes tipos de sistemas internos de deposição foram testados. Diferentes catodos foram utilizados com o propósito de se aumentar a densidade e a reatividade do plasma. Baseando-se na tecnologia *Active Screen Plasma Nitriding*, os catodos foram construídos em tela ativa. Três sistemas foram avaliados: em placas paralelas, em tela ativa aberta, em tela ativa fechada.

4.5.1. Espectroscopia Raman

Os resultados de espectroscopia Raman são apresentados divididos para cada grupo de variações de acordo com o tipo de catodo utilizado. Os parâmetros obtidos são expostos na Tabela 4.2. Podem ser visualizadas a posição das bandas D e G, largura à meia altura (FWHM) da banda G, razão entre as intensidades D e G (I_D/I_G) e a hidrogenação dos filmes de DLC. São analisados os dados obtidos em cada variação, bem como a mudança estrutural de um grupo para o outro.

Em diferentes estudos, verifica-se uma forte dependência da posição e da largura das bandas D e G, assim como da razão das suas intensidades, I_D/I_G , com as propriedades mecânicas estruturais e ópticas dos filmes de DLC, bem como do sistema de deposição [78, 79]. A espectroscopia Raman se mostra muito mais sensível aos sítios de configuração sp^2 , devido à sua maior seção de choque, do que aos de configuração sp^3 [68]. A literatura relata estudos que sugerem que as mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas D e G podem estar ligadas às variações estruturais dos filmes, como a razão das hibridizações sp^3/sp^2 [80,81].

Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman de acordo com a variação de telas ativas e de aumento de tensão de polarização

Catodo utilizado	Tensão (-kV)	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	I _D /I _G	% H
Tela ativa aberta	2	1367,02	1548,02	159,46	0,55	22,33
	4	1360,72	1546,39	160,47	0,52	21,63
	6	1364,59	1548,79	159,69	0,54	22,55
	8	1365,91	1545,75	163,11	0,51	21,36
Tela ativa fechada	2	1386,47	1558,52	151,43	0,70	20,44
	4	1387,95	1559,83	152,89	0,70	20,41
	6	1383,83	1559,40	153,91	0,69	20,28
	8	1386,29	1559,23	152,47	0,68	20,35

As posições das bandas D e G são um indicativo das propriedades dos filmes de DLC [7]. Observa-se na configuração Tela ativa aberta, uma variação muito pequena na posição das bandas. O mesmo comportamento é observado na posição das bandas na tela ativa fechada, para aquele conjunto de dados. O deslocamento da banda G em frequências próximas demonstra que apesar da variação na tensão de deposição da interface, há um comportamento conservativo na proporção das hibridizações sp³ e sp², fornecendo um indício de pouca mudança estrutural com a variação na interface, de acordo com cada sistema.

Observa-se que com o aumento da tensão de aceleração dos íons na interface, há uma leve tendência de diminuição na razão I_D/I_G em ambos os sistemas.

A hidrogenação dos filmes crescidos no sistema de tela ativa aberta apresentaram poucas variações, estando em uma faixa de 21,36 a 22,55%. No sistema de tela ativa fechada, a variação esteve entre 20,28 e 20,35%.

Pode-se perceber que as variações de tensão no crescimento da interface não interferiram no arranjo estrutural dos átomos de carbono, nem na qualidade do filme de DLC, uma vez que a posição das bandas D e G, a hidrogenação e a relação I_D/I_G não apresentaram variações significativas.

Mudanças mais relevantes nos parâmetros do Raman podem ser observadas quando se compara o filme de DLC obtido em cada configuração de tela ativa. Os valores de FWHM (G) e da posição da banda G medem a desordem do material, sendo FWHM(G) mais sensível à desordem estrutural dos clusters grafíticos, e a posição da banda G, mais sensível à desordem topológica. A desordem estrutural aumenta com o ângulo de ligação e comprimento das distorções entre os átomos, enquanto que a desordem topológica aumenta com o tamanho e a forma da distribuição dos aglomerados de sp^2 . Pode-se perceber que ocorre uma diminuição dos valores de FWHM para as amostras preparadas com a tela ativa fechada em relação às medidas da tela A. Isto é uma evidência de que a desordem estrutural desses filmes é menor. Relação semelhante entre os valores de FWHM (G) e a desordem foi encontrada por Höfelmann [82].

Analisando-se a posição da banda G e o teor de hidrogênio dos filmes de DLC crescidos com diferentes catodos, pode-se perceber que a posição da banda G aumenta de acordo com a diminuição da porcentagem de hidrogênio dos filmes depositados utilizando-se a tela ativa fechada em comparação ao primeiro grupo. Segundo Tamor e Vassel, a posição da banda G desloca-se para frequências menores com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes [83]. Relação semelhante entre a posição de G e a hidrogenação também foi encontrada por Casiraghi e colaboradores, e Capote [20, 26, 78, 79].

Tamor e Vassel [83] compararam os espectros Raman e as propriedades macroscópicas de cerca de 100 filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados por meio de 5 técnicas de deposição. Os autores observaram um decréscimo na posição da banda G e na razão I_D/I_G de acordo com o aumento

da fração de átomos sp^3 . Observando o aumento nos valores da razão I_D/I_G do segundo grupo em relação ao primeiro, pode-se inferir que existe uma discreta tendência de aumento no tamanho dos aglomerados gráfiticos nos filmes.

O aumento da razão I_D/I_G foi observado em estudos do efeito do tratamento térmico em filmes de carbono depositados por feixe de íons e por erosão catódica [83]. Os autores observaram que as posições das bandas D e G desviam-se para frequências mais altas, e que suas larguras diminuem em função da temperatura. Isto foi atribuído a um aumento no número ou no tamanho de cristais de grafite, acompanhado de uma mudança estrutural de distribuição aleatória para os ângulos de ligação para uma estrutura contendo microcristais com hibridização sp^2 [83]. A densidade de íons reativos no plasma na deposição de filmes utilizando a tela ativa fechada ocasiona uma tendência de aumento na temperatura de deposição, devido ao maior aprisionamento de íons em relação à tela A. Pode-se inferir que isto proporcione o aumento na relação I_D/I_G . Na Figura 4.15 são expostos espectros Raman dos filmes de DLC obtidos em cada sistema.

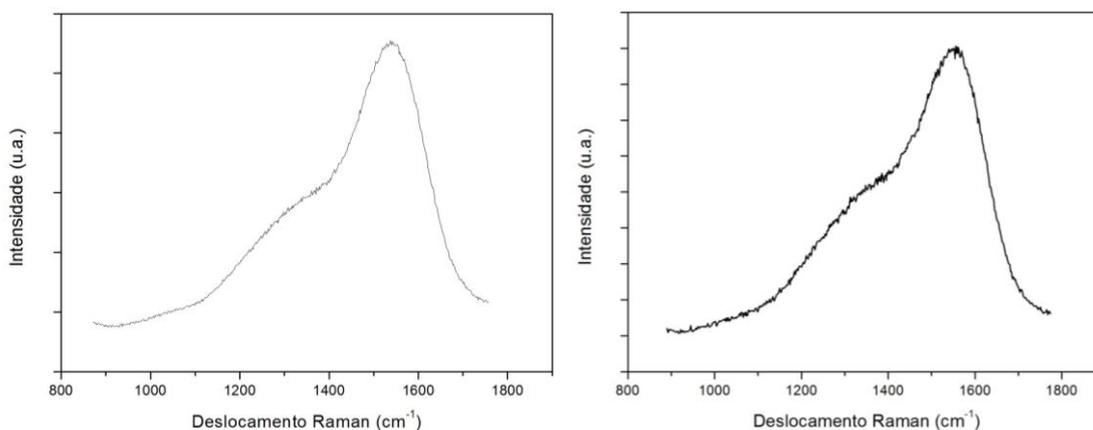


Figura 4.15 - Espectros Raman para os filmes de DLC obtidos com (a) Tela ativa aberta, (b) Tela ativa fechada.

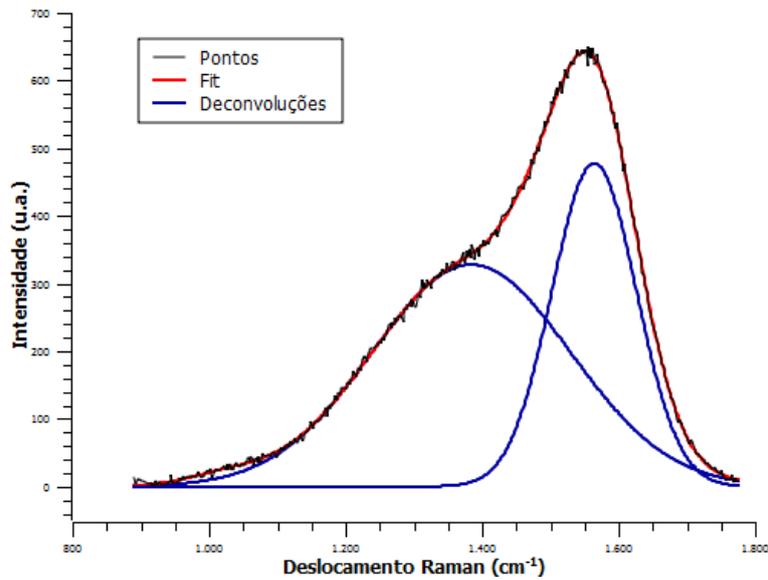


Figura 4.16 - Fit de espectro obtido com tela ativa fechada.

4.5.2. Aderência

A aderência dos filmes foi avaliada de acordo com o aumento na tensão de polarização na deposição da interface de silício, para cada tipo de tela ativa. A Figura 4.17 expõe o resultado gráfico dos ensaios nas amostras depositadas com a tela ativa aberta, e a Figura 4.18 com a tela ativa fechada.

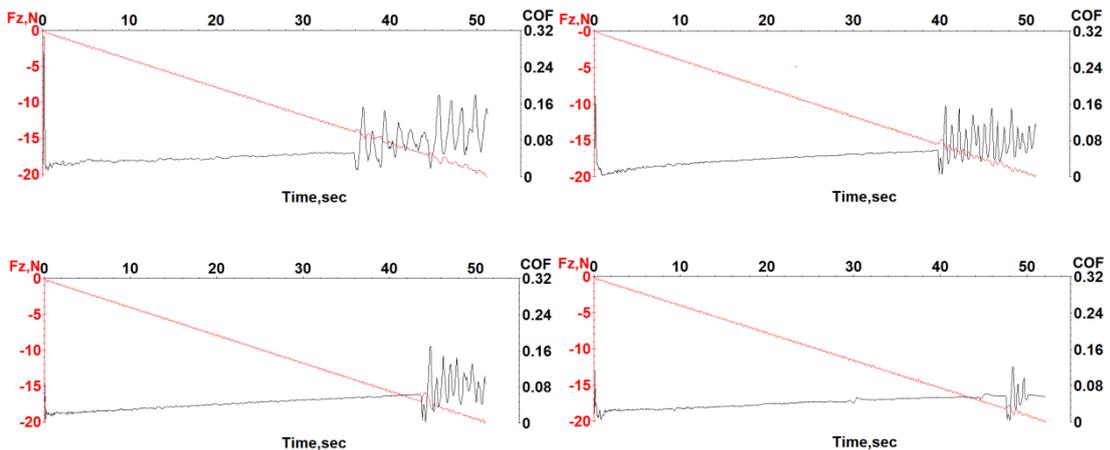


Figura 4.17 - Ensaio de riscamento para amostras crescidas com tela ativa aberta, com diferentes tensões de polarização: (a) -2 kV, (b) -4 kV, (c) -6 kV e (d) -8 kV.

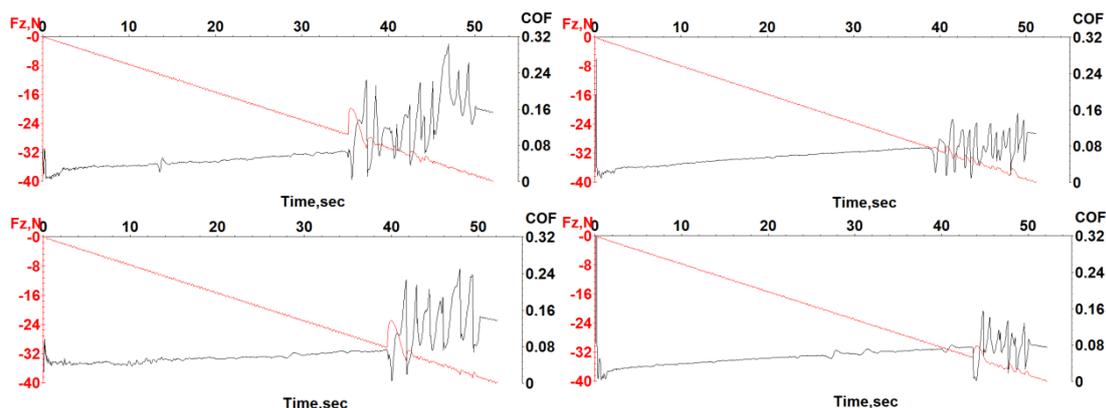


Figura 4.18 - Ensaio de riscamento para amostras crescidas com tela ativa fechada, com diferentes tensões de polarização: (a) -2 kV, (b) -4 kV, (c) -6 kV e (d) -8 kV.

Para as amostras crescidas com a tela aberta, o ensaio de riscamento foi realizado com carga de 0 a 20 N. Para as amostras da tela fechada, de 0 a 40 N. Em todos os casos, o coeficiente de atrito medido, se manteve abaixo de 0,07. Os valores de carga crítica são expostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Carga crítica média de acordo com a tela ativa e a tensão de polarização.

Catodo utilizado	Tensão (-kV)	Carga crítica (N)
Tela ativa aberta	2	13,87 ± 0,33
	4	15,82 ± 0,58
	6	17,13 ± 0,39
	8	18,29 ± 0,36
Tela ativa fechada	2	28,26 ± 0,52
	4	29,09 ± 0,29
	6	31,07 ± 0,37
	8	34,83 ± 0,43

O comportamento das amostras no ensaio de riscamento apresenta uma tendência similar para ambas as telas. Nas duas situações, a aderência dos filmes aumentou quase linearmente, de acordo com o aumento da tensão de polarização durante a deposição da interface de silício. Resultados

semelhantes de aumento de aderência a partir do incremento na tensão entre catodo e anodo também foram encontrados por Silva [21].

Quando a aderência dos filmes é comparada para cada tipo de tela, nota-se uma aderência muito superior em todos os filmes crescidos com a tela ativa fechada, como pode ser visto na Figura 4.19. Com o uso da tela ativa fechada, mesmo o valor mais baixo de aderência, que ocorreu para a menor energia de aceleração de íons (-2 kV), é superior ao maior valor apresentado com o uso da tela ativa aberta, na maior tensão de polarização do estudo (-8 kV).

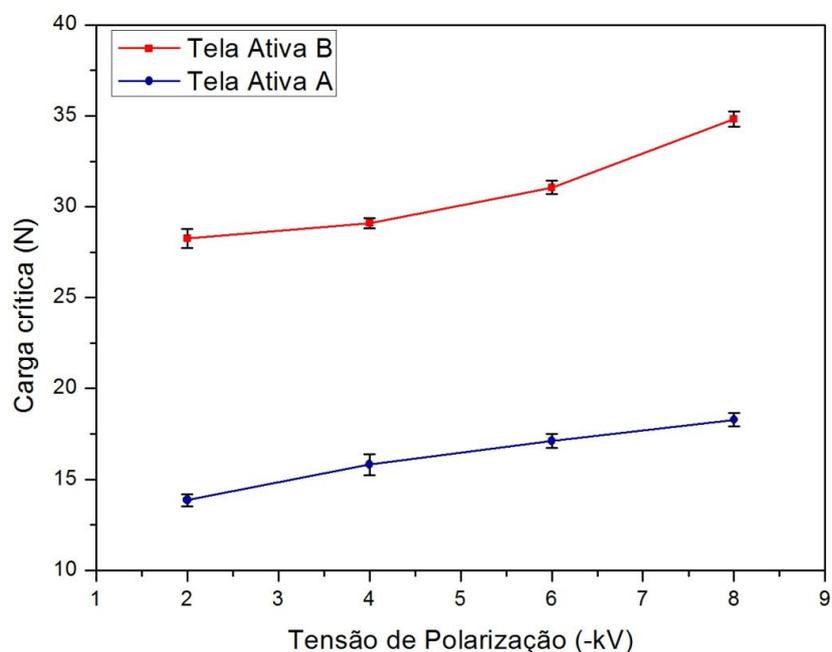


Figura 4.19 - Aderência dos filmes de acordo com a tela ativa e a tensão de polarização.

O aumento de aderência se explica pelo uso da tecnologia de tela ativa. No sistema com tela ativa fechada, pode se utilizar uma pressão de deposição muito menor do que no de tela ativa aberta. Em baixas pressões, observa-se um comportamento na taxa de deposição contrário ao observado técnica PECVD convencional para o sistema de telas ativas, principalmente no sistema de TAF fechada, devido à maior interação entre elétrons e moléculas.

No limite de baixa pressão, a taxa distribuição de espécies no plasma ocorre principalmente por conta de processos induzidos por elétrons [85]. À medida que diminuem as concentrações de espécies reativas, a seção de choque de elétrons aumenta em função da energia do elétron. Desta forma, a ionização tem origem nos processos em que os elétrons livres, que atingem energia cinética suficientemente alta, colidem com as moléculas do gás promovendo a ionização das moléculas. Quanto menor é a pressão, maior é o livre caminho médio das moléculas e o regime de escoamento tende ao molecular, devido ao fato de haver menos colisões molécula-molécula, Para o sistema convencional, nestas condições de baixa pressão, o livre caminho médio dos elétrons também se torna maior, de forma que a probabilidade de colisão elétron-molécula diminui, reduzindo a porcentagem de dissociação e ionização das moléculas. O resultado disto é uma redução na taxa de deposição e um aumento da instabilidade do plasma.

O uso das telas ativas proporcionou uma descarga similar à obtida em catodo oco. Este efeito é obtido quando duas placas paralelas são catodicamente polarizadas, de modo que um elétron presente entre elas seja repellido repetidamente antes de sair do seu interior [86]. Utilizando-se o sistema de tela ativa fechada na deposição, foi obtido um melhor efeito de confinamento de elétrons do que na tela ativa aberta. A forma da tela ativa fechada representa uma região de confinamento de elétrons, quando está submetida a um potencial catódico. Desta forma, uma alta densidade de íons é obtida na região de confinamento de elétrons, uma vez que cada elétron presente possui um número muito maior de colisões com as moléculas do que fora dessa região. A alta densidade de íons tem como consequência um elevado grau de ativação das espécies, e também uma elevação da temperatura. Nesta situação, havendo mais colisões entre elétrons e moléculas, ocorrem mais dissociação e ionização das moléculas, criando mais espécies reativas, e, conseqüentemente, aumentando a taxa de deposição.

4.5.3. Tensão interna dos filmes

A tensão residual total (interna e externa) dos filmes crescidos com a TAF foi obtida a partir da medida de deflexão do substrato de silício antes e após a deposição. O comportamento da tensão de acordo com o aumento da tensão de polarização na deposição da interface pode ser visualizado na Figura 4.22. Observa-se uma tendência de queda na tensão interna dos filmes de acordo com o aumento da energia de aceleração. Os valores de tensão variaram entre 0,18 e 0,38 GPa. Estes valores estão muito abaixo do que é encontrado na literatura. Utilizando a técnica de deposição PECVD convencional, e variando a energia de aceleração de íons na deposição da interface de silício, Silva [21] obteve valores de tensão interna entre 0,56 e 0,76 GPa. Em estudo semelhante, Karaseov [87] obteve valores em uma faixa de 1 a 1,5 GPa. Pode-se inferir que essa diminuição na tensão interna seja resultante da modificação do sistema, utilizando-se a tela ativa fechada na deposição dos filmes.

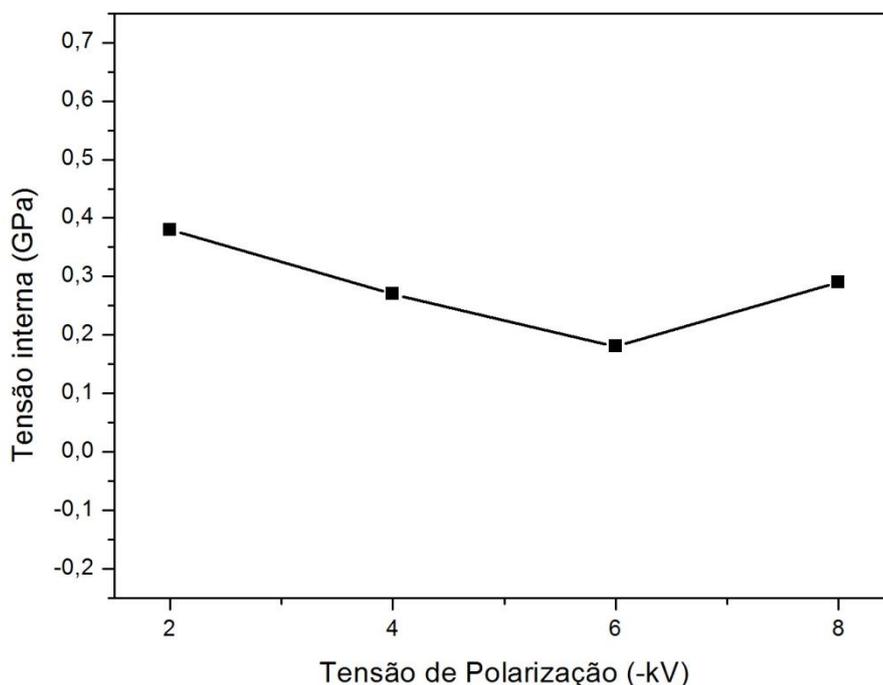


Figura 4.20 - Tensão interna dos filmes em função da tensão de polarização.

4.5.4. Desgaste

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam o perfil de amostras do aço AISI M2 sem e com o filme de DLC, respectivamente, no ensaio de desgaste.

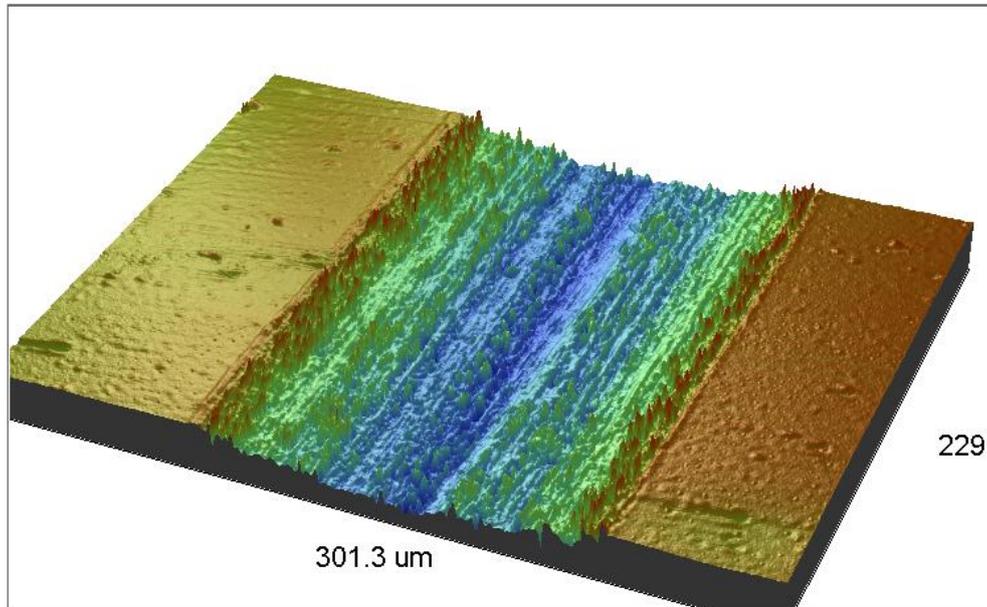


Figura 4.21 - Perfil da trilha no ensaio de desgaste para o aço não revestido com DLC.

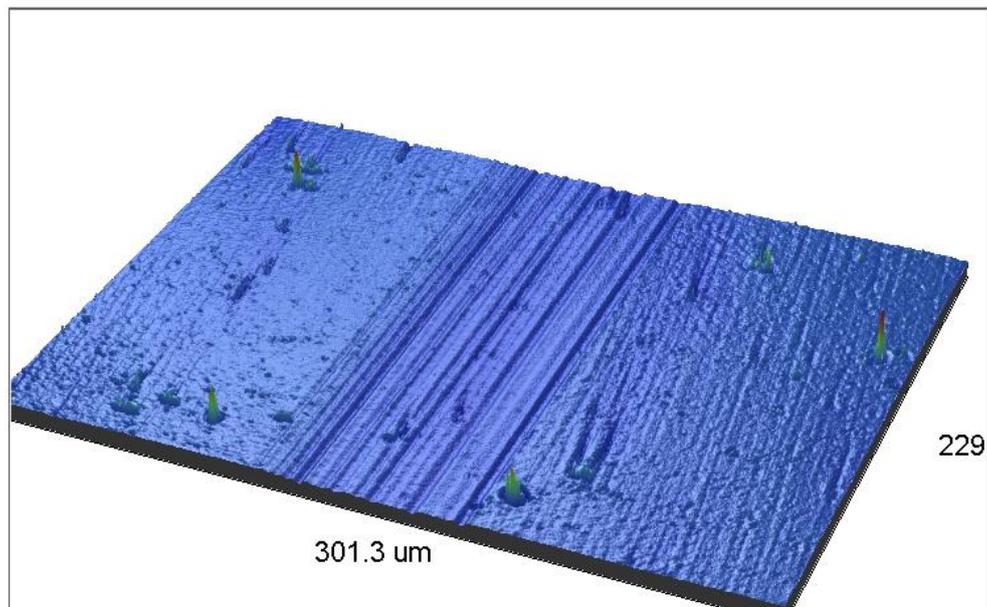


Figura 4.22 - Perfil da trilha no ensaio de desgaste para o aço revestido com DLC.

Com o revestimento do aço com DLC, pode-se observar o efeito protetor da superfície a partir do perfil da trilha. Com o deslizamento da esfera de alumina sobre a superfície, nota-se que a região desgastada é muito maior no aço sem recobrimento. Isto demonstra a eficácia da deposição de filme em aumentar significativamente a resistência ao desgaste, protegendo o material em situações de solicitação mecânica, e evitando a perda progressiva de material.

Na Figura 4.23 podem ser visualizados os valores de coeficiente de atrito obtidos no ensaio de desgaste para o aço não revestido em comparação ao revestido por DLC. Uma grande diminuição no valor do coeficiente é observada com a deposição do filme sobre o aço. Obteve-se um valor de coeficiente de atrito de aproximadamente 0,48 no aço, e 0,1 no filme de DLC, para as condições de realização do teste.

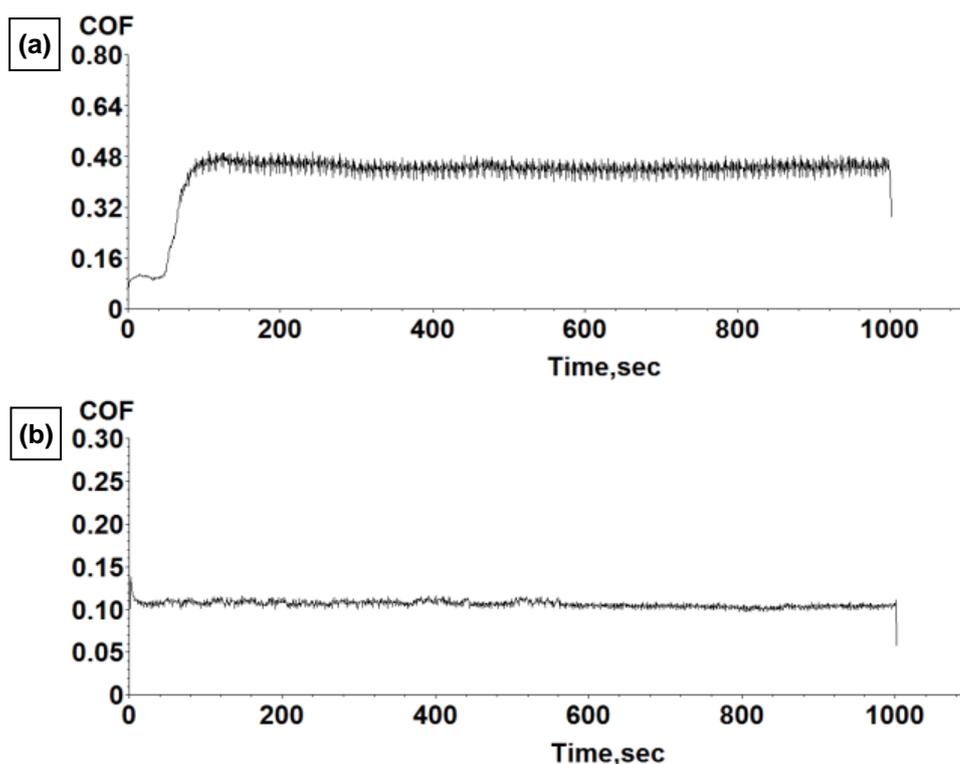


Figura 4.23 - Valores de coeficiente de atrito para (a) aço não revestido, (b) filme de DLC sobre o aço.

5 CONCLUSÕES

A aderência dos filmes de DLC ao aço AISI M2 foi avaliada de acordo com as diferentes condições de preparação da interface de silício. Cada metodologia aplicada resultou em algum aumento na adesão dos filmes, sendo que a adaptação da tecnologia ASPN com o uso de tela ativa permitiu a obtenção dos filmes com maior aderência.

O estudo realizado com a deposição de filmes em multicamadas permitiu verificar a inconstância na taxa de deposição de acordo com o aumento no tempo de deposição dos filmes, através das imagens de MEV e ensaios tribológicos. O tempo de deposição da interface de silício mostrou-se diretamente relacionado com o aumento na aderência dos filmes de DLC. No entanto, a baixa taxa de aumento em função do tempo de deposição evidenciou a necessidade de uma intervenção mais eficiente na deposição da interface.

A inserção de gás argônio na atmosfera de deposição da interface foi avaliada e resultou em aumento da densificação do plasma a partir da intensificação do processo colisional, aumentando a profundidade de penetração dos íons, conforme verificado a partir da simulação pelo software TRIM. Os filmes de DLC que tiveram sua interface crescida em atmosfera mista de argônio e silano apresentaram maior aderência em relação aos depositados sem argônio.

A energia de incidência dos íons foi estudada, e apresentou um comportamento diretamente proporcional à aderência dos filmes. O aumento na tensão de polarização durante a deposição da interface de silício proporcionou a obtenção de filmes de DLC mais aderidos ao substrato, e com alta qualidade estrutural, conforme verificado pela espectroscopia Raman.

A despeito do baixo potencial de ionização do gás silano, um plasma mais denso foi obtido por meio da adaptação da tecnologia ASPN, com o uso de telas ativas. A configuração da face superior da tela, com abertura total ou

parcial, restringindo a saída de elétrons, foi a principal diferença entre as telas utilizadas e mostrou-se muito significativa na adesão dos filmes. Para os filmes de DLC crescidos com a tela ativa fechada, que possuía a face superior com um furo centralizado e restringia a saída de elétrons, foi verificada uma aderência muito superior a todas as outras metodologias estudadas, conforme verificado no ensaio de riscamento. O uso da tela ativa fechada proporcionou um melhor confinamento de elétrons, ocasionando alta densidade de íons, devido ao número maior de colisões entre elétrons e moléculas, e de ionizações. A espectroscopia Raman apontou uma leve tendência de aumento nos aglomerados grafiticos e uma diminuição na desordem estrutural dos filmes, causada, provavelmente, pelo possível aumento em temperatura. A alta densidade de íons no plasma teve como consequência um elevado grau de ativação das espécies, aumentando a taxa de deposição, e também a aderência dos filmes. Isto pode estar relacionado à diminuição na pressão, e ao estreitamento da distribuição de energia dos íons.

Os ensaios de desgaste evidenciaram a eficácia do filme de DLC em proteger a superfície do aço AISI M2 quando solicitado mecanicamente, evitando a perda de material e aumentando o tempo de vida da superfície, devido à sua alta dureza, além do baixo coeficiente de atrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KROTO, H. W.; HEATH J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [2] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [3] OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.
- [4] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [5] LEWIS, J. C.; REDFERN, B.; COWLARD, F. C. Vitreous carbon as a crucible material for semiconductors. **Solid-State Electronics**, v. 6, n. 3, p. 251-254, 1963.
- [6] CANTWELL, W. J., MORTON, J. The impact resistance of composite materials – a review. **Composites**, v. 22, n. 5, p.347-362, 1991.
- [7] ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R**, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.
- [8] GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2-5, p. 428-434, 1999.
- [9] ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. **Physical Review B – American Physical Society**, v. 35, n. 6, p. 2946-2957, 1987.
- [10] CASIRAGHI, C.; ROBERTSON, J.; FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for data and beer storage. **Materials Today**, v. 10, n. 1-2, p. 44-53, 2007.
- [11] 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.
- [12] JACOB, W.; MOLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 13, p.1771-1773, 1993.

[13] FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 190-206, 2004.

[14] LIFSHITZ, Y.; LEMPERT, G. D.; GROSSMAN, E. Substantiation of subimplantation model for diamondlike film growth from by atomic force microscopy. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 17, p. 2753-2756, 1994.

[15] VOEVODIN, A. A.; DONLEY, M. S.; ZABINSKI, J. S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 92, n. 1-2, p. 42-49, 1997.

[16] SCHWAN, J.; ULRICH, S.; ROTH, H.; EHRHARDT, H.; SILVA, S. R. P.; ROBERTSON, J.; SAMLENSKI, R.; BRENN, R. Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1414-1422, 1996.

[17] MCKENZIE, D. R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 12, p. 1611-1664, 1996.

[18] ANDERS, S.; DIAZ, J.; AGER, J. W.; LO, R. Y. BOGY, D. B. Thermal stability of amorphous hard carbon films produced by cathodic arc deposition. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 23, p. 3367-3369, 1997.

[19] FALLON, P. J.; VEERASAMY, V. S.; DAVIS, C. A.; ROBERTSON, J.; AMARATUNGA, G. A. J.; MILNE, W. I.; KOSKINEN, J. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. **Physical Review B – American Physical Society**, v. 48, n. 7, p. 4777-4782, 1993.

[20] CASIRAGHI, C.; PIAZZA, F.; FERRARI, A. C.; 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, 2005.

[21] SILVA, G. F. **Estudos dos Mecanismos que Promovem a Aderência de DLC na Superfície de Cobre**. 2013. 101 p. Dissertação (Mestrado em ETE/Ciência e Tecnologia dos Materiais e Sensores). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013.

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

[23] TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; RADI, P. A.; CORAT, E. J. Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by enhanced and low-cost pulsed-DC discharge.

International Journal of Surface Science and Engineering, v. 1, n. 4, p. 417-427, 2007.

[24] CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J. Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method. **Brazilian Journal of Vacuum Applications**, v. 25, n. 4, p. 209-213, 2006.

[25] BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 1, p. 375-379, 2006.

[26] CAPOTE, G. R. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado, depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres**. 2003. 181 p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

[27] MCKENZIE, D. R. Generation and applications of compressive stress induced by low energy ion beam bombardment. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 11, p. 1928, 1993.

[28] DAVIS, C. A.. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v. 226, n. 1, p. 30-34, 1993.

[29] BARQUETE, D. M. **Interface de carboneto de vanádio na deposição química de diamante a partir da fase vapor**. 2002. 163 p. Tese (Doutorado em Ciência), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

[30] TOTTEN, G.; XIE, L.; FUNATANI, K. **Handbook of Mechanical Alloy Design**. New York: Ed. Marcel Dekker, 2003, 735 p. ISBN (0-8247-4308-3).

[31] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos: características gerais; tratamentos térmicos; principais tipos**. 7^a ed., São Paulo: Ed. ABM, 2008, 599p. ISBN (9788586778483).

[32] VILLARES METALS. **Aços Rápidos – VWM2**. São Paulo, 2003. Catálogo. Disponível em: <http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/FT_11_VWM2.pdf>. Acesso em 22 nov. 2013.

[33] MDL - Máquinas Danly LTDA. **Punções e Matrizes**. São Paulo, 2010. Catálogo. Disponível em: <<http://www.metalmecanica.com/mm/formas/99345/7PunzonesyMatricesMDLMexicoCatalogo.pdf>> 56p.

- [34] MENDES, M. A. R. S. **Estudo do desgaste de ferramentas com e sem revestimento de filmes finos em operações de conformação a frio**. 2009. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [35] SUSKI, C. A. **Estudo do efeito de tratamentos e revestimentos superficiais na vida de ferramentas de conformação mecânica a frio**. 2004. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- [36] WOLFF, J. M. **A influência do substrato na aderência de filmes finos de DLC**. 2007. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- [37] JEONG, G.-H.; HWANG, M.-S.; JEONG, B.-Y.; KIM, M.-H.; LEE, C. Effects of the duty factor on the surface characteristics of the plasma nitrided and diamond-like carbon coated high-speed steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, n. 2-3, p. 222-227, 2000.
- [38] CZYZNIEWSKI, A. Optimising deposition parameters of W-DLC coatings for tool materials of high speed steel and cemented carbide. **Vacuum**, v. 86, n. 12, p. 2140–2147, 2012.
- [39] CHOIA, J.; SOEJIMAA, K.; KATOA, T.; KAWAGUCHIB, M.; LEEC, W. Nitriding of high speed steel by bipolar PBII for improvement in adhesion strength of DLC films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**. v.272, p. 357-360, 2012.
- [40] BEAKE, B. D. Evaluation of the fracture resistance of DLC coatings on tool steel under dynamic loading. **Surface and Coatings Technology**, v. 198, n. 1-3, p. 90-93, 2005.
- [41] KAMINSKI, J.; RUDNICKI, J.; NOUVEAU, C; SAVAN, A. BEER, P. Resistance to electrochemical corrosion of CrxNy- and DLC-coated steel tools in the environment of wet wood. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1-4, p. 83-86, 2005.
- [42] LEE, K. R.; EUN, K. Y; KIM, I.; KIM, J. Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels. **Thin Solid Films**. v. 377-378, p. 261-268, 2000.

- [43] CHEN, K. W.; LIN, J. F. The study of adhesion and nanomechanical properties of DLC films deposited on tool steels. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 4916-49201, 2009.
- [44] JOST, H. P. **Lubrication (tribology), education and research**: A Report of the present position and industry's needs. London: Her Majesty's Stationery Office, 1966. 79 p.
- [45] GONÇALVES, P. A. R. **Triboquímica Analítica: Estudo da Dependência dos Parâmetros Tribológicos com a Modificação Superficial em Filmes a Base de Carbono**. 2012. 196 p. Tese (Doutorado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CA9SRH>>.
- [46] HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26, n. 7, p. 787-795, 2000.
- [47] STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. 2^a ed., Boston: Butterworth Heinemann, 2001. 744 p. ISBN (0750673044).
- [48] KIM, D.-W.; KIM, K.-W. Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering. **Wear**, v. 297, n. 1-2, p. 722-730, 2013.
- [49] American Society for Testing and Materials (ASTM). **STP640**: Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coating. West Conshohocken, 1970. 401 p.
- [50] CHOY, K.-L.; FELIX, E. Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates. **Materials Science and Engineering: A**, v. 278, n. 1-2, p. 162-169, 2000.
- [51] SILVA W. M. **Modificação da superfície do aço para melhorias na aderência de filmes de DLC**. 2011. 96 p. Tese (Doutorado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/396CU8E>>.
- [52] WANG, P.; WANG, X.; XU, T.; LIU, W.; ZHANG, J. Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6899-6903, 2007.
- [53] AGER III, J.; ANDERS, S.; BROWN, I.; NASTASI, M.; WALTER, K. Multilayer hard carbon films with low wear rates. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, n. 1-2, p. 91-94, 1997.

[54] KIM, H.-J.; MOON, M.-W.; KIM, D.-I.; LEE, K.-R.; OH, K.-H. Observation of the failure mechanism for diamond-like carbon film on stainless steel under tensile loading. **Scripta Materialia**, v.57, n. 11, p.1016-1019, 2007.

[55] PULKER, H. K.; PERRY, A. J.; BERGER, R. Adhesion. **Surface Technology**, v. 14, n. 1, p. 25-39, 1981.

[56] OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, n. 1-2, p. 86-102, 1999.

[57] ALARCON, O.; WEINGAERTNER, W.; ROMAN, H.; SOUSA, F.; PEREIRA, M.; SPILLER, A.; TRIDAPALLI, D. Design and development of an apparatus to measure the scratch hardness of ceramic floor tiles. **Qualicer 2004**, v. 2, p. 283-295, 2004.

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

[59] GAHR, K.-H., Z. **Microstructure and Wear of Materials**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1987. 560 p. ISBN (0-444-42754-6). Tribology Series.

[60] IMELIC, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials**. New York: Springer, 1994. 740 p. ISBN (978-1-4757-9589-9).

[61] SILVA, S. R. P.; ROBERTSON, J.; MILNE, W. I.; AMARATUNGA, G. A. J. Deposition mechanism of diamond-like carbon. In: AMORPHOUS CARBON: STATE OF THE ART. INTERNATIONAL SPECIALIST MEETING ON AMORPHOUS CARBON (SMAC '97), 1., 1997, Cambridge. **Proceedings...** Singapore, 1998. p. 32-45.

[62] SINGER, I. L.; DVORAK, S. D.; WAHL, K. J.; SCHARF, T. W. Third body processes and friction of solid lubricants studied by in situ optical and Raman tribometry. **Tribology Series**, v. 40, p. 327-336, 2002.

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

[64] CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 1-14, 2005.

- [65] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters**. An Introduction to Design, Data analysis, and Model Building. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1978. 652 p.
- [66] CORNELL, J. A.; KHURI, A. Z. **Response Surfaces: Design and analyses**. New York: Marcel Dekker, Inc. 1987. 405 p.
- [67] STONEY, G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 82, n. 553, p. 172-175, 1909.
- [68] PENG, X. L.; CLYNE, T. W. Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 7, n. 7, p.944-950, 1998.
- [69] JACOBSON, L. G. **Estudos dos efeitos da incorporação de germânio em filmes de carbono amorfo**. 1999. 109 p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) - Rio de Janeiro, 1999.
- [70] BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. 2008. 172 p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica/ Física e Química dos Materiais) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2008.
- [71] ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIERSACK, J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 268, n. 11-12, p.1818-1823, 2010.
- [72] SOUSA, R. R. M. **Nitreção em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitreção em plasma de tensão contínua**. 2007. 168 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2007.
- [73] American Society for Testing and Materials (ASTM). **C1624-05**: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. West Conshohocken, 2010. 29 p.
- [74] American Society for Testing and Materials (ASTM). **G133-05**: Test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear. West Conshohocken, 2010. 9 p.

- [75] COSTA, R. P. C. **Estudo da lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica**. 2010. 180 p. Tese (Doutorado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38MFLSP>>.
- [76] KOT, M.; MAJOR, Ł.; CHRONOWSKA-PRZYWARA, K.; LACKNER, J. M.; WALDHAUSER, M.; RAKOWSKI, W. The advantages of incorporating Cr_xC nanograins into an a-C:H matrix in tribological coatings. **Materials and Design**, v. 56, p. 981-989, 2014.
- [77] SRISANG, C.; ASANITHI, P.; SIANGCHAEW, K.; LIMSUWAN, S.; POKAIPISIT, A.; LIMSUWAN, P. Raman Spectroscopy of DLC/a-Si Bilayer Film prepared by Pulsed Filtered Cathodic Arc. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-5, 2012.
- [78] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 362, n. 1824, p. 2477-2512, 2004.
- [79] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.
- [80] NEMANICH, R. J.; GLASS, J. T. LOCOVSKY, G.; SHRODER, R. E. Raman-Scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin films. **Journal of Vacuum Science and Technology A – Vacuum Surfaces and Films**, v. 6, n. 3, p. 1783-1787, 1988.
- [81] SHRODER, R. E., NEMANICH, R. J.; GLASS, J. T. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman-spectroscopy. **Physical Review B**, v.41, n. 6, p. 3738-3745, 1990.
- [82] HÖFELMANN, K. C. G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)**. 2013. 68 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013.
- [83] TAMOR, M. A.; VASSELL, W. C. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films. **Journal of Applied Physics**, v.76, n. 6, p. 3823-3830, 1994.
- [84] Adliene, D.; Laurikaitiene, J.; Kopustinskas, V.; Meskinis, S.; Sablinskas, V. Radiation induced changes in amorphous hydrogenated DLC films. **Materials Science and Engineering B**, v.152, n. 1-3, p. 91–95, 2008.

[85] Atoche, E. V. A. **Incorporação superficial de nitrogênio em filme DLC tratados em plasmas de radio frequência**. 2003. 80 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) - Rio de Janeiro, 2003.

[86] Vieira, A. L. **Deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma de catodo oco**. 2009. 68 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, 2009.

[87] KARASEOV, P. A.; PODSVIROV, O. A.; KARABESHKIN, K. V.; VINOGRADOV, A. Y.; AZAROV, A. Y.; KARASEV, N. N.; TITOV, A. I.; SMIRNOV, A. S. Influence of ion irradiation on internal residual stress in dlc films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 19, p. 3107-3110, 2010.

APÊNDICE A

Filmes de DLC foram também crescidos explorando-se um efeito próximo ao de catodo oco, por meio da utilização de uma estrutura em placas paralelas, conforme disposto na Figura A.1. No entanto, para condições semelhantes de deposição às realizadas no sistema de tela ativa, a aderência obtida foi inferior (Figura A.2), mesmo em tensão de deposição de -8 kV, para a interface de silício.



Figura A.1 – Catodo de placas paralelas

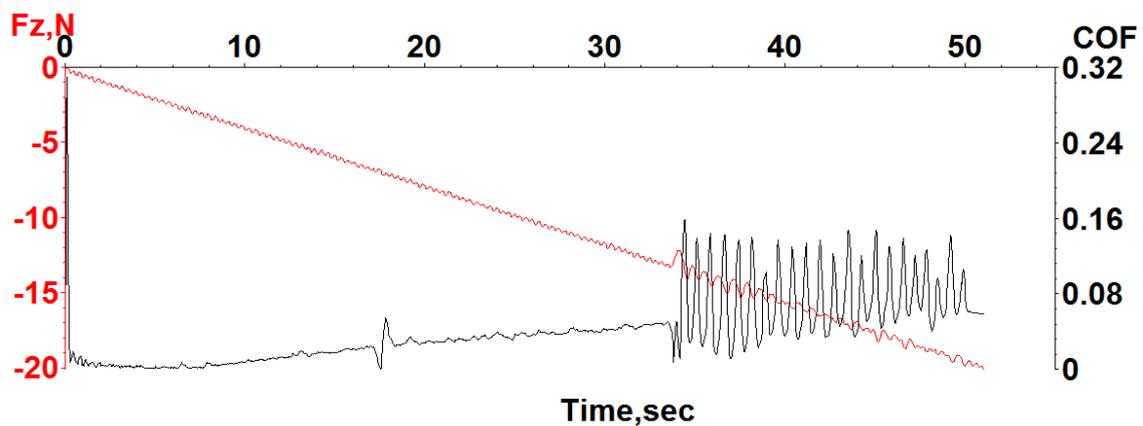


Figura A.2 – Ensaio de riscamento para amostras crescidas com sistema de placas paralelas

De acordo com o modelo de três estágios [79], referente à trajetória de amortização, os filmes obtidos com as telas ativas aberta e fechada

apresentaram uma porcentagem semelhante de sp^3 . A partir deste modelo (Figura 4.15), o percentual de ligações sp^3 pode ser estimado a partir da posição do pico G e da relação I_D/I_G (ordenada do gráfico anterior), sendo possível a leitura no eixo das abscissas, dos respectivos percentuais sp^3 dos dois pontos que interceptam as setas-guias de cada gráfico. Obtendo-se duas leituras próximas da % sp^3 , considera-se a média de ambas.

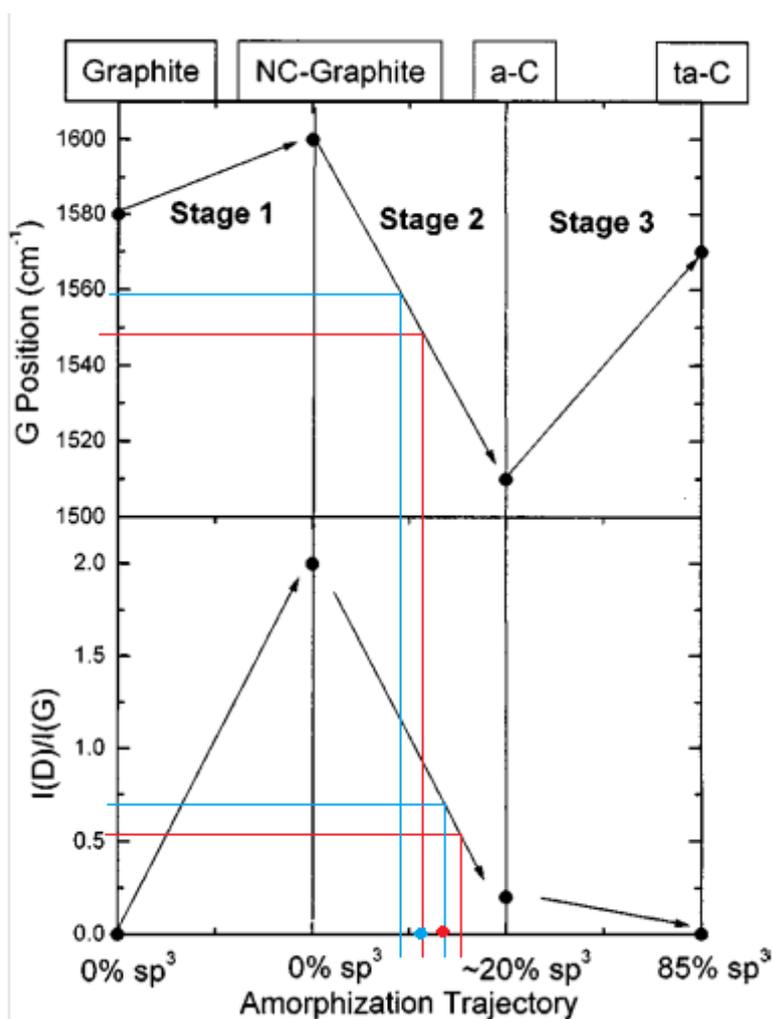


Figura A.3 - Modelo de três estágios: Trajetória de amorfização exibindo uma variação esquemática da posição de G e da razão I_D/I_G . % sp^3 para a tela ativa aberta representada em vermelho, e para a B, em azul.

ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 Artigos publicados em periódicos

SILVA, P.C.S., MARTINS, G.V., PEREIRA, L.A., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J. “Residual stress and adherence analysis of DLC films grown on AISI M2 steel substrates as a function of silicon interlayer thickness”. *Materials Science Forum*.

SILVA, P.C.S., MARTINS, G.V., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J. “Friction and wear behavior evaluation of DLC films grown in multilayer of carbon and silicon”. *Materials Science Forum*.

A.2 Resumos publicados em anais de congressos

SILVA, P.C.S., PEREIRA, L.A., MATOS, 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 X45CrSi93 com diferentes tensões de polarização”. 68º Congresso ABM Internacional.

A.3 Participação em eventos

SILVA P.C.S., MARTINS G.V., PEREIRA, L.A., CORAT, E.J, TRAVA-AIROLDI, V.J. “Residual stress and adherence analysis of DLC films grown on AISI M2 steel substrates as a function of silicon interlayer thickness”. Ninth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2013, Campos do Jordão, SP, 27 a 29 de Outubro de 2013.

SILVA P.C.S., MARTINS, G.V. CORAT, E.J, TRAVA-AIROLDI, V.J. “Friction and wear behavior evaluation of DLC films grown in multilayer of carbon and silicon”. Ninth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2013, Campos do Jordão, SP, 27 a 29 de Outubro de 2013.

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 Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2013, Campos do Jordão, SP, 27 a 29 de Outubro de 2013.

SILVA, P.C.S., PEREIRA, L.A., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J. Estudo da aderência de filmes de DLC sobre o aço AISI M2 com diferentes controles de ionização na interface. XXXIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência – CBRAVIC, Ilhéus, BA, 21 a 25 de outubro de 2013.

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 3 de Outubro de 2013.

SILVA, P.C.S., PEREIRA, L.A., MATOS, 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 X45CrSi93 com diferentes tensões de polarização”. 68º Congresso ABM Internacional. Belo Horizonte, MG, 31 de Julho a 02 de Agosto de 2013.