



Ministério da  
**Ciência e Tecnologia**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.11.15.56-TDI

## **MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO PARA MELHORIAS NA ADERÊNCIA DE FILMES DE DLC**

William de Melo Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia  
Espaciais / Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi,  
aprovada em 14 de março de 2011

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/396CU8E>>

INPE  
São José dos Campos  
2011

## **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:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

### **Membros:**

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr<sup>a</sup> Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **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:**

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência e Tecnologia**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.11.15.56-TDI

## **MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO PARA MELHORIAS NA ADERÊNCIA DE FILMES DE DLC**

William de Melo Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia  
Espaciais / Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi,  
aprovada em 14 de março de 2011

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/396CU8E>>

INPE  
São José dos Campos  
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Silva, William de Melo.  
Si38m      Modificação da superfície do aço para melhorias na aderência de filmes de DLC / William de Melo Silva. – São José dos Campos : INPE, 2011.  
xxvi+95 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.11.15.56-TDI)

Dissertação (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. Carbono tipo diamante. 2. Carbonitretação. 3. Difusão.  
4. Dureza. 5. Teste de riscamento. 6. Adesão. I. Título.

CDU 621.793

---

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.



---

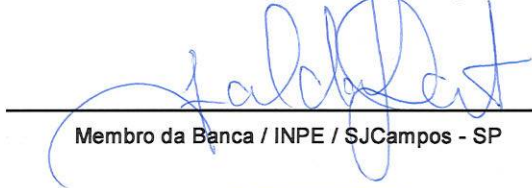
Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Doutor(a) em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Evaldo José Corat



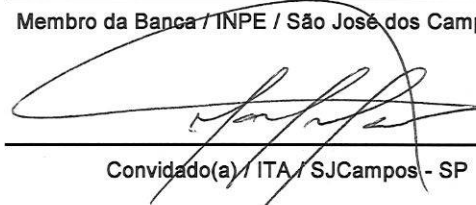
Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Marcos Dias da Silva



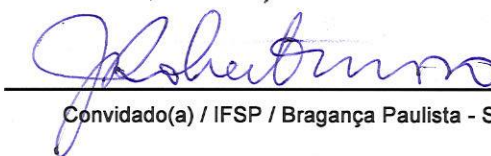
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Marcos Massi



Convidado(a) / ITA / SJCampos - SP

Dr. João Roberto Moro



Convidado(a) / IFSP / Bragança Paulista - SP

Aluno (a): William de Melo Silva

São José dos Campos, 14 de março de 2011



*“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”.*

ALBERT EINSTEIN



*A meus pais,  
Severino e Ana Maria  
e a minha esposa Andriana*



## AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha querida e amada esposa Andriana que está sempre ao meu lado com todo amor, carinho e compreensão. Em especial, agradeço a meus pais a quem devo tudo, pois sempre me ensinaram com muito amor os principais valores da vida.

À Djenane, Luciene, Nelson, Lucio, Marina e Davidson que sempre me deram muito carinho.

A minha querida vó Conceição.

Aos meus amigos Leonardo, Adriana, Erica, Neila, Divani, Diego, Fernando, Raonei, Deiler, Claudia, Fernanda, Rodrigo, Polyana, Romina, André, Juan, João, Gustavo, Emílio, Willian, Francisco, João Paulo, Alpana, Monika e Jackson que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro e pelas viagens a congressos nacionais. Ao CNPq pelo financiamento durante a minha estadia na Northwestern University.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao grupo DIMARE.

Aos professores do INPE, pelo conhecimento compartilhado.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi e Prof. Yip-Wah Chung, pela oportunidade, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos Professores, Dr. Evaldo José Corat, Dr. Mauricio Ribeiro Baldan e Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pelos valiosos ensinamentos e apoio na realização deste trabalho.





## RESUMO

Em vista das excelentes propriedades físico-químicas dos filmes de carbono tipo-diamante (Diamond like Carbon-*DLC*), atualmente, existe uma corrida científica e tecnológica para o desenvolvimento deste revestimento sobre superfícies metálicas em geral e, em especial, aquelas à base de ferro. A partir do momento em que se alcançarem melhorias de adesão entre os aços filmes e *DLC*, estes se tornarão um material para as mais variadas aplicações nas indústrias automobilística, aeronáutica, aeroespacial, biomédica etc. Porém, devido à excessiva tensão compressiva residual que normalmente acompanha o crescimento de filmes de *DLC* e, na grande diferença existente entre o coeficiente de expansão térmica do *DLC* e dos aços, é difícil depositar diretamente filmes de *DLC* com elevada aderência. Neste trabalho apresentamos um estudo sobre a deposição de filmes de *DLC* sobre os aços SAE 6150 e AISI 304 com o intuito de melhorar a adesão entre filme e substrato. Para a preparação das amostras foi utilizada a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma DC-pulsado. Em um primeiro momento, foram realizados processos de modificação de superfície do aço SAE 6150 através de diferentes estágios de termodifusão de carbono e nitrogênio anteriores a deposição de filmes. Dentre os dados analisados, as difrações de raios-X indicaram a formação de fases de carbetos e nitretos na superfície no aço SAE 6150 modificado. A espectroscopia de espalhamento Raman mostrou que a modificação de superfície proporcionou o surgimento de ligações de carbono com características semelhantes às encontradas no *DLC*, e provavelmente isto auxiliou na obtenção de adesão entre filme e substrato. A dureza dos filmes corresponde a aproximadamente 19 GPa. A adesão foi avaliada através de teste de riscamento que, devido ao processo de alteração da superfície, demonstrou ser superior a revestimentos de *DLC* depositados por técnicas semelhantes. Análises via EDX demonstraram uma alta concentração de carbono nas regiões de interface. Medidas de XPS indicaram a formação de compostos de  $Fe_{2,3,4}N$ ,  $Fe_xC_yN_z$  e  $Fe_3C$  nas primeiras camadas atômicas da superfície do aço SAE 6150. Desta maneira, conseguiu-se identificar que a carbonitreção modificou a superfície do aço SAE 6150 gerando um gradiente de composição atômica e uma significativa variação no perfil de dureza, onde se pode inferir que existe uma região intermediária com baixa energia interfacial capaz de reduzir o descasamento de expansão térmica na superfície, proporcionando assim, um filme aderente ao substrato. Um segundo estudo consistiu na comparação entre as aderências de filmes de *DLC* depositados sobre os aços SAE 6150 e AISI 304. Foi verificada a influência da variação de temperatura de carbonitreção dos aços mencionados dentro do intervalo de 430 a 550°C. Verificou-se que o aço SAE 6150 tratado a temperatura de 460°C apresentou melhor aderência de filmes, verificada através da maior distância de delaminação do revestimento, enquanto que para o aço AISI 304 o mesmo efeito ocorreu para a amostra tratada a 430°C. De maneira geral, os resultados das técnicas de caracterização de superfície conciliados com os tribológicos foram capazes de indicar a formação de uma região de transição com propriedades mecânicas intermediárias entre o filme e substrato, o que resultou na obtenção de boas aderências dos filmes de *DLC* sobre os aços estudados.



## STEEL SURFACE MODIFICATION FOR DLC FILMS ADHESION IMPROVEMENTS

### ABSTRACT

Nowadays, because of the excellent physical and chemical properties of Diamond-like Carbon-DLC films, there is a science and technology race for the development of this coating on metal surfaces in general and in particular those based on iron. From the moment that the research in this area achieves adhesion improvement between DLC films and steel, it will become an excellent material for a variety of applications in automotive, aerospace, biomedical industries. However, due to excessive residual compressive stress that usually accompanies the growth of DLC films and the large difference between the thermal expansion coefficient of the DLC and the steel, it is difficult to deposit DLC films with high adhesion. We present a study on the deposition of DLC films on the steels SAE 6150 and AISI 304 in order to improve the adhesion between film and substrate. The technique used for sample preparation was chemical vapor deposition assisted by DC-pulsed plasma. At first, processes were carried out surface modification of SAE 6150 steel through different stages of carbon and nitrogen thermodiffusion prior to film deposition. Among the data analyzed, the X-ray diffraction indicated the formation of carbide and nitride phases on the surface of the SAE 6150 modified steel. Raman spectroscopy showed that the surface modification promoted the emergence of carbon bonds with similar characteristics to those found in DLC, and this probably can explain the adhesion obtained between film and substrate. The hardness of the films was measured at about 19 GPa. Adhesion was evaluated by scratch test that due to the process of surface modification, proved superior to DLC coatings deposited by similar techniques. EDX analysis showed a high concentration of carbon in the interface region. XPS measurements indicated the formation in the first surface atomic layers of SAE 6150 steel of  $\text{Fe}_{2,3,4}\text{N}$ ,  $\text{Fe}_x\text{C}_y\text{N}_z$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Thus, it is reasonable to identify that the carbonitriding modified of the SAE 6150 steel with a gradient of atomic composition and a significant variation in the hardness profile, where one can infer that there is an intermediate region with low interfacial energy that can reduce the mismatch thermal expansion of the area where received the DLC coating, in this way provide a adhesive film to the substrate. A second study was the comparison between the adhesion of DLC films deposited on SAE 6150 and AISI 304 steels. The influence of carbonitriding steels temperature variation listed within the range from 430 to 550 ° C. It was found that the SAE 6150 treated at a temperature of 460 ° C showed better adhesion of films, by the greater distance from delamination of the coating found it, while for the AISI 304 the same effect occurred for the sample treated at 430 ° C. Overall, the results of surface characterization techniques reconciled with the tribological were able to indicate the formation of a transition region with intermediate mechanical properties between film and substrate, which resulted in achieving good adhesion of DLC films on the studied steels.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Diagrama de fase ternária do carbono amorfo em função das concentrações das ligações químicas do elemento carbono. As extremidades representam: diamante ( $sp^3$ ), a grafite ( $sp^2$ ) e hidrocarbonetos ( $H$ ).  
Fonte: adaptada de Ferrari; Robertson (2000). ..... 5
- Figura 2.2 – Diagrama das propriedades mecânicas nas diferentes regiões entre filme substrato.  
Fonte: adaptada de Holmberg et al. (2000). ..... 8
- Figura 2.3 – Engrenagens *MEMS* produzidas pelo processo de litografia através de feixe de elétrons sobre filmes de *DLC*.  
Fonte: Mousinho et al. (2003). ..... 13
- Figura 1.1 – Diagrama esquemático do espectro Raman do *DLC*. A linha pontilhada indica que o deslocamento de posição da banda *G* é causado pela quantidade de ligações  $sp^3$ .  
Fonte: adaptada de Ferrari; Robertson (2000). ..... 15
- Figura 2.5 – Verificação da superfície de filmes de carbono amorfo através de espectros *XPS* estendido  
Fonte: adaptada de Filik et al. (2003). ..... 17
- Figura 2.6 – Curvas típicas de profundidade versus força provenientes de nanoindentações correlacionadas com as respectivas imagens da indentação via *AFM*.  
Fonte: Yonezu; Chen (2010). ..... 20
- Figura 2.7 – Imagem obtida por MEV da trilha formada pelo ensaio de riscamento sobre filme de *TiN* e os correspondentes gráficos de coeficiente de atrito e emissão acústica versus carga aplicada.  
Fonte: adaptada de Kataria et al. (2010). ..... 21
- Figura 2.8 – Fotografias microscópicas da superfície desgastada e o gráfico correspondente de perfilometria que demonstra a profundidade da trilha em dois diferentes meios (a) superfície lisa em meio aquoso, (b) superfície lisa ao ar, (c) superfície rugosa em meio aquoso e (d) superfície rugosa no ar.  
Fonte: Suzuki et al. (2010). ..... 23
- Figura 2.9 – Padrões de difração de raios-X de um aço modificado, (a) aço sem

	tratamento, (b) aço após tratamento com proporção gasosa de nitrogênio e hidrogênio de um para zero, ou seja, N/H=1:0, (c) aço após tratamento com N/H=1:1 e (d) aço após tratamento com N/H=1:3.	
	Fonte: Chen et al. (2009).....	24
Figura 2.10	– Análise via <i>EDX</i> de uma superfície de aço com filme de <i>DLC</i> lubrificada com aditivos que apresentou elevado desgaste do filme.	
	Fonte: Jia et al. (2009).....	25
Figura 3.1	– Câmara de deposição de <i>DLC</i> através da técnica DC pulsado <i>PECVD</i> ...	27
Figura 3.2	– Rugosidade da superfície de uma das amostras de aço antes dos processos de tratamento e deposição do filme de filme utilizados neste trabalho.....	30
Figura 3.3	– <i>Ultra Micro Indentation System UMIS</i> . (a) Penetrador de diamante Berkovich sobre o quartzo. (b) Câmera de monitoramento posicionada sobre exato ponto do local de penetração na amostra. ....	32
Figura 3.4	– Equipamento nanoindentador e <i>AFM</i> fabricado pela <i>Hysitron Triboscope</i> . ....	33
Figura 3.5	– Fotografia da ponta de diamante tipo <i>Berkovich</i> com raio de curvatura de 8,8 $\mu\text{m}$ utilizada para as medidas de dureza no equipamento nanoindentador <i>Hysitron Triboscope</i> . ....	33
Figura 3.6	– Tribômetro <i>CETR</i> utilizado para as medidas de aderência no modo teste de riscamento.....	34
Figura 4.1	– a) Difratogramas padrões de raios-X das fases $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ , $\text{Fe}_5\text{C}_2$ e $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . ....	38
	b) Difratogramas de raios-X das amostras de aço SAE 6150 tratadas em diferentes estágios de plasma com metano, hidrogênio e nitrogênio. ....	38
Figura 4.2	– Perfil da composição química da seção transversal do aço SAE 6150 com filme de <i>DLC</i> . ....	39
Figura 4.3	– Espectros de espalhamento Raman das amostras de aço SAE 6150 tratadas em diferentes estágios de carbonitretação (CN1, CN2 e CNCE) e do filme de <i>DLC</i> . ....	40
Figura 4.4	– Espectro <i>XPS</i> da amostra <i>CN1</i> indicando a presença de <i>C, N, O, Al, Fe, Na e Ca</i> . ....	42
Figura 4.5	– Espectro <i>XPS</i> da amostra <i>CN2</i> indicando a presença de <i>C, N, O, Al e Fe</i> . ....	43
Figura 4.6	– Espectro <i>XPS</i> da amostra <i>CNC</i> indicando a presença de <i>C, N, O, Al e Fe</i> . ....	43

Figura 4.7 – Espectro <i>XPS</i> da amostra <i>CNCE</i> indicando a presença de <i>C, N, O, Al e Fe</i> .....	44
Figura 4.8 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CN1</i> .....	46
Figura 4.9 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CN2</i> .....	46
Figura 4.10 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNC</i> .....	47
Figura 4.11 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNCE</i> .....	47
Figura 4.12 – Medidas de concentração atômica das ligações de carbono nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitretação. ....	48
Figura 4.13 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CN1</i> .....	49
Figura 4.14 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CN2</i> .....	49
Figura 4.15 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNC</i> .....	50
Figura 4.16 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNCE</i> .....	50
Figura 4.17 – Medidas de concentração atômica das ligações de nitrogênio nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitretação.....	51
Figura 4.18 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CN1</i> .....	52
Figura 4.19 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CN2</i> .....	52
Figura 4.20 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNC</i> .....	53
Figura 4.21 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNCE</i> .....	53
Figura 4.22 – Medidas de concentração atômica das ligações de ferro nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitretação. .	54
Figura 4.23 – Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas	

	terminais de superfície da amostra <i>CN1</i> .....	55
Figura 4.24	– Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CN2</i> .....	55
Figura 4.25	– Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNC</i> .....	56
Figura 4.26	– Espectro <i>XPS</i> com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra <i>CNCE</i> .....	56
Figura 4.27	– Medidas de concentração atômica das ligações de oxigênio nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitreção. ....	57
Figura 4.28	– Nanoindentação feita na seção transversal de uma amostra de aço com filme de <i>DLC</i> com a aplicação de carga de 0,5 mN.Figura 4.29 – Série de micro indentações na seção transversal do aço SAE 6150.....	58
Figura 4.29	– Série de micro indentações na seção transversal do aço SAE 6150.....	59
Figura 4.30	– Variação de dureza ao longo da seção transversal do aço modificado, neste gráfico o ponto 0 $\mu\text{m}$ representa a superfície do aço.....	62
Figura 4.31	– Gráfico da dureza encontrada na superfície de três amostras com a variação de carga entre 50 e 150 mN. Amostra ( <i>6150</i> ): aço sem tratamento; ( <i>CN2</i> ) aço com primeiro estágio de tratamento via <i>PECVD</i> ; ( <i>CNCE</i> ) aço pré-tratado até o estágio de tratamento antes da deposição de <i>DLC</i> .....	63
Figura 4.32	– Morfologia da superfície do aço com estágio de pré-tratamento antes da deposição do <i>DLC</i> (amostra <i>CNCE</i> ).....	64
Figura 4.33	– Trilhas provenientes do ensaio de riscamento (a, b e c). As setas indicam o início do teste e o ponto de delaminação do filme de <i>DLC</i> , respectivamente.....	66
Figura 4.34	– Profundidade de indentação, força aplicada, força de atrito e coeficiente de atrito durante teste de riscamento sobre um filme de <i>DLC</i> depositado sobre SAE 6150. Estas medidas correspondem à trilha apresentada na Figura 4.33 (a).....	68
Figura 4.35	– Profundidade de indentação, força aplicada, força de atrito e coeficiente de atrito durante teste de riscamento sobre um filme de <i>DLC</i> depositado sobre SAE 6150. Estas medidas correspondem à trilha apresentada na Figura 4.33 (b). ....	69
Figura 4.36	– Profundidade de indentação, força aplicada, força de atrito e coeficiente	



de atrito durante teste de riscamento sobre um filme de <i>DLC</i> depositado sobre SAE 6150. Estas medidas correspondem à trilha apresentada na Figura 4.33 (c).....	70
Figura 4.37 – Espessura do filme de <i>DLC</i> sobre o aço SAE 6150 (a) e aço AISI 304 (b). .....	72
Figura 4.38 – Análise EDX sobre: (a) o filme de <i>DLC</i> (b) a área danificada pelo teste de riscamento. Amostra de aço SAE 6150 modificada por processo de carbonitretação à temperatura de 460°C. ....	73
Figura 4.39 – Análise EDX sobre: (a) o filme de <i>DLC</i> (b) a superfície danificada pelo teste de riscamento. Amostra de aço AISI 304 modificada por processo de carbonitretação à temperatura de 430°C. ....	74
Figura 4.40 – Padrão de difração de raios-X para os aços modificados sob diferentes temperaturas de carbonitretação (a) SAE 6150 e (b) AISI 304. ....	78
Figura 4.41 – Variação do coeficiente de atrito em relação à temperatura de modificação de superfície para os aços SAE 6150 e AISI 304.....	79
Figura 4.42 – Variação da emissão acústica em relação à temperatura de modificação de superfície para os aços SAE 6150 e AISI 304, os símbolos no gráfico são os mesmos usados na Figura 4.41.....	80
Figura 4.43 – Variação da distância de delaminação, ou seja, comprimento do ponto inicial de riscamento até o início de delaminação do filme em relação à temperatura de modificação de superfície. Os símbolos no gráfico são os mesmos usados na Figura 4.41.....	81
Figura 4.44 – Imagens MEV da distância de delaminação do filme na amostra de aço 6150. Amostra com temperatura de tratamento de superfície de (a) 550°C e (b) 460°C. ....	82
Figura 4.45 – Imagens MEV da distância de delaminação do filme na amostra de aço AISI 304 amostra com temperatura de tratamento de superfície de (a) 550°C e (b) 430°C. ....	83



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros envolvidos nos dos processos de tratamento e deposição de filme. ....	29
Tabela 3.2 – Composição química do substrato de aço. ....	29
Tabela 4.1 – Resultados da variação de intensidade dos picos das bandas <i>G</i> e <i>D</i> e o índice $I_D/I_G$ . ....	41
Tabela 4.2 – Composição atômica (%) da superfície das amostras após etapas de pré-tratamento verificadas via <i>XPS</i> . ....	44
Tabela 4.3 – Razão entre as bandas $I_D/I_G$ , posição da banda $G(\omega_G)$ , largura a meia altura da banda $G(\Gamma_G)$ e rugosidade do filme de DLC sobre o aço modificado em diferentes temperaturas de carbonitreção. ....	76



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	– <i>Atomic Force Microscopy</i>
cm	– Centímetros
PECVD	– <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
D	– Difusidade
$I_D/I_G$	– Razão entre as intensidades dos picos D e G no espectro Raman
IBAD	– Ion Beam Assisted Deposition
INPE	– Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	– Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
°C	– Grau Celsius
sccm	– <i>Standard cubic centimeter per minute</i>
$\omega_G$	– Posição da banda G
$\Gamma_G$	– Largura a meia altura da banda G
$\mu\text{m}$	– Micrometros
$\sigma$	– Ligação tipo sigma
$\pi$	– Ligação tipo pi
$\lambda$	– Comprimento de onda
Pa	– Pascal
Ra	– Rugosidade aritmética
Rq	– Rugosidade quadrática



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Revestimentos de superfícies de aço com carbono amorfo tipo diamante</b>	<b>3</b>
<b>2.2 DLC</b> .....	<b>4</b>
<b>2.3 Propriedades tribo-mecânicas dos filmes de DLC</b> .....	<b>6</b>
<b>2.4 Processos de Deposição dos filmes de DLC</b> .....	<b>8</b>
<b>2.5 Aplicações dos filmes de DLC</b> .....	<b>9</b>
<b>2.6 Caracterizações dos filmes de DLC</b> .....	<b>14</b>
2.6.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	14
2.6.2 Microscopia de força atômica .....	16
2.6.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X .....	16
2.6.4 Durômetro e tribômetro .....	18
2.6.5 Perfilometria .....	22
2.6.6 Difração de raios-X e Energia dispersiva de raios-X .....	24
2.7 Carbonitreção da superfície do aço .....	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1 Modificação da superfície de substratos de aço SAE 6150 para a deposição de revestimentos aderentes de DLC</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1.1 Difração de raios-X e perfil de concentração de carbono</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1.2 Espectroscopia de espalhamento Raman</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X</b> .....	<b>42</b>
<b>4.1.3.1 Elementos químicos encontrados na superfície</b> .....	<b>45</b>
4.1.3.1.1 Carbono (C1s) .....	45
4.1.3.1.2 Nitrogênio N(1s) .....	48

4.1.3.1.3	<i>Ferro (Fe 2d<sub>3/2</sub>)</i> .....	51
4.1.3.1.4	<i>Oxigênio (O 1s)</i> .....	54
<b>4.1.4</b>	<b>Perfil de dureza e difusão</b> .....	<b>57</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Teste de riscamento</b> .....	<b>64</b>
<b>4.2</b>	<b>Efeitos do processo de carbonitreção nas propriedades de adesão dos filmes de carbono tipo diamante sobre os aço SAE 6150 e AISI 304. ....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Espessura de filme e EDX sobre área delaminada</b> .....	<b>72</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Espectroscopia Raman e Difração de raios X. Características do filme e alteração de fases no aço SAE 6150 e AISI 304.....</b>	<b>75</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Teste de riscamento e comparação de aderência dos filmes de <i>DLC</i> .....</b>	<b>79</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>87</b>
	<b>PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS</b> .....	<b>95</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Através de um estudo sistemático e investigativo, dentro do grupo de Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE) localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos, este trabalho tem como objetivo auxiliar a compreensão do processo de deposição de filmes aderentes de *DLC* sobre o aço.

Devido à tensão residual compressiva que normalmente acompanha o crescimento de revestimento de *DLC*, (do inglês *Diamond like-Carbon*), e da elevada diferença entre os coeficientes de expansão térmica do *DLC* e dos aços, é praticamente impossível depositar diretamente filmes de *DLC* com espessuras superiores a 0,25  $\mu\text{m}$  sobre o aço sem que ocorra o efeito de delaminação.

O processo de obtenção de filmes aderentes de *DLC* ao aço a ser descrito a seguir, ocorre, através de uma sequência de processos de modificação de superfície por processos de difusão de carbono e nitrogênio anteriores aos processos de formação de filme. Somado a isso, um diferencial deste trabalho em relação a trabalhos anteriores é que os processos de modificação de superfície e de deposição do filme ocorrem dentro de um mesmo reator, não necessitando de um interrompimento e quebra de vácuo entre o tratamento do aço e a deposição de filme. Os processos explorados neste trabalho resultaram em uma superfície que se altera em relação ao volume do material, com um gradiente de composição e variação no perfil de dureza do substrato, gerando uma região intermediária capaz de reduzir a energia interfacial, além de melhorar o casamento de expansão térmica, proporcionando assim, um filme aderente ao substrato.

Neste trabalho, também são apresentados resultados provenientes das técnicas de caracterizações de superfície, incluindo tribológicas, com o objetivo de se obter o completo domínio da tecnologia envolvida no revestimento de dois tipos de aço (SAE 6150 e AISI 304) com filmes de *DLC*. Neste sentido e com o intuito de se entender os processos de modificação de estrutura e formação de interface entre os filmes de *DLC* e os aços, um ponto importante a ser explorado neste trabalho está associado ao estudo

dos mecanismos envolvidos nos processos que levam à aderência do filme de *DLC* em substratos metálicos. Além disso, o alcance das melhorias de adesão dos diferentes tipos de filmes de *DLC* sobre o aço abrange um amplo campo investigativo, no âmbito de parâmetros experimentais, pois para os diversos tipos de ligas de aço o comportamento da adesão é substancialmente diferente para cada uma delas. Do ponto de vista de preocupação com o meio ambiente, incluem-se a estes objetivos a viabilização de substituição de revestimentos que, devido aos meios de produção, causam danos ao meio ambiente por revestimentos de filmes de *DLC* que são produzidos através de processos que não descartam no meio ambiente qualquer tipo de resíduo poluente.

Os capítulos seguintes estão organizados da seguinte forma:

- Capítulo 2: Apresentação do objeto de estudo que são os filmes de Carbono tipo-Diamante, suas propriedades tribo-mecânicas, processos de deposição, aplicações e caracterizações;
- Capítulo 3: Apresentação dos métodos experimentais e materiais empregados na busca de se entender os processos de obtenção de aderência dos filmes de *DLC*;
- Capítulo 4: Apresentação e discussão de resultados do estudo da modificação de superfície de substratos de aço SAE 6150 para a deposição de revestimentos aderentes de *DLC* e, discussão de resultados sobre os efeitos do processo de carbonitreção em diferentes temperaturas nas propriedades de adesão dos filmes de carbono tipo diamante sobre o aço SAE 6150 e AISI 304;
- Capítulo 6: Conclusões.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados tópicos relacionados ao *DLC*, suas propriedades mecânicas, os processos de deposição, suas aplicações, caracterizações e por fim, uma breve descrição sobre carbonitretação de aços em geral.

### 2.1 Revestimentos de superfícies de aço com *DLC*

O domínio da produção de aço possibilitou o desenvolvimento de grandes nações e o Brasil se encontra entre os dez maiores produtores de aço no mundo, segundo *World Steel Association* (<http://worldsteel.org/>) demonstrando assim a necessidade e demanda que existe no desenvolvimento de tecnologias relacionadas a este material. Somado a isso, tecnologias que melhorem o desempenho, do ponto de vista tribológico, da superfície do aço trarão grandes benefícios para a indústria mecânica em geral.

Estudos iniciais a respeito de filmes de carbono tipo diamante, termo do inglês “*Diamond Like Carbon*” (*DLC*), são de 1971, quando Aisenberg e Chabot prepararam os primeiros filmes. Desde então, o *DLC* tem sido alvo de amplos estudos para o entendimento dos seus mecanismos de formação. As aplicações deste revestimento são devido às excelentes propriedades físicas e químicas, tais como: alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste corrosivo e erosivo, inércia química, transparência ótica etc. Em vista destas qualidades, o *DLC* pode ser usado como um excelente material de revestimento (GRILL, 1999). A diversidade de métodos de deposição deste tipo de revestimento permite uma flexibilidade de aplicações, onde as suas propriedades podem ser alteradas, de acordo com necessidades específicas. Aplicações inovadoras para estes filmes estão relacionadas com processos integrados de microeletrônica, sendo que diversas publicações demonstram a importância dos filmes de *DLC* neste mercado, tornando-se assim, um revestimento apropriado para dispositivos de discos rígidos, cujo papel principal é o de evitar a corrosão e perda de dados, sem prejudicar o seu desempenho (KOMATSU et al., 1999; GOPINATHAN et

al., 1999; PIAZZA et al., 2005). Ademais, as propriedades citadas são imprescindíveis para a indústria mecânica em geral, principalmente sobre superfícies metálicas, aumentando a resistência ao desgaste conciliada a um baixo coeficiente de atrito (TRAVA-AIROLDI\*\* et al., 2007). Outro fator importante a ser considerado é que o *DLC* é um excelente candidato para o uso como revestimento biocompatível em implantes ortopédicos, tanto pelo seu baixo coeficiente de atrito quanto pela composição química composta de carbono e hidrogênio. Na área de biomedicina, um grande número de próteses biomecânicas tem sido implantado todos os anos em todo o mundo, contudo poucos tipos de materiais possuem superfícies biocompatíveis (CUI et al., 2000). Fatores como, tensões superficiais e reações químicas podem provocar problemas na aderência de revestimentos em implantes, podendo ocorrer assim à rejeição do organismo humano, problemas estes que não aconteceriam com superfícies revestidas com *DLC* de alta aderência, sendo este mais um importante motivo de se esclarecer os processos de obtenção de aderência e como de fato, obter o domínio dessa tecnologia. A seguir, será apresentado sob um ponto de vista atômico estrutural o que é o *DLC*.

## 2.2 *DLC*

Os materiais cristalinos à base de carbono apresentam alótropos devido à capacidade do átomo de carbono estar presente em estruturas atômicas sob hibridizações do tipo  $sp^3$  e  $sp^2$ . Por exemplo, a *grafite*, um alótropo estável totalmente composto por elementos de carbono, é constituída de lamelas de átomos com ligações híbridas do tipo  $sp^2$  entre si, sendo este material, um bom lubrificante sólido e também muito utilizado como eletrodo na eletroquímica. Por sua vez, o *diamante* possui apenas hibridizações  $sp^3$ , sendo um material com propriedades bem conhecidas como, extrema dureza, transparência ótica e elevada resistência ao desgaste. Devido ao seu alto valor comercial e industrial a síntese do diamante é possível através de técnicas de baixa e alta pressão, com isso, a deposição direta de filmes de diamante em alguns tipos de materiais, como o silício, por exemplo, vislumbrou a comunidade científica a possibilidade de se obter a deposição de filmes de diamantes em materiais metálicos, o que seria um grande avanço

tecnológico. Contudo, ainda não é possível a adesão direta de filmes de diamante em substratos ferrosos. Com isso, diversas pesquisas em torno de materiais carbonosos fizeram com que novos materiais surgissem como candidatos a ter aderência em superfície à base de ferro, e um destes materiais é o *DLC*. Este por sua vez, é um material que não possui rede cristalina. O *DLC* possui uma mistura de ligações químicas híbridas dos tipos  $sp^2$  e  $sp^3$  entre os átomos de carbono, além da presença de átomos de hidrogênio. Os filmes de *DLC* também são denominados de carbonos amorfos (*a-C*), carbono amorfo tetraédrico (*ta-C*) e carbono amorfo hidrogenado (*a-C:H*), como pode ser verificado na Figura 2.1, onde a variação das qualidades dos filmes está relacionada com as proporções entre as quantidades de ligações de carbono e hidrogênio.

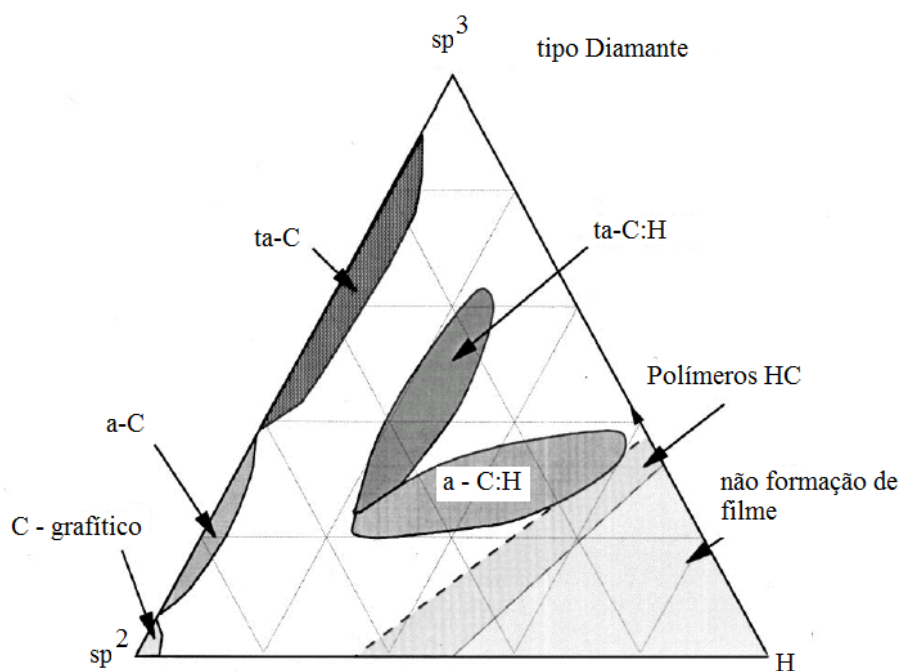


Figura 2.1 – Diagrama de fase ternária do carbono amorfo em função das concentrações das ligações químicas do elemento carbono. As extremidades representam: diamante ( $sp^3$ ), a grafite ( $sp^2$ ) e hidrogênio ( $H$ ).

Fonte: adaptada de Ferrari; Roberstson (2000).

Atualmente, existe no meio científico um grande interesse sobre estes materiais à base de carbono devido às suas propriedades físicas, como: alta resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito, transparência ótica e inércia química. Com o avanço de algumas técnicas de deposição e estudos de melhorias de adesão do *DLC*, estes revestimentos poderiam revestir outros metais, como alumínio, tungstênio e ligas de titânio (ROBERTSON, 1994). A seguir, está sendo apresentado como a estrutura atômica do *DLC* está relacionada com as suas propriedades tribo-mecânicas.

### **2.3 Propriedades tribo - mecânicas dos filmes de *DLC***

A alta dureza, a resistência ao desgaste e o baixo coeficiente de atrito são importantes propriedades tribo-mecânicas do *DLC*. Porém, uma das razões que restringem a produção industrial deste tipo de revestimento e suas aplicações é a elevada tensão compressiva interna, chegando a valores em torno de 10 GPa, que interferem fortemente na adesão entre filme e substrato, conduzindo para um efeito indesejado de desprendimento do filme (CHOY et al., 2000). 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. Para tentar resolver este problema de baixa adesão do *DLC* em substratos metálicos, diversos métodos têm sido usados para relaxar a tensão interna no filme, por exemplo, a inserção de elementos dopantes como *Ti*, *Cr*, *W*, *N*, *B* e *Si*. A incorporação do *Ti* teria a função de evitar a difusão do *C* no *Fe* reduzindo a tensão total em até 2 GPa nos filmes dopados de *DLC* (WANG et al., 2007). Todavia, importantes resultados a respeito de deposição de filmes de *DLC* pela incorporação de interface de silício através da técnica de DC - Pulsado *PECVD* foram encontrados no trabalho de Trava-Airoldi (\*\*2007). Neste trabalho, verificou-se que a técnica DC-Pulsado *PECVD* foi a que apresentou os melhores resultados de aderência, baixo coeficiente de atrito, além de produzir filmes com uma

relativa tensão interna reduzida, alta dureza e o menor custo de produção dentre as técnicas r.f. *PACVD* e *IBAD*. Além desse, outros trabalhos demonstram que a sintetização de intercamadas com um material com características intermediárias em relação a ambos, filme e substrato, podem proporcionar filmes de *DLC* aderentes à materiais metálicos (AGER III et al., 1997; JEONG et al., 2000; KIM et al., 2007).

A baixa adesão de filmes à base de carbono sobre os aços está também relacionada com a capacidade de difusão do elemento carbono em meio ao ferro. Além disso, a alta solubilidade do carbono em materiais ferrosos previne a deposição de filmes à base de carbono, resultando em baixa adesão do revestimento de *DLC*. No trabalho de Kameyama et al. (2007), o tratamento de superfície de aço por uma combinação de bombardeamento de partículas de cromo e deposição do filme de *DLC* possibilitou a adesão e aumento da dureza da superfície, resultando em propriedades mecânicas do substrato casadas com aquelas do revestimento de *DLC* (KAMEYAMA et al., 2007).

Ao se estudar os processos de obtenção de aderência de um revestimento, devem-se verificar diversas características pertencentes às diferentes camadas entre filme e substrato, ou seja, fatores como, a resistência ao cisalhamento, a reatividade química e a rugosidade são importantes pontos a serem considerados, ademais na região interna de um revestimento, propriedades mecânicas como dureza, elasticidade, tenacidade, estabilidade e condutividade térmica são primordiais no entendimento da estrutura do filme e, por sua vez, na região de interface, aspectos como, a adesão e a resistência ao cisalhamento fornecem dados específicos sobre a aderência entre o filme e substrato, e por fim, no substrato as características mecânico-estruturais. Procura-se mostrar no diagrama da Figura 2.2 pontos importantes de estudo de superfície envolvendo três regiões de interesse: o substrato, a interação entre substrato e filme e a superfície do filme em si. Além disso, é feita uma abordagem dos requisitos de superfície para diferentes aplicações na área tribológica.

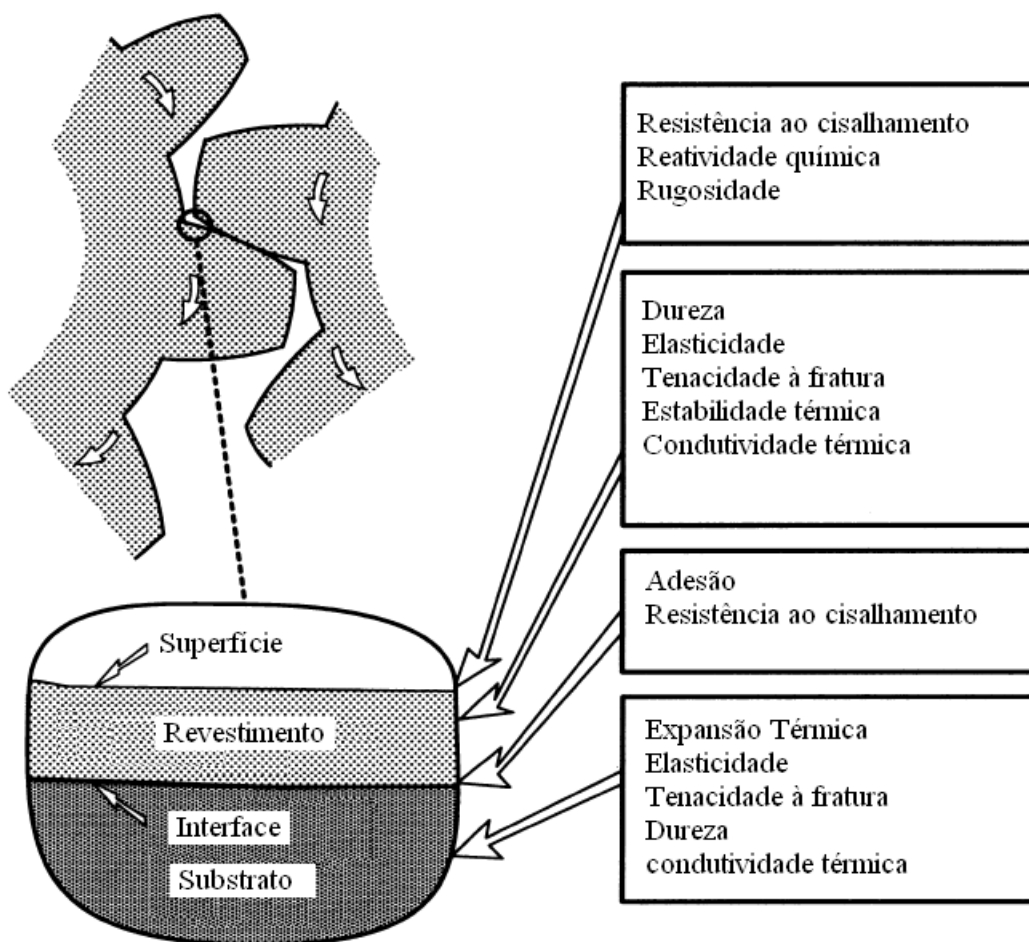


Figura 2.2 – Diagrama das propriedades mecânicas nas diferentes regiões entre filme substrato.

Fonte: adaptada de Holmberg et al. (2000).

## 2.4 Processos de Deposição dos filmes de *DLC*

A deposição de filmes de *DLC* tem como característica comum em alguns processos o bombardeamento de átomos com energias que variam de 20 a 500 eV. De maneira geral, a diferença entre cada técnica está relacionada com: tipo de descarga elétrica, formato dos eletrodos, fonte de energia, temperatura do substrato e proporção entre os gases precursores de deposição. A superfície que receberá o bombardeamento dos íons deve



ser cuidadosamente preparada por processos de polimento e limpeza, e eventualmente a inclusão de processos de difusão. As técnicas *Sputtering* (YELDOSE; RAMAMOORTHY, 2008) e as de deposição via plasma assistidas por *PECVD*, *IBAD* e RF-pulsado são amplamente usadas na obtenção dos filmes de *DLC* (ROBERTSON, 1994; CAPOTE et al., 2006; BONETTI et al., 2006; TRAVA-AIROLDI\* et al., 2007; TRAVA-AIROLDI\*\* et al., 2007).

Os processos de nucleação e formação dos filmes de *DLC* baseiam-se nas teorias de subimplantação iônica, camada absorvida e carbonitreção. Resumidamente, a implantação iônica consiste na penetração de átomos de carbono que dependendo da sua energia de impacto com a superfície, além de penetrar na mesma pode alterar a densidade atômica da estrutura carbônica (ROBERTSON, 1993). O processo de camada absorvida se refere à capacidade de ligação de átomos localizados na superfície, ou seja, pela presença de radicais de hidrocarbonetos ocorrem interações químicas através de ligações pendentes de  $H^*$  com a substituição de  $CH_x$ , uma vez que toda a estrutura a ser formada depende da quantidade de átomos ligantes presentes na atmosfera (JACOB, 1998). A carbonitreção, assim como a nitreção, consiste em um processo termoquímico que envolve a difusão de nitrogênio em materiais metálicos (GONTIJO et al., 2004), porém além do nitrogênio ocorre a difusão do carbono simultaneamente. Serão apresentados a seguir, alguns trabalhos que demonstram as possibilidades de aplicação do *DLC* na indústria automobilística, aeronáutica, de gasodutos, eletrônica, micro-eleto-mecânica e de prótese ortopédica.

## **2.5 Aplicações dos filmes de *DLC***

Com o avanço da tecnologia de materiais, muitas peças aeronáuticas e automobilísticas têm sido desenvolvidas para trabalharem em ambientes que exigem grandes esforços tensivos em ambientes com condições extremas de trabalho como, temperaturas elevadas, excesso de carga, alta velocidade de rotação, ou seja, ambientes em que a diminuição de atrito tem papel fundamental na vida útil das peças. Somado a isso, outro fator relevante em relação à diminuição de atrito, é a economia de combustível que está

diretamente ligada com fatores econômicos e ambientais. Sistemas que apresentam melhorias em termos tribológicos tendem a ter uma diminuição na temperatura de trabalho contribuindo assim, por exemplo, com a vida útil de rolamentos de rotores e mancais, intrinsecamente a isso se têm menores ruídos, vibrações e frequências de manutenção, além de um significativo aumento do limite de carga, contribuindo assim em melhorias de rendimento. Com isso, podemos inferir que superfícies revestidas com filmes de *DLC* são apropriadas para melhorias nas condições mencionadas acima. Além do mais, este revestimento tem apresentado menores taxas de desgastes quando em contato com outra superfície com baixo coeficiente de atrito. Relacionado a isso, também existe o efeito de prevenção de adesão de resíduos indesejáveis na superfície de trabalho devido ao baixo atrito. Embora, óleo de máquina seja um lubrificante muito usado, camisas de motores também poderiam ser revestidas com *DLC*, ou até mesmo um revestimento autolubrificante híbrido sólido-líquido viscoso (MYIAKE et al., 2004).

O *DLC* como lubrificante sólido é uma excelente alternativa como revestimento de esferas de aço em mecanismos de rolamento de uso aeroespacial. No trabalho de Vanhulsel et al. (2007), revestimentos de *DLC* altamente hidrogenados (~ 50 %) foram analisados sobre substratos de aço em testes de coeficientes de atrito e desgaste, e demonstraram excelente desempenho em testes tribológicos em vácuo, simulando ambientes espaciais. Além destes benefícios o filme proposto neste trabalho poderia substituir, em parte, os revestimentos à base de cromo. De acordo com agências de proteção ambiental que regulam os procedimentos de uso e descarte de materiais tóxicos, os revestimentos produzidos por eletrodeposição despejam água contaminada ao meio ambiente, com isso, existe uma busca de processos alternativos para a substituição deste processo.

O cromo usado no revestimento de aços de alta resistência possui degradação na sua vida em fadiga<sup>1</sup>. Essa degradação de vida em fadiga ocorre devido às tensões internas entre o cromo depositado e o substrato de aço, restando assim resíduos de cromo no

---

<sup>1</sup> Vida em fadiga corresponde ao número de ciclos necessários para causar a falha em um nível de tensão específico (Callister, W., 2002).

meio ambiente. Portanto, existe uma necessidade emergente da substituição do cromo por um revestimento ambientalmente aceitável, e que seja eficaz contra o desgaste e a corrosão tanto quanto a cromagem. Com isso, os filmes de *DLC* têm a vantagem de serem produzidos através de um processo por via seca que não despeja no meio ambiente água contaminada usada no processo. Portanto, a cobertura de *DLC* em peças metálicas seria uma boa alternativa para a substituição da atual eletrodeposição de cromo nos processos de revestimento de aço (LI et al., 2003; SUNDARAM et al., 2006).

A densidade de armazenamento magnético é um tema que há alguns anos chama a atenção devido à necessidade de se alcançar cada vez mais armazenamento de dados aliado a redução de espaço em discos magnéticos. Devido às propriedades mecânicas dos filmes de *DLC*, alguns autores (GOPINATHAN et al., 1999; FERRARI et al., 2004; DONGPING et al., 2003; PIAZZA et al., 2005, LI; CHUNG, 2006) relataram seus resultados de pesquisas a respeito das contribuições provenientes do *DLC* em discos e leitores magnéticos, e de maneira geral, foi demonstrado que este revestimento proporcionou melhorias substanciais nas propriedades tribológicas, como, a diminuição do desgaste mecânico na região entre leitor e área a ser lida, contribuindo assim para a proteção e armazenamento de dados sem interferir nas propriedades óticas. A aplicação dos filmes de *DLC* com espessuras em escalas nanométricas como camadas protetoras para discos rígidos de grande capacidade de armazenamento magnético foi satisfatória, sendo que as principais preocupações no desenvolvimento de discos rígidos estão associadas às propriedades mecânicas e a estrutura atômica do filme protetor (CHO et al., 2005).

Os revestimentos de *DLC* podem atuar como agente anticorrosivo em gasodutos, como foi verificado no trabalho Huang et al. (2003) onde foi desenvolvida uma técnica de deposição, que teve como objetivo melhorar a resistência à corrosão em substratos de aço. Em seu trabalho, Huang et al. (2003) utilizou espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar as melhorias no aço quanto à resistência à corrosão. Devido a sua excelente inércia química, o filme de *DLC* não apenas agiu como barreira física entre o substrato de aço e o meio que o corroeu, mas também aumentou a resistência do

processo anódico decrescendo a atividade catalítica do eletrodo, proporcionando o aumento da estabilidade do substrato de aço com o meio corrosivo e reduzindo assim a sua taxa de desgaste (HUANG et al., 2003).

Um interessante trabalho na área de sistemas micro-eleto-mecânicos (do inglês, *micro electrical mechanical system-MEMS*) desenvolveu dispositivos que continham filmes de *DLC* sobre substratos de silício (MOUSINHO et al., 2003). Em seu trabalho, Mousinho et al. (2003) depositaram o filme pela técnica *RF magnetron sputtering* em baixas temperaturas usando grafite e gás metano como fontes de carbono para a formação do *DLC*. Para obterem as estruturas dos dispositivos *MEMS* foi usada uma técnica convencional de litografia por feixe de elétrons (*e-beam lithograph*). Através das caracterizações necessárias eles puderam concluir que os filmes de *DLC* apresentaram menores tensões entre substrato e filme, além de uma relativa baixa rugosidade, demonstrando assim a viabilidade do uso do *DLC* em dispositivos *MEMS*. Esta conclusão, sem dúvida, está diretamente relacionada com as características do *DLC*, tais como baixa degradação mecânica, alta inércia química e baixa temperatura de deposição. Em seu trabalho Mousinho, A. et al. (2003) utilizou uma temperatura de deposição no substrato de 90°C onde a qualidade alcançada na formação das estruturas demonstra o excelente padrão de litografia em filmes de *DLC*, que pode ser verificado na Figura 2.3 (Mousinho et al., 2003).

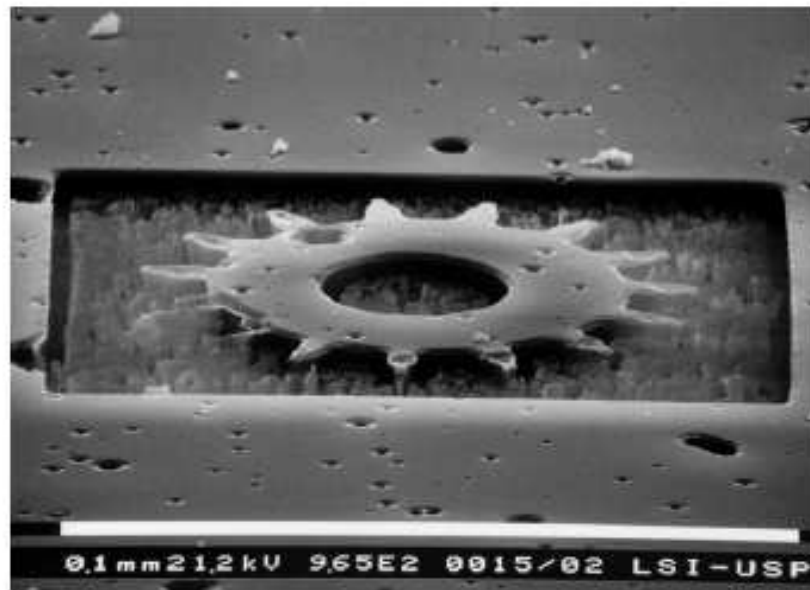


Figura 2.3 – Engrenagens *MEMS* produzidas pelo processo de litografia através de feixe de elétrons sobre filmes de *DLC*.

Fonte: Mousinho et al. (2003).

Implantes biológicos feitos com materiais metálicos, tais como aços inoxidáveis e ligas de titânio, são largamente usados na área de ortopedia. Mas para isso, uma prótese deve ser construída ou revestida de um material biocompatível, para que se possa de fato substituir um tecido ósseo. Um grave problema em relação aos materiais metálicos está relacionado com o limite de tempo de vida destes implantes. A incompatibilidade de superfície de um implante pode também conduzir a sérios riscos à saúde, pois uma prótese está sujeita a falhas de fixação causando respostas inflamatórias indesejáveis. Para superar estes resultados em implantes metálicos, pesquisadores têm adotado revestimentos de *DLC* em próteses. Estudos com próteses de bacia e de joelho com revestimentos de materiais à base de carbono têm apresentado relativo prolongamento da sua vida operacional. Contudo, pesquisadores verificaram através de testes em meios biológicos que falhas de fixação do filme ocorrem devido a problemas na interface sendo observadas frequentemente quando elevada tensão compressiva e tensiva estão presentes nos filmes, tornando-o não aderido no implante, demonstrando assim a

necessidade de investimentos em pesquisas para a solução destes problemas (KIM et al., 2007; CUI et al., 2000).

## **2.6 Caracterizações dos filmes de *DLC***

As técnicas de caracterização apresentadas a seguir foram selecionadas a partir de uma ampla pesquisa sobre trabalhos publicados nos últimos anos. Com base nestes trabalhos, foi elaborado um planejamento investigativo no sentido de se conhecer a micro e nano estrutura, as propriedades micro e nano-mecânicas, tanto das superfícies pré-tratadas e ou modificadas do aço como dos filmes de *DLC*. Análises quantitativas e qualitativas da superfície dos filmes de *DLC* em diversos trabalhos publicados em respeitáveis periódicos permitem um levantamento de informações que contribuem no estudo das melhorias de adesão aqui almejadas. Neste sentido, avanços industriais estão sendo alcançados a partir de testes de atrito, de desgaste, de deformação, de inércia química, de corrosão, de adesão, de tensões de cisalhamento, de tenacidade e de elasticidade, que proporcionam a área de tribologia avançados conhecimentos nas áreas de ciência e tecnologia para o desenvolvimento de novos materiais.

### **2.6.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A espectroscopia de espalhamento Raman proporciona informações qualitativas e semi-quantitativas importantes sobre os materiais à base de carbono, onde é possível observar as bandas *D* e *G*, características de materiais carbonos, em um intervalo de 300 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  (FERRARI et al. 2002; LI et al. 2003; HUANG et al. 2003; FERRARI et al. 2004; BALLON et al., 2005; ADHIKARI et al., 2005; WEI et al. 2007; HU et al. 2007). A intensidade relativa dos picos das bandas *D* e *G* variam significativamente com o aumento da fração  $sp^3$  e pode ser usada como parâmetro para monitorar, sob um ponto de vista químico estrutural a composição das ligações entre carbonos. A Figura 2.4, através dos deslocamentos das bandas *D* e *G*, demonstra a influência da estrutura atômica de materiais à base de carbono no espectro de espalhamento Raman típico de

um *DLC*.

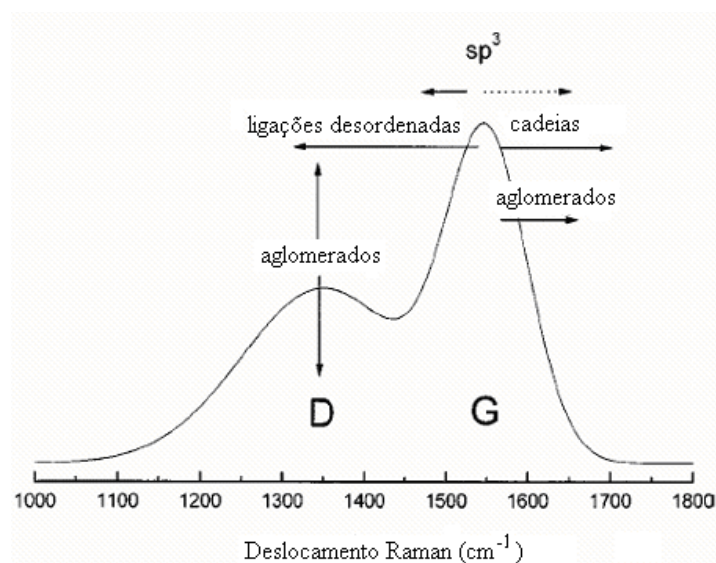


Figura 2.4 – Diagrama esquemático do espectro Raman do *DLC*. A linha pontilhada indica que o deslocamento de posição da banda *G* é causado pela quantidade de ligações  $sp^3$ .

Fonte: adaptada de Ferrari; Robertson (2000).

Dada uma perfeita lâmina de grafite e considerando-a infinita, podemos considerar como causa de defeitos de alargamento e alteração de banda grafítica os efeitos de desordem de ângulo de ligação, desordem de comprimento de ligação e hibridizações. Sendo assim Ferrari e Robertson (2000) afirmam que a formação do espectro de espalhamento Raman para carbono amorfo depende dos seguintes fatores:

- (1) aglomerados da fase  $sp^2$ ,
- (2) desordenação das ligações,
- (3) presença dos anéis  $sp^2$  ou cadeias e
- (4) razão  $sp^2/sp^3$ .

Com isso, o espectro de espalhamento Raman de carbono amorfo pode ser interpretado usando um modelo fenomenológico de três estágios.

- (1) transição de grafite para grafite nanocristalino,
- (2) transição de grafite nanocristalino para carbono amorfo (a-C) e
- (3) transição de carbono amorfo para carbono amorfo tetraédrico (~100% sp<sup>3</sup>, ta-C).

As possíveis ligações de hidrogênio e carbono são desconsideradas como contribuintes na formação das bandas *D* e *G* e para simplificação das análises são considerados o deslocamento da posição do pico da banda *G* e a razão  $I_D/I_G$  (GILKES et al., 2000; ROBERTSON, 2005; SILVA et al., 2007).

### 2.6.2 Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica utiliza uma ponta piramidal de diamante, com raio de curvatura em dimensões micrométricas montada em um *cantilever* que faz uma varredura ao longo de um eixo ortogonal. Esta técnica proporciona imagens de superfície de grande precisão, além de medidas de rugosidade total, aritmética e quadrática (TEO et al., 2008). Podem-se obter informações da superfície de caráter atômico, imprescindíveis para análises de rugosidades de superfície (DONGPING et al., 2003; MYIAKE et al., 2004; FERRARI et al., 2004; LIANG et al., 2007; SUN et al., 2000; LI, 2003).

### 2.6.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X permite análise das primeiras camadas atômicas de uma superfície. A análise de superfície realizada através de XPS corresponde à interação de uma amostra atingida por raios-X e a emissão de fotoelétrons causada pelo efeito fotoelétrico. Esta emissão de elétrons tem a energia cinética dada pela expressão 2.1:

$$KE = h\nu - EB - \Phi_{sp} \quad (2.1)$$



Os termos da expressão 2.1 significam,  $KE$  = energia cinética;  $h$  = constante de Planck;  $\nu$  = frequência;  $h\nu$  = energia do fóton;  $EB$  = energia de ligação e  $\Phi_{sp}$  = função trabalho do espectrômetro.

Para a investigação de materiais carbonosos esta técnica apresenta-se como uma interessante ferramenta de verificação do elemento carbono ( $C 1s$ ) pelo seu pico correspondente em aproximadamente 284 eV. Através da deconvolução por curvas de funções apropriadas é possível saber informações químicas importantes no processo de formação do material (YUAN et al., 2000; DONGPING et al., 2003). Um interessante trabalho publicado por Jia et al. (2009) apresenta um estudo da superfície do aço nitretado via plasma, em seu trabalho, Jia et al. (2009) demonstra a contaminação da superfície do aço por lubrificantes após testes de desgaste, e ainda que, o óxido de molibdênio reagiu fortemente com o *DLC*, danificando-o e formando sulfetos de molibdênio na superfície do mesmo. Um exemplo do espectro *XPS* estendido de filmes de carbono amorfo pode ser verificado na Figura 2.5 (FILIK et al., 2003).

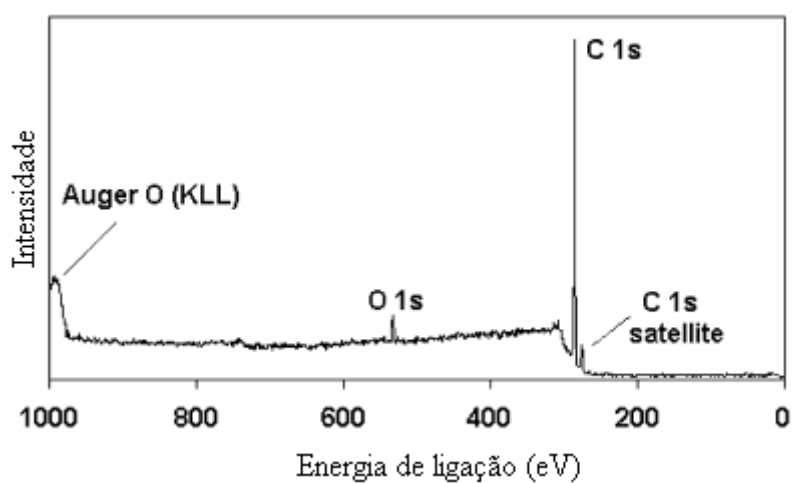


Figura 2.5 – Verificação da superfície de filmes de carbono amorfo através de espectros *XPS* estendido.

Fonte: adaptada de Filik et al. (2003).

Esta técnica pode ser usada para a verificação de elementos atômicos e ou compostos moleculares presentes em amostras com diferentes estágios de tratamento superficial, possibilitando assim determinar elementos e possíveis ligações químicas presentes na

superfície, contribuindo assim para responder questões a respeito da adesão do filme de *DLC* sobre o aço.

#### 2.6.4 Durômetro e tribômetro

Testes para conhecer as propriedades mecânicas do filme e do substrato podem ser feitos em equipamentos conhecidos como durômetros que através de ensaios de dureza sobre os filmes (nanodureza), ou na superfície do substrato (microdureza) verificam a dureza e a resistência à deformação dos materiais (CHEN\* et al., 2005; CHEN\*\* et al., 2005; LIANG et al., 2007). Uma ponta, geralmente de diamante ou aço endurecido, com geometria conhecida realiza uma penetração com uma carga pré-determinada realizando uma impressão sobre a superfície. O monitoramento da força aplicada e do deslocamento da ponta permite a construção de uma curva de carga e descarga, como apresentado na Figura 2.7. A medida de dureza dos filmes realizada em nanodurômetros está baseada na relação entre: a carga aplicada  $F$ , a profundidade do penetrador  $h_c$  e área projetada, que podem ser expressas pela relação de dureza  $h$  (2.2), onde  $C$  é uma constante de calibração intrínseca do equipamento:

$$h = \frac{F_{\max}}{A} = \frac{F_{\max}}{Ch_c^2} \quad (2.2)$$

A partir da inclinação da reta adjacente a curva de descarga, define-se a variação da força aplicada pela profundidade do penetrador, tomando-se assim  $dF/dh$ , que fornece o módulo de elasticidade reduzido do material e pode ser deduzido da relação 2.3 (YONEZU; CHEN, 2010).

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} * \frac{dF}{dh} \quad (2.3)$$

Através da impressão das respectivas deformações via durômetros e tribômetros também é possível recolher dados de carga crítica e resistência ao desgaste de um filme, assim como, as propriedades de deformações elástica, plástica e tensões de um filme.

No entanto, as dificuldades da nanoindentação para filmes finos surgem devido à alta sensibilidade do substrato, especialmente quando se aplica a conjunto que tem uma grande diferença nas propriedades mecânicas entre o filme e substrato (CHO et al., 2005). Em um artigo científico publicado recentemente por Yonezu e Chen (2010), as propriedades plástico-elásticas dos filmes de *DLC* são discutidas a partir dos resultados simulados que são comparados aos encontrados experimentalmente. Na Figura 2.6 verificam-se curvas típicas de profundidade (*Penetration depth - h*) versus força (*Indentation force - F*), proveniente de nanoindentações que podem ser observadas nas respectivas imagens via *AFM*. A partir disso, os autores realizaram a comparação das durezas dos filmes usando diferentes tipos de penetradores.

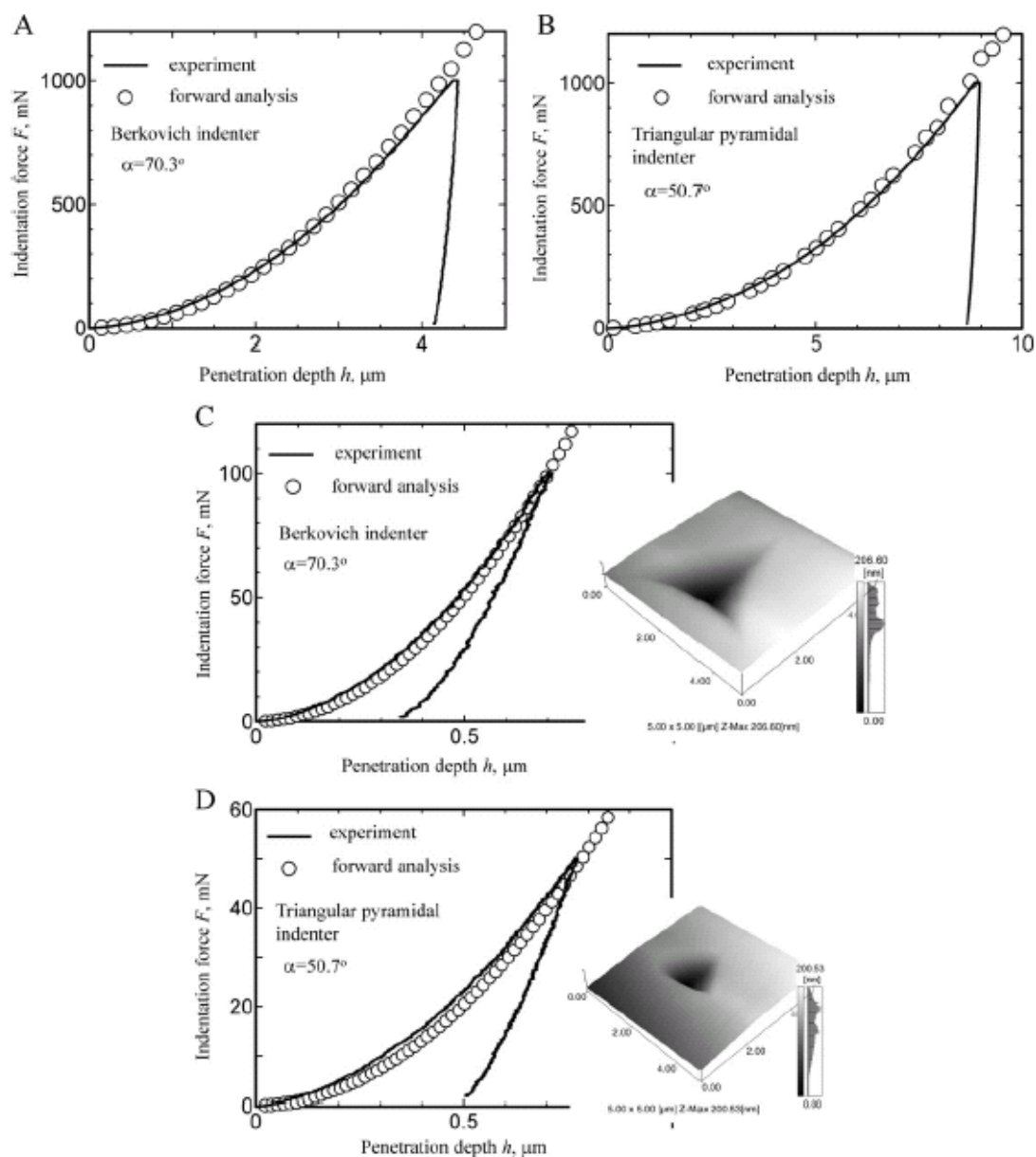


Figura 2.6 – Curvas típicas de profundidade versus força provenientes de nanoindentações correlacionadas com as respectivas imagens da indentação via *AFM*.

Fonte: Yonezu; Chen (2010).

Os tribômetros são utilizados para a realização de testes de riscamentos que consistem no contato de uma ponta de diamante contra uma superfície onde, através do incremento de uma força pré-determinada em uma velocidade específica, verifica-se o surgimento de uma trilha que irá provocar uma falha no filme. Este teste produz um efeito de

riscamento sobre a superfície do filme, onde através do prévio conhecimento dos parâmetros envolvidos como, velocidade de deslizamento, quantidade e variação da força aplicada, módulos de deformação e dureza da ponta é possível fazer afirmações das propriedades adesivas entre filme e substrato. Assim, a adesão dos filmes de *DLC* em substratos metálicos pode ser medida qualitativamente. Como exemplo, na Figura 2.7, um trabalho publicado por Kataria, S. et al., 2010, é possível ver uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do ensaio de riscamento com o respectivo gráfico de emissão acústica versus carga aplicada. Na Figura 2.7 nota-se a correspondência entre a formação da trilha e a alteração nos sinais de coeficiente de atrito e emissão acústica (KATARIA et al., 2010).

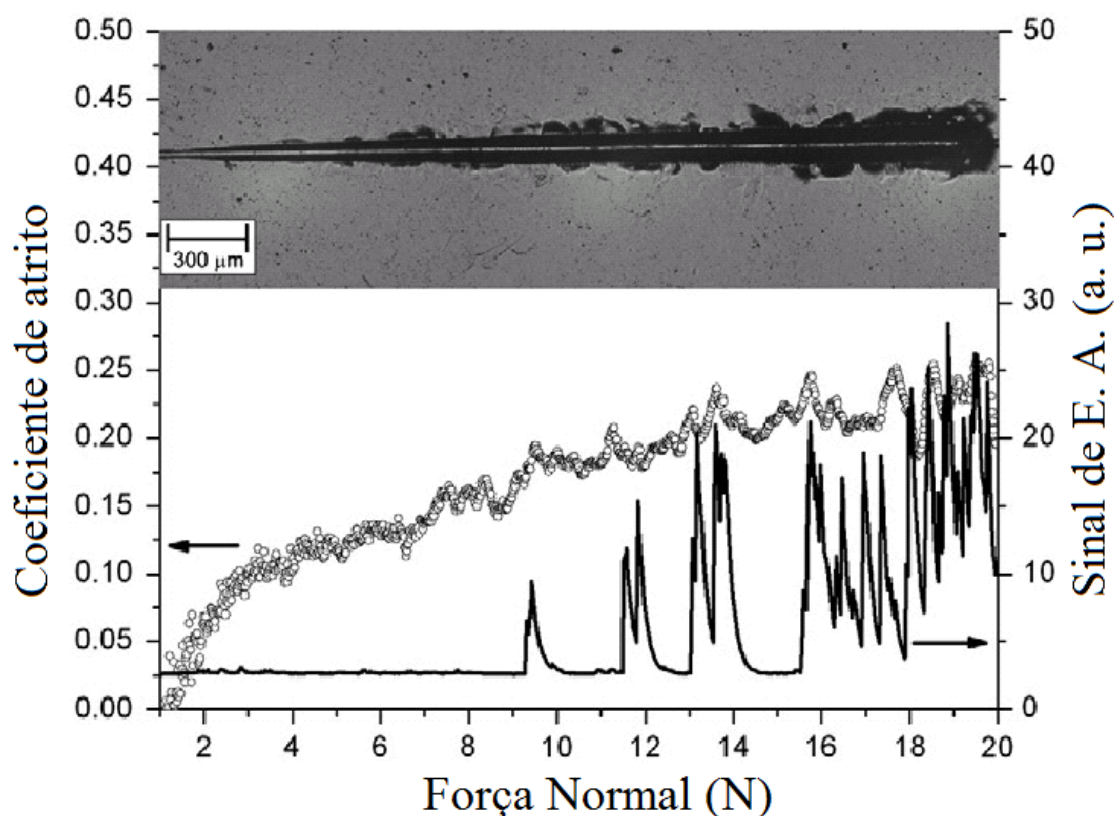


Figura 2.7 – Imagem obtida por MEV da trilha formada pelo ensaio de riscamento sobre filme de *TiN* e os correspondentes gráficos de coeficiente de atrito e emissão acústica versus carga aplicada.

Fonte: adaptada de Kataria et al. (2010).

### **2.6.5 Perfilometria**

A perfilometria convencional fornece informações de topografia de superfície indicando a rugosidade e espessura de filmes finos, sendo que esta técnica auxiliada a teorias conhecidas também pode ser usada na medida de tensão de um filme depositado sobre um substrato. Medida de profundidade em ensaio de riscamento também pode ser verificada em aparelhos de perfilometria ótica, como pode ser verificado na Figura 2.8, onde no trabalho publicado por Suzuki et al. (2010), o estudo das características da trilha via perfilometria foi essencial para se entender os diferentes comportamentos de uma superfície lisa e outra rugosa ante a aplicação de testes de atrito em diferentes meios, como a água e o ar.

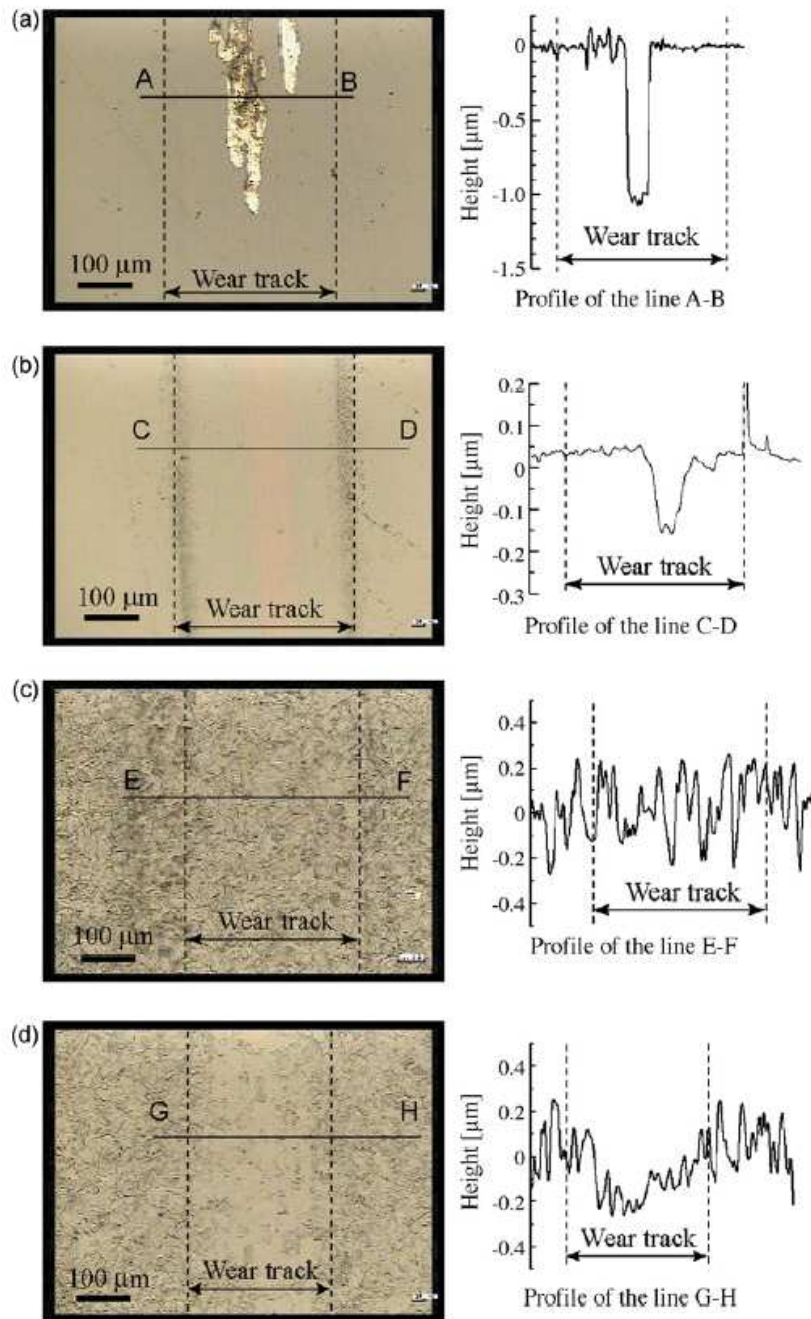


Figura 2.8 – Fotografias microscópicas da superfície desgastada e o gráfico correspondente de perfilometria que demonstra a profundidade da trilha em dois diferentes meios (a) superfície lisa em meio aquoso, (b) superfície lisa ao ar, (c) superfície rugosa em meio aquoso e (d) superfície rugosa no ar.

Fonte: Suzuki et al. (2010).

## 2.6.6 Difração de raios-X, Energia dispersiva de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A técnica de difração de raios-X, geralmente, é utilizada para analisar as novas fases formadas de carbeto e nitreto após os processos de tratamento de superfície dos aços (Dasgupta, A., et al., 2007). A modificação da superfície do aço foi analisada no trabalho de Chen, K. et al. (2009) onde foi relatado, por eles, que os processos de imersão iônica via plasma em diferentes concentrações de nitrogênio e hidrogênio do meio resultou na formação de novas fases, identificadas como nitreto de cromo, nitretos de ferro além de picos que provavelmente formam fases entre *Fe*, *N*, *Cr* e *C*, ao qual pode ser observado na Figura 2.9.

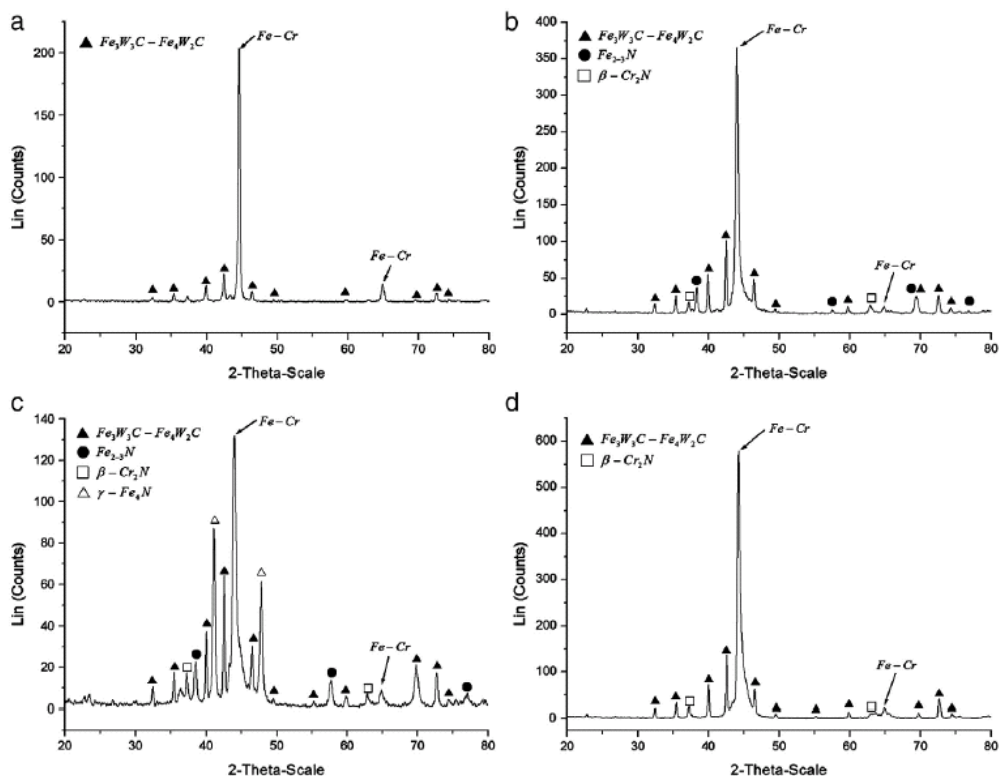


Figura 2.9 – Padrões de difração de raios-X de um aço modificado, (a) aço sem tratamento, (b) aço após tratamento com proporção gasosa de nitrogênio e hidrogênio de um para zero, ou seja, N/H=1:0, (c) aço após tratamento com N/H=1:1 e (d) aço após tratamento com N/H=1:3.

Fonte: Chen et al. (2009).



Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são imprescindíveis para se verificar características morfológicas e estruturais das amostras como, rugosidades, contornos de grãos, espessura, deformações, indentações etc. As modificações ocorridas nas amostras devido aos processos de tratamento do substrato podem ser amplamente analisadas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura tanto em imagens de topo como em seções transversais. Acoplado ao MEV é possível realizar medidas de composição atômica através de análise de energia dispersiva de raios-X que fornecem importantes respostas sobre a variação do perfil químico elementar de uma superfície. Análises de *EDX* realizadas por Jia et al. (2009) sobre uma superfície desgastada de *DLC* após a realização de teste de riscamento demonstram a elevada presença do elemento ferro, Figura 2.10, porém eles perceberam que na área danificada da superfície, a ação do lubrificante *Poly-alpha-Olefin* e o contato com o filme de *DLC* resultou na formação de óxidos, além da extensa deteriorização do filme (JIA et al., 2009).

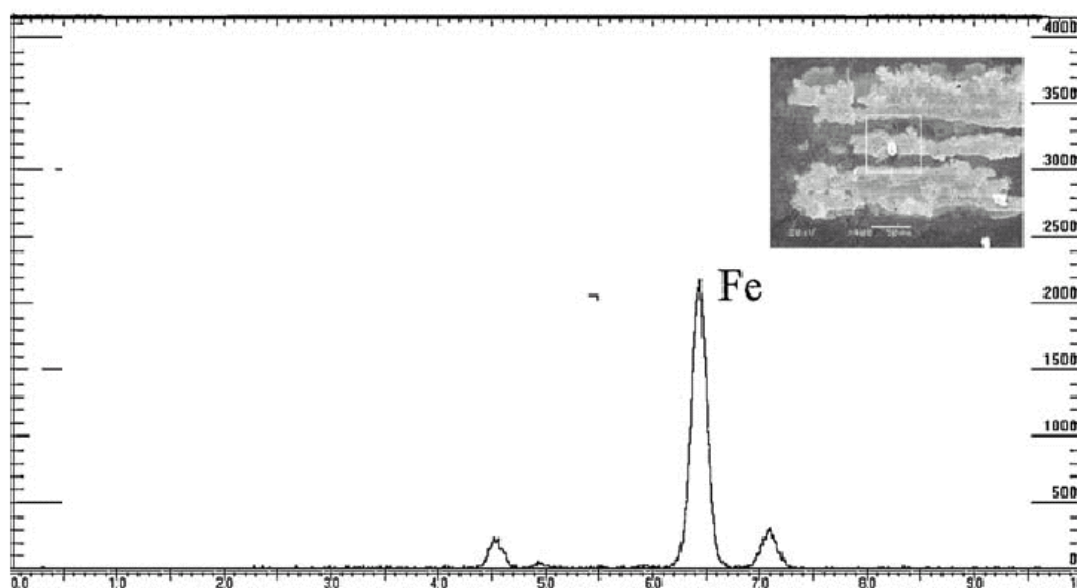


Figura 2.10 – Análise via *EDX* de uma superfície de aço com filme de *DLC* lubrificada com aditivos que apresentou elevado desgaste do filme.

Fonte: Jia et al. (2009).

## 2.7 Carbonitreção da superfície do aço

A carbonitreção a plasma é um método amplamente usado para a modificação da superfície do aço. Esta técnica tem como característica principal o aumento de resistência ao desgaste e dureza de aços em geral. Processos convencionais de carbonitreção a plasma são realizados em temperaturas entre 350° e 500°C, em reatores providos de cátodos e fontes de energia capazes de gerar tensões de polarizações em centenas de volts (500 – 1500 V) em modos pulsados ou contínuos (UEDA et al., 2004). Este processo de termodifusão envolve a absorção pela superfície do aço dos elementos nitrogênio e carbono que compõem a mistura gasosa do plasma. A profundidade de penetração da camada carbonitretada varia de acordo com os parâmetros experimentais envolvidos durante o processo. As mudanças de fase do aço causadas por este processo podem ocorrer em camadas de dezenas a centenas de micrometros e as alterações, do ponto de vista químico, da superfície pode ser verificada através do surgimento de novas fases. Estas novas fases, em geral, correspondem às fases de nitretos ( $\gamma - Fe_xN$ ), óxidos de ferro ( $Fe_yO$ ) e carbonitretos de ferro ( $Fe_xC_yN_z$ ) (FORSICH et al. 2008).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução deste trabalho, foram utilizados dois tipos de aço amplamente usados na indústria em geral, aço SAE 6150 e AISI 304. O processo de carbonitretação, seguido da deposição dos filmes de *DLC* com diferentes variações de parâmetros foi realizado através da técnica de deposição *PECVD*. Com o objetivo de obter filmes de *DLC* com relativa boa aderência ao aço sem a deposição de um filme intermediário, foram realizadas séries de experimentos de maneira a levantar o maior número de dados neste processo. Pode-se verificar na Figura 3.1 um reator com volume interno de 130 litros utilizado para o crescimento dos filmes.



Figura 3.1 – Câmara de deposição de *DLC* através da técnica DC pulsado *PECVD*.

Os substratos de aço foram previamente polidos com lixas 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000, e posteriormente submetidos ao polimento com pasta de diamante 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ , em seguida a um processo de limpeza via ultra-som. O substrato foi montado em uma câmara refrigerada acoplada de um cátodo de 50 mm de diâmetro, conectado a uma fonte DC pulsada assimétrica bipolar com amplitude de pulso positiva de 30 V, seguida de pulso negativo variável em intervalos de pico que variam de 250 a 900 V.

Os processos de tratamentos anteriores à deposição do filme podem ser divididos em quatro etapas:

1. Processo de carbonitretação a plasma do aço SAE 6150, em atmosfera de 250 Pa composta de gases metano, hidrogênio e nitrogênio com as respectivas taxas de fluxo de 5:15:80 (%), sob uma temperatura de 475°C por um intervalo de tempo de 2 horas. As amostras preparadas neste processo foram chamadas de *CNI*;
2. Mantendo pressão e temperatura constantes, a proporção de gases metano, hidrogênio e nitrogênio foi alterada para 15:5:80 (%), respectivamente e o tempo de tratamento foi alterado para 1 hora. As amostras de aço que sofreram este processo e mais o anterior são chamadas de *CN2*;
3. Alterando a mistura de gás para uma composição apenas de metano e hidrogênio com uma proporção de 60:40 (%), mantendo-se a temperatura de 475°C e pressão de 250 Pa, tornando esta etapa uma espécie de tratamento de carburização do aço por um tempo de 30 minutos, onde as amostras oriundas do somatório dos processos anteriores e este foram nomeadas *CNC*;
4. Reduzindo-se a pressão total em 40 Pa e a temperatura de 150°C e mantendo o fluxo de gases está etapa foi monitorada com um resfriamento lento até o equilíbrio do sistema, mais uma vez lembrando que esta amostra passou pelos processos anteriores e nomeadas como *CNCE*.
5. O processo de deposição do *DLC* foi realizado sob uma temperatura de 150°C,

com pressão de 40 Pa por um tempo de 1,5 horas.

A Tabela 3.1 apresenta os processos descritos anteriormente com os respectivos parâmetros experimentais.

Tabela 3.1 – Parâmetros envolvidos nos dos processos de tratamento e deposição de filme.

Parâmetros → Amostra ↓	Pressão (Pa)	Proporção dos gases (%) (CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> )	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Carbonitretação 1 – CN1	250	5:15:80	475	2
Carbonitretação 2 – CN2	250	15:5:80	475	1
Carburização – CNC	250	60:40:0	475	0,5
Resfriamento – CNCE	40	60:40:0	475 – 150	0,75
Deposição – DLC	40	100:0:0	150	1,5

A composição da liga dos aços utilizados como substrato neste trabalho está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química do substrato.

Composição química (% peso) do substrato de aço							
AÇO	C	Mn	P	S	Si	Cr	Fe
SAE 6150	0,48	<0,65	<0,04	<0,04	<0,20	< 1,10	>95,0
AISI 304	0,08	<2,00	<0,04	>0,03	>0,75	< 20,0	>77,0

Para a realização das caracterizações tribológicas sugeridas foi importante o conhecimento prévio da qualidade de polimento da superfície dos substratos, e isto foi verificado fazendo uso de um perfilômetro ótico *Veeco NT 1100*, um exemplo da situação da superfície pode ser observada na Figura 3.2. Nesta imagem a superfície do

aço apresentou uma rugosidade aritmética ( $Ra$ ) e quadrática ( $Rq$ ) de 8,21 nm e 11.36 nm, respectivamente em uma varredura de superfície de 301 x 229 ( $\mu\text{m}$ ).

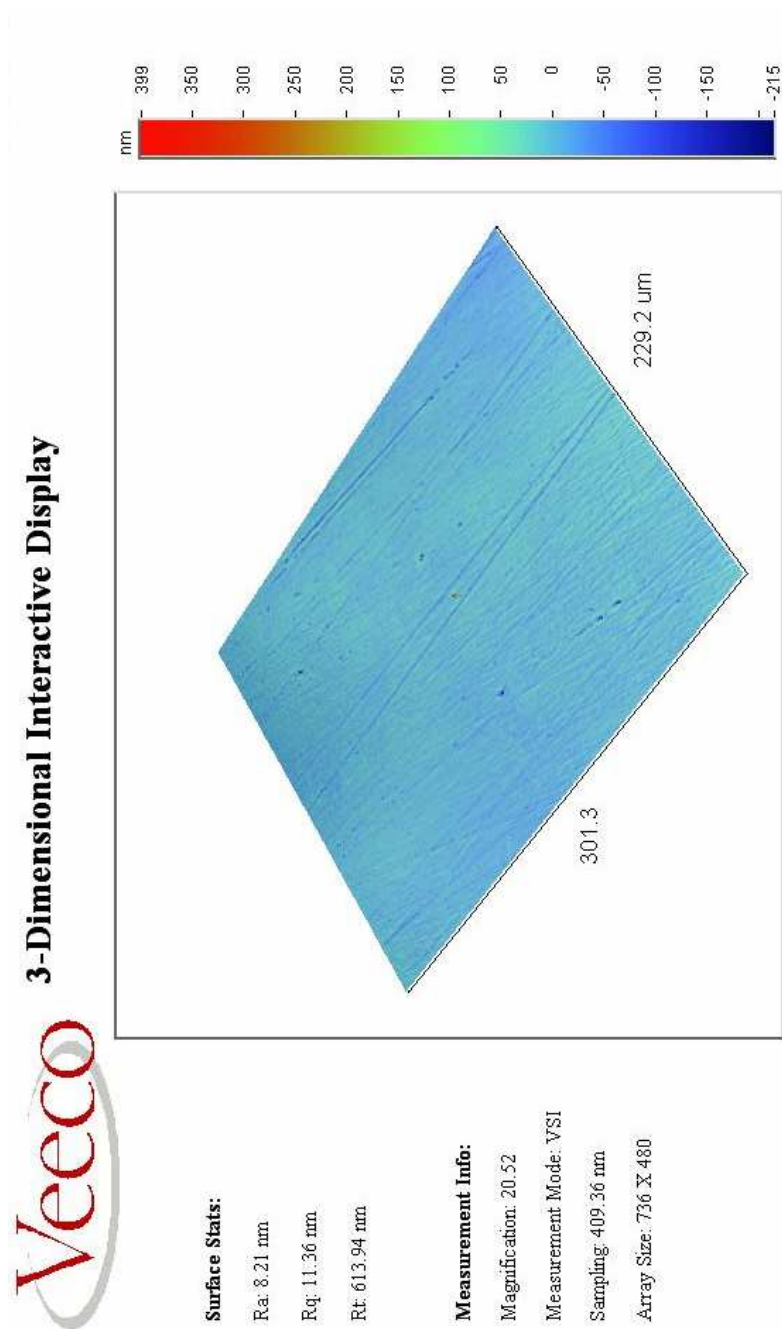


Figura 3.2 – Rugosidade da superfície de uma das amostras de aço antes dos processos de tratamento e deposição do filme de filme utilizados neste trabalho.

A técnica *XPS* foi realizada utilizando-se um espectrômetro modelo *UNI-SPECS UHV*, com isso foi possível analisar a composição e estrutura da superfície de aço SAE 6150 modificado. A pressão base do sistema foi menor que  $10^{-6}$  Pa, utilizou-se linha *Mg K $\alpha$*  ( $h\nu = 1253.6$  eV) e a energia de passo do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de núcleo *C 1s*, *O 1s*, *N 1s*, *Fe 2d<sub>3/2</sub>* e *Al 2p* foi subtraído utilizando o método por funções de *Shirley*. A composição da camada da superfície foi determinada pelas proporções das áreas de picos relativas corrigidas pelos fatores de sensibilidade (*Scofield*) dos elementos correspondentes. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo *Voigtiana*, com combinações *Gaussianas* (70%) e *Lorentzianas* (30%). A largura à meia altura variou entre 1,6 e 2,1 eV, a precisão na determinação da composição varia em  $\pm 5\%$  e a posição dos picos foi determinada com precisão de  $\pm 0,1$  eV.

Foi utilizado um espectrômetro Raman *Renishawn System 2000* acoplado de laser de íon-Ar cujo  $\lambda = 514$  nm em geometria de retroespalhamento na obtenção dos espectros Raman das superfícies das amostras com diferentes etapas de deposição. Os ajustes de curvas para deconvolução das bandas *D* e *G* foram executadas utilizando funções *Gaussianas* e assim, obter a variação de intensidade da razão  $I_D/I_G$ .

Os padrões de difração de raios-X para análise das novas fases de carbetos e nitretos no aço SAE 6150 e AISI 304 foram realizados em um equipamento da marca *Philips PW180*. A composição química foi obtida através da energia dispersiva de raios - X e as análises de imagens das amostras foram obtidas em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura acoplado de ambas as técnicas, fabricado pela *Hitachi S-3400 Vp-SEM*.

O perfil de dureza do aço SAE 6150 foi construído através de medições de micro e nano dureza realizadas perpendiculares à superfície. Os fabricantes de cada equipamento indentador são *UMIS* (Figura 3.3) e *Hysitron Triboscope* (Figura 3.4). Para os testes de adesão de filmes foi utilizado um equipamento modelo *Scratch test Micro Materials* acoplado de uma ponta do tipo *Berkovich* com raio de curvatura de 8,8  $\mu\text{m}$  (Figura 3.5).

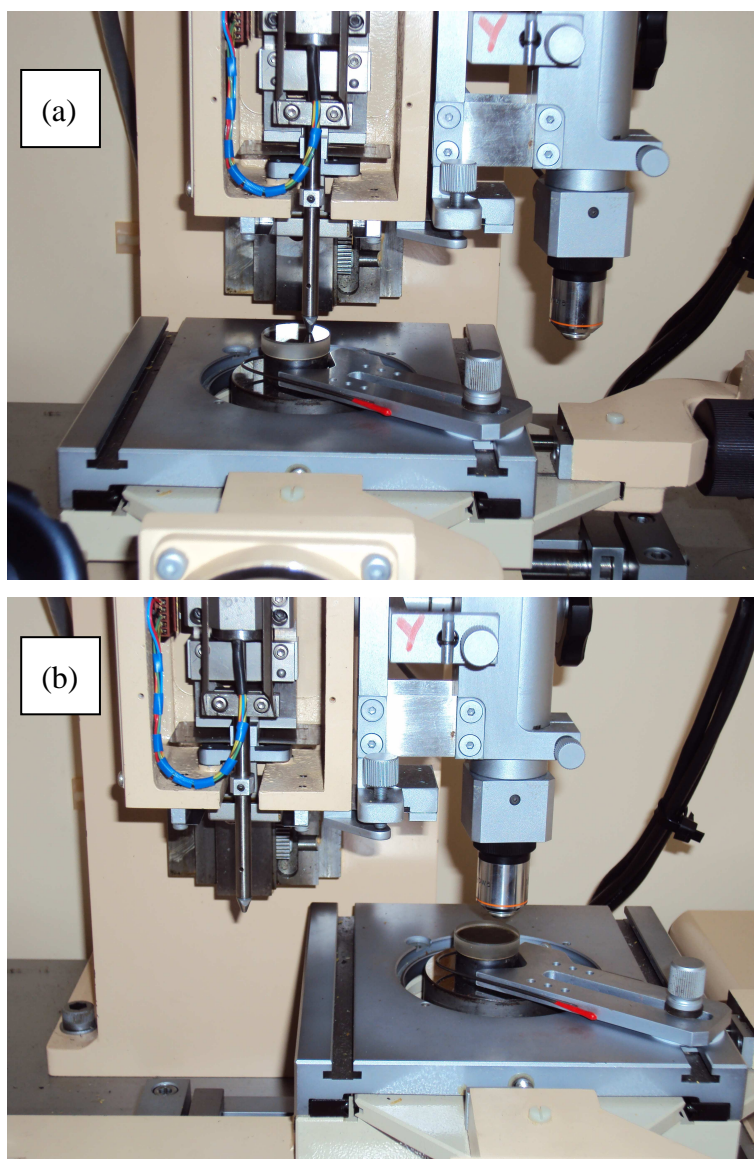


Figura 3.3 – *Ultra Micro Indentation System UMIS*. (a) Penetrador de diamante Berkovich sobre o quartzo. (b) Câmera de monitoramento posicionada sobre exato ponto do local de penetração na amostra.





Figura 3.4 - Equipamento nanoindentador e AFM fabricado pela *Hysitron Triboscope*.

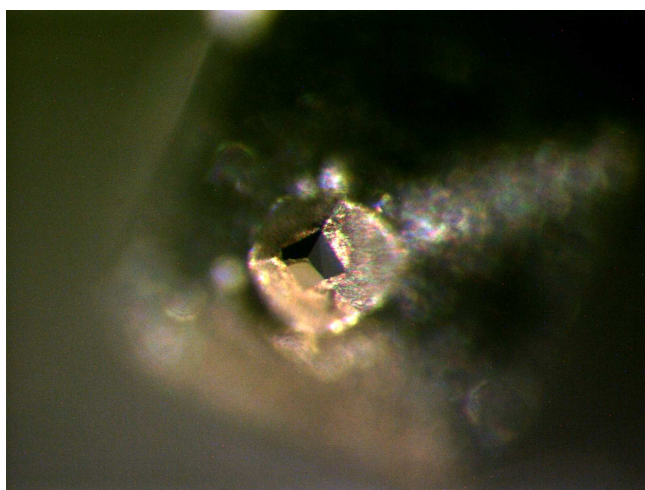


Figura 3.5 – Fotografia da ponta de diamante tipo *Berkovich* com raio de curvatura de  $8,8 \mu\text{m}$  utilizada para as medidas de nano dureza no equipamento nanoindentador *Hysitron Triboscope*.

Além destes equipamentos também foi usado um tribômetro modelo *UMT 2* fabricado pela *CETR* (Figura 3.6) equipado com uma ponta de diamante tipo *Rockwell* com raio de curvatura de 200  $\mu\text{m}$ .



Figura 3.6 – Tribômetro *CETR* utilizado para as medidas de aderência no modo teste de riscamento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A possibilidade de depositar filmes de *DLC* sobre o aço sem a necessidade de deposição de interface faz com que, em termos de perspectiva, exista um avanço tecnológico dos revestimentos de *DLC* sobre os aços em geral. Neste sentido, será demonstrado a seguir um estudo investigativo que elucida e comprova os bons resultados encontrados na pesquisa de melhorias de adesão entre os materiais anteriormente descritos. Os dados alcançados neste trabalho mostram as modificações estruturais e de composição da superfície do aço SAE 6150 durante estágios de pré-tratamento realizados antes da deposição de filme, busca-se entender neste trabalho os processos de obtenção de aderência através da análise da região modificada.

A diferença de expansão térmica afeta consideravelmente a aderência entre o *DLC* ( $\sim 1 \times 10^{-6} /K$ ) e o aço ( $\sim 11,8 \times 10^{-6} - 14,7 \times 10^{-6}/K$ ). Além disso, a excessiva tensão compressiva interna residual nos filmes de *DLC*, da ordem de dezenas de GPa (GRILL, 1999; CHANG; WANG, 2001; CHEN; LIN, 2009), é fator que limita a formação de filmes de *DLC* sobre superfícies metálicas (SHEEJA et al., 2009).

Inicialmente, serão discutidos os resultados encontrados na modificação da superfície de substratos de aço SAE 6150 para a deposição de revestimentos aderentes de *DLC*. Um estudo investigativo sobre as alterações de superfície através das análises de difração de raios-X e do perfil de concentração de carbono descreve uma região de interface entre filme e substrato. As análises de espectroscopia de espalhamento Raman na superfície do aço SAE 6150 demonstram a variação gradativa das características químico-estruturais de superfície. Através da espectroscopia fotoeletrônica de raios-X é feita uma verificação das possíveis primeiras camadas atômicas do aço modificado. As caracterizações tribológicas de microindentação foram utilizadas para a identificação da camada de difusão de carbono, enquanto que a nano indentação foi utilizada para medir a dureza do filme. Finalizando, testes de riscamentos sobre os filmes demonstraram resultados comparativos sobre a adesão dos filmes.

Na sequência, um segundo estudo descreve os efeitos dos processos de carbonitreção

nas propriedades de adesão dos filmes de *DLC* sobre os aços SAE 6150 e AISI 304. Testes de riscamentos foram realizados com o objetivo de se comparar a aderência dos filmes de forma qualitativa, em termos de distância de delaminação e sinal de emissão acústica. Medidas de coeficiente de atrito, inerentes ao teste de riscamento, também forneceram resultados importantes sobre o desempenho do *DLC*. A difração de raios-X sobre os dois tipos de aços também demonstrou significativa influência na modificação da superfície do aço.

#### **4.1 Modificação da superfície de substratos de aço SAE 6150 para a deposição de revestimentos aderentes de *DLC***

Com o intuito de obter filmes de *DLC* sobre o aço sem o uso de intercamadas de silício e com relativa boa aderência, será mostrado a seguir, uma série de pré-tratamentos a que o substrato de aço SAE 6150 foi sujeito antes da deposição de filmes de *DLC*. O objetivo deste pré-tratamento é o de produzir uma região de superfície com variação gradual de propriedades mecânicas. Tal região seria capaz de reduzir a energia livre interfacial de superfície (CAHN; HILLIARD, 1958), dificultando assim o trabalho de delaminação e melhorando a adesão do filme de *DLC* (JEONG et al., 2000). Ademais, a transição gradual de estrutura através da formação de uma região intermediária a partir do aço base a até o filme, seria capaz de reduzir o descasamento de coeficiente de expansão térmica na interface *DLC* – substrato.

##### **4.1.1 Difração de raios-X e perfil de concentração de carbono**

Os padrões de difração de raios-X, apresentados na Figura 4.1 demonstram a formação de novas fases na superfície do aço após os pré-tratamentos do substrato pelo processo via plasma com metano, nitrogênio e hidrogênio. A amostra sem pré-tratamento, nomeada *6150*, foi usada como referência para a verificação das diferenças de cristalinidade, sendo que os picos bem definidos em 44,6° e 64,9° estão relacionados com a presença de *Fe – Cr* na sua estrutura cristalina elementar cúbica de corpo

centrado, CCC (CHEN, 2009). As informações mais relevantes sobre as mudanças de fases são encontradas em 38,5°; 42,8°; 43,9°; 44,4°; 57,6°; 64,9° e 70,7°, dessa forma, as etapas de pré-tratamento modificaram intensamente a estrutura cristalina da região próxima à superfície do aço (em escala micrométrica). As amostras *CNI*, *CN2* e *CNCE* correspondem as diferentes etapas nos processos de carbonitretação, carbonização e carbonização seguido de resfriamento gradual lento, respectivamente. Nestas amostras verificou-se a similaridade entre as estruturas cristalinas, ocorrendo, porém o surgimento de um novo pico em *CNCE*, diferentemente das amostras *CNI* e *CN2*. Um ponto interessante a se observar é o aumento de intensidade dos picos 38,5°; 42,8°; 43,9°; 44,4°; 57,6°; 64,9° e 70,7°, a partir da amostra *CNI* a até *CNCE*. Em todas as amostras é possível notar que o efeito de nitretação tem forte influência na região analisada devido ao surgimento dos picos em 38,5°; 43,9°; 44,4°; 57,6°; 69,6° e 76,9° onde podemos inferir que as fases  $Fe_{2,3}N$  estão presentes. Os picos relativos às intensidades 39,4°; 42,8°; 44,4°; 63,1°; 69,6° e 76,9° indicam a formação de uma possível fase de  $(Cr,Fe)_7C_3$  (Carbeto Ferro-Cromo) (GONTIJO et al., 2004; LIU et al., 2006), enquanto que os picos relativos às intensidades 39,4°; 41,2°; 42,8°; 43,9°; 44,4°; 45,0°; 47,3°; 69,6° e 78,4° podem representar a formação de carbeto de ferro, tais como,  $Fe_5C_2$ . Lembrando que alguns picos podem estar associados a mais de uma fase.

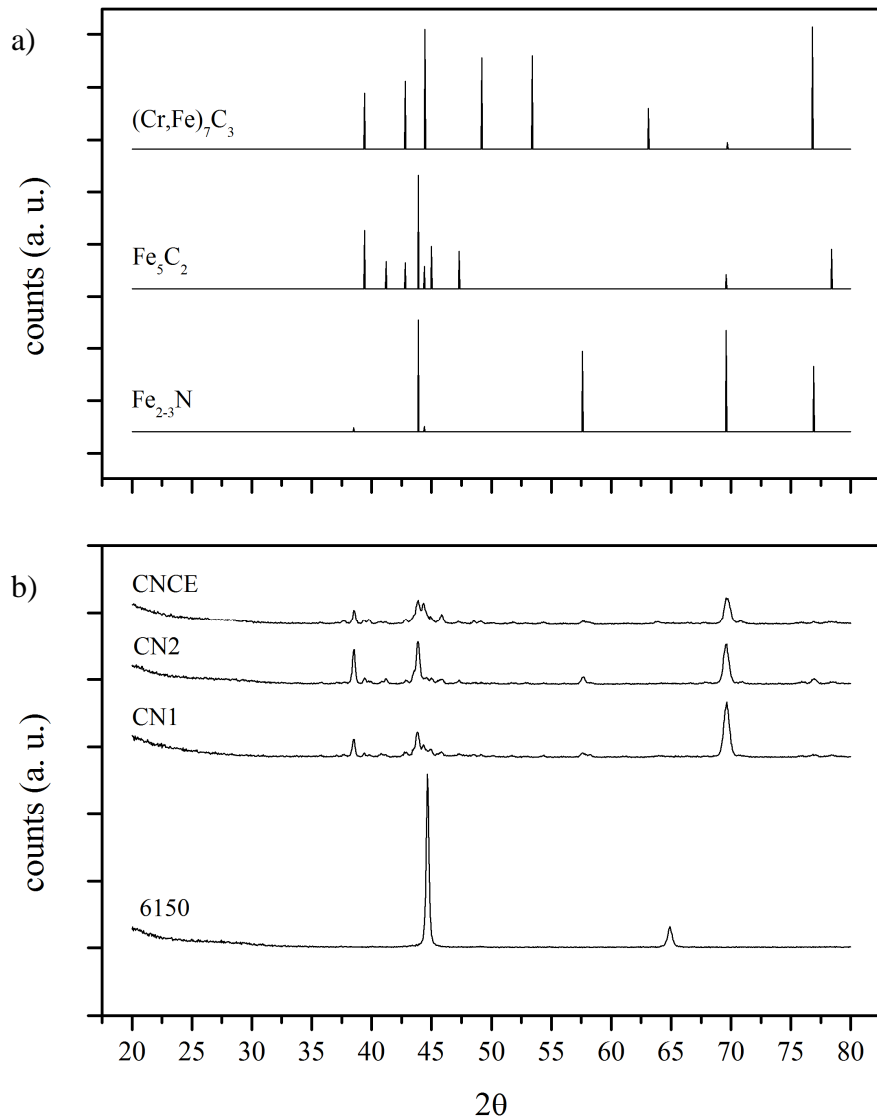


Figura 4.1 – a) Difratomogramas padrões de raios-X das fases  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ .  
 b) Difratomogramas de raios-X das amostras de aço SAE 6150 tratadas em diferentes estágios de plasma com metano, hidrogênio e nitrogênio.

A Figura 4.2 representa o perfil de concentração de carbono na seção transversal das amostras do aço SAE 6150 após as etapas de modificação e deposição de *DLC*, onde foi

utilizada a técnica de análise de energia dispersiva de raios-X. Para isto, a energia de feixe de elétrons utilizada foi de 5 kV a uma distância de 10 mm entre o feixe e a amostra. Através disso, foi possível fazer uma estimativa sobre o alcance da difusão do carbono no substrato. A concentração encontrada foi de 3% em peso em aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  a partir da superfície. Se comparado com a concentração regular de carbono ao aço SAE 6150 (0,5 % em peso), isto indica, uma difusão de carbono resultante dos pré-tratamentos. Assume-se que este processo de termo-difusão do carbono nesta profundidade somente foi possível, pois ocorreu a formação de barreira pelo nitrogênio, caso contrário o carbono difundiria ainda mais no aço, e não seria estranho afirmar que tal fenômeno de contenção tenha ocorrido devido à formação de novas fases de nitretos e ou carbeto de ferro como foi verificado pela difração de raios-X.

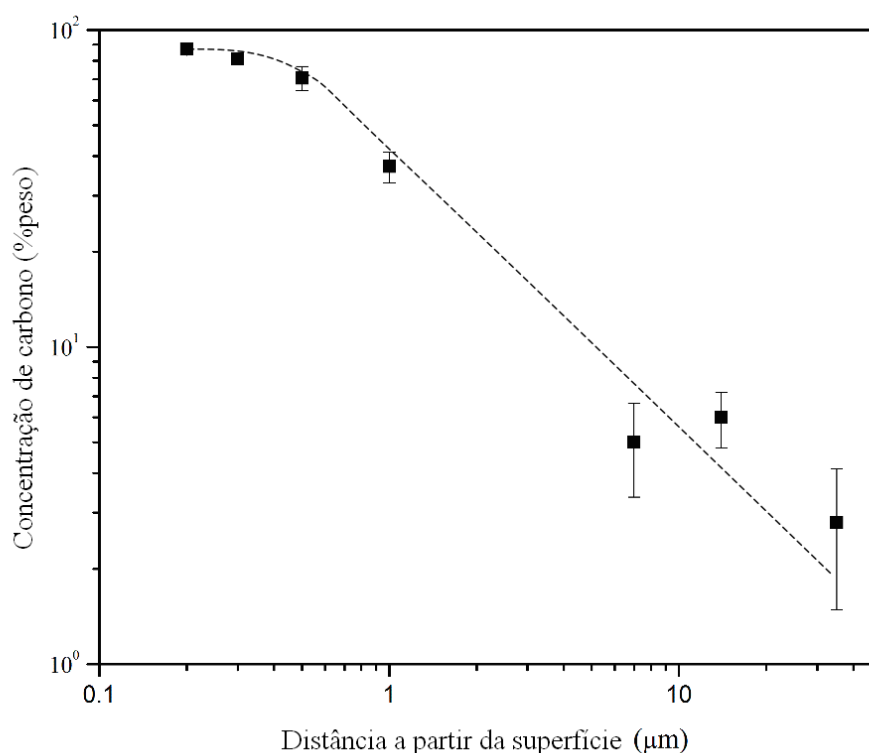


Figura 4.2 – Perfil da composição química da seção transversal do aço SAE 6150 com filme de *DLC*.

### 4.1.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Na Figura 4.3 estão demonstrados os espectros de espalhamento Raman obtidos a partir de um filme de *DLC*, dos aços após tratamentos de carbonitretação (CN1 e CN2) e após equilíbrio de sistema (CNCE). Através do ajuste das curvas provenientes dos espectros Raman pelas funções de distribuição de *Gauss* foi possível obter informações a respeito da variação de intensidade dos picos das bandas *D* e *G* e o índice  $I_D/I_G$ , sendo este referente ao índice de grafitização.

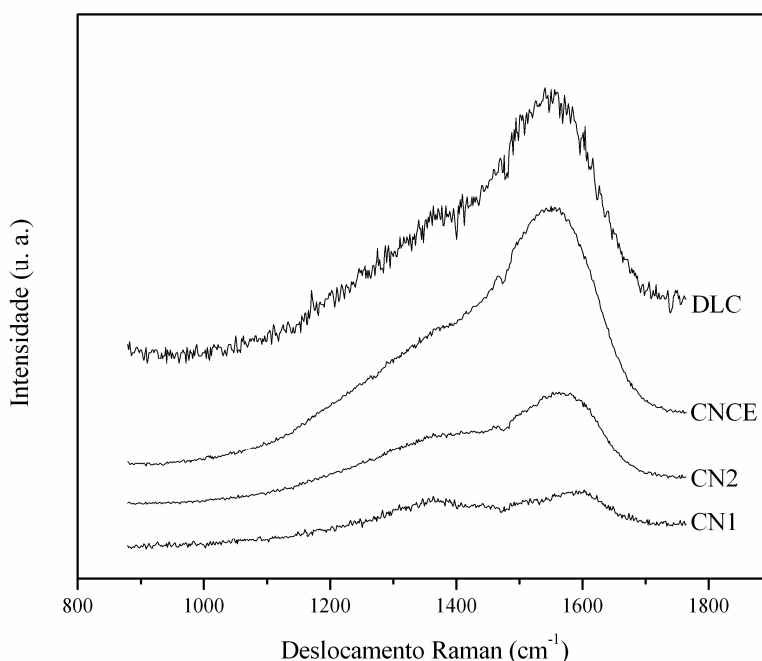


Figura 4.3 – Espectros de espalhamento Raman das amostras de aço SAE 6150 tratadas em diferentes estágios de carbonitretação (CN1, CN2 e CNCE) e do filme de *DLC*.

Os resultados da Tabela 4.1, oriundos das três amostras de aço e do *DLC*, comparam as características associadas com as bandas *D* e *G*. Com o avanço dos pré-tratamentos nota-se que as características das bandas *D* e *G* se aproximam do *DLC*, indicando que o



índice de grafitação  $I_D/I_G$  é alterado gradativamente com os processos de pré-tratamento. Através dos estágios de carbonitreção, procurou-se criar intercadas na superfície do aço SAE 6150 com diferentes concentrações de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Com isso, uma gradativa diminuição do coeficiente de expansão térmica na superfície do aço foi realizada. Os resultados dos índices de grafitação,  $I_D/I_G$ , das amostras demonstram que, possivelmente, ocorreu uma redução de organização da estrutura atômica superficial do aço entre às amostras *CN2* e *CNCE*, favorecendo assim, para a formação de uma nova estrutura com maior concentração de ligações de carbono tipo  $sp^3$ , e que também pode ser observado no espectro da amostra DLC. É possível notar na região de superfície da amostra DLC, à qual corresponde a um processo de deposição do filme de 30 segundos, que o espectro Raman indicou a estrutura dos filmes de *DLC*, sendo esta informação importante do ponto de vista da obtenção de aderência do filme ao substrato. A razão  $I_D/I_G$  de 0,64 para a amostra *CNCE* indica uma forte influência dos pré-tratamentos. Os estados de ligação de carbono da superfície antes dos pré-tratamentos, não eram substancialmente significativos, mas devido às modificações estruturais foi alcançada uma condição de similaridade superficial do substrato para a posterior deposição dos filmes de *DLC*.

Tabela 4.1 – Resultados da variação de intensidade dos picos das bandas *D* e *G* e o índice  $I_D/I_G$ .

Amostra	Posição da banda (cm <sup>-1</sup> )		FWHM (cm <sup>-1</sup> )		$I_D/I_G$
	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>D</i>	<i>G</i>	
<i>CN1</i>	1373,9	1586,4	269,2	122,0	1,02
<i>CN2</i>	1403,1	1573,6	329,0	125,2	0,85
<i>CNCE</i>	1392,8	1558,3	322,3	147,4	0,64
<i>DLC</i>	1391,7	1559,1	308,7	151,3	0,61

### 4.1.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

Os dados mostrados a seguir foram obtidos através da espectroscopia *XPS* com o objetivo de analisar as primeiras camadas atômicas da superfície das amostras *CNI*, *CN2*, *CNC* e *CNCE*. A espessura da camada analisada foi de 3 nm. Devido ao aumento da concentração de carbono em função dos tratamentos de carbonitretação observa-se um aumento de conteúdo de carbono na superfície do aço, isto pode ser verificado ao longo das Figuras 4.4 a 4.7. que representam os espectros estendidos de cada uma das amostras. O baixo conteúdo de *N* permanece constante para todas as amostras.

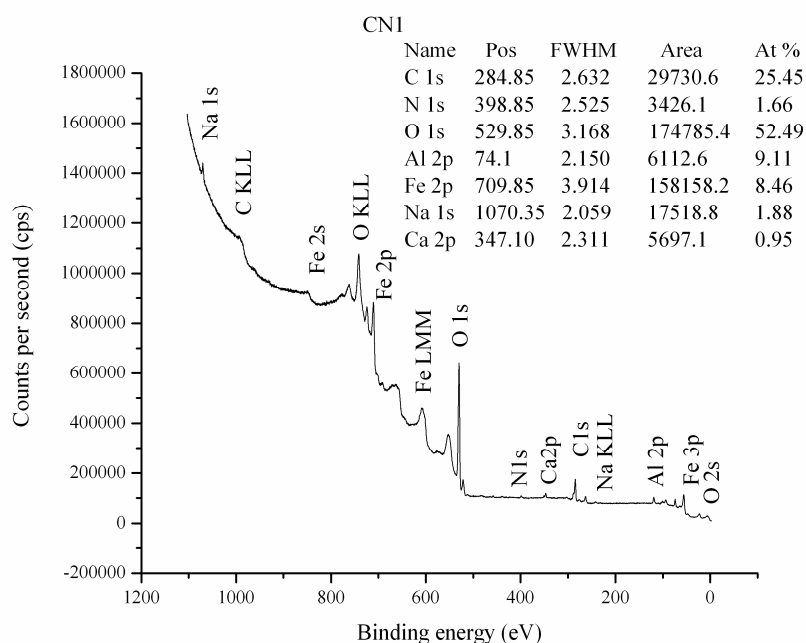


Figura 4.4 – Espectro *XPS* da amostra *CNI* indicando a presença de *C*, *N*, *O*, *Al*, *Fe*, *Na* e *Ca*.

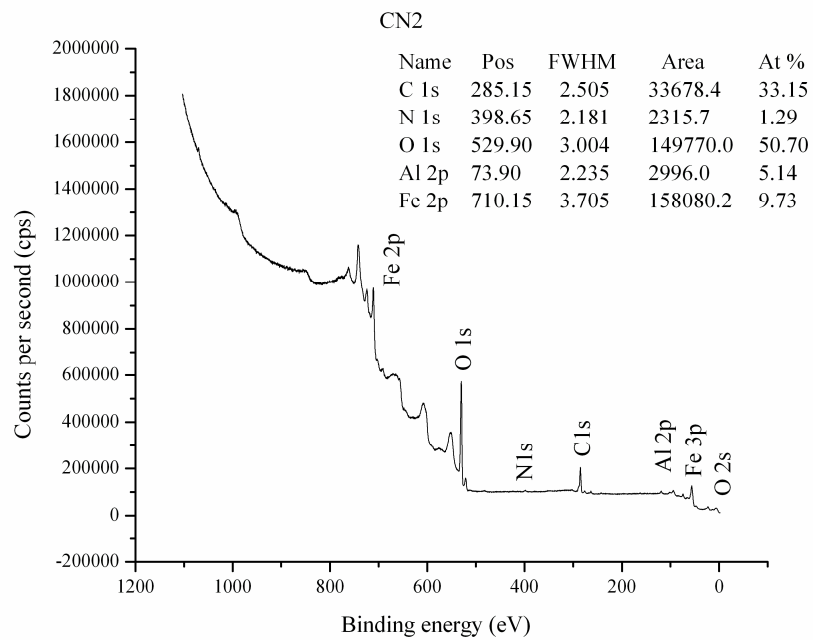


Figura 4.5 – Espectro XPS da amostra CN2 indicando a presença de C, N, O, Al e Fe.

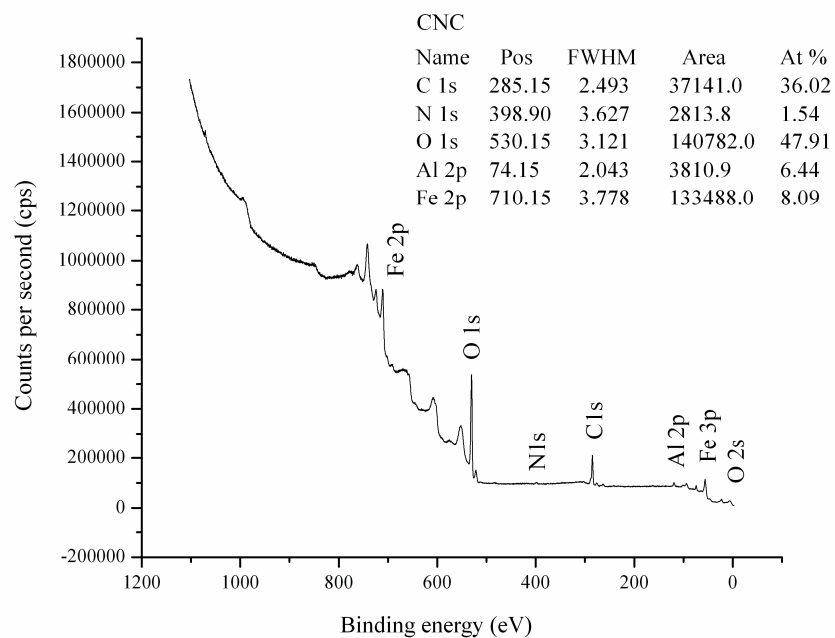


Figura 4.6 – Espectro XPS da amostra CNC indicando a presença de C, N, O, Al e Fe.

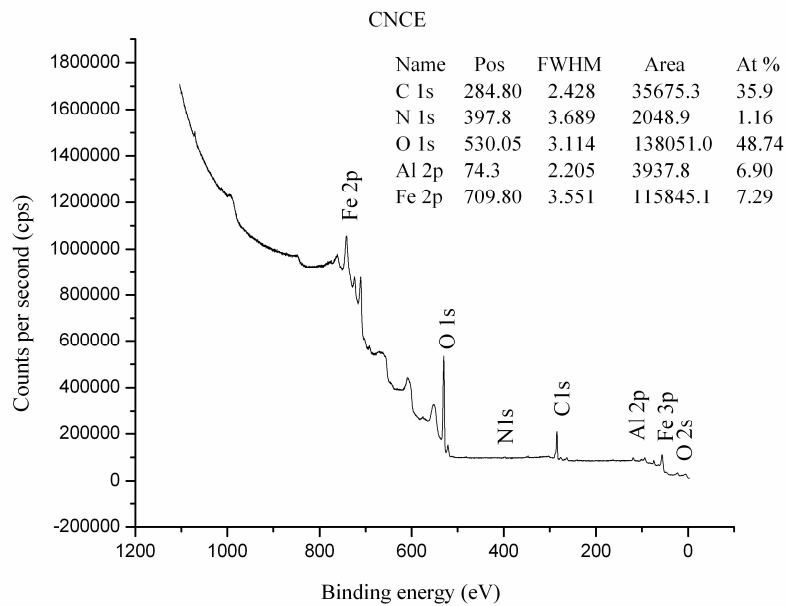


Figura 4.7 – Espectro XPS da amostra CNCE indicando a presença de C, N, O, Al e Fe.

De maneira geral, todas as amostras indicam a presença de C, O, N e Fe. É apresentada na Tabela 4.2 a porcentagem atômica de cada elemento químico presente na superfície das amostras.

Tabela 4.2 – Composição atômica (%) da superfície das amostras após as etapas de pré-tratamento.

Amostra	CN1	CN2	CNC	CNCE
Elemento				
Carbono (C 1s)	23,2	29,3	31,4	32,3
Oxigênio (O 1s)	61,8	54,7	53,7	52,4
Nitrogênio (N 1s)	1,5	1,5	1,3	1,3
Ferro (Fe 2p)	13,5	14,6	13,5	14,0

#### 4.1.3.1 Elementos químicos encontrados na superfície

Os espectros *XPS* provenientes de pequenos intervalos de energia, ou seja, espectros não estendidos em regiões específicas de energias de ligação de cada elemento, são capazes de fornecer informações das espécies e possíveis ligações químicas presentes na superfície das amostras analisadas. Percebeu-se que a constante concentração de *Fe* nas amostras indica que não se forma um filme de  $CN_x$  sobre aço. A análise estrutural evidencia que a difusão de carbono na camada superficial do aço induziu a formação de carbeto de ferro, além de uma liga de  $Fe_xC_yN_z$ . Além disso, observou-se um excesso de oxigênio, parcialmente envolvido em ligações com carbono (espectro *C 1s*).

##### 4.1.3.1.1 Carbono (*C1s*)

Na Figura 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, além de ligações *C-C-H* (295,0 eV), existe uma pequena componente (4 -7 %) relacionada com carbeto de ferro ( $F_3C$  a 283,5 eV). A intensidade relativa desta contribuição segue a concentração global do *Fe*. Além disso, observa-se sub-picos relacionados com grupos *C-O* em 286,5 eV, carbonila (288,4 eV) e *O-C=O* (carboxila) a 289,6 eV, também detectados nos espectros *O 1s* (532,4 eV). Esta contribuição diminuiu com o a redução do conteúdo global do oxigênio de acordo com número de etapas de carbonitreção.

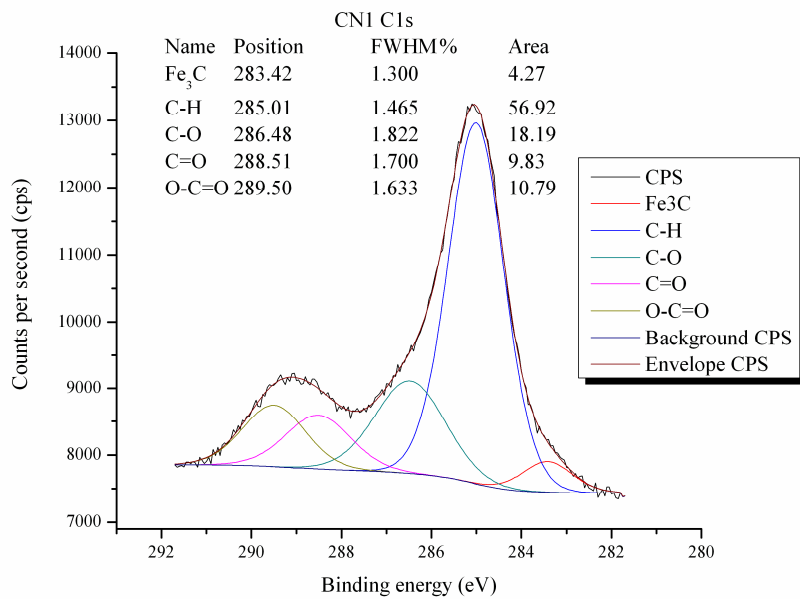


Figura 4.8 – Espectro *XPS* com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra *CN1*.

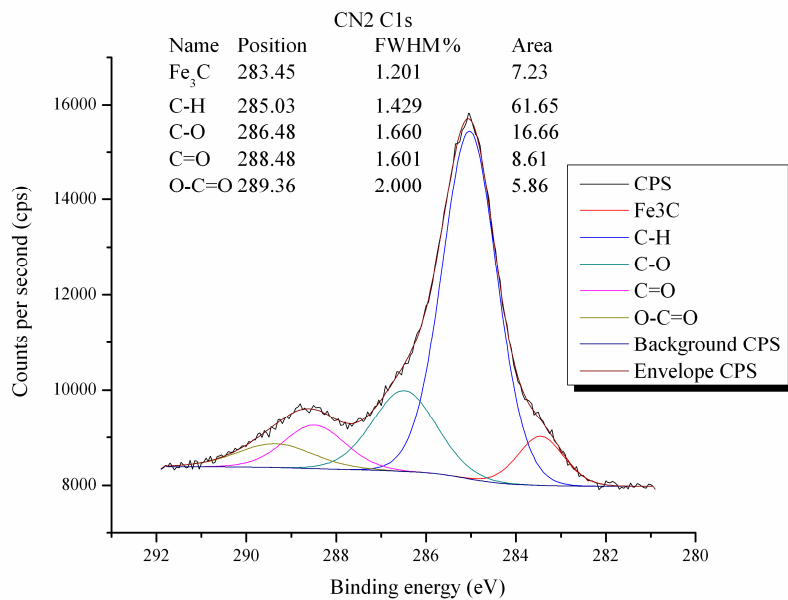


Figura 4.9 – Espectro *XPS* com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra *CN2*.

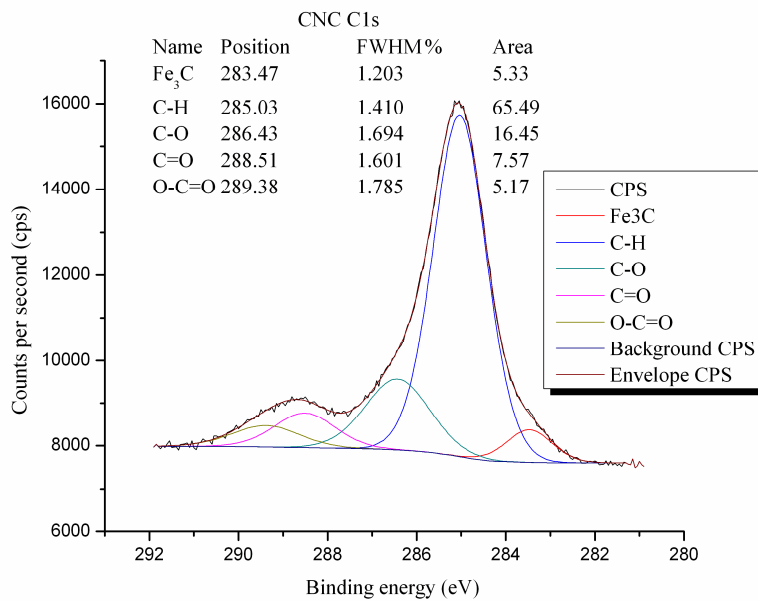


Figura 4.10 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNC.

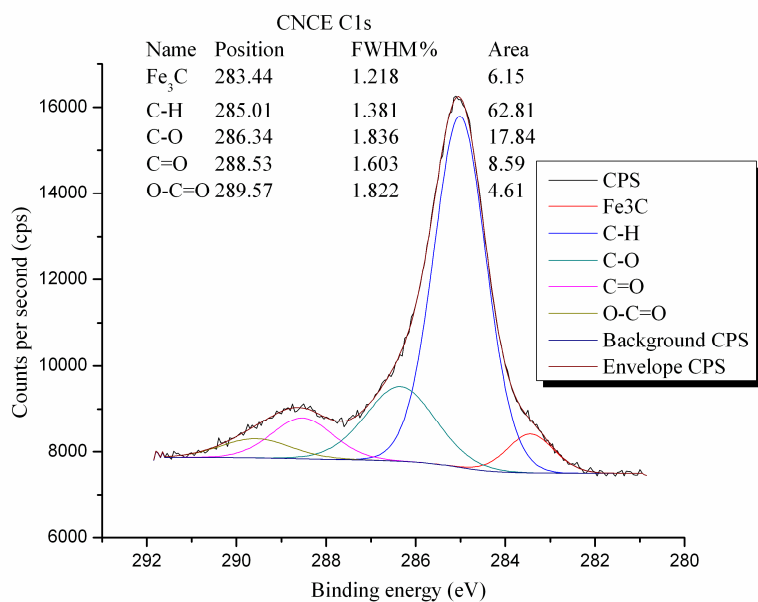


Figura 4.11 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNCE.

A Figura 4.12 demonstra a tendência de cada uma das possíveis ligações químicas do carbono ao longo da evolução dos processos de pré-tratamento de carbonitretação do aço SAE 6150.

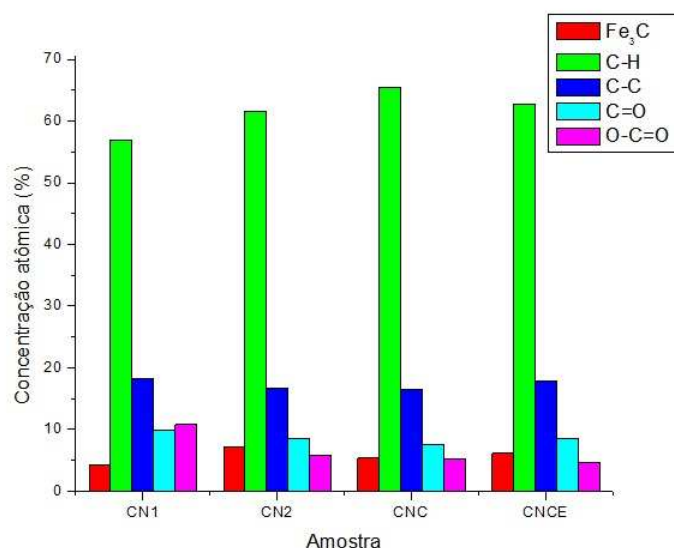


Figura 4.12 – Medidas de concentração atômica das ligações de carbono nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitretação.

#### 4.1.3.1.2 Nitrogênio N(1s)

O Espectro na região de energia de ligação do nitrogênio apresenta três picos com intensidade pouco alterada ao longo dos tratamentos (Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16). Os componentes na baixa energia são relacionados com ligações de N com Fe em 396,2 eV, como prováveis  $Fe_{2,3,4}N$  e para 398,2 eV, a liga  $Fe_xC_yN_z$ . A componente centrada em 399,6 eV representa ligações alifáticas C-N.



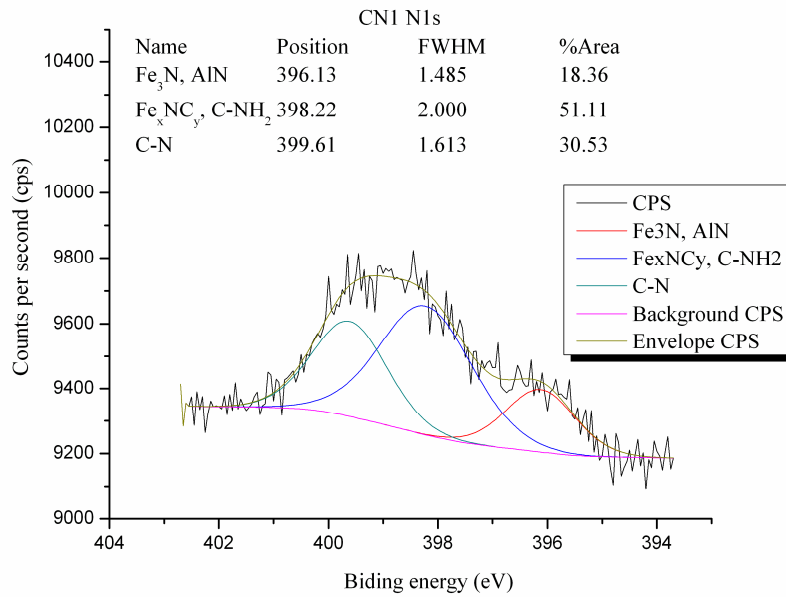


Figura 4.13 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra *CN1*.

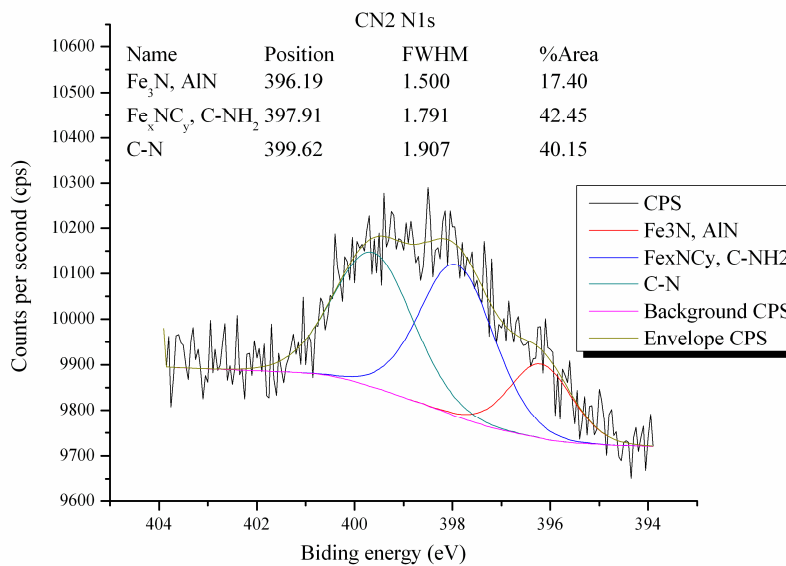


Figura 4.14 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra *CN2*.

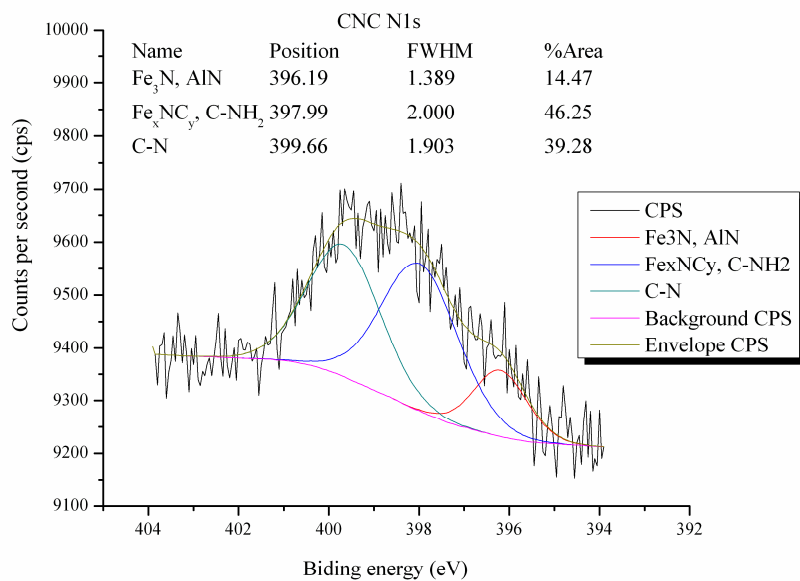


Figura 4.15 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNC.

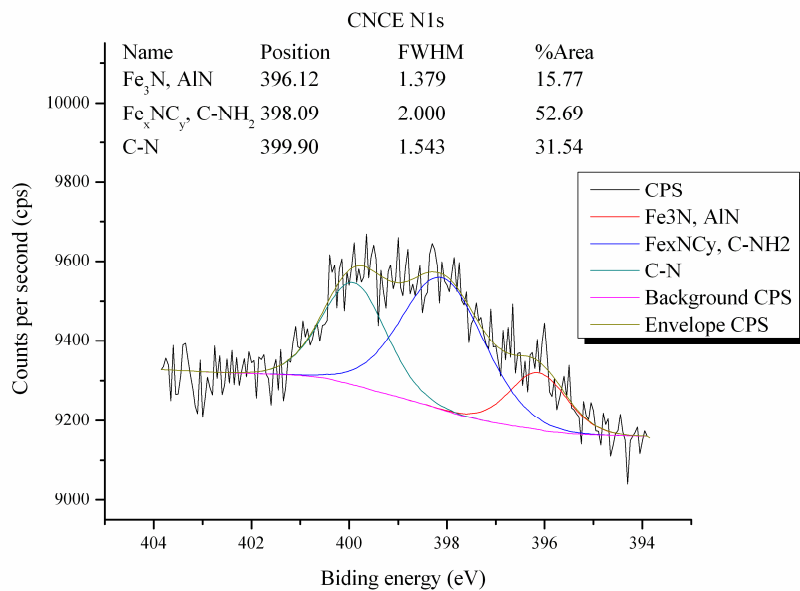


Figura 4.16 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNCE.

A Figura 4.17 demonstra a tendência de cada uma das possíveis ligações químicas do

nitrogênio ao longo da evolução dos processos de pré-tratamento de carbonitreção do aço SAE 6150.

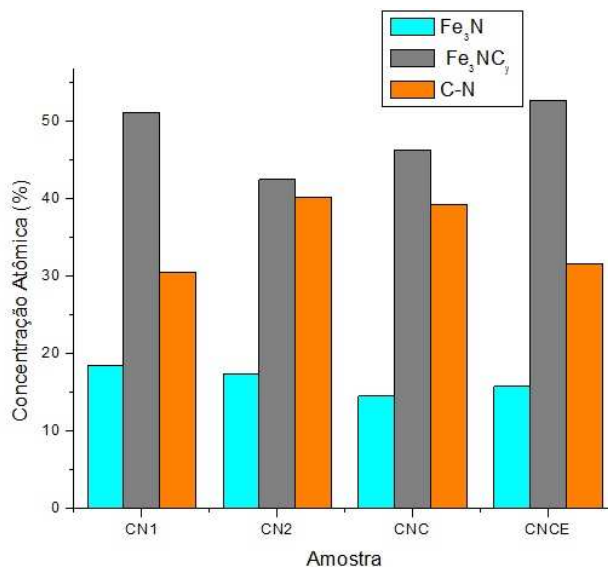


Figura 4.17 – Medidas de concentração atômica das ligações de nitrogênio nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitreção.

#### 4.1.3.1.3 Ferro (*Fe 2p*)

De acordo com as Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21, a fase mais abundante do ferro é *FeO* ( $Fe^{2+}$ ) a 709,6 eV. Além de fases de outro óxido ( $Fe^{2+}$  a 711,2 eV) e hidróxido, também presente no pico *O 1s*, existem duas pequenas contribuições na baixa energia possivelmente relacionados com estruturas  $Fe_xC_yN_z$  (ou/e  $FeO_x$ ) a 708,0 eV e  $F_3C$  (ou/e  $Fe^0$  do volume do aço) a 706,5 eV.

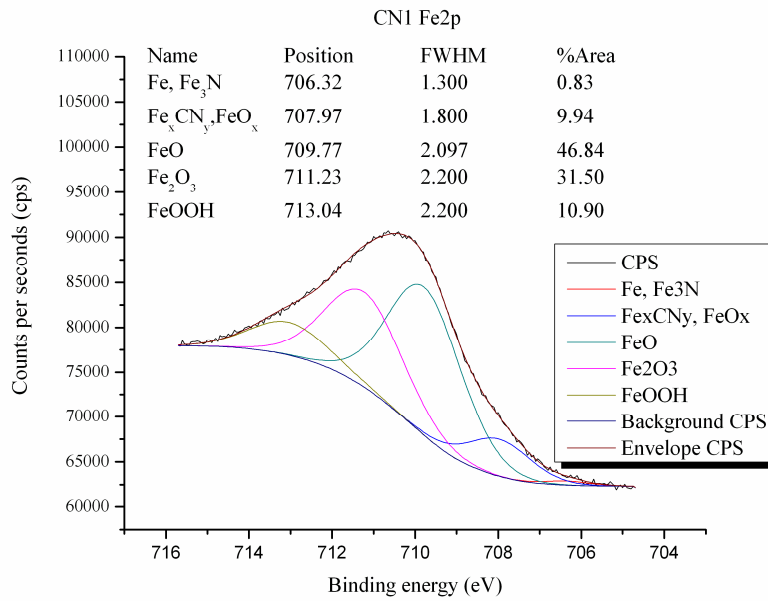


Figura 4.18 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CN1.

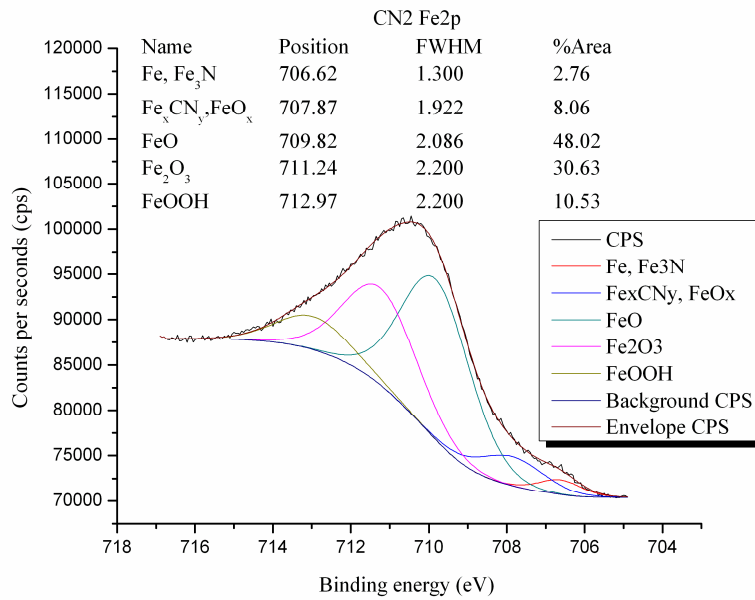


Figura 4.19 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CN2.

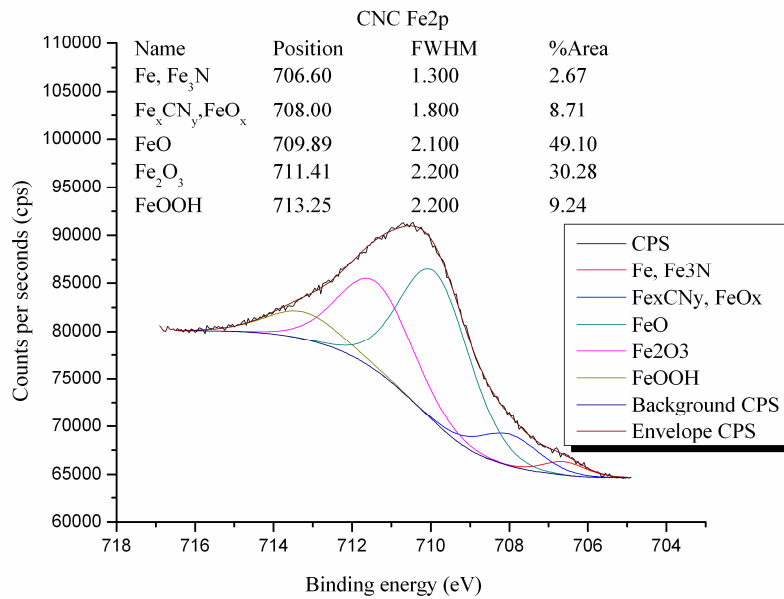


Figura 4.20 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNC.

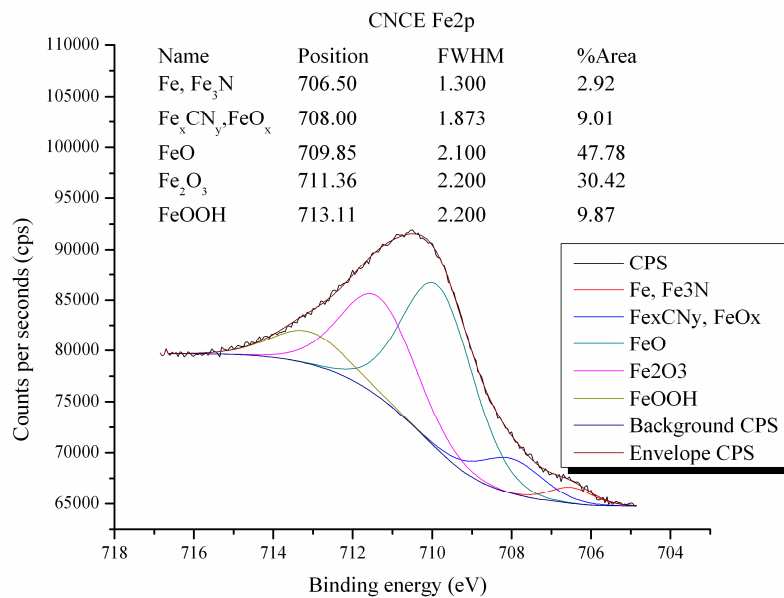


Figura 4.21 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNCE.

A Figura 4.22 demonstra a tendência de cada uma das possíveis ligações químicas do ferro ao longo da evolução dos processos de pré-tratamento de carbonitretação do aço SAE 6150.

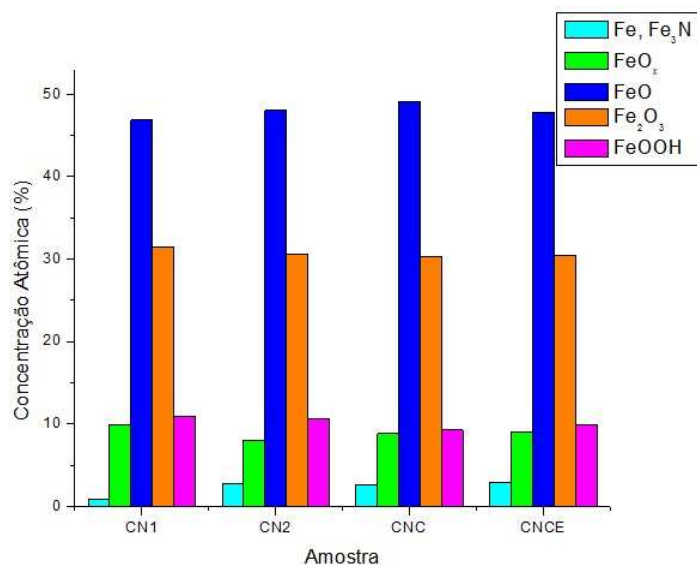


FIGURA 4.22 – Medidas de concentração atômica das ligações de ferro nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitretação.

#### 4.1.3.1.4 Oxigênio (O 1s)

Observando os espectros das Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26, verifica-se que o espectro na região de energia de ligação do oxigênio é dominado pelos grupos de óxidos de ferro (529,9 eV) com menores quantidades de grupos *O-H*, *C=O* e *C-O-C=O*. Como é possível ver nos espectros das ligações *O1s*, as ligações de carbono e oxigênio diminuem na superfície em função do avanço do tratamento.

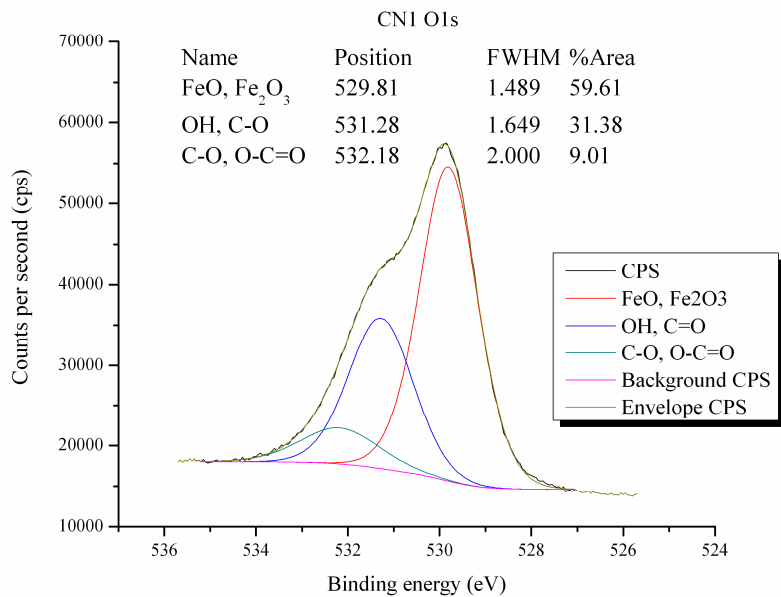


Figura 4.23 – Espectro *XPS* com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra *CN1*.

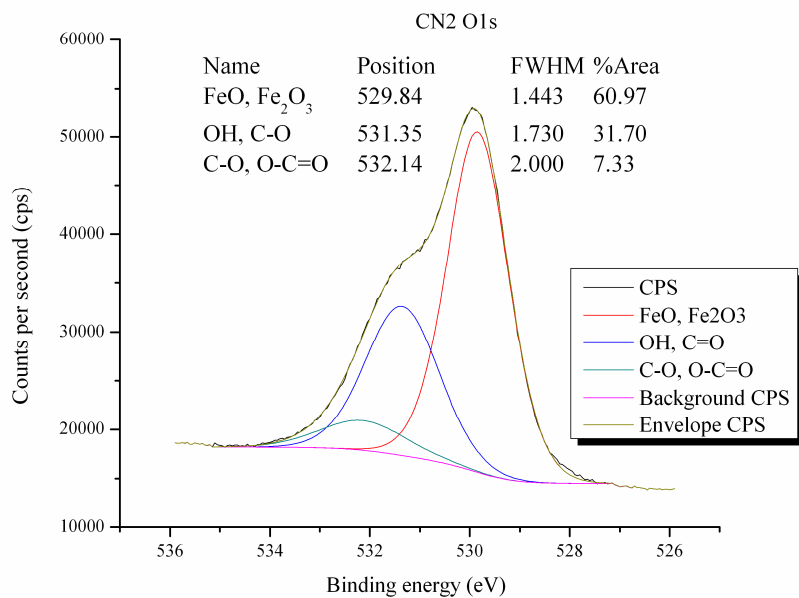


Figura 4.24 – Espectro *XPS* com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra *CN2*.

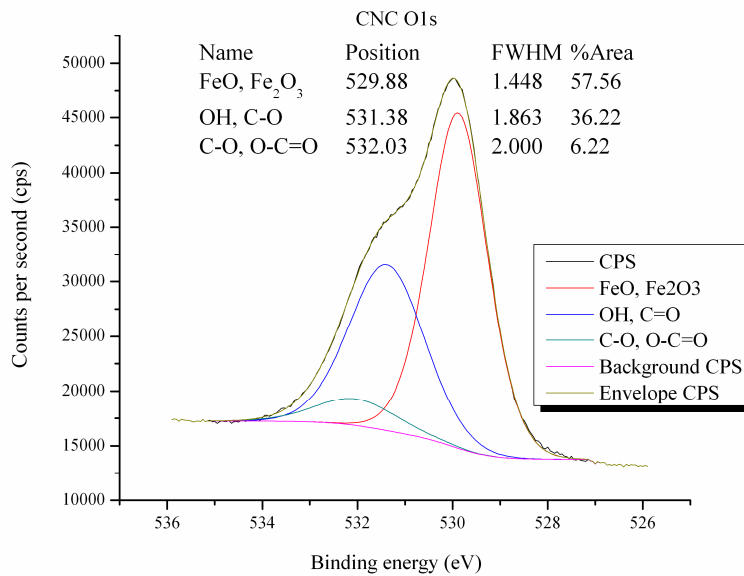


Figura 4.25 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNC.

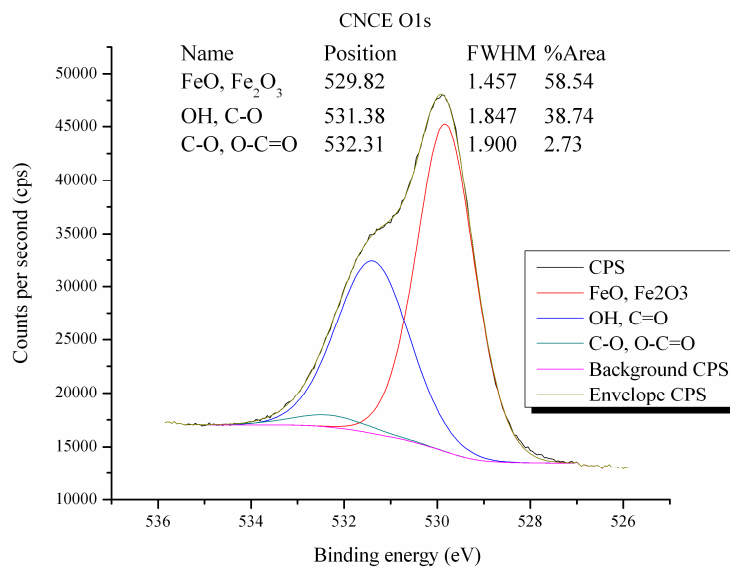


Figura 4.26 – Espectro XPS com ajuste de picos referentes às ligações químicas terminais de superfície da amostra CNCE.

A Figura 4.22 demonstra a tendência de cada uma das possíveis ligações químicas ao longo da evolução dos processos de pré-tratamento de carbonitreção do aço SAE 6150.



A Figura 4.27 demonstra a evolução ao longo de cada uma das possíveis ligações químicas do oxigênio nos processos de pré-tratamento de carbonitretação do aço SAE 6150.

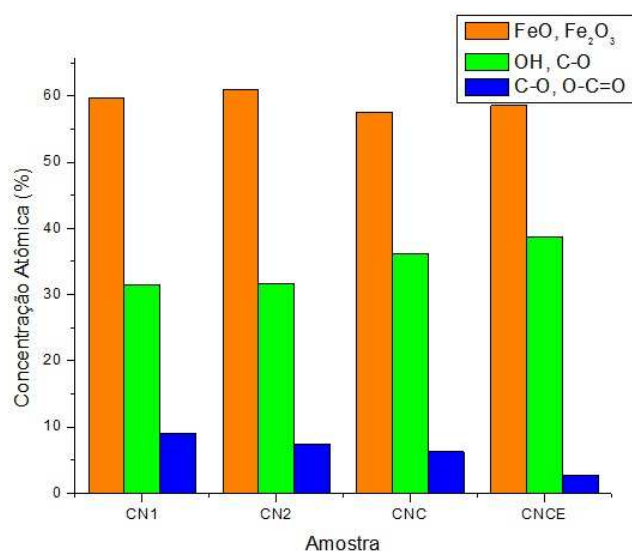


Figura 4.27 – Medidas de concentração atômica das ligações de oxigênio nas amostras de aço SAE 6150 modificadas em diferentes etapas de carbonitretação.

Uma análise global das medidas de XPS, indicou que os processos de pré-tratamento conduziram a uma significativa alteração da composição química das primeiras camadas atômicas de superfície e demonstram a formação de importantes componentes químicos na região de interface, onde a superfície do aço SAE 6150 foi intensamente modificada pelos processos propostos.

#### 4.1.4 Perfil de dureza e difusão

Para determinar o efeito de aumento da dureza na superfície do aço SAE 6150 como consequência dos pré-tratamentos, foram realizadas na seção transversal, séries de medidas de dureza, gerando assim um perfil de variação de dureza em função da distância em relação a interface filme – substrato. As propriedades mecânicas foram

medidas em um micro-nano indentador *UMIS 2000*. A Figura 4.28 representa um exemplo de nanoindentação feita na região da seção transversal do aço próximo ao filme de *DLC* (nesta Figura é possível verificar a espessura do filme de *DLC* de aproximadamente 1 $\mu$ m) neste ponto onde foi feita a nanoindentação foi possível verificar uma dureza de 11,3 GPa com o uso de carga de 0,5 mN. A dureza reduziu gradativamente até 5,0 GPa, em uma distância de aproximadamente 80  $\mu$ m da interface filme – substrato. A partir então, procurou-se descrever com o uso de nano e micro indentação instrumentada o perfil de variação de dureza da seção transversal em amostras de aço SAE 6150 modificadas.

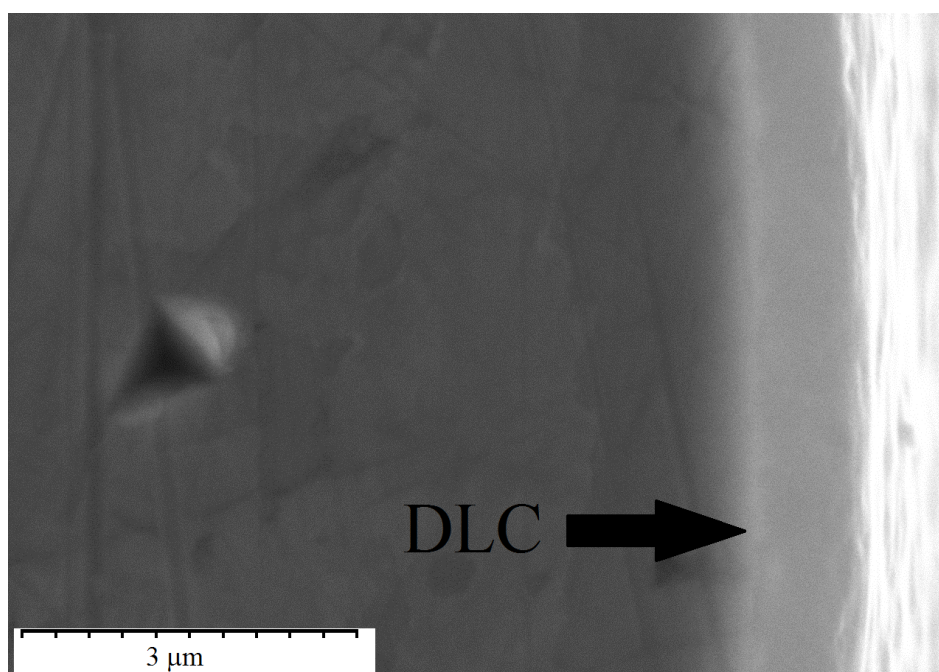


Figura 4.28 – Nanoindentação feita na seção transversal de uma amostra de aço com filme de *DLC* com a aplicação de carga de 0,5 mN.

A Figura 4.29 representa uma das matrizes de indentações onde foram realizados os conjuntos de micro-indentações na seção transversal de amostras. Esta Figura representa uma das séries de microindentações onde aplicou-se uma carga de 10 mN, com isso foi possível descrever a variação de dureza da seção transversal do aço em busca de se conhecer a espessura da camada modificada pelos processos de pré-tratamento de

superfície.

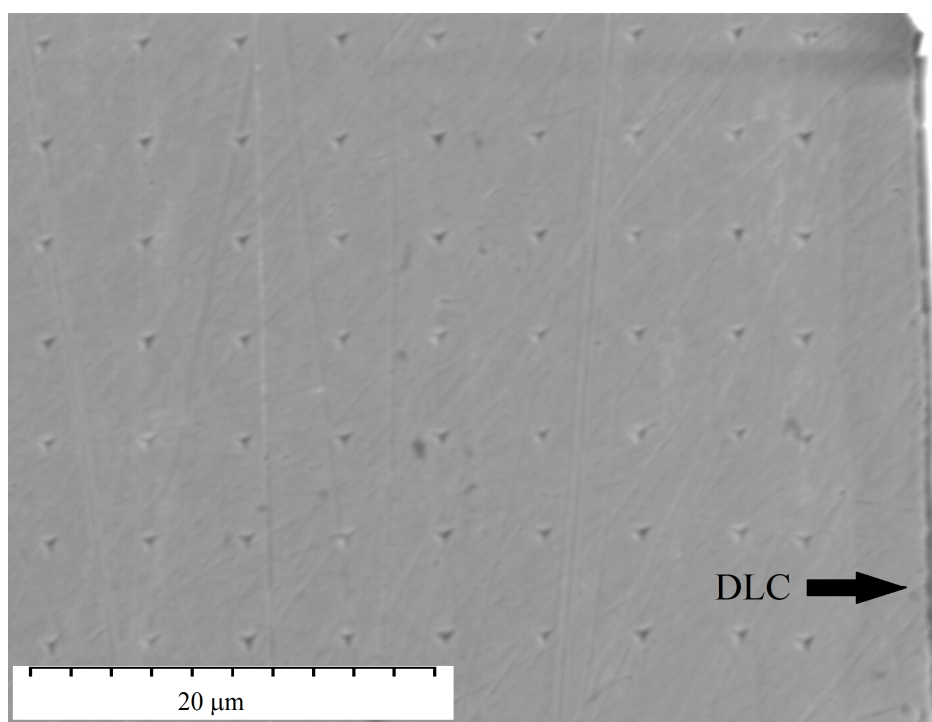


Figura 4.29 – Série de micro indentações na seção transversal do aço SAE 6150.

Os resultados apresentados nos gráficos da Figura 4.26 demonstram os valores de dureza encontrados no perfil da seção transversal do aço SAE 6150 modificado. Na tentativa de se entender quais as mudanças de propriedades mecânicas ocorridas ao longo da seção transversal a partir da superfície do filme, foi aplicada uma mesma carga, porém alterando – se a distância entre cada indentação e a borda. É possível notar neste gráfico um decaimento de valores de dureza a partir da borda a até aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Pode-se afirmar assim, que este decréscimo, em média, representa três regiões com diferentes propriedades mecânicas. Na região logo abaixo do filme, entre 0 e 5  $\mu\text{m}$  notam-se os mais elevados valores de dureza, em torno de 10 a 12 GPa, provando assim que esta região foi a mais afetada pelos processos de pré-tratamento e demonstrando também que esta camada possui propriedades mecânicas bem distintas das encontradas na matriz do aço em questão que possui dureza em torno de 4 a 5 GPa. Na região que corresponde a aproximadamente 5 a 60  $\mu\text{m}$  os valores de

dureza estão em torno de 6 a 9 GPa. Com isso, é possível afirmar que a modificação estrutural desta região é essencial no processo de intermediação de propriedades mecânicas entre a matriz e a superfície do aço que vai receber o filme. Os valores de dureza correspondentes as regiões além de 90  $\mu\text{m}$  estão entre 3 e 5 GPa, demonstrando que esta região não possui alteração de estrutura em relação a matriz do substrato. É plausível inferir que este endurecimento é resultado da incorporação do carbono e nitrogênio intersticiais na estrutura cristalina do aço, e que, provavelmente, também ocorreu a formação de fases mais duras como  $Fe_{2-3}N$ ,  $Fe_3C$  e  $(Cr,Fe)_7C_3$ , como verificado na difração de raios-X.

A extensão da camada difundida de carbono pode ser confirmada pela distância de difusão do carbono na temperatura de 475°C (748°K) em um tempo de 3,5 horas. Assumindo o fator de difusividade pela equação padrão 4.1.

$$D = D_0 \times e^{(-E/kT)} \quad (4.1)$$

Onde  $D$  é a distância de difusão,  $D_0$  a fator de difusividade independente da temperatura,  $E$  energia de ativação,  $k$  a constante de gás e  $T$  a temperatura absoluta. Para a difusão do carbono no ferro, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), dentro do intervalo de temperatura de interesse, os coeficientes de difusão e a energia de ativação correspondem à  $D_0 = 6,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $E = 8 \times 10^4 \text{ J/mol}$ , respectivamente (MCLELLAN; WASZ, 1993). Na temperatura de 748°K, a difusividade do carbono no ferro CCC calculada foi de  $1,59 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ . A distância de difusão  $l$  (fórmula 4.2) para um tempo de 3,5 horas foi de  $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}$ , ou 200  $\mu\text{m}$ .

$$l = \sqrt{2Dt} \quad (4.2)$$

Este comprimento de difusão corresponde a uma espessura superior a espessura da camada endurecida verificada pelo perfil de dureza medido. Com isso, concluímos que ocorreu um processo de formação de barreira de contenção da difusão dos elementos carbono e nitrogênio.

A Figura 4.31 demonstra a dureza do aço sem tratamento superficial (6150), amostra com o segundo processo de pré-tratamento de carbonitreção (CN2), e após o equilíbrio (CNCE) sob cargas de indentações a partir de 50 a 150 mN. Este tipo de aço na sua forma natural em si possui a dureza de ~ 4 GPa (6150). Após o segundo processo de carbonitreção (CN2), percebe-se que ocorreu um acréscimo na dureza do aço para 11 GPa. Para a amostra que corresponde ao estado de superfície após o processo de equilíbrio térmico (CNCE) subsequente as etapas de difusão de carbono e hidrogênio a qual se assumiu que ocorre também uma espécie de região de transição entre o aço e o DLC. A esta última verificou-se a partir da variação de dureza como função da carga de indentação, os valores de 16 GPa em 50 mN até 12 GPa em 150 mN. A dureza dos filmes de DLC foi medida em  $18,4 \pm 1,6$  GPa, medidas estas realizadas ao longo de 20 indentações, com aplicações de carga entre 0,3 e 2,1 mN, com profundidade de contato igual ou menor que  $0,1 \mu\text{m}$  (10% da espessura do revestimento) (TAI et al., 2009; SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2001; COLAÇO et al., 2009; BONETTI et al., 2006).

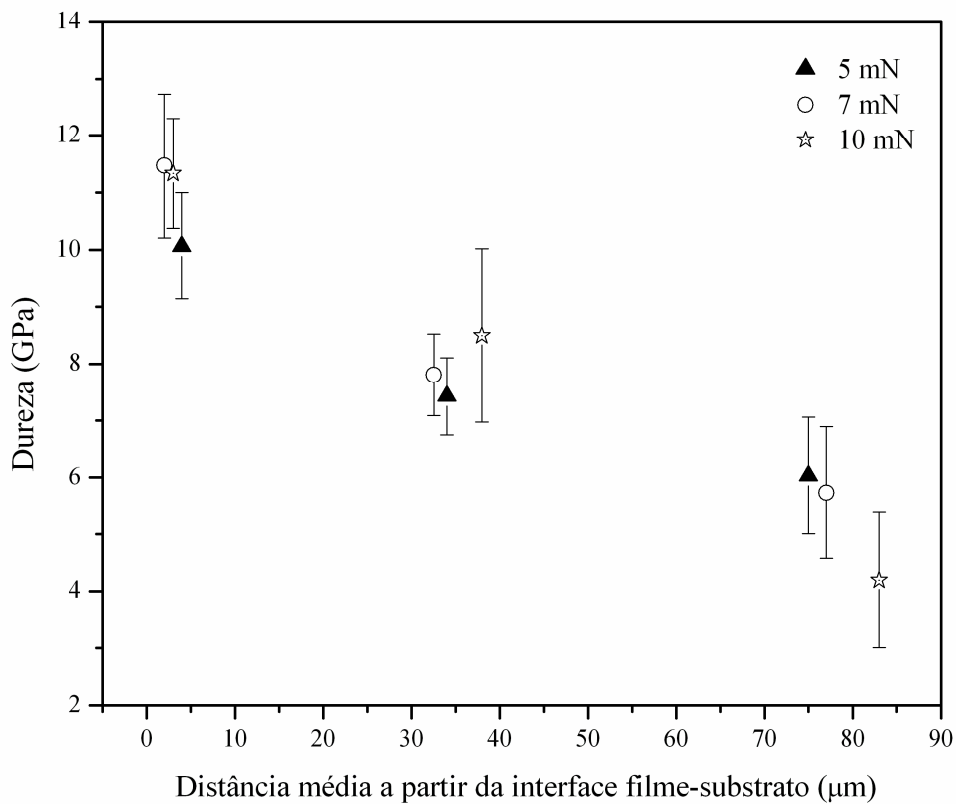


Figura 4.30 – Variação de dureza ao longo da seção transversal do aço modificado, neste gráfico o ponto 0  $\mu\text{m}$  representa a superfície do aço.

Também foram realizados micro indentações na superfície do aço em três amostras com diferentes etapas de pré-tratamento. Com isso, foi possível confirmar os resultados encontrados na seção transversal da amostra de aço com filme de *DLC*.

No gráfico da Figura 4.31 foram feitos estudos de determinação de dureza no topo da superfície do aço através do estudo convencional de avaliação de dureza a partir da variação de carga em uma região que corresponde a 10% da camada que se quer avaliar. Em um primeiro momento, a região abaixo da superfície do substrato que se procurou avaliar estava entre 10 e 30  $\mu\text{m}$ , devido aos resultados de dureza apresentados no gráfico 4.30. Sendo assim, a profundidade das indentações executadas na superfície da

amostras teria que cobrir um intervalo de 1 a 3  $\mu\text{m}$ , com isso utilizou-se a variação de carga entre 50 e 150 mN.

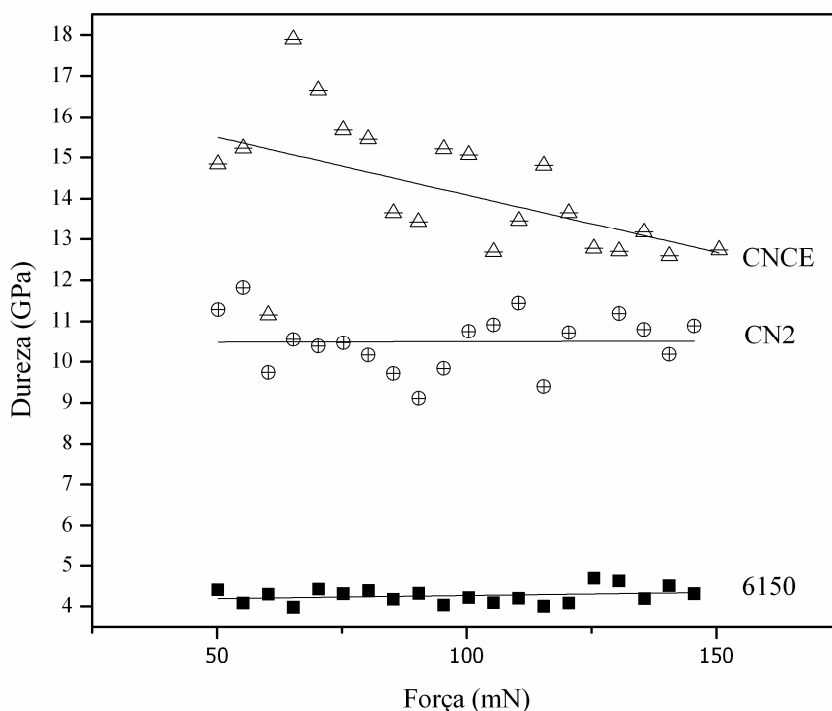


Figura 4.31 – Gráfico da dureza encontrada na superfície de três amostras com a variação de carga entre 50 e 150 mN. Amostra (6150): aço sem tratamento; (CN2) aço com primeiro estágio de tratamento via PECVD; (CNCE) aço pré-tratado até o estágio de tratamento antes da deposição de DLC.

No gráfico da Figura 4.31, a amostra 6150 corresponde ao aço sem nenhum tipo de tratamento, as amostra CN2 e CNCE possuem diferentes etapas de processos de tratamento térmico-difusivo via plasma com os gases e temperatura citada anteriormente na seção materiais e métodos. Dentre as três amostras, pôde-se verificar um significativo aumento de dureza a partir de 6150 (aço base), que aumentou em CN2 (amostra com primeiro e segundo passo de tratamento) e por fim, a mais dura entre elas CNCE (amostra com tratamento final e anterior à deposição do DLC). Também é

possível inferir que a implantação de íons de alta energia provenientes dos gases nitrogênio, hidrogênio e metano provocaram alteração física (do ponto de vista de estrutura mecânica) e química (por sua vez, da composição) na superfície do aço SAE 6150.

A superfície da amostra *CNCE*, a qual sofreu os processos de incorporação de nitrogênio, metano e hidrogênio foi analisada via *AFM* e a rugosidade aritmética (*Ra*) e quadrática (*Rq*) na superfície do aço foram medidas, encontrando-se 47,2 nm e 60,5 nm, respectivamente em uma varredura de 10 x 10 µm. A imagem em três dimensões apresentada na Figura 4.32 demonstra a situação morfológica da superfície aço.

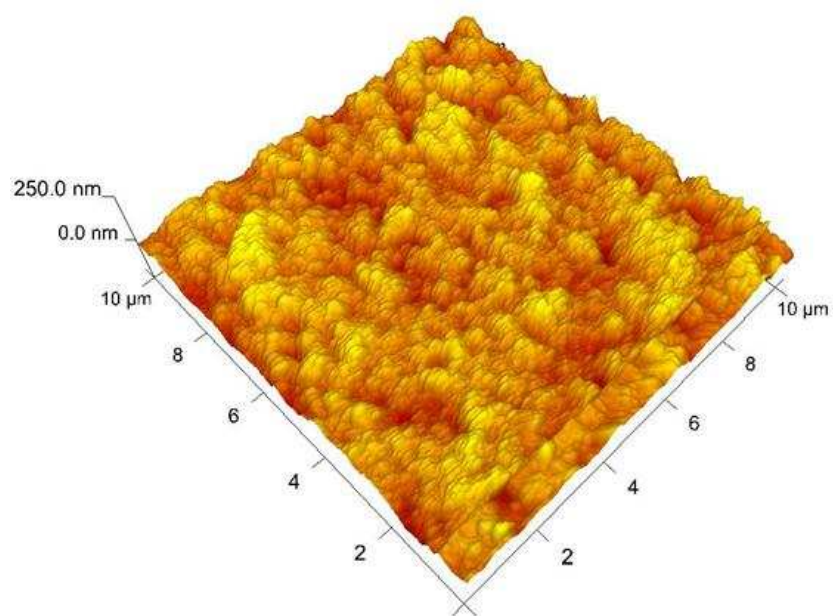


Figura 4.32 – Morfologia da superfície do aço com estágio de pré-tratamento antes da deposição do DLC (amostra *CNCE*).

#### 4.1.5 Teste de riscamento

As imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura e apresentadas na Figura 4.33 possuem três testes de aderência em um filme de *DLC* sobre o aço SAE 6150, onde são indicados os pontos iniciais e finais do início de delaminação de filme. Utilizando os



parâmetros: velocidade de deslocamento de  $1\mu\text{m/s}$ , variação de aplicação de carga de  $1\text{mN/s}$ , para um máximo de  $300\text{ mN}$ , foi medida a distância crítica para a ocorrência de delaminação. A distância média medida foi de  $106 \pm 23\ \mu\text{m}$ . Isto corresponde à carga crítica de delaminação de  $106 \pm 23\ \text{mN}$ , baseando-se, nas taxas de carga e formação de trilha.

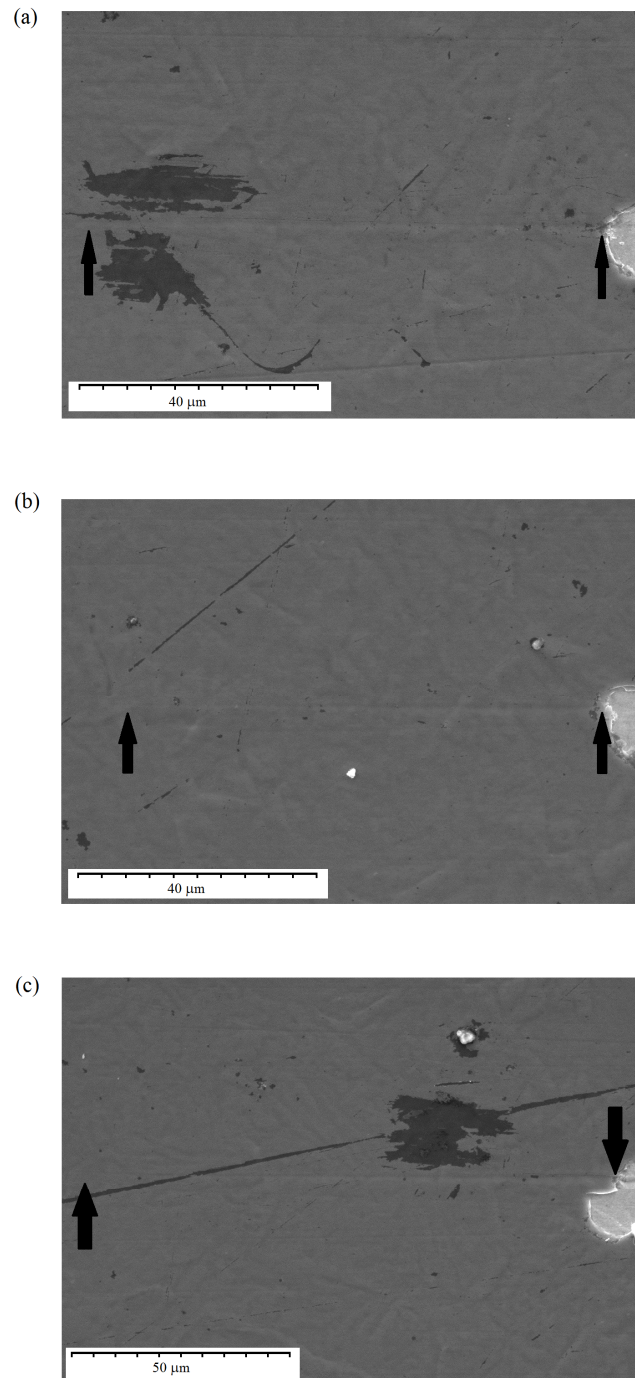


Figura 4.33 – Trilhas provenientes do ensaio de riscamento (a, b e c). As setas indicam o início do teste e o ponto de delaminação do filme de *DLC*, respectivamente.

As Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 são gráficos provenientes do teste de riscamento que correspondem as informações de: i) profundidade de indentação; ii) força de atrito e iii) coeficiente de atrito das trilhas da Figura 4.33 (a, b e c), respectivamente. De maneira geral, tanto a profundidade de indentação quanto a força de atrito variam uniformemente até o início de delaminação, a partir do qual ocorre o rápido deslocamento descendente do indentador, em torno de 1  $\mu\text{m}$ , e que corresponde a espessura do filme. A carga média de delaminação dos filmes de *DLC* sobre o aço SAE 6150 calculada é  $121 \pm 5$  mN. Isto está de acordo com as imagens obtidas na Figura 4.9. Assumindo o modo de contato Hertziano e o módulo de elasticidade de 180 GPa para o revestimento de *DLC*, a tensão laminar e intrínseca para estas cargas críticas são  $\sim 6,3$  e  $2,7$  GPa, respectivamente. Podem – se comparar os resultados de aderência encontrados neste trabalho, com os de Mori e Tachikawa (2002) que realizaram um pré-tratamento de nitretação de superfície por 35 horas, o módulo de tensão de cisalhamento e tensão encontrados foi de aproximadamente  $\sim 5,9$  e  $2,5$  GPa, respectivamente. Eles obtiveram um filme de *DLC* com aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de espessura aderente ao aço. Indicando que o duradouro processo de pré-tratamento aplicado por Mori e Tachikawa (2002) produz um filme de *DLC* com adesão ao aço semelhante ao aqui descrito.

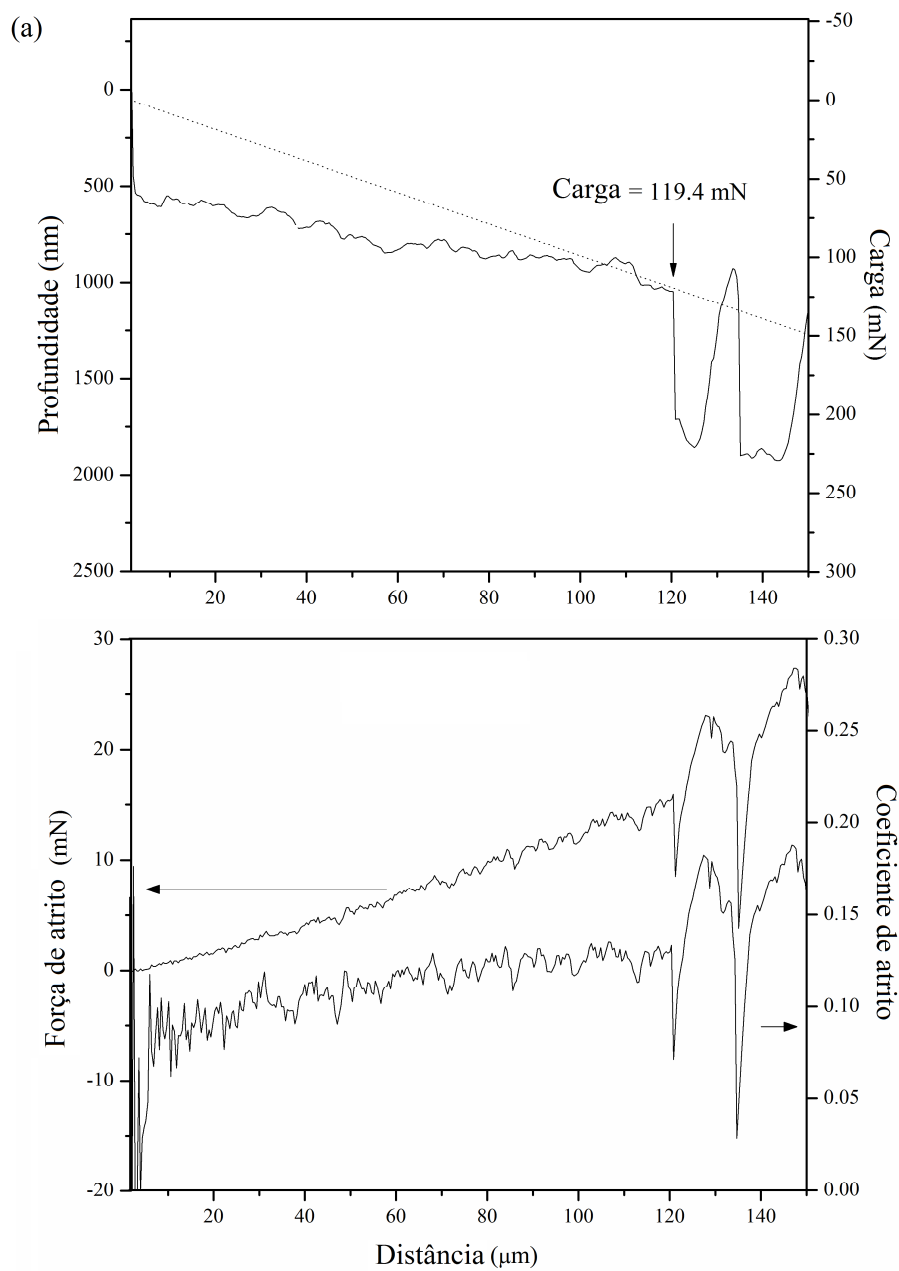


Figura 4.34 – Profundidade de indentação, força aplicada, força de atrito e coeficiente de atrito durante teste de riscamento sobre um filme de *DLC* depositado sobre SAE 6150. Estas medidas correspondem à trilha apresentada na Figura 4.33 (a).

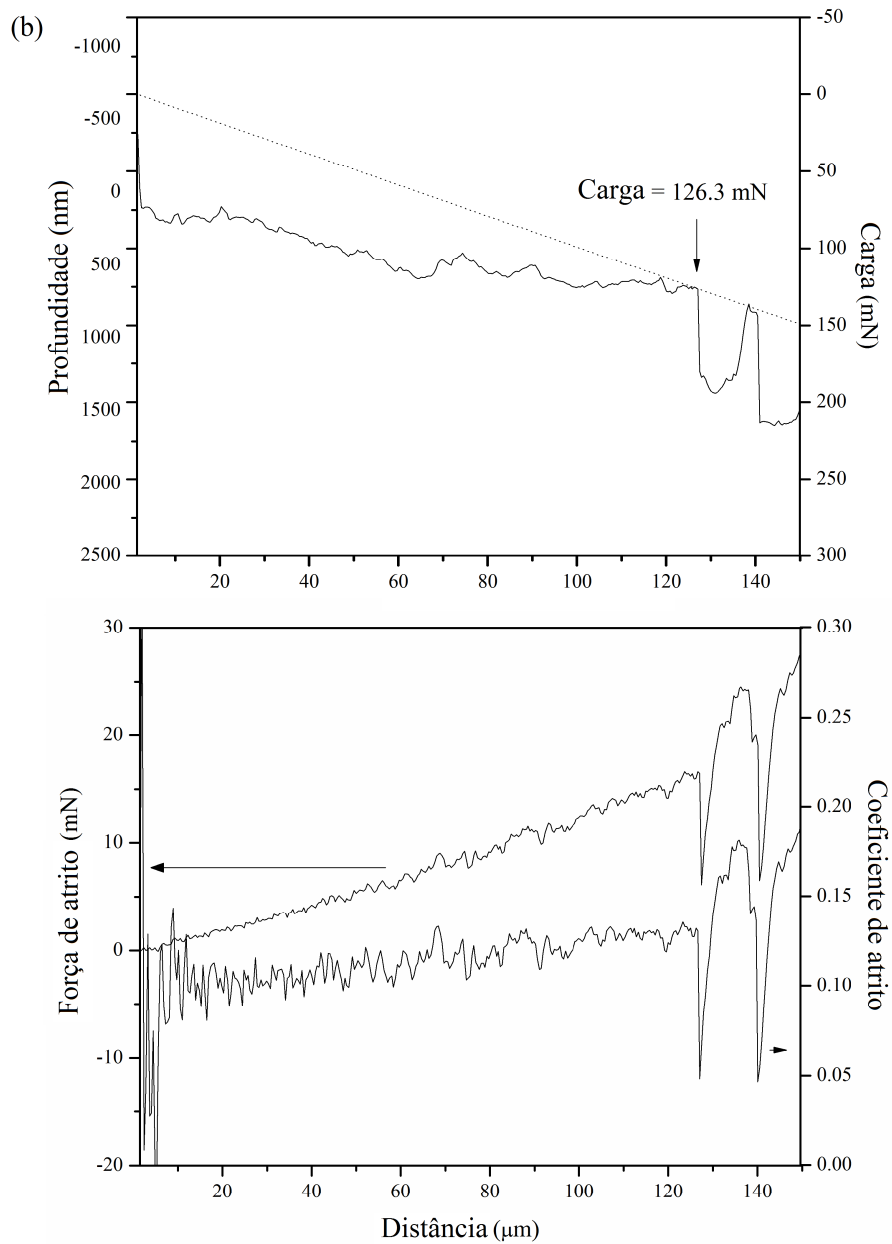


Figura 4.35 – Profundidade de indentação, força aplicada, força de atrito e coeficiente de atrito durante teste de riscamento sobre um filme de *DLC* depositado sobre SAE 6150. Estas medidas correspondem à trilha apresentada na Figura 4.33 (b).

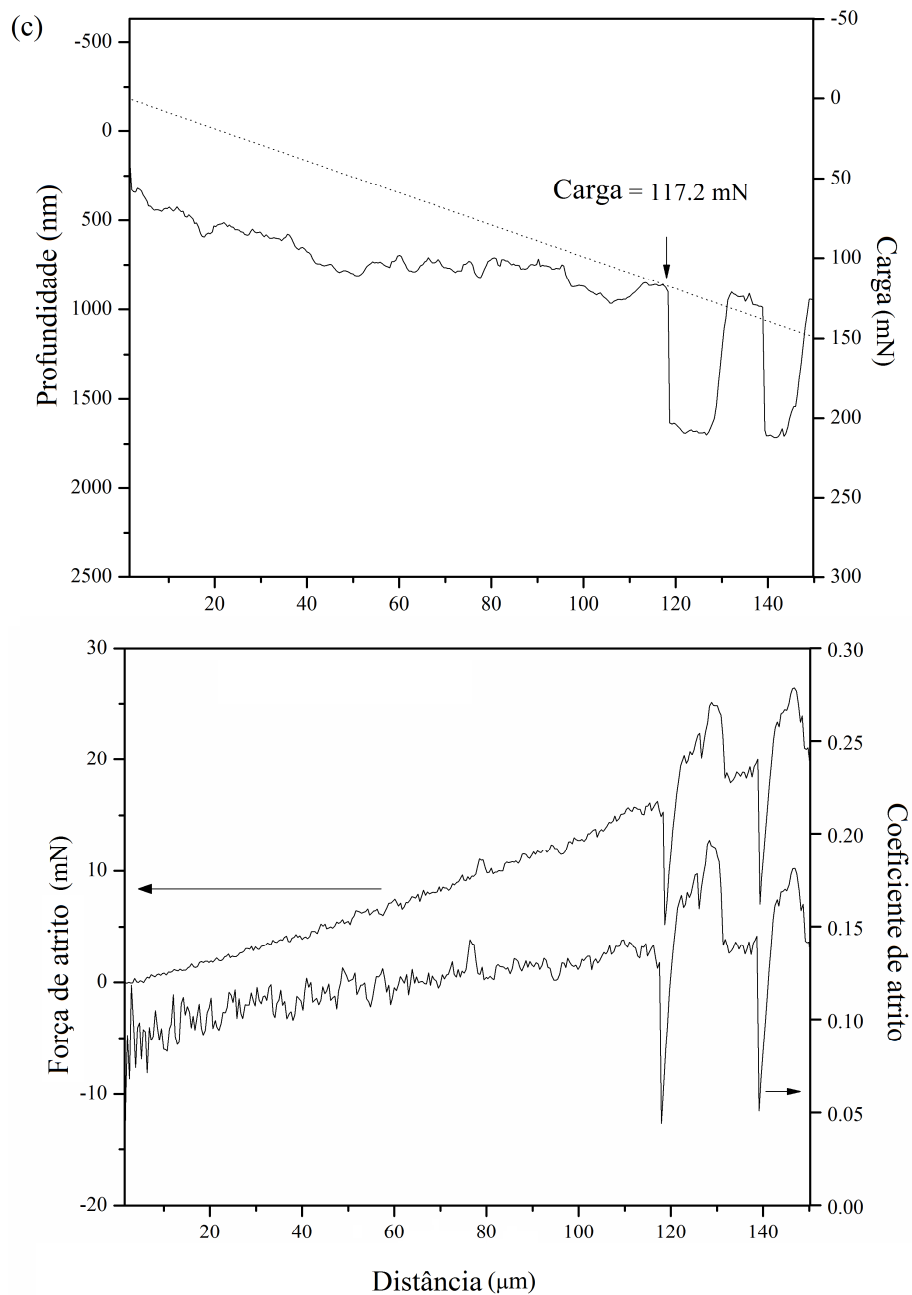


Figura 4.36 – Profundidade de indentação, força aplicada, força de atrito e coeficiente de atrito durante teste de riscamento sobre um filme de *DLC* depositado sobre SAE 6150. Estas medidas correspondem à trilha apresentada na Figura 4.33 (c).

Com o intuito de aumentar a aderência dos filmes de *DLC* sobre o aço, foi realizada uma série de etapas de carbonitreção e carburização para modificar a composição do aço, seguidos da deposição de filme. Estas etapas de pré-tratamento resultaram em uma superfície com um perfil de variação gradativa de dureza e composição, sendo uma região que pode ser classificada em três camadas abaixo da superfície, ou seja, o aço na sua forma natural, seguido de uma camada carbonitretada, outra camada, mas carburizada e assim culminando no filme aderente de *DLC*. De maneira geral, a influência dos processos de pré-tratamento da superfície do aço indicam: considerável aumento de dureza, melhorias nas propriedades mecânicas e demonstram papel fundamental na aderência dos filmes de *DLC*. Alguns dos fenômenos ocorridos que aumentam a aderência do filme ao substrato, tais como a significativa mudança de estrutura cristalina da superfície do aço e a identificação dos elementos e compostos presentes na região de interesse, indicam que provavelmente ocorreu à formação de uma barreira de difusão de carbono na superfície do aço, caso contrário, o carbono difundiria ainda mais. Não seria estranho afirmar que tal fenômeno tenha ocorrido devido à formação de novas fases de nitretos e ou carbeto de ferro como foi verificado pelos padrões de difração de raios-X do aço. Portanto, verifica-se que o pré-tratamento possibilitou que filmes aderentes de *DLC* sejam depositados diretamente ao aço SAE 6150.

#### **4.2 Efeitos do processo de carbonitreção nas propriedades de adesão dos filmes de *DLC* sobre os aços SAE 6150 e AISI 304.**

A seguir é apresentado um processo investigativo sobre o efeito da temperatura nas propriedades de obtenção de aderência dos filmes de *DLC*. A variação de temperatura estudada cobriu um intervalo de temperatura entre 430 e 550°C, com uma variação de temperatura de 30° C para cada amostra. Assim, foi possível verificar a influência da temperatura nos processos de carbonitreção do aço que modificam consideravelmente a adesão de filmes de *DLC* sobre os aços SAE 6150 e, além deste ao aço AISI 304.

#### 4.2.1 Espessura de filme e EDX sobre área delaminada

Como pode ser verificado nas imagens da Figura 4.37, os filmes de *DLC* possuem uma espessura em torno de 1  $\mu\text{m}$ , onde em (a) corresponde ao aço SAE 6150 com tratamento de carbonitretação de 460°C e em (b) o aço AISI 304 carbonitretado a 430°C.

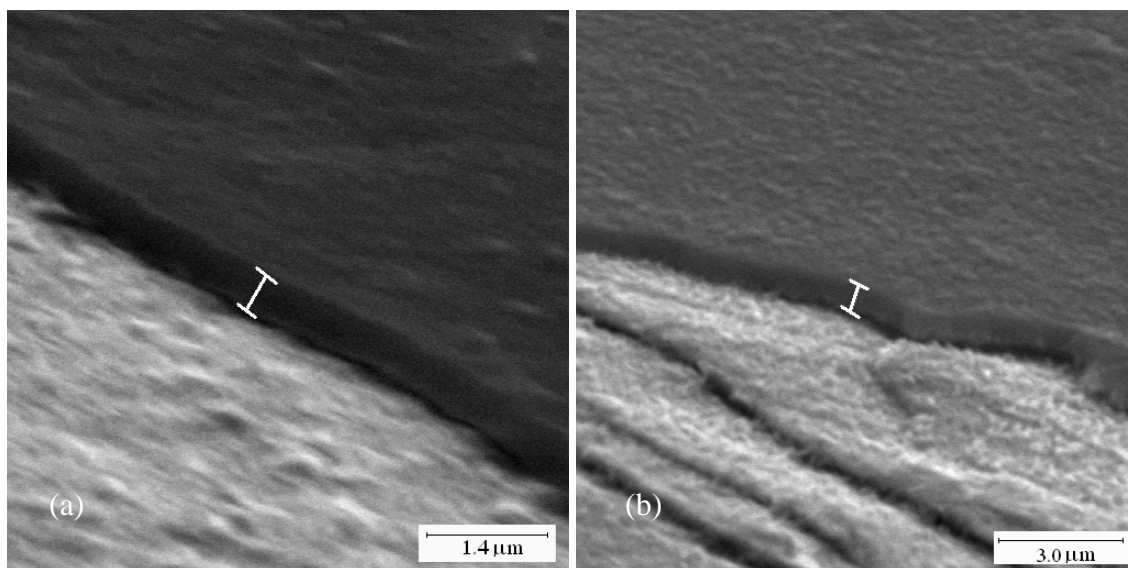


Figura 4.37 – Espessura do filme de *DLC* sobre o aço SAE 6150 (a) e aço AISI 304 (b).

Análises EDX foram realizadas tanto para o aço SAE 6150 como para o aço AISI 304 após os testes de riscamento. Verifica-se na Figura 4.38 que a difusão do carbono no aço SAE 6150 é significativa, em vista que a concentração de carbono, como componente de liga, no aço SAE 6150 é de aproximadamente 0.48 %. Os processos de carbonitretação promoveram a alteração química e estrutural de superfície, facilitando a redução de tensão tensiva residual que normalmente acompanha a deposição de *DLC* (CHOI et al., 2006).



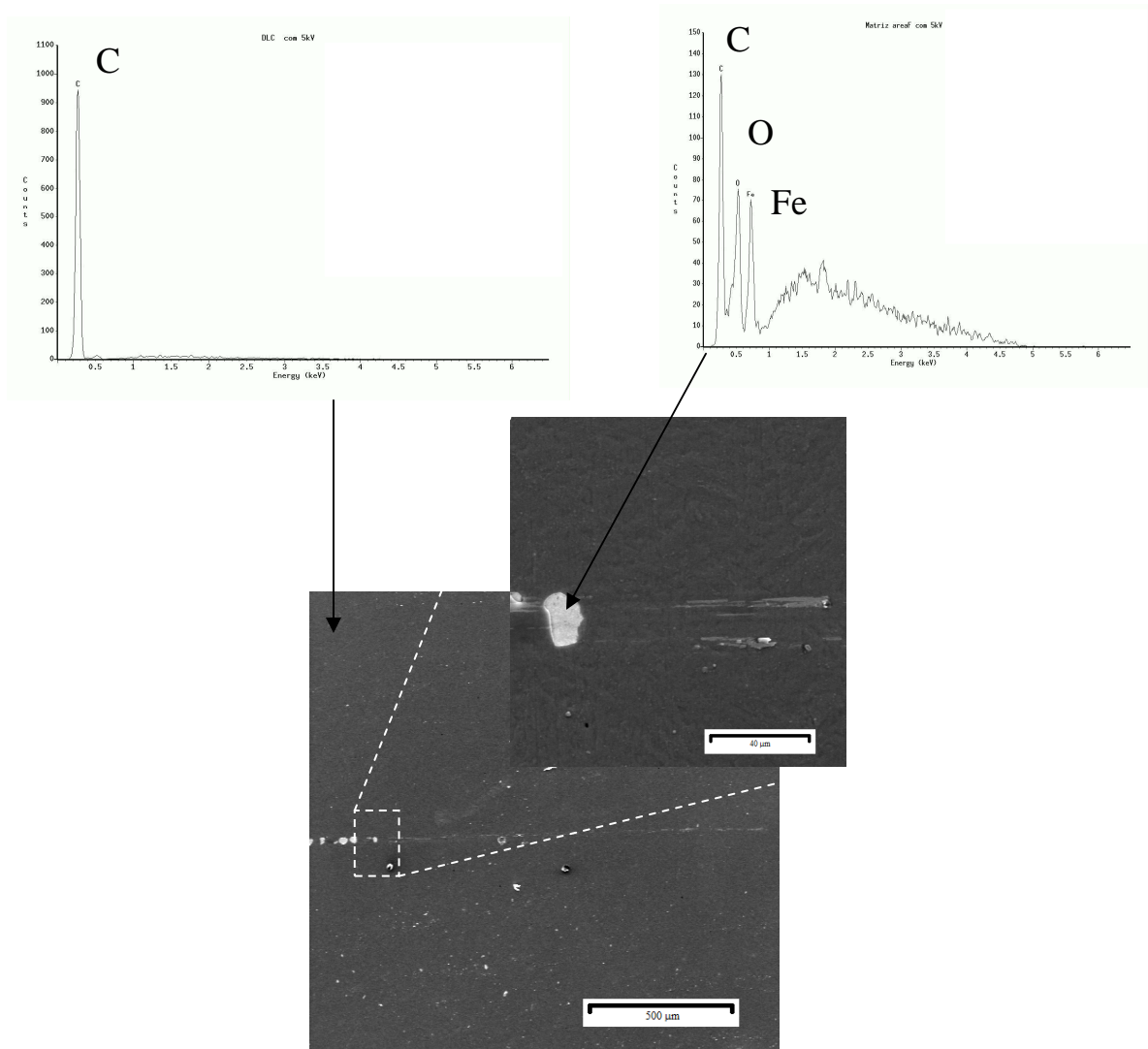


Figura 4.38 – Análise EDX sobre: (a) o filme de *DLC* (b) a área danificada pelo teste de ríscamento. Amostra de aço SAE 6150 modificada por processo de carbonitretação à temperatura de 460°C.

Análises de EDX sobre a amostra com o melhor resultado de aderência do filme de *DLC* sobre o aço SAE 6150 demonstram a difusão de carbono na área danificada do filme. É possível inferir que o carbono presente naquela região é proveniente dos processos de modificação da superfície, formando assim novas fases entre ferro e

carbono. A alta concentração de oxigênio corresponde ao processo de oxidação de superfície formando, por exemplo  $FeO$ . A difusão do carbono também foi verificada no aço AISI 304, conforme a Figura 4.39. Todos os elementos de liga como silício, ferro, níquel e cromo estão presentes na superfície danificada pelo teste de riscamento, porém, nota-se que a concentração de carbono é relativamente alta, em comparação com a concentração original do aço AISI 304, demonstrando assim, que também ocorreu a difusão do carbono pelos processos de carbonitretação que antecedem a deposição do filme.

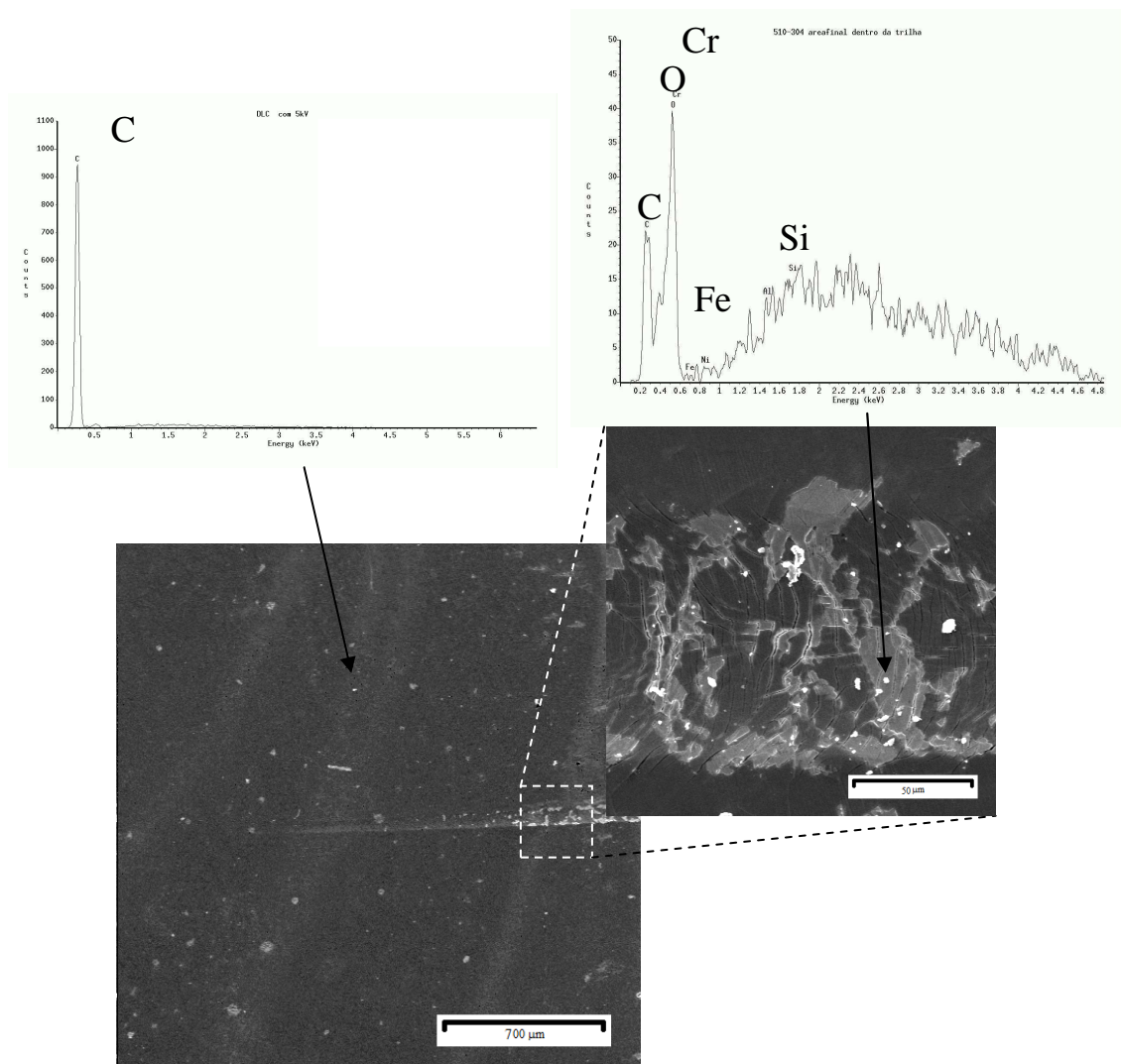


Figura 4.39 – Análise EDX sobre: (a) o filme de *DLC* (b) a superfície danificada pelo teste de riscamento. Amostra de aço AISI 304 modificada por processo de carbonitretação à temperatura de 430°C.

## 4.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difração de raios X.

### Características do filme e alteração de fases no aço SAE 6150 e AISI 304

Na Tabela 4.3 são apresentados os deslocamentos de banda  $D$  e  $G$ , a razão  $I_D/I_G$  e a razão de largura inteira a meia altura, além das rugosidades de superfície. As características estruturais são amplamente analisadas através espectroscopia de espalhamento Raman para a avaliação estrutural de materiais à base de carbono, pela análise do índice de ordenamento da banda  $D$  em relação à banda  $G$  da grafite. Para o aço SAE 6150 a razão  $I_D/I_G$  aumenta a partir de  $0,407(\pm 0,007)$  a  $0,423(\pm 0,006)$  conforme o aumento da temperatura de modificação de superfície, demonstrando uma pequena tendência de desorganização estrutural do filme de  $DLC$ , em termos de razão entre as ligações  $sp^3$  e  $sp^2$ . Analogamente, no aço AISI 304 verifica-se um maior ordenamento estrutural entre as ligações dos átomos de carbono, onde ocorreu uma variação de  $0,380(\pm 0,005)$  a  $0,365(\pm 0,001)$ . O deslocamento da banda  $G$  ( $\omega_G$ ) a partir de  $1546,1(\pm 0,3)$   $cm^{-1}$  a até  $1544,6(\pm 0,1)$   $cm^{-1}$  demonstra um comportamento indicativo de que ocorreu uma diminuição da proporção de carbono  $sp^2$  para os filmes depositados sobre o aço 6150, este mesmo comportamento foi observado no aço AISI 304, porém entre  $1544,1(\pm 0,2)$   $cm^{-1}$  e  $1541,6(\pm 0,4)$   $cm^{-1}$ . A variação do parâmetro de ordenamento na composição de ligações do tipo  $sp^2$  do carbono foi representada na Tabela 4.3 por  $\Gamma_G$ . Estes dados são provenientes da razão de largura inteira a meia altura (*Full Width Half Maximum* – *FWHM*) do pico da banda  $G$  no espectro Raman de cada filme de  $DLC$ . Para ambos os aços, verificaram-se o decréscimo destes valores indicando assim, que o filme depositado sob as mesmas condições de temperatura, pressão, quantidade de gases sofreu a influência das condições de superfície do substrato antes da deposição do filme. O efeito da carbonitreção alterou a rugosidade de ambos os aços, porém sob diferentes intensidades. Para o aço SAE 6150 a rugosidade da superfície do filme de  $DLC$  aumentou de 33 nm para 179 nm, enquanto que para o aço AISI 304 o aumento foi de 103 nm para 426 nm, sendo que anterior ao processo de modificação superficial, os aços SAE 6150 apresentavam rugosidades de 10 nm (em média) e o aço AISI 304 valores em torno de 40 nm (em média). Os valores de rugosidade do filme de  $DLC$  estão

relacionados com o estado da rugosidade da superfície do substrato antes do processo de deposição do filme. Dessa maneira, os resultados de rugosidade encontrados na Tabela 4.3 para ambos os aços aparentam estar relacionados com a baixa aderência dos filmes de *DLC* tratados a temperaturas acima de 490°C. Pode-se inferir com isso que a morfologia alterada devido aos processos de carbonitreção podem diminuir a aderência, já que as melhores aderências foram encontradas em superfícies com rugosidades mais baixas.

Tabela 4.3 – Razão entre as bandas  $I_D/I_G$ , posição da banda G ( $\omega_G$ ), largura a meia altura da banda G ( $\Gamma_G$ ) e rugosidade do filme de *DLC* sobre o aço modificado em diferentes temperaturas de carbonitreção.

Temperatura (°C)	$I_D/I_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\omega_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\Gamma_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Rugosidade (nm)	
	6150	304	6150	304	6150	304	6150	304
	430	0.407(±0,007)	0.380(±0,005)	1546.1(±0,3)	1544.7(±0,2)	171.41(±0,04)	170.1(±0,8)	33(±4)
460	0.402(±0,001)	0.378(±0,007)	1546.8(±0,5)	1544.3(±0,3)	171.78(±0,09)	170.5(±0,9)	115(±3)	184(±5)
490	0.413(±0,008)	0.378(±0,000)	1545.4(±0,4)	1543.2(±0,4)	170.14(±0,09)	168.3(±0,13)	153(±3)	314(±5)
520	0.419(±0,002)	0.370(±0,000)	1545.2(±0,0)	1542.7(±0,3)	169.88(±0,06)	166.8(±0,1)	180(±4)	399(±6)
550	0.423(±0,006)	0.365(±0,001)	1544.6(±0,0)	1541.6(±0,4)	169.38(±0,08)	167.8(±0,9)	179(±6)	425(±6)

Estudos de difração de raios-X revelaram que ocorreram significativas alterações nas superfícies dos aços estudados. Observando a Figura 4.40, tem-se que para o aço SAE 6150, a série de espectros de raios-X obtidos demonstra que os picos de difração em 44,6 ° e 64,9°, originários do tipo de aço em questão, sofreram deslocamento e alargamento de pico ao longo da variação de temperatura. Baseando-se na comparação com referências de padrões de difração de raios-X, é possível concluir que novas fases como  $(Cr, Fe)_7C_3$ ,  $Fe_{2-3}N$  e  $Fe_5C_2$ , surgem como resultados dos pré-tratamentos de carbonitreção (GONTIJO et al., 2004, LIU et al., 2006). Para o aço AISI 304 a

modificação da superfície fica mais evidente para as temperaturas de 520° C e 550° C. O pico em torno de 43° que representa a fase  $\gamma$  – austenítica do aço inoxidável AISI 304 se mantém em todas as amostras, porém ocorre o alargamento e aumento de intensidade de um pico em aproximadamente 45° evidenciando assim que ocorreu uma incorporação de novos elementos como carbono, nitrogênio e hidrogênio na estrutura cristalina do aço AISI 304.

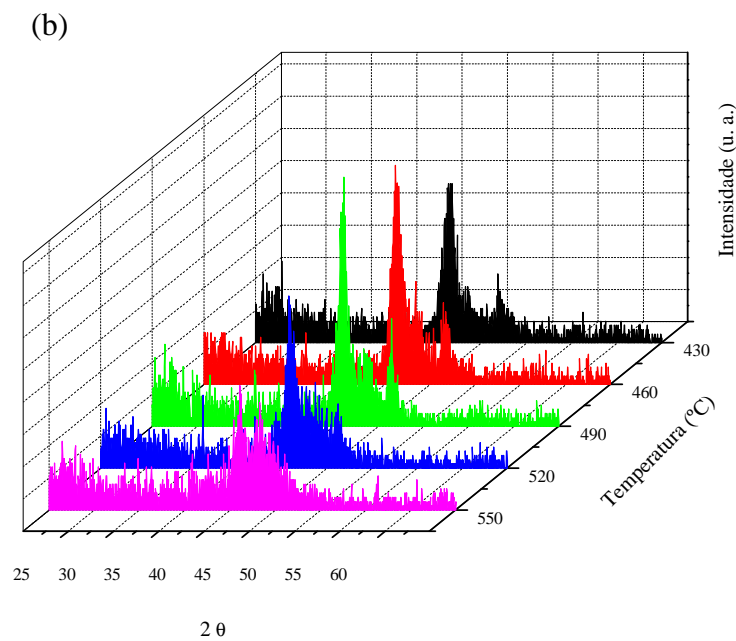
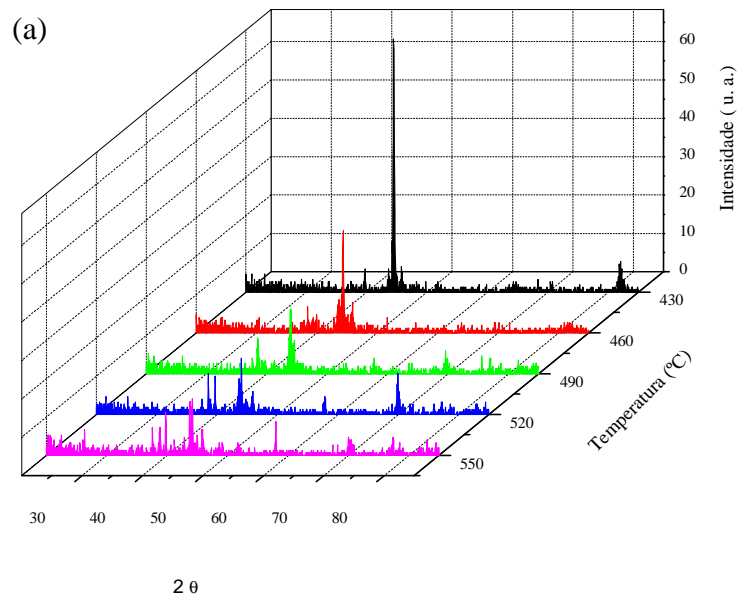


Figura 4.40 – Padrão de difração de raios-X para os aços modificados sob diferentes temperaturas de carbonitreção (a) SAE 6150 e (b) AISI 304.

### 4.2.3 Teste de riscamento e comparação de aderência dos filmes de *DLC*

O coeficiente de atrito encontrado nos aços demonstra como o *DLC* é um excelente material para uso na diminuição de atrito de superfícies, com coeficiente de atrito em torno de 0.12 e 0.20 para o aço SAE 6150 e AISI 304, respectivamente. Estas análises foram realizadas através do tribômetro *CETR* e, com o auxílio de imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível medir a distância de delaminação dos filmes de *DLC* depositados sobre os aços SAE 6150 e AISI 304.

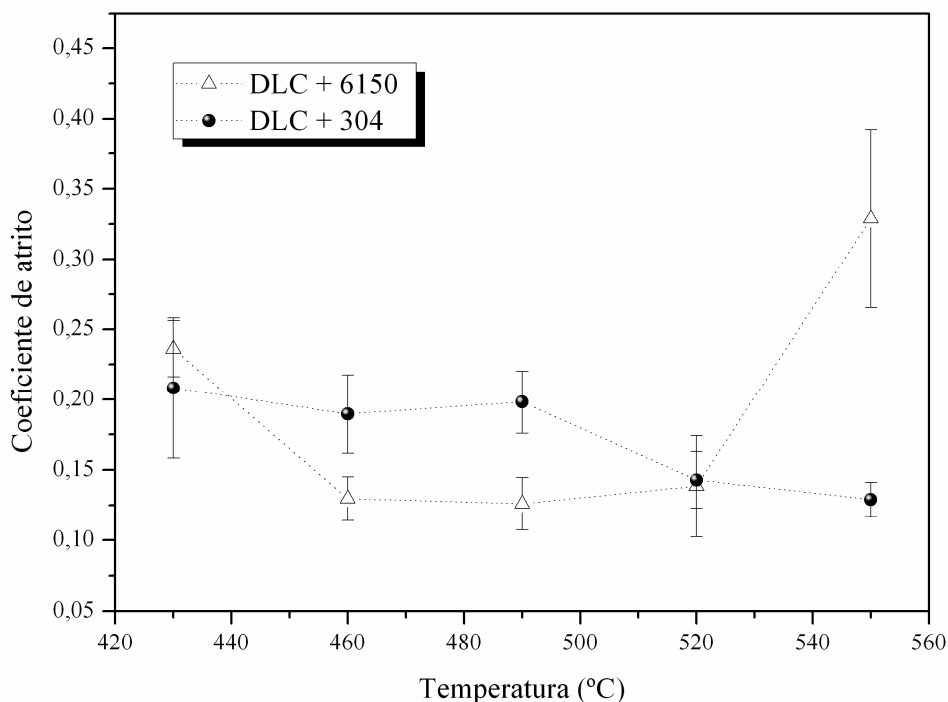


Figura 4.41 – Variação do coeficiente de atrito em relação à temperatura de modificação de superfície para os aços SAE 6150 e AISI 304.

O sinal de emissão acústica representa um dado importante no monitoramento do ensaio de riscamento, pois a partir dele é possível avaliar qualitativamente a resposta do corpo que está sofrendo a análise pelo contato da ponta de diamante usada no respectivo teste.

Fica evidente no gráfico da Figura 4.42 que devido à diferença de dureza, elasticidade e tenacidade entre os aços SAE 6150 e AISI 304 a atuação da ponta na deformação do material gera uma resposta de comportamento totalmente diferente para cada aço.

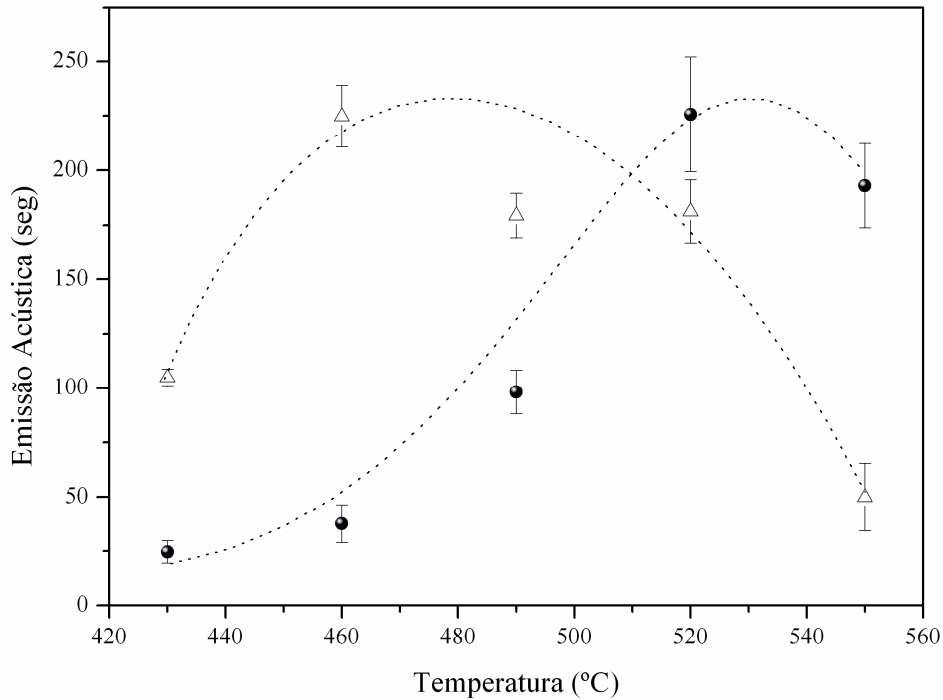


Figura 4.42 – Variação da emissão acústica em relação à temperatura de modificação de superfície para os aços SAE 6150 e AISI 304, os símbolos no gráfico são os mesmos usados na Figura 4.41.

A distância de delaminação corresponde à média, e o respectivo desvio padrão, das três medidas encontradas entre o ponto inicial da formação da trilha até o início da delaminação do filme. Esta distância de delaminação pode ser associada como um parâmetro de determinação da qualidade de adesão do filme, onde em todas as amostras os parâmetros de testes de riscamento, como velocidade de varredura de aplicação de carga de 0,067 N/s e carga máxima de 20 N, foram repetidamente utilizados.



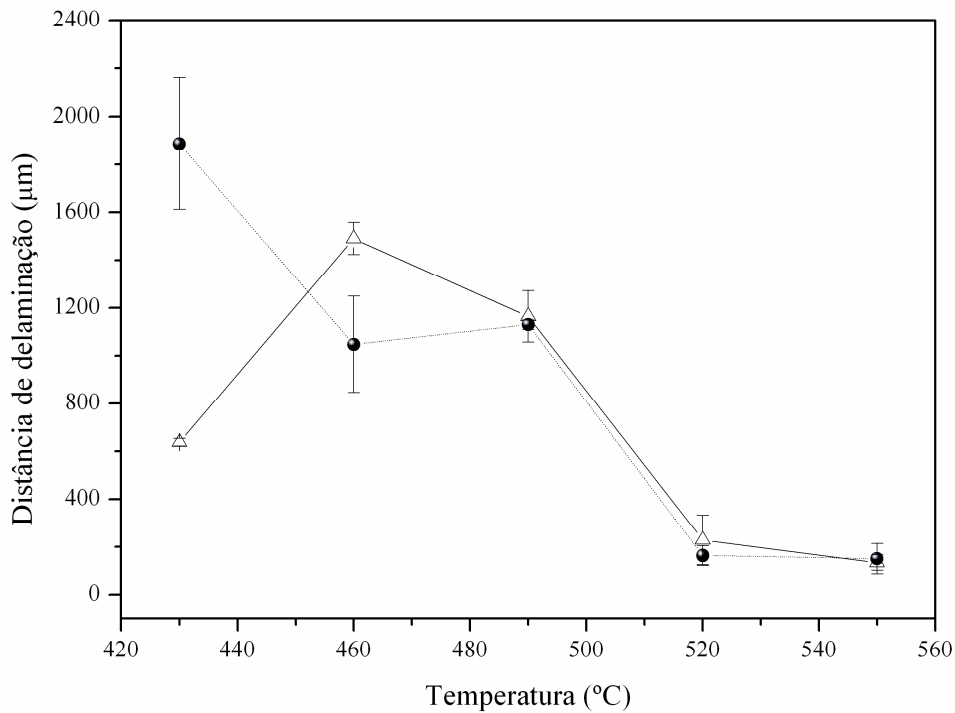


Figura 4.43 – Variação da distância de delaminação, ou seja, comprimento do ponto inicial de riscamento até o início de delaminação do filme em relação à temperatura de modificação de superfície. Os símbolos no gráfico são os mesmos usados na Figura 4.41.

Para o aço SAE 6150 a maior distância de delaminação foi encontrada na amostra com modificação de superfície via carbonitreção na temperatura de 460°C e que também, pode ser observado na Figura 4.44.

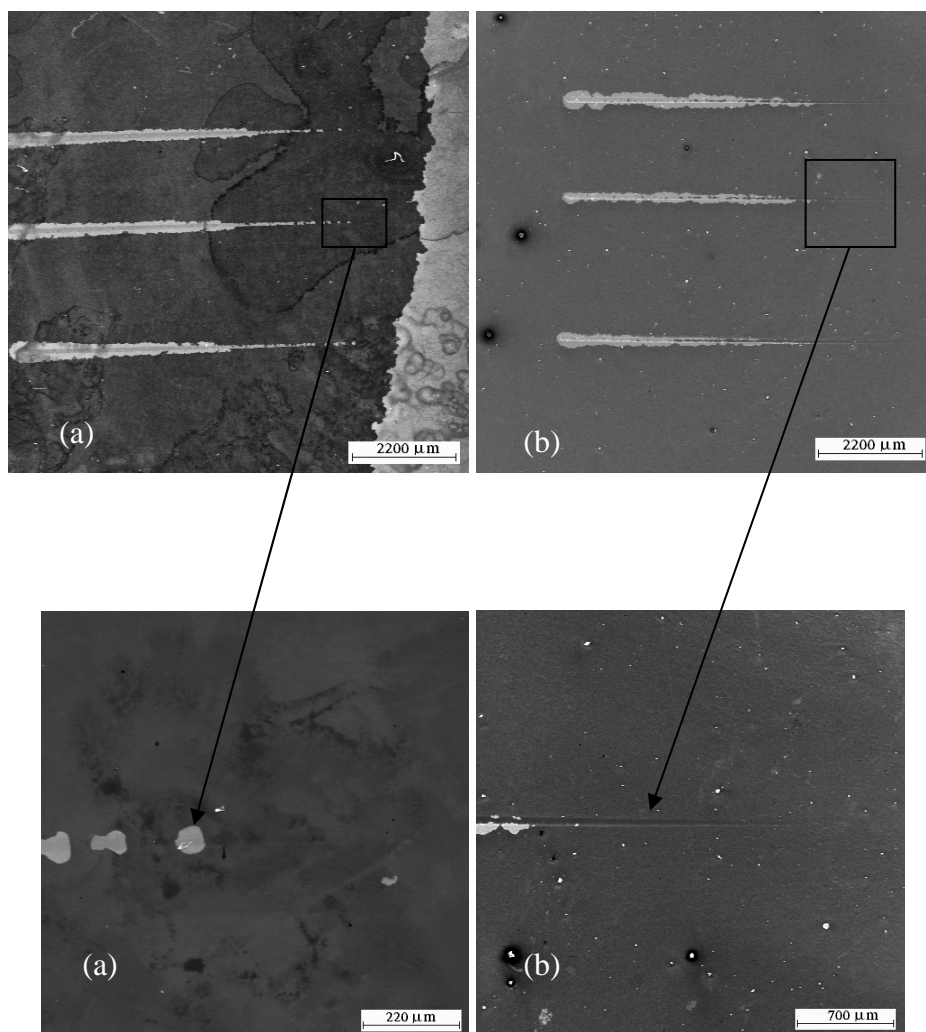


Figura 4.44 – Imagens MEV da distância de delaminação do filme na amostra de aço 6150. Amostra com temperatura de tratamento de superfície de (a) 550°C e (b) 460°C.

Para o aço AISI 304, a temperatura de modificação de superfície que demonstrou a maior distância de delaminação do filme foi na amostra tratada com temperatura de 430°C, conforme a Figura 4.45.

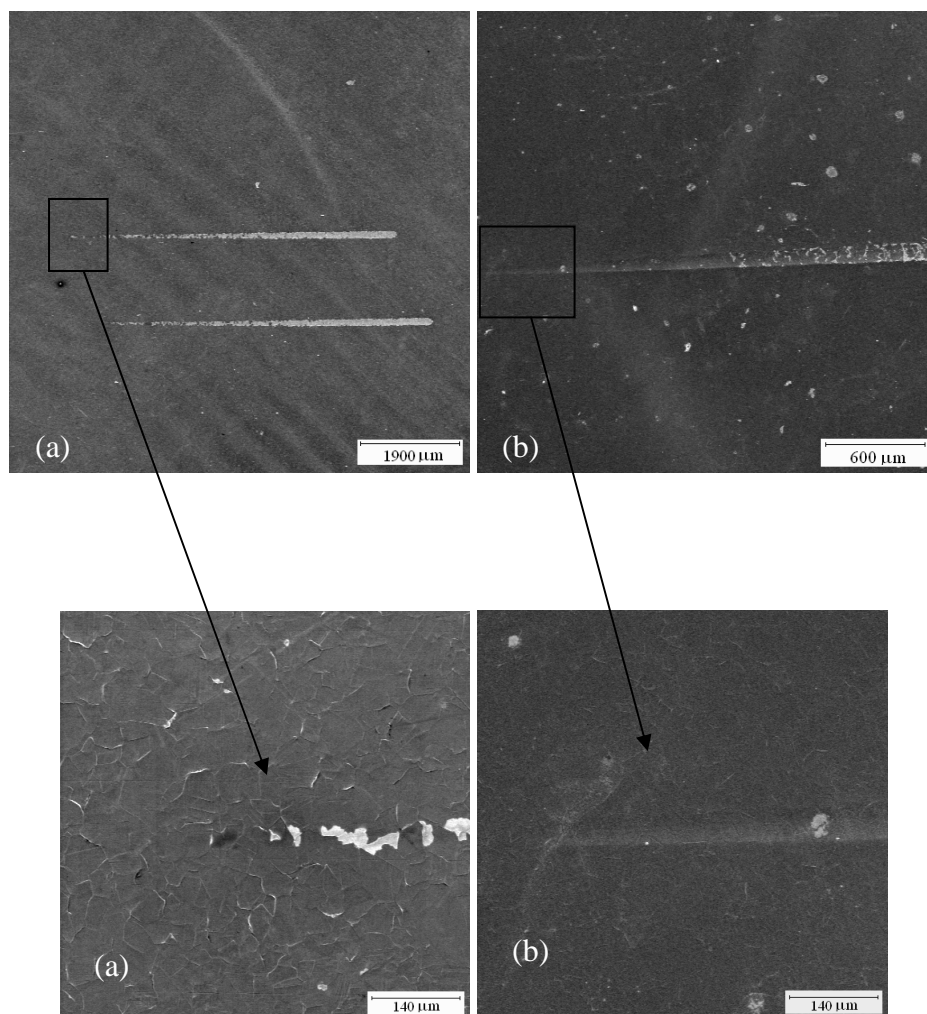


Figura 4.45 – Imagens MEV da distância de delaminação do filme na amostra de aço AISI 304 amostra com temperatura de tratamento de superfície de (a) 550°C e (b) 430°C.



## 5 CONCLUSÃO

No sentido de se obter filmes de *DLC* depositados sobre o aço e com elevada aderência, foram analisadas séries de amostras com diferentes etapas de carbonitretação e carburização para a modificação estrutural e química da superfície do aço SAE 6150 e AISI 304.

Estas etapas de pré-tratamento resultaram em uma região interfacial com variação gradativa de composição e dureza. Os espectros de difração de raios-X evidenciaram a formação de diferentes fases de carbeto e nitreto de ferro devido aos pré-tratamentos, sendo que estas fases correspondem a materiais que possuem estrutura com propriedades mecânicas, como dureza, mais elevada do que a do aço SAE 6150. A espessura do perfil de composição química medido é menor do que o comprimento de difusão de carbono e nitrogênio no aço do tipo *CCC* sob a temperatura de pré-tratamento a qual o aço SAE 6150 foi submetido, com isso atribui-se a um efeito de formação de barreira de contenção de difusão e a formação de uma região interfacial com propriedades mecânicas intermediárias entre o filme e o substrato. A espectroscopia de espalhamento Raman demonstrou que a superfície de aço modificada antes da deposição do *DLC* possui ligações de carbono similares às características dos filmes de *DLC* depositados, e provavelmente isto auxiliou nos fatores de obtenção de adesão do filme. A deposição de *DLC* via *PECVD* resultou em um revestimento com taxas de crescimento elevadas (~10 nm/min) formando um filme com dureza de aproximadamente 19 GPa. A adesão dos filmes de *DLC* no aço SAE 6150 e AISI 304 foi medida através de testes de riscamento, onde foram encontrados bons resultados de aderência se comparados com outros trabalhos que utilizaram diferentes pré-tratamentos com o uso de intercaladas camadas, e mesmo com diferentes técnicas com maiores tempos de pré-tratamento.

Através do estudo da aderência do *DLC* sobre o aço modificado pelo processo de carbonitretação em diferentes temperaturas foi possível verificar que para o aço SAE 6150 a maior aderência se encontra no intervalo de temperatura em torno de 490°C

enquanto que para o aço AISI 304 foi de 430°C.

Além de conseguir demonstrar que os filmes de *DLC* podem ser depositados sobre o aço sem o uso de interfaces de silício, este trabalho demonstra que os filmes produzidos possuem características interessantes para o aumento de resistência mecânica da superfície do aço conciliada a um baixo coeficiente de atrito.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, S.; ASHRAF, M.; OMER, A.; MOHAMAD, R.; UCHID, H.; MASAYOSHI, U. Diamond-like carbon thin films grown by large-area surface-wave mode microwave plasma CVD: Effects of stage distance to microwave window. **Diamond & Related Materials**, v.15, p.913–916, 2006.
- 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, p. 91 – 94, 1997.
- BALOOON F.; STOLOJAN, V.; SILVA, S.; MICHALKA, M.; KROMK, A. Diamond-like carbon thin films for high-temperature applications prepared by filtered pulsed laser deposition. **Vacuum**, v.80, p.163–167, 2005.
- BONETTI, L.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.; CORAT, E.; TRAVA-AIROLDI, V. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v.515, p. 375 – 379, v. 2006.
- CALLISTER, W. **Ciência e engenharia dos materiais uma introdução**. Rio de Janeiro, RJ: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. **Journal of Chemical Physics**, v. 28, n.2, p. 258 – 267, 1958.
- CAPOTE, G.; BONETTI, L.; SANTOS, L.; TRAVA-AIROLDI, V.; CORAT, E. Adherent Diamond-Like Carbon Coatings on Metals Via PECVD and IBAD. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, no. 3B, p. 986 – 989, 2006.
- CHANG, C.- L.; Wang, D.-Y. Microstructure and adhesion characteristics of diamond-like carbon films deposited on steel substrates. **Diamond and Related Materials**, v.10, p. 1528 – 1534, 2001.
- CHEN\*, C.; Hong, F. Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel. **Applied Surface Science**, v.243, p. 296–303, 2005.
- CHEN\*\*, C.; CHAU-NAN, H. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles. **Applied Surface Science**, v.242, p. 261–269, 2005.
- CHEN, K-W; LIN, J-F.; TSAI, W-F; AI, C-F. Plasma immersion ion implantation induced improvements of mechanical properties, wear resistance, and adhesion of diamond-like carbon films deposited on tool steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 229 – 236, 2009.

- CHEN, K.; LIN, J. The study of adhesion and nanomechanical properties of DLC films deposited on tool steels. **Thin solid films**, v. 517, p. 4916 – 4920, 2009.
- CHO, S.; CHUNG, J.; LEE, K. Characterization of the mechanical properties of diamond-like carbon films. **Diamond & Related Materials**, v.14, p.1270 – 1276, 2005.
- CHOY, K.-L.; FELIX, E. Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates. **Materials Science and Engineering A**, v. A278, p. 162 – 169, 2000.
- CHOY, H.; LEE, K.; WANG, R.; OH, K. Fracture behavior on diamond-like Carbon films on stainless steel under a micro-tensile test condition. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 38 – 43, 2006.
- CICALA, G.; BRUNO, P.; LOSACCO, A. PECVD of hydrogenated diamond-like carbon films from CH<sub>4</sub>-Ar mixtures: growth chemistry and material characteristics. **Diamond and Related Materials**, v.13, p. 1361–1365, 2004.
- COLAÇO, R.; SERRO, A.; ERYILMAZ, O.; ERDERMIR, A. Micro-to-nano triboactivity of hydrogenated DLC films. **Journal of physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 1 – 8, 2009.
- CUI, F.; LI, U. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. **Surface and Coatings Technology**, v.131, p.481 – 487, 2000.
- DASGUPTA, A.; KUPPUSAMI, P.; VIJAYALAKSHMI, M.; RAGHUNATHAN, V. S. Pulsed plasma nitriding of large components of chrome plated SS316L stainless steel. **J. Materials Science**, v.42, p. 8447 – 8453, 2007.
- DONGPING, L.; BENSTETTER, G.; LODERMEIER, E.; CHEN, X.; DING, J.; YANHONG, Z.; LIUC, M.; TENGCAI, M. Surface and structural properties of ultra thin diamond-like carbon coatings. **Diamond and Related Materials**, v.12, p. 1594–1600, 2003.
- FEDOSENKO, G.; SCHWABEDISSEN, A.; ENGEMANN, J.; BRACA, E.; VALENTINI, L.; KENNY, J. Pulsed PECVD deposition of diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials**, v.11, p.1047–1052, 2002.
- FERRARI, A. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. **Surface and Coatings Technology**, v.180 –181, p. 190 –206, 2004.
- FERRARI, A. C. and ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095 – 14107, 2000.
- FERRARI, A. Determination of bonding in Diamond-like carbon by Raman Spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1053 – 1061, 2002.



FEWELL, M.; MITCHELL, D.; PRIEST, J.; SHORT, K.; COLLINS, G. The nature of expanded austenite. **Surface Instrumentation & Vacuum Technology**, n.131, p. 300 – 306, 2000.

FILIK, J.; MAY, P. W.; PEARCE, WILD, R. K.; HALLAM, K. R. XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 974 – 978, 2003.

FORSICH, C.; HEIM, D.; MUELLER, T. Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrated and post oxidized steel deposited by DC-PACVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 521 – 525, 2008.

GILKES, K.; PRAWERA, S.; NUGENT, K.; ROBERTSON, J.; SHI, X. Direct quantitative detection of the  $sp^3$  bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy. **Journal of applied physics**, v. 87, n. 10., p. 7283 – 7289, 2000.

GONTIJO, L. C.; MACHADO, R.; MIOLA, E. J.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Characterization of plasma-nitrated iron by XRD, SEM and XPS. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, p. 10 – 17, 2004.

GOPINATHAN, N.; ROBINSON, C.; RYAN, F. Characterization and properties of diamond-like carbon for magnetic recording application. **Thin Solid Films**, v.355 – 356, p.401-405, 1999.

GRILL, A. Tribology of diamond like carbon and related materials: an updated review. **Surface and Coating Technology** , v.13, p. 91 – 95, 507-j, 1997.

GRILL, A., Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v.8, p.428 – 434, 1999.

HOLMBERG, K.; RONKAINEN; H., MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings **Ceramics International**, v. 26, p. 787 – 795, 2000.

HUANG, G.; LINGPING, Z.; WEIQING, H.; LIHUA, Z.; SHAOLU, L.; DEYIB, L., The mechanical performance and anti-corrosion behavior of diamond-like carbon film. **Diamond and Related Materials**, v.12, p.1406–1410, 2003.

HU, A. and DULEY, W. Surface enhanced Raman spectroscopic characterization of molecular structures in diamond-like carbon films. **Chemical Physics Letters**, v.450, p. 375–378, 2008.

JACOB, W. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. **Thin solid films**, v. 326, n. 1-2, p. 1 – 42, 1998.

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, p. 222 – 227, 2000.

JIA, Z. F.; WANG, P., XIA, Y., Q; ZHANG, H., B; PANG, X. J.; LI, B., Tribological behaviors of diamond-like carbon coatings on plasma nitrided steel using three BN-containing lubricants. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 6666 – 6674, 2009.

KAMEYAMA, Y.; KOMOTORI, J. Tribological properties of structural steel modified by fine particle bombardment (FPB) and diamond-like carbon hybrid surface treatment. **Wear**, v.263, p.1354 –1363, 2007.

KATARIA, S.; KUMAR, N.; DASH, S.; RAMASESHAN, R.; TYAGI, A. K. Evolution of deformation and friction during multimode scratch test n TiN coated D9 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p 922 – 927, 2010

KIM, H.; MOON, M.; KIM, M.; LEE, W.; OH, K. Observation of the failure mechanism for diamond-like carbon film on stainless steel under tensile loading. **Scripta Materialia**, v.57, p.1016 –1019, 2007.

KLUBA, A.; BOCIAGA, D.; DUDEK, M. Hydrogenated amorphous carbon films deposited on 316L stainless steel. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 533 – 536, 2010.

KOMATSU, Y.; ALANAZI, A.; HIRAKURI, K. Application of diamond-like carbon films to the integrated circuit fabrication process. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p.2018 – 2021, 1999.

KUMAR, S.; DIXIT, P.; SARANGI, D.; BHATTACHARY, R. High rate deposition of diamond like carbon films by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition at 100 MHz. **Journal of applied physics**, v. 93, n.10, p. 6361 – 6369, 2003.

LIANG, J.; CHEN, M.; TSAI, W.; LEE, S.; AI, C. Characteristics of diamond-like carbon film synthesized on AISI 304 austenite stainless steel using plasma immersion ion implantation and deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.257, p.696 –701, 2007.

LI, L.; TIAN, X.; CHU, P.; ZHANG, Y.; CUI, X.; ZHANG, H. Growth and nucleation of diamond-like carbon (DLC) film on aluminum. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.206, p.691– 695, 2003.

LI, Y.; WANG, L.; SHEN, L.; ZHANG, D.; WANG, C. Plasma Nitriding of 42CrMo low alloy steels at anodic or cathodic potentials. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2337 – 2342, 2010.

- LIU, Y.; XIA, Z.; HAN, J., ZHANG, G.; YANG S. Microstructure and wear behavior of  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  reinforced composite coating produced by plasma transferred arc weld-surfacing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 863 – 867, 2006.
- MCLELLAN, R. B.; WASZ, M. L. Carbon diffusivity in b.c.c. iron. **Journal of Physics Chemical of Solids**, v.54, n 5, p. 583, 1993.
- MIYAKE, S.; SAITO, T.; YASUDA, Y.; OKAMOTO, Y.; KANO, M. Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition. **Tribology International**, v.37, p.751–761, 2004.
- MOUSINHO, A.; MANSANO, R.; MASSI, M.; JARAMILLO, J. Micro-machine fabrication using diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials**, v.12, p.1041–1044, 2003.
- MORI, H.; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, p. 225 – 230, 2002.
- PIAZZA, F.; GRAMBOLE, D.; SCHNEIDER, D.; CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Protective diamond-like carbon coatings for future optical storage disks. **Diamond & Related Materials**, v.14, p.994 – 999, 2005.
- ROBERTSON, J. **Thin film diamond**. London Chapman and Hall, 1994.
- ROBERTSON, J. Deposition mechanisms for promoting  $\text{sp}^3$  bonding in diamond like carbon. **Diamond and Related Materials**, v.2, n.5-7, p. 984 – 989, 1993.
- ROBERTSON, J. Mechanism of  $\text{sp}^3$  bond formation in the growth of diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 942 – 948, 2005.
- SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.; DONNET, C.; LOUBET, J.; BELIN, M.; GRILL, A.; PATEL, V.; JAHNES, C. Tribological and mechanical properties of diamond-like carbon prepared by high-density plasma. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1063 – 1069, 2001.
- SHEEJA, D.; TAY, B.; LEONG, K.; LEE, C. Effect of film thickness on the stress and adhesion of diamond-like carbon coatings. **Diamond and Related Materials**, v.11, p. 1643 – 1647, 2002.
- SILVA, W.; FERREIRA, N., TRAVELLO, J., ALMEIDA, E.; AZEVEDO, A.; BALDAN, M. Dependence of diamond nucleation and growth through graphite etching at different temperatures. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1705 – 1710, 2007.
- SUNDARAM, V. Diamond like carbon film as a protective coating for high strength steel and titanium alloy. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p.2707–2711, 2006.

SUN, Z. Morphological features of diamond-like carbon films deposited by plasma-enhanced CVD. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.261, p.211 – 217, 2000.

SUZUKI, A.; AIYAMA, Y.; TOKORO, M.; SEKIGUCHI, H.; MASUKO, M. Friction and wear characteristics of hydrogenated diamond-like carbon films formed on the roughened stainless steel surface. **Wear**, v. 269, p. 118 – 124, 2010.

TAI, F.; LEE, S.; WEI, C.; WEI, P.; LIN, J. Thermal treatment effects on hard and soft films measured by nanoindentation test. **Journal of Material Research**, v. 24, n.3, p. 1069 – 1074, 2009.

TEO, E.; CHUA, D.; LEE, M.; EE, M.; LEE, C.; Tay, B. Mechanical Properties of gradient pulse biased amorphous carbon film. **Thin Solid Film**, v. 516, p. 5364 – 5367, 2008.

TRAVA-AIROLDI\*, V. J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.; CORAT, E. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD and enhanced pulsed-DC PACVD. **Surface and coatings technology**, v.202, p.549 – 554, 2007.

TRAVA-AIROLDI\*\*, V. J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J. A.; SANTOS, L.; CORAT, E. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Film**, v.516, p.272 – 276, 2007.

UEDA, M.; GOMES, G. F.; ABRAMOF, E.; REUTHER, H. Grazing incidence X-ray diffraction of SS304 steel surfaces modified by high- and low-pressure ion nitriding processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 291 – 294, 2004.

VANHULSEL, A.; VELASCO, F.; JACOBS, R.; EERSELS, L.; HAVERMANS, D.; GAILLARD, L. DLC lubricant coatings on ball bearings for space applications. **Tribology international**, v.40, p.1186 – 1194, 2007.

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, p. 6899 – 6903, 2007.

WEI, C. and YEN, J. Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates. **Diamond & Related Materials**, v. 16, p. 1325–1330, 2007.

YELDOSE, B.; RAMAMOORTHY, B. Characterization of DC magnetron sputtered diamond- like carbon (DLC) nano coating. **International Journal Manufacturing Technology**, v. 38, p. 705 – 717, 2008.

YONEZU, A.; CHEN, X. Evaluation of elastoplastics properties and fracture strength of thick diamond like carbon film by indentation. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 40 – 49, 2010.

YUAN, J.; BROWN, L. Investigation of atomic structures of diamond-like amorphous carbon by electron energy loss spectroscopy. **Micron**, v.31, p.515–525, 2000.



## PUBLICAÇÕES E TRABALHOS EM EVENTOS

### *Publicações*

- *Dependence of diamond nucleation and growth through graphite etching at different temperature* na revista ***Diamond and Related Materials***, v. 16, p. 1705-1710, 2007. [doi: 10.1016/j.diamond.2007.05.004](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.05.004).
- *The influence of boron content on electroanalytical detection of nitrate using BDD electrodes* ***Applied Surface Science*** v.256, p. 757–762, 2009. [doi: 10.1016/j.apsusc.2009.08.055](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.055).
- *Surface Modification of 6150 Steel Substrates for the Deposition of Thick and Adherent Diamond-Like Carbon Coatings* na revista *Surface and Coatings Technology* [doi:10.106/j.surfcoat.201111.01.013](https://doi.org/10.106/j.surfcoat.201111.01.013).
- *Effect of carbonitride temperature process on the properties of DLC coating on steel deposited by PECVD*, atualmente em fase de preparação.

### *Trabalhos em eventos*

- 10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition (PBII&D), São José dos Campos SP, 2009. Título: Influence of Steel Pre-treatment on Diamond –Like Carbon Adhesion;
- 7th Brazilian Material Research Society Meeting, Guarujá SP, 2008. Título: Systematic Study of cathodic pre-treatment influence on surface properties and electrochemical behavior of boron doped diamond produced at different doping levels;
- 6th Brazilian Material Research Society Meeting, Natal RN, 2007. Título: Cooper Electroplating on Boron-Doped Diamond Electrodes for application in the electrochemical Studies of ions reduction nitrate.