UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO PARA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE SUBSTRATO DE AÇO AISI 4140

CARLA DANIELA BOEIRA

Caxias do Sul
2016

CARLA DANIELA BOEIRA

COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO PARA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE SUBSTRATO DE AÇO AISI 4140

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a co-orientação acadêmica do Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels e orientação acadêmica do Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa.

Caxias do Sul, 02 de dezembro de 2016.

B671c Boeira, Carla Daniela

Comparação entre diferentes intercamadas contendo silício para adesão de filmes de DLC sobre substrato de aço AISI 4140 / Carla Daniela Boeira. – 2016.

64 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Coorientação: Alexandre Fassini Michels.

1. DLC. 2. PECVD. 3. adesão. 4. intercamada de silício. 5. carbono amorfo hidrogenado. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Michels, Alexandre Fassini, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

“Comparação entre diferentes intercamadas contendo silício para adesão de filmes de DLC sobre substrato de aço AISI 4140”

Carla Daniela Boeira

Dissertação de mestrado submetida à Banca Examinadora pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 02 de dezembro de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels (coorientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Alexandre Vieceli
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

À minha família composta do meu pai Carlos, minha mãe Ilza e meu irmão Daniel por ter acreditado na importância da minha educação, por seus ensinamentos sobre dignidade e honestidade e por todo apoio e emocional, financeiro e principalmente a aprovação de minhas decisões ao longo destes anos.

Ao meu namorado Cleiton por toda a compreensão, apoio e o incentivo carinhoso e sempre bem humorado capaz de alegrar todos os dias desta etapa.

Ao professor Carlos Alejandro Figueroa pela oportunidade em realizar meu trabalho de conclusão de curso e agora o de mestrado em um grupo de pesquisa destacado. Agradeço pela sua orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho, mas principalmente a todos seus ensinamentos que me proporcionaram e ainda proporcionam meu crescimento pessoal, intelectual e profissional.

Ao Professor Alexandre Fassini Michels pela coorientação, por todo apoio e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, que contribuiu para minha formação acadêmica e profissional, aos colegas Felipe Cemin, Eigor Petry que contribuíram para este trabalho e a Margarida Borges por todo o apoio e auxílio.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS), à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) e ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (INES), por disponibilizarem recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório e do PGMat que contribuíram para a realização deste trabalho com suas experiências e trabalho em equipe. Aos colegas que se tornaram grandes amigos Felipe, Bruna, Leonardo, Saron, Fernando e Ângela pelo apoio e incentivo indispensável.

A Cibele e Patrícia por acreditarem e acompanharem esta jornada de perto com todo carinho, apoio e inspiração. A todas minhas amigas e amigos pelo apoio e carinho e crença em meu potencial.

A todos os professores que contribuíram para minha formação e por muitas vezes serviram de inspiração. E a todos os demais não citados, mas que colaboraram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho de mestrado.

“Do mesmo modo que o metal enferruja com a ociosidade e a água parada perde sua pureza, assim a inércia esgota a energia da mente.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

Estudos de filmes de carbono tipo diamante (Diamond like-carbon – DLC), com elevado apelo acadêmico, são desenvolvidos a mais de quatro décadas. Entretanto, nos dias de hoje, o interesse industrial em suas propriedades, como alta resistência ao desgaste e ultra baixo coeficiente de atrito, impulsionou o desenvolvimento de diferentes aplicações em larga escala para diversas áreas. No entanto, essas aplicações são restritas pela baixa adesão deste material sobre ligas de aço. Uma alternativa para a solução deste problema é a deposição de uma camada intermédia contendo silício. Porém, existem poucos trabalhos metódicos da dependência de parâmetros-chave como a temperatura e tempo de processo no uso de precursores líquidos contendo silício tais como tetrametilsilano (TMS), hexametildissiloxano (HMDSO) e tetraetilortossilicato (TEOS). Neste trabalho, foram depositados diferentes intercamadas usando estes três diferentes precursores sobre substrato de aço AISI 4140, a fim de melhorar a adesão do filme DLC. Os tratamentos foram realizados em um equipamento tipo PECVD com confinamento electrostático e fonte bipolar DC pulsada. As amostras foram caracterizadas por meio de FEG-SEM, EDS, GD-OES, RAMAN e testes nanoscratch. As análises de FEG-SEM revelaram uma dependência na espessura da intercamada com a temperatura de deposição, semelhante em todas as amostras estudadas. As análises de EDS e GD-OES identificaram e quantificaram a variação de intensidades dos elementos que evidenciam a estrutura DLC/intercamada/substrato. As análises de GD-OES permitiram identificar a variação da concentração dos elementos presentes na intercamada para cada precursor utilizado. Corroborando com esses resultados, os testes de nanoesclerometria linear evidenciaram a delaminação do DLC em diferentes cargas, indicando a influência da concentração de elementos sobre a adesão do filme. A carga crítica de delaminação para filmes DLC depositados sobre intercamadas depositadas por HMDSO a 300 °C é superior a 500 mN (limite do equipamento). Finalmente, a carga crítica para o TMS a 300 °C é 313,8 mN e para TEOS a 300 °C é 306 mN, onde a concentração dos elementos oxigênio e silício presentes na intercamada prejudicaram a adesão do filme de DLC. A intercamada depositada pelo precursor HMDSO aponta para a maior quantidade de C, consequentemente o maior número de ligações C–C promove uma melhor adesão do filme de DLC à temperatura de 300 ^{o}C.

Palavras-chave: DLC, PECVD, adesão intercamada contendo silício

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films research has a high academic appeal, is being developed for more than four decades. Nowadays, the industrial needs in their properties, such as high wear resistance and superlow friction coefficient, boosted the development of different applications in large scales and many fields [1]. However such applications are restricted by the low adhesion of this material on steel. An alternative for solving this problem is the deposition of a silicon-containing interlayer [2]. However, there are few methodical studies of dependence on key parameters such as temperature and process use of silicon-containing liquid precursors such as tetramethylsilane (TMS), hexamethyldisiloxane (HMDSO) and tetraethoxysilane (TEOS). In this work, different interlayer were deposited by using these three precursors on AISI 4140 steel substrates in order improve the DLC film adhesion. The treatments were done in bipolar pulsed-DC PECVD equipment with electrostatic confinement. The samples were characterizes in details by means of FEG-SEM, EDS, GD-OES and nanoscratch tests. On the one hand, FEG-SEM images revealed an interlayers thickness dependence on deposition temperature, which is quite similar in the all samples. On the other hand, EDS and GDOES analysis identified and quantified intensities variation of iron, silicon, hydrogen, oxygen and carbon intensities that are elements responsible for the structure DLC/interlayer/substrate. The GD-OES analyzes allowed to identify the variation of concentration the elements present in the interlayer for each precursor used. Corroborating these results, linear nanoscratch tests showed delamination to DLC in different loads, indicating the influence of concentration to elements on the adhesion of the film. The critical delamination load for DLC films deposited on interlayers deposited by HMDSO at 300 °C is greater than 500 mN (equipment limit). Finally, the critical load for TMS at 300 °C is 313.8 mN and for TEOS at 300°C is 306 mN, where the concentration of the oxygen and silicon elements present in the interlayer impaired adhesion of the DLC film. The interlayer deposited by the precursor HMDSO points to the greater amount of C, consequently the greater number of C–C bonds promotes better adhesion of the DLC film to a temperature of 300 °C.

Key – words: DLC, PECVD, adhesion, silicon interlayer

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formas alotrópicas do carbono 16
Figura 2 – Representação das hibridizações possíveis para as ligações de átomos de carbono 16
Figura 3 – Diagrama ternário de fases para ligas de C-H amorfo 17
Figura 4 – a) Dispositivo de confinamento eletroestático; (b) plasma confinado no interior do dispositivo sobre as amostras 19
Figura 5 – Aplicações a) biomateriais; b) componentes de motores; c) dispositivo microeletrônicos e ópticos d) aplicações estéticas 21
Figura 6 – Mecanismos de delaminação do filme de DLC 23
Figura 7 – Esquema da condição de contato onde o penetrador cônico em contato mecânico com a superfície do revestimento (DLC) em um equipamento de esclerometria linear 25
Figura 8 - Estrutura química de precursores líquidos a base de silício 26
Figura 9 – a) Equipamento de deposição PECVD do LESTT; b) Equipamento de confinamento eletroestático 30
Figura 10 - Etapas do procedimento de deposição 30
Figura 11 - a) Micrografia de FEG-MEV da amostra com intercamada depositada com TEOS a 400°C; b) Micrografia de FEG-MEV sobreposta a espectro de EDS da amostra com intercamada depositada com TEOS a 400°C ... 37
Figura 12 – Espessuras estimadas da intercamada obtida pelos precursores TMS, HMDSO e TEOS em função das temperaturas de deposição 38
Figura 13 - a) Micrografia de FEG-MEV da amostra com intercamada depositada com TEOS a 550°C; b) Micrografia de FEG-MEV sobreposta a espectro de EDS da amostra com intercamada depositada com TEOS a 550°C ... 40
Figura 14 - Perfil qualitativo dos elementos químicos presentes em profundidade obtido por GD-OES para a amostra com intercamada de silício depositada a 400°C com o precursor TEOS 40
Figura 15 - Razões de conteúdo de a) Si/C; b) C/H e C) Si/O determinadas pelas áreas das curvas dos elementos detectados pela análise de GD-OES para as intercamadas das amostras estudadas 42
Figura 16 - Espectro de Raman para materiais constituídos de carbono (TCC) 44
Figura 17 – a) espectro Raman para a amostra de carbono amorfo sobre aço com

intercamada contendo silício depositada a 400°C por 10 min utilizando TEOS; b) posição da banda G e razões da intensidade das bandas D e G para todas as amostras. 45
Figura 18 - Nanodureza superficial do filme fino de carbono amorfo das amostras realizadas 46
Figura 19 - Séries de amostras depositadas com intercamada utilizando precursor TEOS.....47
Figura 20 - Gráfico da força normal e a força lateral em função da distância percorrida para amostras depositadas a 300°C com precursor a) TMS; b) HMDSO e c) TEOS 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço AISI 4140 (%) 28
Tabela 2 – Parâmetros de processo para o pré-tratamento, deposição da intercamada contendo silício e deposição do filme de DLC 31
Tabela 3 – Parâmetros de processo deposição da intercamada contendo silício dos precursores 32
Tabela 4 – Posição das bandas D e G e razões de intensidade ID/IG para os três percursores 46
Tabela 5 – Carga Normal obtidas pelo ensaio de nanoscratch para o sistema de filmes de DLC sobre intercamadas contendo Si obtidas por diferentes precursores a 300 °C em substrato metálico AISI 4140. 50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a-C – carbono amorfo

a-C:H – carbono amorfo hidrogenado

AISI – Sistema Americano para Classificação de Aços

CVD- deposição química a vapor

DC – corrente contínua

DLC – carbono tipo diamante (*diamond-like carbon*)

EDS – Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

GD-OES – espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente

HMDSO – hexametildisiloxano

IBD – deposição de feixes de íons

kJ – quilojoule

LC – carga crítica

FE-MEV – microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MO – microscopia óptica

PECVD – deposição química a vapor assistida por plasma

PVD – deposição física a vapor

ta-C – carbono amorfo tetraédrico

ta-C:H – carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

T – temperatura

TEOS – tetraetoxisilano

TMS – tetrametilsilano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
1.1 OBJETIVO GERAL 14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 15
2.1 CARBONO AMORFO 15
2.1.1 Estrutura química 15
2.1.2 Métodos de deposição 18
2.1.3 Propriedades e aplicações 20
2.1.4 Adesão 22
3 MATERIAIS E MÉTODOS 28
3.1 MATERIAIS 28
3.2 MÉTODOS 28
3.2.1 Equipamento de deposição dos filmes 28
3.2.2 Condições de deposição dos filmes 30
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 32
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura 32
3.3.2 Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS) 33
3.3.3 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES) 34
3.3.4 Espectroscopia Raman 34
3.3.5 Nanodureza 35
3.3.6 Nanoesclerometria Linear 35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E QUÍMICA 37
4.2 FILMES DE CARBONO AMORFO 43
4.3 ANÁLISE DE ADESÃO DOS FILMES AO SUBSTRATO 47
5 CONCLUSÕES 52
6 PERSPECTIVAS FUTURAS 53
REFERÊNCIAS 55

1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia aumentou significativamente nas ultimas décadas. Desde então as indústrias redobraram os esforços para reduzir a intensidade energética e buscar uma combinação sustentável para o futuro. Atualmente, 75% da energia é produzida a partir do consumo de combustíveis fósseis, os quais são esgotáveis e não renováveis. As emissões globais de gases responsáveis pelo efeito estufa, provenientes do consumo de combustíveis fósseis, crescem rapidamente e consequentemente perigosas mudanças climáticas têm efeito negativo sobre as atividades humanas. O aquecimento global e os combustíveis fósseis finitos chamam para uma mudança radical na questão energética a favor de fontes de energia renováveis. Com as principais preocupações globais envolvendo a solução da escassez energética e redução das emissões de gases de efeito estufa, duas soluções são consideradas: encontrar fontes de energia alternativas e melhorar a eficiência energética (CAI et al., 2013; TAYLOR, 2012).

Na indústria, com as perdas energéticas diretamente relacionadas aos fenômenos tribológicos, exige-se a necessidade de materiais que apresentem superfícies, cujas as propriedades sejam capazes de minimizar as perdas energéticas e aumentar a vida útil dos componentes. Grande parte da energia utilizada para mover partes móveis de máquinas, componentes e motores, por exemplo, é gasta para superar a força de atrito existente entre os corpos em movimento (HOLMBERG et al., 2014).

Novos materiais, tecnologias e processos são desenvolvidos de modo a suprir a demanda de maior eficiência energética, minimizando as perdas com superfícies que apresentam baixo coeficiente de atrito. A busca por essa propriedade tribológica impulsionou os avanços da tecnologia de revestimentos de superfícies e na demanda por novos tratamentos superficiais. Os revestimentos superficiais nanoestruturados são alternativas recentes que, permitem ser aplicados em componentes já fabricados, não alterando significativamente suas dimensões ou geometrias (BURAKOWSKI; WIERZCHON, 1998; MARTIN).

Ao longo da busca de revestimentos nanoestruturados e com propriedades controladas surgiu à necessidade do desenvolvimento de novos processos e a adaptação das tecnologias convencionais de produção. A deposição de revestimentos com propriedades desejadas tornou-se possível através do uso de

tecnologias modernas a vácuo e das deposições assistidas por plasma. Este processo não causa danos ao meio ambiente, pois utiliza baixa temperatura de deposição, reduzindo os custos e gastos energéticos (BEWILOGUA; HOFMANN, 2014).

Com o desenvolvimento destas novas técnicas, em 1970 foram descobertos os filmes de *Diamond like-Carbon* (DLC), e devido as suas propriedades tribológicas, candidatos para eliminar a necessidade de lubrificantes em suas aplicações. Com uma combinação entre a estrutura do diamante e do grafite, os filmes finos de DLC apresentam a característica de baixo atrito combinado com elevada dureza superficial (ALI; CHRISTOPHE, 2006). Com potencial para aplicação em partes componentes móveis dos motores de combustão interna, estes filmes reduziriam as perdas de energia por atrito, aumentando a eficiência energética no uso de combustíveis, o que por consequência, diminuiria as emissões de poluentes. Mas a interação destes filmes com substratos de aço ainda são restritas devido a alguns problemas, como por exemplo, elevadas tensões de compressão interna, baixa aderência entre o substrato e o filme, influencia ao desgaste e atrito em resposta ao meio circundante (BURŠíKOVÁ et al., 2002; CASCHERA et al., 2011; DONNET; ERDEMIR, 2007).

A fim de assegurar a adesão de filmes finos DLC sobre ligas ferrosas, muitos trabalhos têm relatado a utilização de intercamadas, revestimentos multicamadas, e tratamentos superficiais termoquímicos anteriores a deposição de filmes de DLC. Intercamadas contendo silício têm atenção do campo científico pelo potencial em resolver alguns dos principais inconvenientes dos filmes puros de DLC, pois apresentam boa adesão a filmes de DLC e coeficiente de expansão térmica entre os coeficientes do DLC e do aço (TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

A literatura evidencia intercamadas de silício sintetizados a partir de diferentes misturas gasosas, onde líquidos contendo silício podem ser evaporados e inseridos no processo de deposição. Estudos ainda avaliam a viabilidade de deposição de filmes de DLC contendo silício em atmosferas com plasma a partir de silano, tetrametilsilano, hexametildissiloxano e tetraetoxisilano combinados com argônio (DURRANT et al., 2008; LANDREAU et al., 2011). As propriedades mecânicas globais das intercamadas sintetizadas contendo silício não dependem apenas da concentração de silício, mas também da estrutura química dos grupos funcionais formados por átomos de Si e o grau de dissociação do precursor de silício

(BATORY; JEDRZEJCZAK; SZYMANSKI; et al., 2015).

Ainda que a literatura aponte o uso de intercamadas contendo silício para a adesão de filmes de DLC, uma ausência dos parâmetros de deposição e uma demanda por processamentos com menor custo de produção geram um vazio na bibliografia. Assim os fenômenos físico-químicos que garantem a adesão do sistema ainda devem ser explorados. O aperfeiçoamento da técnica pode garantir a melhor vida útil do filme aplicado sobre o substrato, além da inovação tecnológica do uso dos mesmos visando à eficiência energética do sistema mecânico.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar as características físico-químicas e tribológicas da intercamada contendo silício em filmes de carbono amorfo, depositada a partir de precursor tetraetoxisilano (TEOS) e compará-la com as mesmas propriedades de intercamadas obtidas utilizando os precursores tetrametilsilano (TMS) e hexametildissiloxano (HMDSO).

Os objetivos específicos são:

a) Depositar intercamadas de silício obtidas a partir do precursor TEOS em diferentes temperaturas entre aço AISI 4140 e filmes finos de carbono amorfo através do processo de deposição química a vapor assistida por plasma com confinamento eletrostático;
b) Caracterizar a estrutura do sistema obtido por meio de análises físico-químicas e tribológicas correlacionando os resultados obtidos com as condições de processamento;
c) Correlacionar a intercamada obtida por TEOS com estudos que utilizaram precursores de silício como TMS e HMDSO através da mesma técnica, para conferir adesão de filmes de carbono amorfo ao substrato de aço AISI 4140.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CARBONO AMORFO

Os primeiros trabalhos da síntese de filmes de carbono tipo diamante (DLC) iniciaram na década de 1950 com o desenvolvimento técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD). Esta técnica originou-se de pesquisas de ionização dos hidrocarbonetos em um estudo de descarga luminescente por corrente contínua. As primeiras publicações resultantes de tais pesquisas descreviam a obtenção de filmes duros, de alta densidade e coloração preta. Em 1971 a sua primeira deposição foi realizada, e a partir daí, a ciência envolvendo estes filmes desempenhou um papel fundamental no descobrimento e na caracterização das diversas estruturas e propriedades hoje conhecidas (BEWILOGUA; HOFMANN, 2014).

Os filmes de carbono tipo-diamante (DLC) preparados a baixas temperaturas e com uma variedade de precursores são amplamente estudados desde a sua descoberta. Sua microestrutura única consiste em agrupamento de carbonos ligados pela hibridização sp2 e interligados a carbonos ligados por ligações sp3. A variação destas estruturas e consequentemente de suas propriedades, são determinadas por parâmetros chaves como fração de carbonos sp3 ligados, o conteúdo de hidrogênio, e a orientação e agrupamento de ligações sp2. Tais parâmetros podem ser adaptados para atender a aplicações específicas (GAYATHRI et al., 2012; ROBERTSON, 2002; YANG et al., 2005).

2.1.1 Estrutura química

Os átomos de carbono podem ser encontrados em diferentes estruturas multiatômicas, sendo o diamante e o grafite os alótropos mais conhecidos, porém existem arranjos atômicos, como fulereno, grafeno, nanotubos e carbono amorfo. Na Figura 1 observam-se as diferentes formas alotrópicas do carbono e sua estrutura química. A capacidade do carbono para formar diferentes hibridizações como sp^1, sp^2, e sp^3 permite que seus compostos possuam uma variedade de formas e consequentemente propriedades distintas (VETTER, 2014).

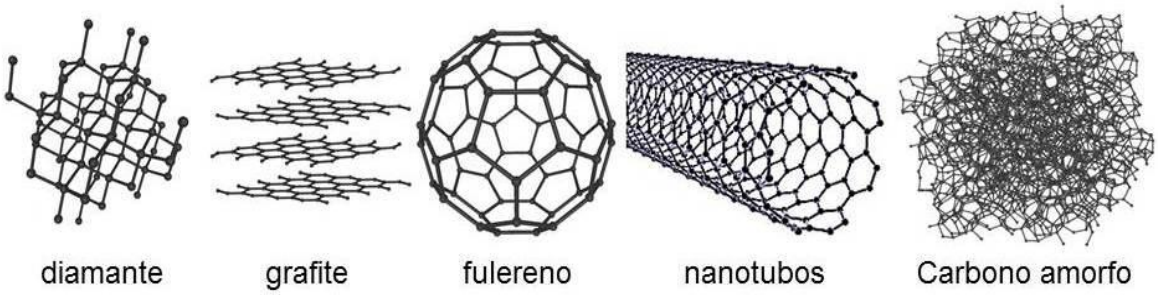


Figura 1 – Formas alotrópicas do carbono

Fonte: Adaptado de https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon

A Figura 2 apresenta os três estados de hibridização possíveis para o átomo de carbono sp^3, sp^2 e sp^1. Na estrutura do diamante o carbono possui configuração sp^3, onde quatro elétrons de valência de um átomo de carbono são atribuídos a um orbital sp^3, estabelecendo uma forte ligação σ (sigma) com os átomos adjacentes. Em materiais como grafite e nanotubos encontra-se a configuração sp^2, onde três dos quatro elétrons de valência entram em orbitais sp^2 dirigidos perpendicularmente ao plano sigma de ligação. Na configuração sp^1, dois dos quatro elétrons de valência entram em um orbital π, cada um gerando uma ligação π dirigida ao longo do eixo ± x, e os outros dois elétrons em orbitais π nas direções y e z (ROBERTSON, 2002).

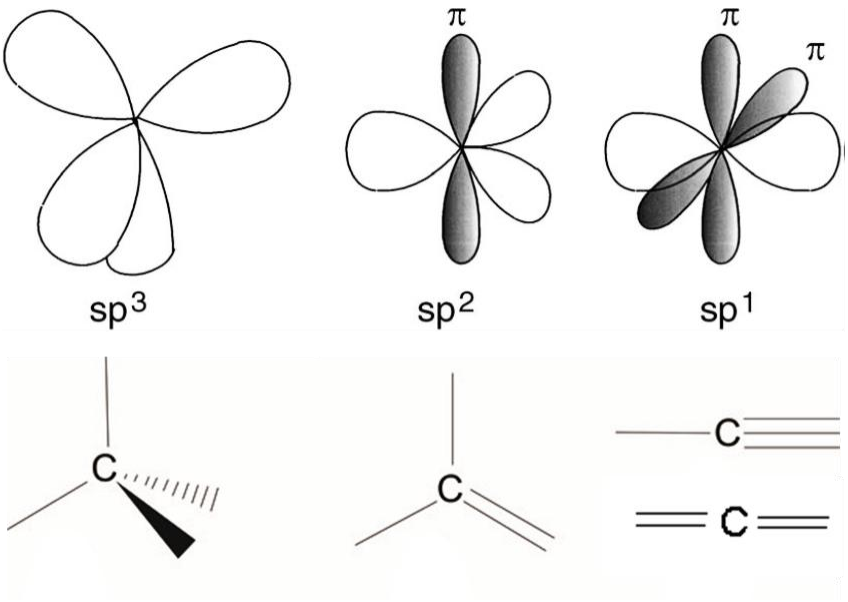


Figura 2 – Representação das hibridizações possíveis para as ligações de átomos de carbono

Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

A forma denominada carbono amorfo trata-se de um híbrido contendo formas alotrópicas do carbono sp^3 e sp^2. Já o termo DLC é utilizado para designar a forma

hidrogenada do carbono tipo diamante (a-C:H) podendo conter frações de carbono sp^3 menores que 50% . Os filmes de carbono tetraédrico (ta-C) são denominados os filmes que contém 85% ou mais de ligações sp^3, e por esses motivos também conhecidos como carbono amorfo não hidrogenado (a-C) (AHMED; MITRA; CHATTOPADHYAY, 2007; GRILL, 1999).

A variação na estrutura química dos filmes finos de carbono amorfo pode variar entre as estruturas do diamante policristalino, dos hidrocarbonetos alifáticos e do grafite. Esta composição de estrutura é dependente dos métodos e condições de deposição e da composição química dos precursores utilizados. Essa dependência estrutural e a quantidade percentual de hidrogênio nesses filmes são diretamente relacionadas às propriedades do material. A variedade de estruturas é a responsável pela grande diversidade de propriedades físicas, químicas, mecânicas, elétricas, ópticas e tribológicas dos filmes finos de DLC, tornando-o de grande interesse nas comunidades acadêmica e industrial (BRAND; GADOW; KILLINGER, 2004). A Figura 3 apresenta as composições das diversas formas de ligas amorfas C-H em um diagrama de fases ternário.

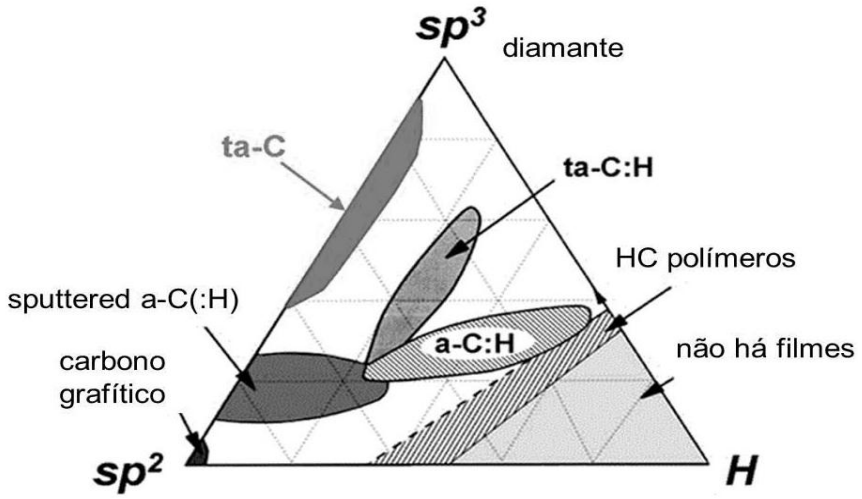


Figura 3 – Diagrama ternário de fases para ligas de C-H amorfo

Fonte: Robertson (2002)

Pode-se observar que no canto inferior esquerdo indica o carbono grafítico, já as moléculas poliméricas definem o limite do canto direito. Uma variedade dos métodos de deposição, tais como a deposição de vapor química assistida por plasma (PECVD), é capaz de chegar ao interior do triângulo produzindo assim o carbono amorfo hidrogenado. Segundo Robertson (2002) embora semelhante ao diamante, visto a partir da Figura 3, que a faixa que contém ligações sp^3 não é tão

grande, mas a que contém de hidrogênio é bastante grande. Assim, um material com elevadas ligações sp^3 e pouca quantidade de hidrogênio, pode ser produzido em reatores PECVD por uma alta densidade de plasma, sendo chamado de carbono amorfo tetraédrico (ta-C:H) (ROBERTSON, 2002).

2.1.2 Métodos de deposição

Estudos extensivos realizados desde a sua primeira deposição, em 1971 por Aisember e Chabot, permitiram que a área atingisse uma maturidade na compreensão dos mecanismos de crescimento dos filmes de carbono amorfo. A deposição de filmes como estes, metaestáveis, é realizada sob bombardeamento iônico. A síntese por plasma destes revestimentos é a maneira mais poderosa e versátil para sua obtenção. A técnica de deposição junto às condições do plasma permite a possibilidade de sintonizar as propriedades desejadas do filme. Filmes de carbono amorfo hidrogenado são normalmente obtidos através da decomposição por plasma de um precursor com atmosfera contendo hidrocarbonetos (CAPOTE; SILVA; TRAVA-AIROLDI, 2015; GRILL, 1999).

Nos últimos anos, estudos investigaram diferentes gases precursores (benzeno, n-hexano, ciclo-hexano, metano, etc) e diferentes processos para a deposição de filmes de carbono amorfo. Estes estudos constataram que as propriedades do filme são independentes do gás utilizado se a tensão for suficientemente alta para uma dissociação eficaz das moléculas de hidrocarbonetos. No entanto as taxas de deposição são dependentes do gás precursor, pois estes aumentam a densidade de moléculas, assim como a energia de ionização necessária para o processo (BEWILOGUA; HOFMANN, 2014).

A estrutura e a qualidade dos revestimentos depositados por plasma são dependentes da escolha específica e dos valores dos parâmetros do processo. Em uma forma complexa os parâmetros de processo influenciam a composição do plasma, que por sua vez causam um efeito no processo de deposição através da deposição seletiva. Parâmetros externos como a composição do gás percursor, o campo magnético e a potência aplicada permitem o ajuste dos parâmetros do plasma. Assim a composição química dos gases proporciona os possíveis caminhos de reação conducentes à decomposição e ao rearranjo das substâncias precursoras. Por conseguinte, a aplicação de processos de plasma para a deposição de tais

revestimentos depende de um controle de processo adequado (NÖTHE; BOLT, 2000).

Filmes de carbono amorfo podem ser depositados por uma variedade de métodos como deposição por de feixe de íons (IBD), *sputtering*, deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), deposição por laser pulsado, deposição física de vapor (PVD) e deposição química a vapor (CVD). Estes métodos que utilizam várias fontes de hidrocarbonetos podem produzir filmes contendo grandes quantidades de hidrogênio na sua estrutura (ERDEMIR, A. et al., 2000; LIAO et al., 2005; YANG et al., 2005).

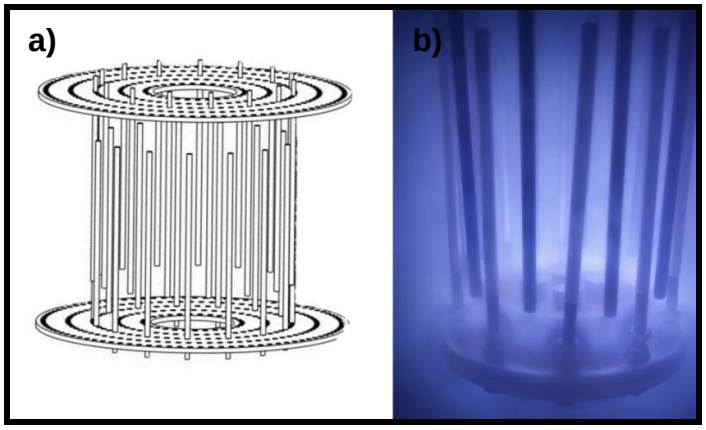


Figura 4 – a) Dispositivo de confinamento eletroestático; (b) plasma confinado no interior do dispositivo sobre as amostras

Fonte: Gallo et al. (2011), adaptado

A deposição de filmes de DLC é realizada por meio do processo de Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD- *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*), sob condições de vácuo. O plasma, fonte de energia para ativação das reações químicas, é formado utilizando uma fonte de corrente pulsada. O plasma gerado através de uma descarga elétrica, aliado ao confinamento eletrostático do plasma pode aumentar a densidade de elétrons, permitindo assim um aumento na eficácia de ionização utilizando tensões baixas para uma descarga luminescente padrão, evitando assim arcos e instabilidades. A Figura 4 a) apresenta o dispositivo de confinamento eletroestático desenvolvido por Gallo et. al. (2011). O dispositivo de forma cilíndrica é composto por vários eletrodos carregados negativa e positivamente e dispostos de forma alternada comportando-se como catodo e anodo. Observa-se na Figura 4 b) que as amostras são então inseridas no interior do dispositivo que é adicionado a câmara de deposição (BRAND et al., 2004; DUFRÈNE et al., 2014; GALLO et al., 2011; TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

A técnica de PECVD é bastante utilizada devido a sua versatilidade: diferentes gases precursores podem ser usados, há uma fácil deposição de filmes em amostras com diferentes tamanhos e formas e apresentam baixo custo de produção. O progresso no uso industrial de filmes de DLC ao longo dos últimos anos é certamente devido ao recente desenvolvimento de processos de deposição como pulverização catódica, deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) e também deposição por laser pulsado. Essas tecnologias têm fornecido possibilidade de desenvolver revestimentos de DLC como multifuncionais multicamadas, nanoestruturados ou filmes nanocompósitos que ampliam o campo de propriedades e aplicações desses filmes de DLC. Recentemente, estudos estão sendo realizados para melhor compreender a influencia dos parâmetros de processos de deposição no resultado final dos filmes. (BAYER; BAPIN; RUDOLF VON ROHR, 1999; CHOUQUET et al., 2010; DUFRÈNE et al., 2014; MARCIANO et al., 2011).

2.1.3 Propriedades e aplicações

As propriedades dos filmes de carbono amorfo são dependentes da razão entre a hibridização sp^3 e sp^2 dos átomos de carbono e a quantidade de hidrogênio presente. Filmes com frações de hidrogênio constantes e um elevado valor da razão sp^3/sp^2 têm propriedades semelhantes as do diamante, tais como elevada dureza, excelente condutividade térmica, alta resistividade elétrica, inércia química, transparência óptica, banda proibida de semicondutores e baixa taxa de desgaste em vários sistemas tribológicos. Filmes com um valor mais baixo da razão sp^3/sp^2 possuem propriedades mais próximas do grafite como baixa dureza, baixa resistividade elétrica e alta taxa de desgaste, combinado com baixo atrito (VETTER, 2014).

A quantidade de hidrogênio nos filmes afeta principalmente sua densidade, dureza, rugosidade da superfície e o estresse intrínseco do filme. Com o aumento da concentração de hidrogênio, a densidade dos grãos sobre a superfície torna-se maior. Isto atenua a morfologia da superfície e diminui a rugosidade superficial do filme. Filmes com o maior teor de hidrogênio são menos estressados; a tensão intrínseca diminui com o aumento da proporção de ligações sp^3 C-H, sugerindo que a terminação da rede do filme é segmentada pelos átomos de hidrogênio, de modo que a tensão intrínseca possa ser libertada (CATENA et al., 2015).

A utilização de filmes de DLC tem grande potencial para aplicações que requerem baixos coeficientes de atrito. Como forte candidato proposto para eliminar a necessidade de lubrificantes, devido às propriedades tribológicas, os coeficientes de atrito do carbono amorfo em ambientes semelhantes ao ar com umidade relativa entre 20 e 60 %, o coeficiente de atrito varia entre 0,01 e 0,15 podendo ter variações menores entre 0,007 e 0,4 em vácuo. Revestimentos como estes, aplicados a metais, possuem propriedades tribológicas excepcionais e abrem novas possibilidades de melhorar o desempenho de componentes de motor e transmissão, que não podem mais ser alcançados apenas pela utilização de lubrificantes (GRILL, 1999; HORIUCHI; YOSHIHARA; IRIYAMA, 2012; PODGORNIK; VIŽINTIN, 2005).

Os revestimentos de carbono amorfo apresentam a propriedade de baixo atrito aliada à alta dureza e elasticidade. Com potenciais aplicações em ferramentas de corte e usinagem, componentes de máquinas estes revestimentos podem efetivamente impedir mecanismos que ocasionem falhas catastróficas, e em sistemas tribológicos proporcionar aos seus componentes um maior tempo de vida útil. A dureza do a-C:H pode variar entre 10 e 20 GPa, enquanto que a dureza do ta-C pode alcançar valores entre 40 e 80 GPa (BRAND et al., 2004).

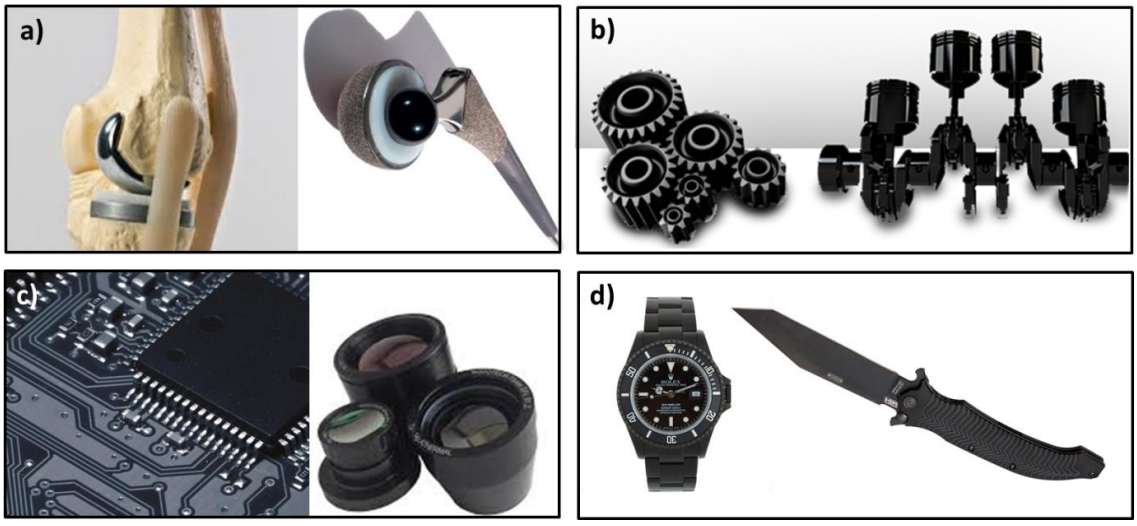


Figura 5 – Aplicações a) biomateriais; b) componentes de motores; c) dispositivo microeletrônicos e ópticos d) aplicações estéticas

Fonte: Google imagens

A Figura 5 evidencia as diferentes aplicações aqui citadas. De uma forma geral, o carbono com base de filmes finos (ambos taC ou aC) combinam propriedades físicas, químicas, mecânica, elétricas e tribológicas que são atualmente explorados para uma ampla gama de aplicações. Contendo apenas

átomos de carbono e hidrogênio, que são biologicamente compatíveis com células humanas são excelentes candidatos para o uso em biomateriais. Suas propriedades tribológicas têm aplicações potenciais em superfícies de peças mecânicas em movimento relativo para questões de eficiência energética. Uma vez que possuem propriedades óticas semelhantes as do diamante, o filme de DLC torna-se um candidato poderoso para a próxima geração de dispositivos eletrônicos de alta desempenho e outros dispositivos de microeletrônica de vácuo. E sua coloração ainda atraem para aplicações estéticas. (AHMED et al., 2007; ERDEMIR, ALI, 2004; VETTER, 2014; YAMAUCHI et al., 2011).

2.1.4 Adesão

As aplicações dos filmes de carbono amorfo ainda são restringidas devido alguns problemas. Dependendo de métodos e parâmetros de deposição, a razão ligações de carbono sp^2 e sp^3, hibridações e as concentrações de hidrogênio e oxigênio podem variar significativamente. No caso de filmes produzidos por PECVD, há o bombardeamento intenso de íons e, por conseguinte, a hibridação é preferencial de carbono sp^3. No entanto, um dos principais problemas das aplicações de filme DLC é a sua fraca estabilidade termomecânica causada principalmente pela perda de hidrogênio e grafitização em temperaturas elevadas. O bombardeamento de íons resulta na alta tensão intrínseca dos filmes de DLC. Por conseguinte, a espessura desses filmes tem de ser limitada a pouca centenas de nanômetros de modo a garantir revestimentos estáveis (BURŠíKOVÁ et al., 2002; CASCHERA et al., 2011).

A falta de aderência dos filmes provoca um deslocamento do filme de forma espontânea durante o processo de deposição e resfriamento do filme iniciando-se geralmente nas trincas e bordas, geralmente devido à incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme. Os gases utilizados durante a deposição, como hidrogênio, hidrocarbonetos ou argônio, podem se acumular (na forma de gás) na interface substrato/revestimento, gerando pressões significativas e levando ao rompimento do filme. Para o crescimento dos filmes de DLC e a obtenção de duas estruturas é necessário o bombardeamento por espécies energéticas. Como consequência da implantação de átomos de carbono no crescimento do filme durante o bombardeamento os filmes tendem a gerar tensões

de compressão intrínsecas elevadas. Esta tensão intrínseca é sensível às energias de impacto, mas a contração térmica diferencial durante o arrefecimento tende a desenvolver a tensão de compressão no filme, particularmente com substratos de aços. Esses altos níveis de estresse têm várias consequências em termos de desempenho do revestimento. Entre estes está o fato do filme quando é relativamente espesso, uma força motriz pode desprendê-lo. Esta força motriz é expressa como a taxa de liberação de energia de deformação para a descolamento interfacial. Quando estes parâmetros atingem valores adequados, que caracterizam a tenacidade da interface, o desplacamento ocorre (HORIUCHI et al., 2012; YANG et al., 2005; ZHAO et al., 2012).

Questões relativas aos mecanismos exatos pelos quais podem delaminar os filmes incluem a possibilidade de acumulação de gás na interface, levando ao desenvolvimento de bolhas e fissuras através da interface dos revestimentos, como resultado de tensões residuais. A Figura 6 apresenta alguns mecanismos de falha aqui citados a) stress compressivo, b) tricas c) bolhas. Além disso, a presença de nanoporos em filmes de DLC pode levar à dissolução eletroquímica dos substratos devido à permeação de água, oxigênio e íons do meio ambiente (MARCIANO et al., 2011; MEDEIROS et al., 2011; PENG; CLYNE, 1998).

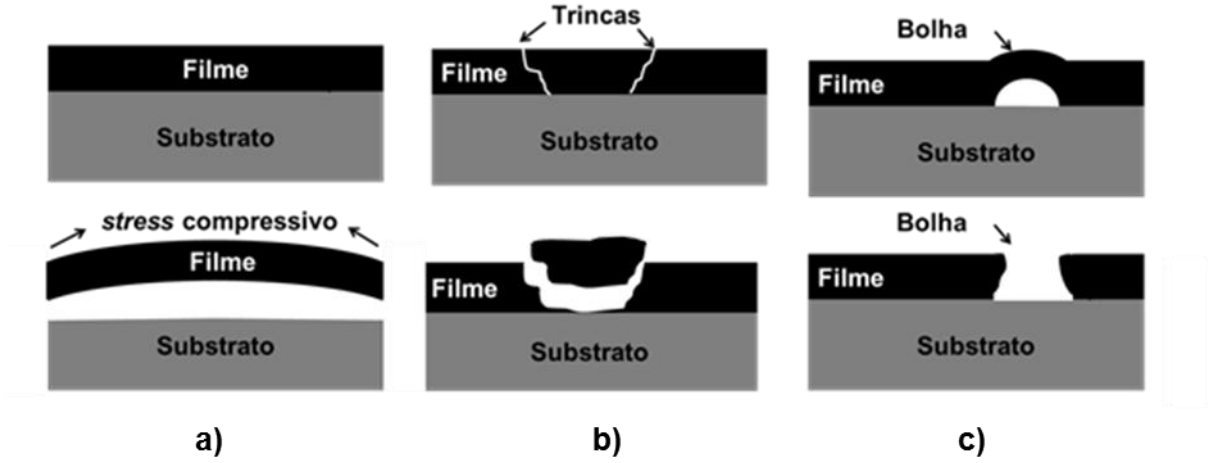


Figura 6 – Mecanismos de delaminação do filme de DLC

Fonte: Adaptado de PENG 1998

A aderência pode ser tratada como o equilíbrio entre todas as energias que afetam a aderência por unidade de área efetiva e também das somas das tensões internas, interfaciais, externas e as energias de adesão intrínsecas que atuam sobre a mesma unidade de área. Logo, a adesão prática não se baseia apenas na adesão

intrínseca. A Aderência pode ser baixa quando a energia total de todas as contribuições de tensão é elevada, podendo ser elevada (mesmo quando a aderência intrínseca é baixa) quando a energia de estresse total é baixa (NEUVILLE; MATTHEWS, 2007; ZHAO et al., 2009).

A baixa adesão de filmes de carbono amorfo em substratos metálicos, causados pelo elevado nível de tensões residuais internas e pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica são a principal desvantagem destes revestimentos e, por consequência, das suas aplicações industriais. Nas últimas décadas diferentes métodos para resolver os problemas de adesão foram estudados. Deposição de camadas intercamadas metálicas, ou revestimentos com multicamadas entre o substrato e o filme de DLC, modificações químicas e físicas do revestimento de carbono e difusão ou tratamentos da superfície do substrato são destaques na literatura (CAPOTE; CORAT; TRAVA-AIROLDI, 2014; DALIBON et al., 2013).

Intercamadas metálicas Al, Cr, W, Ti e não metálicas contendo Si, F são comumente empregadas no intuito de melhorar a adesão de filmes de carbono amorfo sobre ligas ferrosas. Compostos contendo Cr, Ti e Si permitem uma melhor adequação dos coeficientes de dilatação térmica e por consequência, reduz o estresse residual térmico de interface entre o substrato e o filme(CEMIN et al., 2014; DA COSTA; FREIRE JR, 2012; GROTJAHN et al., 2013). Esta intercamada é obtida a baixas temperaturas usando implantação de íons de baixa energia, e isso faz com que ocorra uma mudança contínua no coeficiente de expansão térmica ajudando a reduzir o estresse em filmes de a-C:H. A redução da tensão de compressão interna sugere um aumento na aderência do filme de DLC para substratos metálicos, porque a força de adesão é inversamente proporcional à tensão residual (CAPOTE et al., 2014; FREIRE JR et al., 2001; TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

Incorporados com Si os filmes de carbono amorfo (Si-DLC) têm sido um interessante campo de estudos nos últimos anos. Devido ao grande potencial para a resolução de alguns dos principais inconvenientes dos filmes de DLC puros, a incorporação de Si reduz a tensão interna residual, sem sacrificar a dureza, levando a uma boa aderência para as ligas de metálicas, aços e cerâmicos (AHMED et al., 2007).

A adição de Si, por exemplo, para os filmes de DLC podem conferir menor estresse, menor atrito, menor dependência do coeficiente de atrito da umidade

ambiente e maior estabilidade térmica. Estes efeitos são geralmente atribuídas à formação da ligação Si-C. A diferença no comprimento de ligação entre SI-C (1,89 Å) e C-C (1,54 Å) pode reduzir a tensão de compressão em uma ordem maior alcance. Eles têm propriedades únicas, tais como, excelente aderência a uma variedade de materiais de substrato, devido a uma tensão residual inferior, coeficiente de atrito extremamente baixo e excelente estabilidade térmica (YANG et al., 2005).

Diversos estudos são realizados para examinar os mecanismos de delaminação de filmes de DLC. Estes estudos visam uma melhor compreensão da evolução de falhas dentro de sistemas filmes/substratos. Durante um ciclo de carga/descarga, por exemplo, análises de deformação plástica no substrato, formação de fissuras no revestimento, expansão do substrato podem ser avaliadas e consequentes o crescimento e a propagação de fissuras do filme bem como a delaminação da interface filme/substrato (XIE et al., 2007).

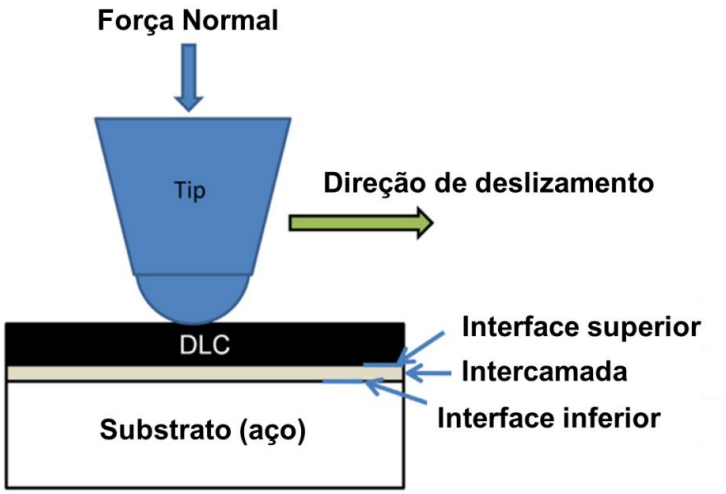


Figura 7 – Esquema da condição de contato onde o penetrador cônico em contato mecânico com a superfície do revestimento (DLC) em um equipamento de esclerometria linear

Fonte: adaptado de Cemin 2016

Em comparação com outros testes, o teste de esclerometria linear (scratch), exemplificado na Figura 7, fornece uma visão mais profunda de mecanismos de desgaste de filmes finos duros. O teste consiste na indentação com uma carga inicial, seguida pela aplicação gradual de carga, a uma taxa de carregamento definida. Uma ponta produz um riscamento progressivo que causa danos mecânicos no revestimento e combina tensões de indentação elástica e plástica e tensão residual interna no sistema revestimento/substrato.

Os resultados dos ensaios de esclerometria linear permitem quantizar a força

necessária para a delaminação de filmes de DLC com a presença de intercamadas metálicas, permitindo a avaliação da adesão destes revestimentos. Filmes de DLC depositados sobre intercamadas metálicas compostas de titânio sobre substrato de aço para rolamento (*DIN 9Cr18*) suportam uma carga crítica de 300 mN com deformação plástica sem que ocorra delaminação (Zhang; Huan; 2005). Em um sistema DLC com intercamada de composta de cromo sobre aço para rolamento DIN 100Cr6, o mecanismo de falha ocorre em aproximadamente 56 N (Czyzniewski, 2007). Para filmes de DLC com intercamadas contendo silício sobre aço inoxidável SUS 304 podem suportar uma força de 200 mN ocorrendo apenas deformação plástica (XIE et al., 2007). Em substratos de Ti6Al4V e intercamada de silício a força necessária para a delaminação dos filmes de DLC é igual a 20 N (Bonetti et al., 2006).

A literatura mostra que as propriedades físico-químicas das camadas Si-DLC não dependem apenas na concentração de um dos átomos da mistura, mas também sobre o carácter vinculativo do silício com carbono, hidrogênio ou outros átomos presentes na matriz amorfa. A maneira em que se combinam átomos da intercamada é influenciada por vários fatores, que incluem o método de síntese, os parâmetros do processo e composição química do precursor de silício (BATORY; JEDRZEJCZAK; KACZOROWSKI; et al., 2015).

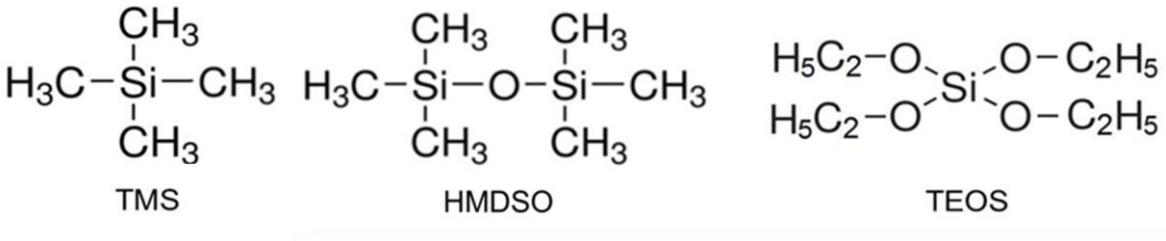


Figura 8 - Estrutura química de precursores líquidos a base de silício

Fonte: O autor

Os precursores de silício utilizados podem conter outros elementos como oxigênio e hidrogênio em sua composição, de modo que os componentes que constituem estes precursores assumem as propriedades resultantes do filme. Estudos evidenciam o uso de revestimentos de carbono, com silício incorporado, sintetizados a partir de misturas gasosas de metano (CH_4) e silano (BATORY; JEDRZEJCZAK; SZYMANSKI; et al., 2015). Da mesma forma apontam também, como alternativa ao silano, o uso de líquidos como um precursor para o plasma junto

ao gás argônio em deposições PECVD como líquidos tetrametilsilano (TMS), hexametildissiloxano (HMDSO) e tetraetoxisilano (TEOS) combinados com argônio em atmosferas de plasma. A Figura 8 evidencia a estrutura química de precursores líquidos a base de silício. Apenas nos últimos três anos as intercamadas contendo silício, para a adesão de filmes de DLC, ganharam atenção em seus aspectos físico-químicos e/ou parâmetros de processos tais como temperatura e tempo de deposição. A necessidade de melhor compreender os mecanismos de adesão bem como a influência das variáveis de processo se tornou evidente (BATORY; JEDRZEJCZAK; SZYMANSKI; et al., 2015; CEMIN et al., 2015; DURRANT et al., 2008; JIAO; DEJOSEPH; GARSCADDEN, 2005; LANDREAU et al., 2011; PETRY et al., 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O substrato utilizado para a deposição da intercamada contendo silício e filme de carbono amorfo (DLC) foi aço AISI 4140, classificado como aço cromo-molibdênio de médio carbono e de baixa liga. Este aço é largamente utilizado na fabricação de eixos, pinos, bielas e virabrequins, na indústria agrícola, automobilística, de máquinas e equipamentos. Barras de aço AISI 4140 laminado e recozido com 13 mm de diâmetro foram adquiridas na empresa Favorit Aços Especiais, em Caxias do Sul. A Tabela 1 apresenta a composição química deste material fornecida pela empresa.

Componente	C	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	Cu	P	S	Al	Outros	Fe
Composição	0,4	0,96	0,17	0,23	0,85	0,13	0,15	0,018	0,024	0,013	0,029	97,026

Tabela 1 – Composição química do aço AISI 4140 (%)

Fonte: Favorit 2016

As amostras foram cortadas em uma serra de precisão linear *Buehler* modelo *Isomet 4000* em pequenos cilindros com 6 mm de espessura. Para preparação da superfície das amostras o lixamento com lixas d'água com tamanho de grão de 220 a 1200 foi realizado. Posteriormente foram submetidas ao lixamento fino de 9 μm e polimento de 3 μm e 1 μm. As amostras foram imersas em acetona em um banho de ultrassom por 30 minutos para a remoção de resíduos do processo de preparação metalográfica e limpeza final.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Equipamento de deposição dos filmes

O processo de deposição da intercamada contendo silício e do filme de carbono amorfo foi realizado no equipamento de PECVD e o sistema evaporação e inserção de gases pertencente ao O Laboratório de Engenharia de Superfícies e

Tratamentos Térmicos II (LESTT II) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Este equipamento é constituído de uma câmara de aço inoxidável 304, com porta amostra de mesmo material. No interior do porta amostra existe uma resistência para aquecimento e um termopar do tipo J para aferir a temperatura e um sistema de resfriamento do porta amostra é ligado quando as temperaturas são elevadas acima de 200°C.

O equipamento de confinamento eletroestático constituído por barras anódicas e catódicas intercaladas, também compostas de aço inoxidável 304, é acoplado ao porta amostra que por sua vez comportam as amostras em seu interior. Este equipamento proporciona uma região de plasma denso e uniforme sob as amostras, permitindo que as tensões de trabalho sejam relativamente baixas evitando assim arcos e instabilidades.

Para a obtenção das baixas pressões necessárias para a deposição dos filmes, o equipamento PECVD do laboratório LESTT II possui uma bomba do tipo *Roots*, modelo 250 A/AM da *Pfeiffer Vacuum*, e de uma bomba mecânica de palhetas rotativas, modelo E2M18 da Edwards Vacuum. A pressão interna da câmara por sua vez é aferida por um medidor de pressão do tipo Pirani, modelo E2M18 da *Edwards Vacuum*. O equipamento opera com uma fonte de corrente pulsada (DC) modelo 041000-P da *CVD Vale*, com frequência de operação fixa de 20 kHz e duração de pulso fixa de 20 μs. Com a tensão de saída pode ser ajustada de 0 a -1000 V e corrente de intensidade ajustável de 0 a 4 A é possível obter diferença de potencial necessária para a deposição dos filmes.

O processo de PECVD requer a presença no reator de reagentes no estado gasoso, para isso o equipamento possui dois diferentes equipamentos para a inserção de gases na câmara. O primeiro um controlador de fluxo de gases da *MKS* responsável pela inserção de gases e o segundo responsável também pela evaporação de líquido e injeção de vapores e gases no interior da câmara modelo *Controlled Evaporator Mixer* (CEM) da *Bronkhorst High-Tech*.

A Figura 9 a) apresenta os equipamentos que compõe o sistema de deposição PECVD do Laboratório LESTT II da Universidade de Caxias do Sul, à esquerda a fonte de tensão, no centro a câmara de deposição e a direita o controlador de fluxo de gases e inserção de líquidos. A figura 9 b) apresenta as amostras sobre o porta amostra e o equipamento de confinamento eletroestático.



Figura 9 – a) Equipamento de deposição PECVD do LESTT; b) Equipamento de confinamento eletroestático

Fonte: O autor

3.2.2 Condições de deposição dos filmes

Após a preparação e limpeza das superfícies, as amostras de aço AISI 4140 foram posicionadas no centro do porta amostra e do dispositivo de confinamento eletroestático no interior da câmara de deposição. A câmara foi evacuada e para todas as amostras realizadas neste trabalho, o procedimento iniciou-se após ser atingida uma pressão de base de 1,5 Pa. A Figura 10 mostra esquematicamente as etapas realizadas para o procedimento de deposição dos filmes desejados.

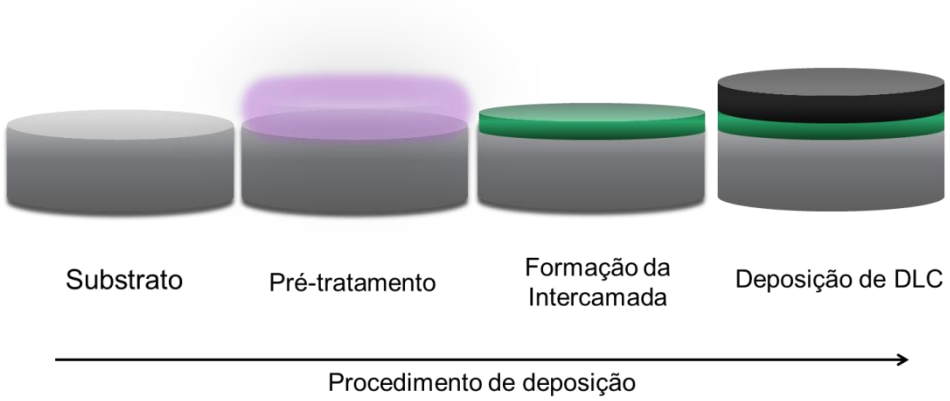


Figura 10 - Etapas do procedimento de deposição

Fonte: o autor

Os substratos inicialmente foram submetidos a um pré-tratamento de limpeza da superfície baseado no princípio de bombardeamento iônico, este tratamento consistiu em utilizar uma atmosfera de plasma de gás argônio da W*hite Martins* de

alta pureza por 30 min a 500 V. Procurou-se manter uma igualdade de parâmetros para todas as amostras no pré-tratamento. Com a finalização da etapa inicial, as amostras foram submetidas à deposição da intercamada. O líquido tetraetoxisilano (TEOS) líquido com pureza mínima de 99,0% temperatura de ebulição de 168 °C da *Sigma-Aldrich* inserido junto ao gás argônio (Ar) da W*hite Martins* pelo sistema CEM. O tempo de deposição foi mantido em 10 min para todas as amostras e variou-se a temperatura de deposição da intercamada de 100 a 550 °C, obtendo assim um total de seis bateladas de amostras distintas.

Após a etapa intermediária de deposição da intercamada contendo silício, aguardou-se o arrefecimento do sistema até atingir uma temperatura de 86 °C (temperatura média para obtenção da camada de filme de carbono amorfo neste sistema), e iniciou-se a deposição do filme de DLC através da inserção do gás de acetileno (C_2H_2) com pureza mínima de 99,6% da *Air Products* e gás argônio (Ar) da W*hite Martins*. Após 60min de deposição do filme de DLC, o procedimento é finalizado e a câmara é novamente evacuada até a pressão de base, quando então as amostras são retiradas. A Tabela 2 esquematiza os parâmetros de processo utilizados nas três etapas de tratamento.

Parâmetros	**Pré-tratamento**	**Intercamada**	**Filme de DLC**
Pressão (Pa)	10	18	10
Temperatura (°C)	~25	100, 200, 300, 400, 550, 550	~80
Tempo (min)	30	10	60
Precursores	Ar	TEOS	C_2H_2/Ar
Taxas de Fluxo	30 sccm	10 g/L	13/4sccm
Tensão (V)	- 500	- 500	- 800

Tabela 2 – Parâmetros de processo para o pré-tratamento, deposição da intercamada contendo silício e deposição do filme de DLC

Utilizando a mesma técnica de deposição anteriormente citada as amostras de intercamada contendo silício foram obtidas com os precursores tetrametilsilano e hexametildissiloxano. O TMS com temperatura de ebulição de 28°C e o HMDSO com temperatura de ebulição de 100 °C ambos com pureza mínima de 99% adquiridos da *Sigma-Aldrich* foram inseridos no sistema CEM, assim como o TEOS

vaporização no sistema. A Tabela 3 evidencia as condições de trabalho utilizadas na deposição das intercamadas com os demais precursores.

Parâmetros /Precursores	TMS	HMDSO
Pressão (Pa)	60	18
Temperatura (°C)	100-550	50-500
Tempo (min)	10	10
Fluxo de Argônio (sccm)	40	30
Taxas de Fluxo (g/L)	4	10
Tensão (V)	- 500	- 500

Tabela 3 – Parâmetros de processo deposição da intercamada contendo silício dos precursores

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Realizado o processo de deposição da intercamada contendo silício, utilizando o precursor TEOS, e posterior deposição dos filmes de DLC, as amostras foram caracterizadas. Com o objetivo de obter informações da composição, propriedades e estrutura dos filmes obtidos, as técnicas a seguir descritas foram realizadas.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura trata-se do equipamento capaz de produzir imagens de alta magnificação e alta resolução. Tais imagens permitem a caracterização morfológica de amostras sólidas de forma versátil e com magnificação de 10 a 1.000.000 de vezes. Diferente do microscópio convencional que utiliza um feixe de fótons, o microscópio eletrônico utiliza um feixe de elétrons em alto vácuo. O fino feixe de elétrons gerado é acelerado e focado sobre a superfície a ser analisada, varrendo-a ponto a ponto.

O feixe de elétrons produzido por meio de fontes termiônicas, ou no caso FEG-MEV (microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo) produzido por emissão eletrostática, é demagnificado, colimado e defletido sobre a região da amostra analisada. O feixe, por sua vez, interage sobre os átomos superficiais da amostra gerando sinais que são captados por específicos detectores. Os sinais detectados são resultado das interações dos elétrons do feixe e da amostra geram

elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos. As imagens produzidas através da detecção dos elétrons secundários fornecem imagens topográficas enquanto os retroespalhados contrastam a composição química da amostra analisada. Tais elétrons detectados permitem micrografias tridimensionais resultado da grande profundidade de foco (GOLDSTEIN et al., 2012).

Para a avaliação da morfologia, microestrutura e medidas de espessura dos filmes depositados, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) na superfície da amostra em seção transversal. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMAT) da UCS, no equipamento FEG-SEM modelo *Mira 3 LM* da *TESCAN*.

3.3.2 Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS)

A análise da composição química elementar das amostras analisadas por FEG-MEV foi realizada pela análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDE) vinculada ao microscópio eletrônico de varredura. Os raios X emitidos pela amostra são resultados das interações do feixe de alta energia de elétrons secundários incidido sobre a amostra. O feixe de elétrons é capaz de excitar um elétron da amostra ejetando-o de seu nível eletrônico e criando uma vacância. Um elétron de nível superior e de maior energia preenche a vacância deixada e libera a energia excedente em forma de raio X.

Os raios X são característicos de cada estrutura atômica elementar logo cada elemento pode ser identificado pelas transições de elétrons. Estas transições são definidas e características para cada elemento químico, logo a energia liberada destas transições permite obter a composição química da amostra. O sistema de detecção identifica a energia dos fótons de raios X emitidos e converte-os em sinal elétrico que é filtrado, amplificado e digitalizado (GOLDSTEIN et al., 2012).

As análises realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMAT) da UCS, no equipamento da *Oxford Instruments*. A técnica de EDS permitiu obter informações qualitativas sobre a composição química dos elementos dos filmes obtidos.

3.3.3 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES)

A técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES) permite obter perfis qualitativos de composição química elementar em função da profundidade. Esta técnica que combina processos de *pulverização catódica* e emissão atômica possui limites de detecção na ordem de 0,1 a 50 ppm, alta resolução e caracteriza de forma rápida superfícies, revestimentos e interfaces.

A técnica consiste em um sistema de vácuo com atmosfera de gás argônio, as partículas do gás ionizadas pela diferença de potencial aplicada por uma fonte RF aceleram-se para a superfície da amostra. A amostra (catodo) é bombardeada pelos íons de Ar, que promovem a pulverização catódica do material, decompondo-o. Os átomos retirados da amostra são excitados e ionizados e quando voltam ao seu estado inicial de menor energia, emitem fótons, de tal forma que cada elemento químico possui uma energia característica. Com diversos espectrofotômetros presentes no equipamento, é possível a detecção de diferentes energias dos fótons (comprimentos de onda) de forma simultânea. O sistema de análise dos espectrofotômetros analisa de forma proporcional o número de átomos dos elementos presentes ao número de fótons emitidos por eles, em função da profundidade da amostra (PISONERO et al., 2006).

Visando determinar composição química do revestimento obtido, a técnica de GD-OES foi utilizada para se obter em perfis qualitativos de concentração em função da profundidade. Estas análises foram obtidas utilizando o equipamento *HORIBA GD-Profiler 2* do Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS.

3.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite revelar os níveis de energia vibracional característicos das moléculas de cada material de forma a determinar a estrutura química do material analisado. A técnica consiste em um feixe de luz monocromático que incide sobre a amostra, cujos fótons provenientes do feixe interagem com as vibrações das moléculas do material. Estas interações são explicadas através de fenômenos ópticos, que para a espectroscopia Raman especificamente baseia-se no Espalhamento Raman-Stokes e Espalhamento Raman Anti-Stokes. O Espalhamento Raman-Stokes é definido pelo espalhamento inelástico em que a energia do fóton

espalhado é menor do que a energia do fóton incidente. O Espalhamento Raman Anti-Stokes define-se pelo espalhamento inelástico no que a energia do fótons espalhados é maior do que a energia do fóton incidente. Estas interações vibracionais são características de cada molécula, portanto cada material gerando um espectro de picos ou faixas espectrais em função das frequências vibracionais denominadas da frequência vibracional em função com picos ou faixas Raman de uma determinada molécula consiste de uma série deslocamentos Raman (*Raman shift*) (SALA, 1996).

Os filmes de carbono amorfo foram analisados através da técnica de espectroscopia Raman a fim de determinar a sua estrutura química. As análises foram realizadas no Laboratório de Revestimentos Protetores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), no equipamento *Raman Confocal NTegra Spectra NT-MDT*, utilizando como fonte de fótons, um laser com comprimento de onda de 473 nm.

3.3.5 Nanodureza

Os testes de nanodureza foram realizados com o intuito de determinar propriedades mecânicas da superfície dos filmes depositados. De forma semelhante aos testes mecânicos tradicionais (dureza e microdureza), a técnica consiste em um penetrador (ponta de diamante) que é empurrado em direção à superfície da amostra, enquanto a carga aplicada e o deslocamento do penetrador são medidos. Os resultados permitem a avaliação da carga como uma função do deslocamento, em relação à área de contato que modifica-se conforme a penetração.

Os testes de nanodureza realizados no LACASUNE da UCS utilizaram o equipamento da *Micro Materials* modelo *NanoTest-600*, com ponta de diamante tipo Berkovich, com taxa de carregamento de 0,05 $mN.s^{-1}$ e profundidade de indentação controlada em até 200 nm de modo a evitar a influência do substrato.

3.3.6 Nanoesclerometria Linear

De modo a determinar a carga crítica necessária para o desplacamento dos filmes depositados, foi realizado o ensaio de nanoesclerometria linear (nano*scratch test*). O equipamento possui uma ponta de diamante indentada à superfície da amostra que a risca tangencialmente, aplicando uma carga variável ou constante na

direção normal à superfície do filme. Os testes de nanoesclerometria foram realizados utilizando uma ponta cônica de diamante com raio final de 25 µm, com taxa de carregamento de 0,3 $mN.s^{-1}$ aumentando linearmente até a carga máxima final de 500 mN, totalizando uma distância percorrida de 1800 nm (CEMIN; BOEIRA; FIGUEROA, 2016; DONNET; ERDEMIR, 2007). Estas análises foram realizados no LACASUNE da UCS, utilizaram o equipamento da *Micro Materials* modelo *NanoTest-600* e a análise da microscopia óptica (MO), utilizou-se um Microscópio Óptico *Zeiss* modelo *AxioScope* pertencente ao LCMAT da UCS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E QUÍMICA

As análises de caracterização através das técnicas de FEG-MEV e EDS aqui apresentadas permitiram uma análise morfológica, de composição química e espessura dos filmes depositados sobre o substrato. A Figura 11 a) mostra uma micrografia de FEG-SEM e a Figura 11 b) uma micrografia combinada com o espectro de EDS ambos da amostra com intercamada contendo silício, depositada utilizando o precursor TEOS a 400 °C, em seção transversal.

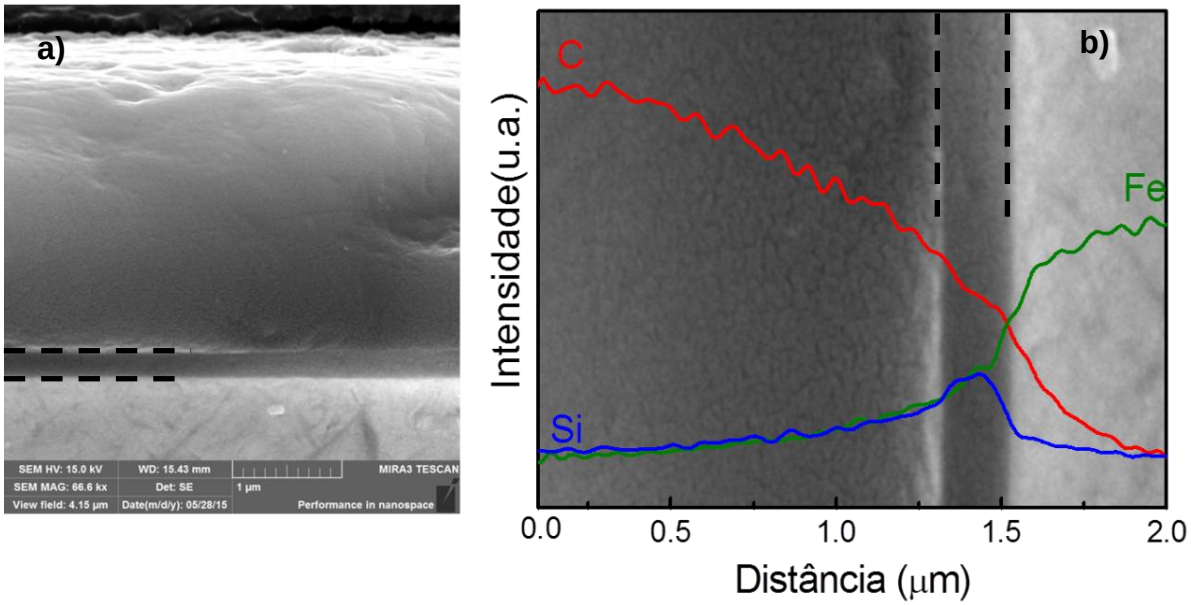


Figura 11 - a) Micrografia de FEG-MEV da amostra com intercamada depositada com TEOS a 400°C; b) Micrografia de FEG-MEV sobreposta a espectro de EDS da amostra com intercamada depositada com TEOS a 400°C

A Figura 11 a) permite a percepção de três regiões bem definidas, onde a camada intermédia de escala nanométrica e a camada superior revelam uma espessura constante ao longo da região analisada. A Figura 11 b) sobrepõe o espectro referente ao mapeamento da região observada e parte da micrografia de FEG-MEV. A técnica de EDS fornece uma avaliação da composição química das fases constituintes do sistema estudado. O mapa químico revelou que a camada

superior, a esquerda do mapa químico, possui uma concentração relativamente elevada de carbono. A concentração de carbono diminui à medida que o mapeamento aproxima-se a região intermediária, ao mesmo tempo em que a composição presente na intercamada é evidenciada. A composição de ferro é então evidenciada com a queda abrupta da concentração de carbono e silício na interface com o substrato. Com exceção das espessuras das intercamadas, comportamentos similares utilizando a mesmas técnicas de caracterização foram observados para as amostras estudadas neste trabalho. Desse modo a figura torna-se representativa de modo a simplificar e evitar repetições.

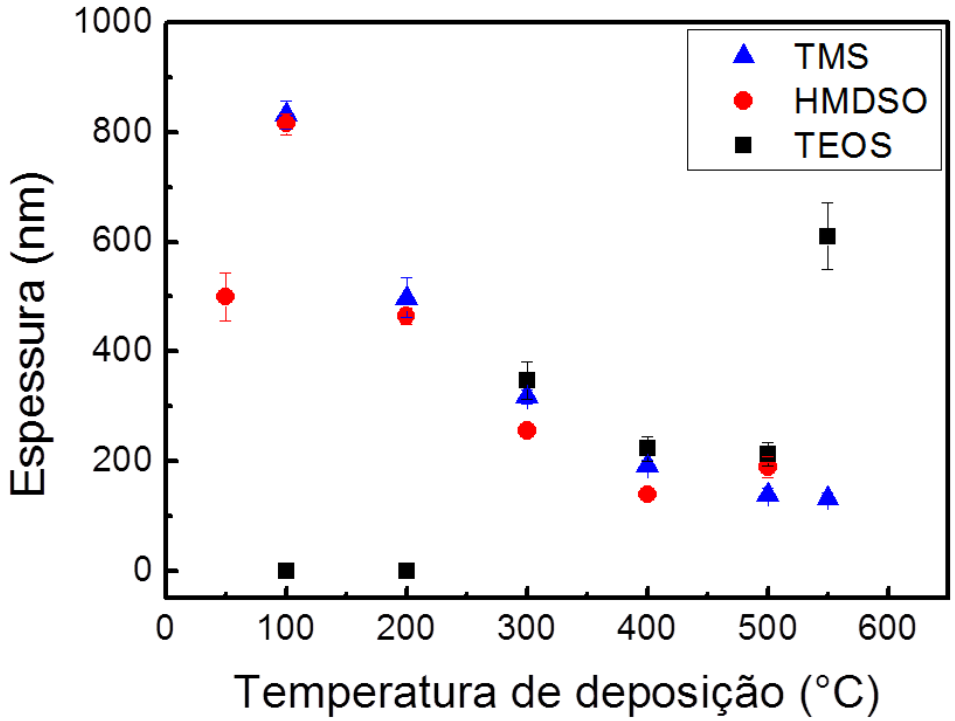


Figura 12 – Espessuras estimadas da intercamada obtida pelos precursores TMS, HMDSO e TEOS em função das temperaturas de deposição

A partir das análises de FEG-MEV de seção transversal das amostras estudadas, a espessura das intercamadas foram estimadas utilizando-se o *software* próprio do equipamento. A Figura 12 apresenta a evolução destas espessuras da intercamada depositada, baseadas na média das medidas obtidas, em função das temperaturas de deposição da intercamada para cada precursor.

Segundo Cemin (2015), para o precursor TMS a evolução da espessura da intercamada é um fenômeno que depende exponencialmente da temperatura. As reações químicas são ativadas termicamente e influenciam na formação da

intercamada, diminuindo a sua espessura pela dessorção de espécies químicas leves. Petry (2016) observou o mesmo comportamento da espessura da intercamada em função da temperatura de deposição. As moléculas dissociadas no plasma depositam-se sob a superfície do substrato, a temperatura do substrato possibilita novas reações químicas e quebra de mais moléculas, que dessorvem da superfície e são eliminadas no processo de deposição.

O comportamento observado por Cemin (2015) e Petry (2016) é reproduzido para as amostras depositadas pelo precursor TEOS no intervalo de 300 a 500 °C. Observa-se que para as amostras depositadas a 100 e 200 °C não foi possível determinar a espessura da intercamada por esta técnica. Estas amostras delaminaram de forma rápida no processo de preparação para esta análise, sendo que o fato pode ser associado à temperatura de ebulição do líquido. O TEOS possui um ponto de ebulição de 168 °C, o equipamento de evaporação tem seu limite de evaporação a uma temperatura de 200 °C. As moléculas do precursor TEOS evaporadas a 200 °C quando depositadas sobre a superfície de temperatura igual ou inferior podem condensar provocando falhas na intercamada e prejudicando a adesão.

Para a amostra obtida por TEOS a 550°C, as análises de FEG-MEV revelaram uma intercamada com maior espessura. Esta amostra durante a retirada do reator exibiu um comportamento diferente (o colapso do filme e da intercamada foi observado). Uma nova série a mesma temperatura foi novamente realizada, eliminando possíveis erros de procedimento. Parte do filme ainda presente na amostra foi analisado e o mesmo comportamento foi analisado para o segundo lote á temperatura de 550°C.

A Figura 13 a) mostra uma micrografia de FEG-SEM e a Figura 13 b) uma micrografia combinada com o espectro de EDS ambos da amostra com intercamada contendo silício, depositada utilizando o precursor TEOS a 550°C, em seção transversal. O mapa químico revelou que na região da intercamada um largo pico de concentração de silício é evidenciado diferentemente do presenciado nas demais amostras.

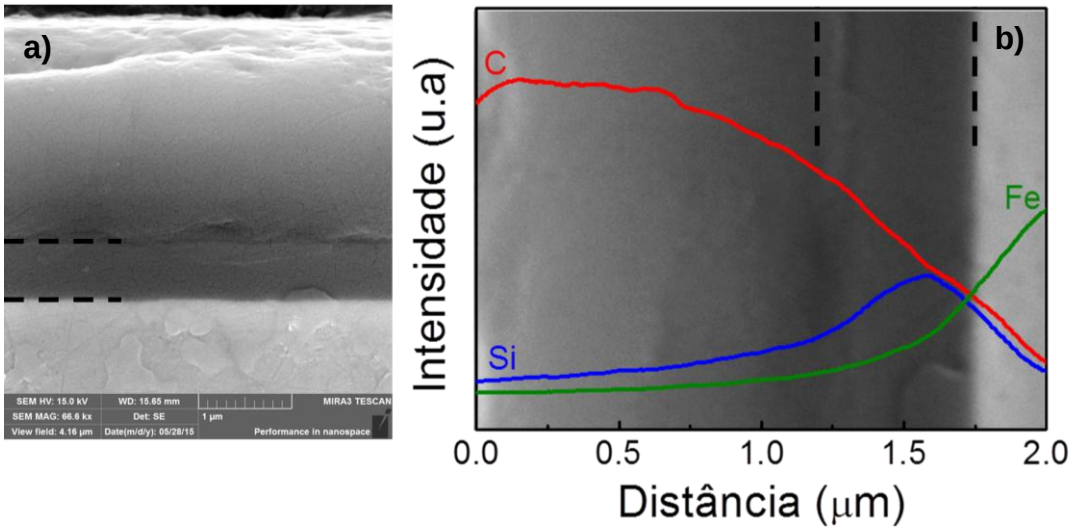


Figura 13 - a) Micrografia de FEG-MEV da amostra com intercamada depositada com TEOS a 550°C; b) Micrografia de FEG-MEV sobreposta a espectro de EDS da amostra com intercamada depositada com TEOS a 550°C

A Figura 14 apresenta um perfil qualitativo da composição química como uma função da profundidade, para a amostra, onde a intercamada contendo silício depositado através do precursor TEOS a 400°C. Verifica-se que a região entre 0-2,4 μm possui concentração relativamente elevada de carbono, hidrogênio e presença de oxigênio correspondente ao filme.

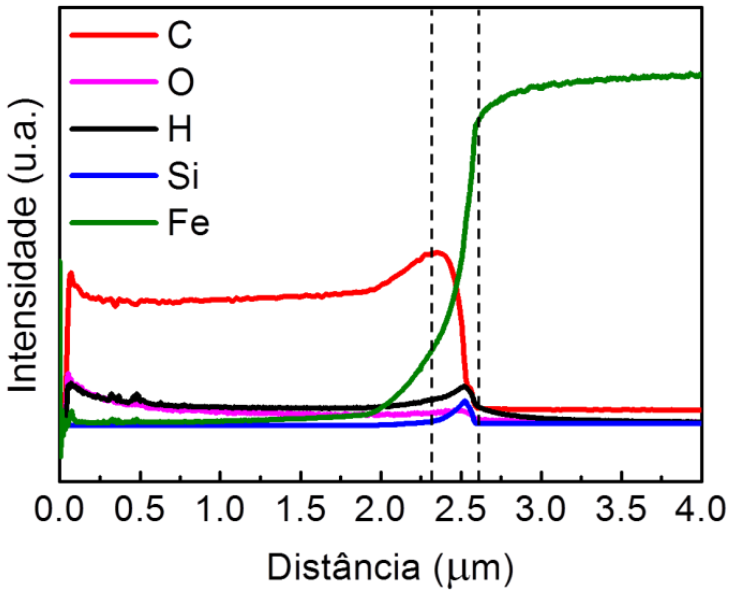


Figura 14 - Perfil qualitativo dos elementos químicos presentes em profundidade obtido por GD-OES para a amostra com intercamada de silício depositada a 400°C com o precursor TEOS

A presença dos componentes C e H é esperado nesta camada mais exterior uma vez que o filme de carbono amorfo, pretendidos é produzido utilizando gás

acetileno (C_2H_2) como precursor. A contaminação de oxigênio provém de duas vias, a primeira devido à presença de moléculas de oxigênio residuais da atmosferas e do vapor de água absorvidos pelas paredes do reator e a pressão parcial de oxigênio no processo. A segunda via trata-se da composição do precursor TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$), utilizada na deposição da intercamada anterior a do filme de carbono. Estes fatores então justificam a incorporam do de oxigênio presente nos filmes. A linha tracejada destaca a região entre 2,4 e 2,6 µm a qual possui uma alta concentração de carbono, hidrogênio, oxigênio e silício. A presença destes elementos na intercamada depositada por TEOS é esperada, pois a dissociação esperada desta molécula gera radicais com estes compostos presentes. Finalmente, a partir de uma espessura de 2,6 µm nota-se a elevada concentração de ferro proveniente do substrato. Novamente objetivou-se com esta imagem simplificar a apresentação dos resultados uma vez que para as amostras de 100 a 500 °C foram obtidos espectros semelhantes, apenas com variações nas concentrações dos elementos.

Os gráficos de GD-OES não permitem obter o valor da concentração sem calibração prévia, porém a composição química de diferentes amostras podem ser comparadas pela razão entre as áreas medidas, estas sendo proporcionais às concentrações desses elementos na região de interesse. A Figura 15 retrata diferentes razões semiquantitativas de conteúdos de elementos químicos na região da intercamada e interfaces obtidas das amostras depositadas mediante o uso de diferentes precursores contendo Si a diferentes temperaturas de deposição.

Para o precursor TMS, Cemin (2015) observou o efeito da temperatura na composição química da intercamada um aumento da razão C/H pode ser explicado pela diminuição do conteúdo relativo de hidrogênio, e a diminuição da razão Si/C pode ser explicada pela diminuição do conteúdo relativo de silício. Uma acentuada diminuição do conteúdo de H superior à diminuição do conteúdo de Si, o que sugere a liberação de espécies químicas leves, como ricas em H provenientes da dissociação das moléculas do precursor com o aumento da temperatura. Petry (2016) observou que o aumento da razão C/H pelo aumento da temperatura ativa as reações químicas aumentando a formação de espécies mais leves que dessorvem da superfície do substrato. De forma semelhante, a diminuição do conteúdo de Si também se deve ao mesmo mecanismo removendo da superfície compostos silanos voláteis (CEMIN et al., 2015; PETRY et al., 2016).

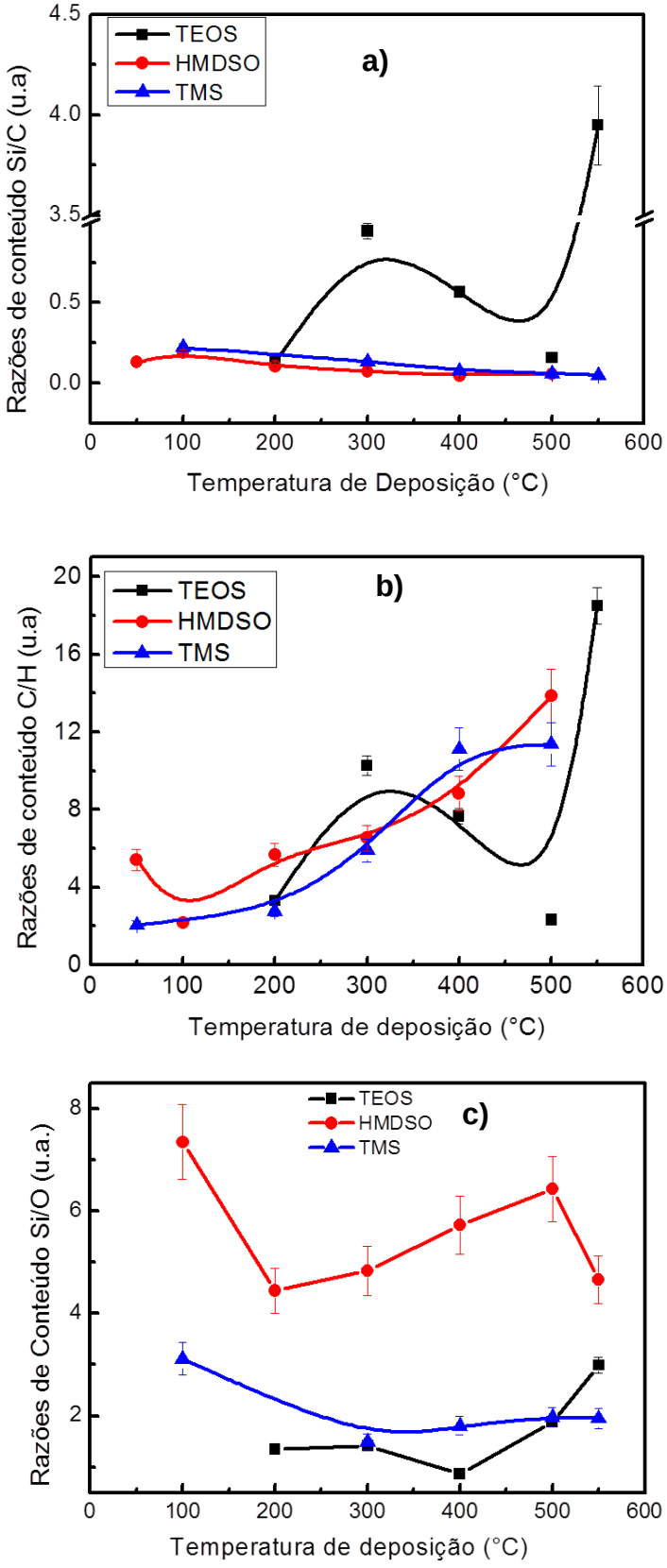


Figura 15 - Razões de conteúdo de a) Si/C; b) C/H e C) Si/O determinadas pelas áreas das curvas dos elementos detectados pela análise de GD-OES para as intercamadas das amostras estudadas

A Figura 15 (a) indica que a razão Si/C é máxima quando o precursor TEOS é utilizado e quando comparada às razões Si/C dos precursores TMS e HMDSO. O aumento das razões de Si/C para o precursor TEOS quando comparado aos demais precursores é atribuído à menor reatividade da parte central da molécula de TEOS. Na discussão da Fig. 15 (c) serão apresentados mais argumentos.

As razões de C/H (evidenciadas na Figura 15 b), para os três precursores contendo Si apresentam valores semelhantes que podem ser atribuídos à composição química elementar de suas moléculas. Os átomos de carbono e hidrogênio que compõe as moléculas dos precursores possui uma proporção C/H semelhante de 1/3, 1/3 e 2/5 para o TMS, HMDSO e TEOS respectivamente.

A Figura 15 (c) mostra as razões de Si/O para os três precursores utilizados. Verifica-se que as razões de Si/O do precursor TEOS são menores quando comparadas àquelas de TMS e HMDSO. A maior presença de átomos de oxigênio na intercamada depositada mediante TEOS está relacionada à reatividade dessa molécula. A molécula de TEOS possui um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio que por sua vez estão ligados a um grupo etil. A dissociação das moléculas de TEOS ocorre preferencialmente nas ligações C–O (358 kJ/mol) já que as ligações Si–O precisam de maior energia (452 kJ/mol) (WOLFRAMALPHA, 2016). A molécula de TMS não possui ligações Si-O (não contém O) e a molécula de HMDSO só possui 1 (uma) ligação Si-O e 3 (três) Si-C. Dessa forma, o Si do TEOS (4 ligações Si-O) é mais resistente e permanece com um maior teor na intercamada depositada com TEOS.

Para a amostra a 550°C um comportamento distinto foi observado. A elevada temperatura provocou uma maior ativação das reações químicas dessorvendo às espécies mais leves e provocando um aumento da concentração do silício nesta região.

4.2 FILMES DE CARBONO AMORFO

A análise de espectroscopia Raman foi realizada de modo a identificar a estrutura química do filme de carbono amorfo depositado. A Figura 16 apresenta um comparativo de espectro de Raman da intensidade da radiação espalhada em função da energia para diferentes materiais constituídos de carbono.

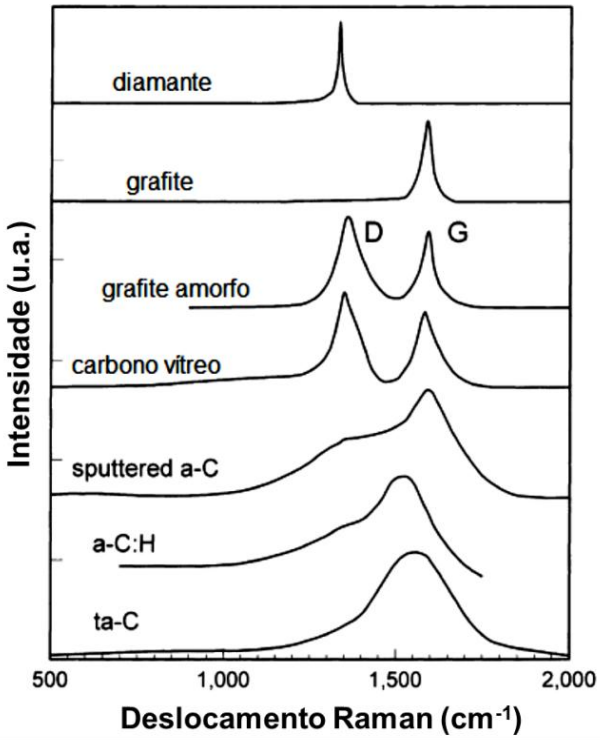


Figura 16 - Espectro de Raman para materiais constituídos de carbono (TCC)

Fonte: adaptado de Robertson (2002)

A Figura 16 permite observar que para os materiais compostos de carbono, a espectroscopia Raman revela bandas predominantes no espectro: bandas D e G. O diamante apresenta um modo ativo de vibração único em 1332 cm^{-1} caracterizado como banda D. O grafite, possui seu modo de vibração ativo em 1580 cm^{-1} (banda G). A banda G refere-se ao modo de vibração das ligações de todos os carbonos sp2, tanto para cadeias alifáticas quanto aromáticas, enquanto a banda D refere-se apenas ao modo de vibração carbono sp^2 apenas em cadeias aromáticas. Mesmo quando a fração de carbonos sp^3 (σ) encontra-se predominante no material, o espectro revelará a banda D e G provenientes das ligações sp^2 (π) por serem mais facilmente polarizadas.

As características do filme de carbono amorfo podem ser avaliadas pela posição das bandas D e G e também a partir de suas intensidades. A variação deposição da banda G é dependente da fração hidrogênio e de carbonos sp^3 presente nos filmes. O deslocamento da banda G para números de onda menores indica o aumento desta fração de hidrogênio nos filmes. A razão entre as intensidades da banda D e G (ID/IG) propicia a análise de ligações sp^3 no filme de

carbono amorfo. A maior a presença de anéis aromáticos no material é observada pela maior intensidade da banda D, consequentemente da razão entre a intensidade ID/IG. A baixa intensidade indica, por sua vez, um material contendo mais carbonos sp^3, pois as ligações π em cadeias alifáticas são facilmente transformadas em ligações σ. O espectro característico do carbono amorfo determina os materiais desordenados, especificado pelas bandas largas com seu modo de vibração em D igual a 1350 cm^{-1} e G entre 1500 e 1600 cm^{-1}.

A Figura 17 a) apresenta o espectro Raman para a amostra de carbono amorfo sobre aço, onde a intercamada contendo silício foi depositada a 400°C por 10 min utilizando o precursor TEOS. Verifica-se que o espectro apresenta dois picos um pequeno "ombro" com menor intensidade em aproximadamente 1360 cm^{-1}, banda D e o de maior intensidade em 1555 cm^{-1}, banda G. Nota-se uma similaridade ao espectro de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) na figura 16 relatado. As análises de espectroscopia Raman para todas as amostras apresentaram espectros semelhantes, aqui representado pela figura 16 a). Tal similaridade já era esperada uma vez que o mesmo método de deposição do filme de carbono amorfo foi realizado para todas as amostras. Para obter uma posição exata dos picos e suas intensidades, o método dos mínimos quadrados através da deconvolução gaussiana foi utilizado em todas as análise obtidas. O método neste trabalho é representado na Figura 17 a) como os picos de Intensidade ID e IG.

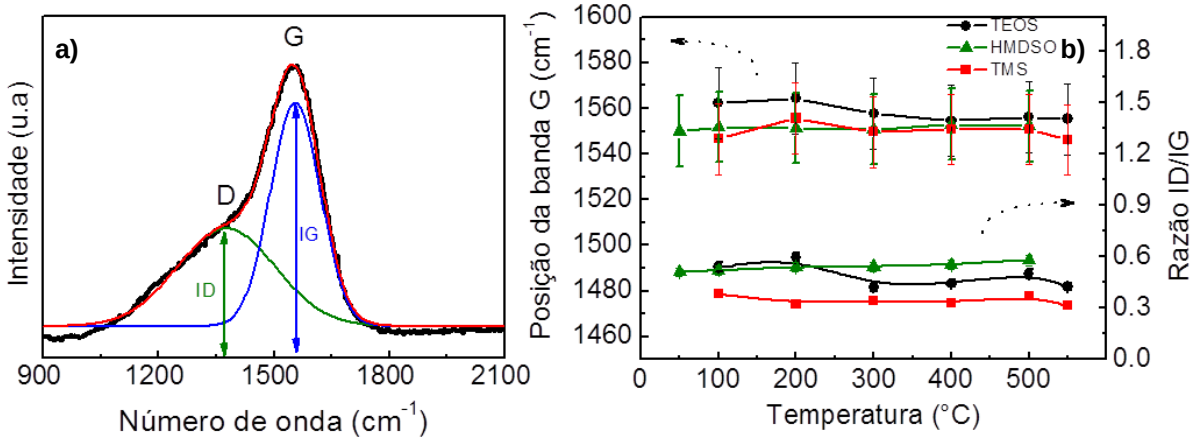


Figura 17 – a) espectro Raman para a amostra de carbono amorfo sobre aço com intercamada contendo silício depositada a 400°C por 10 min utilizando TEOS; b) posição da banda G e razões da intensidade das bandas D e G para todas as amostras.

A Figura 17 b) apresenta a posição da banda G e as razões de intensidade

das bandas D e G para todas as amostras estudadas neste trabalho. A variação das posições das bandas D e G, assim como as razões de intensidade ID/IG, correspondente aos três percursores utilizados estão apresentadas na Tabela 4. As análises de Raman para as amostras depositadas, não apresentaram variação significativa da banda G e tão pouco da razão ID/IG, o que era esperado uma vez que foram preparadas sobre mesmas condições (CEMIN et al., 2015; PETRY et al., 2016).

Precursor	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	ID/IG
TMS	1345 - 1368	1544 - 1550	0,31-0,39
HMDSO	1355 - 1365	1549 - 1552	0,49-0,58
TEOS	1371 - 1392	1544 - 1565	0,52-0,60

Tabela 4 – Posição das bandas D e G e razões de intensidade ID/IG para os três percursores

A nanodureza dos filmes depositados foi obtida e a Figura 18 apresenta os resultados desta análise para todas as amostras. Durante os testes uma profundidade máxima de 100 nm foi respeitada de modo a evitar a influência do substrato na análise, relembrando que os filmes de carbono amorfo possuem uma espessura de aproximadamente 2,4 µm. Verifica-se um valor semelhante entre as durezas obtidas pelos filmes depositados pelas diferentes amostras. O valor da dureza superficial para toda as amostras obtida apresentou um valor médio de 12,5 GPa ±0,66.

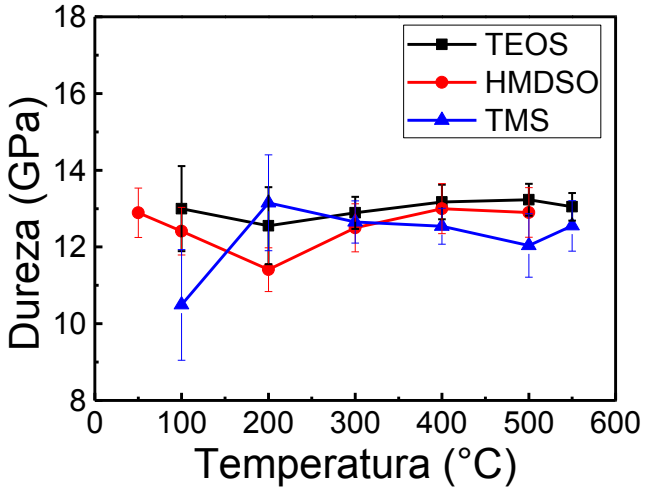


Figura 18 - Nanodureza superficial do filme fino de carbono amorfo das amostras realizadas

A literatura aponta valores de dureza para filmes de carbono amorfo hidrogenado produzidos pela técnica PECVD de 10 até 17 GPa. Caracterizando o filme obtido nestas séries como carbono amorfo hidrogenado duro. A literatura ressalta ainda que a presença de oxigênio incorporado nos filmes finos de carbono diminui a densidade do filme resultando em uma menor dureza. A semelhança nos valores obtidos de dureza se deve ao fato que a mesma técnica foi utilizada para a obtenção do filme de carbono amorfo, e prova, que a intercamada não interfere na superfície mais externa do filme (ROBERTSON, 2002).

4.3 ANÁLISE DE ADESÃO DOS FILMES AO SUBSTRATO

A série de amostras de aço AISI 4140 depositadas com intercamada contendo silício através do precursor TEOS de 100 a 550°C e posterior filme de carbono amorfo são mostradas na Figura 19.

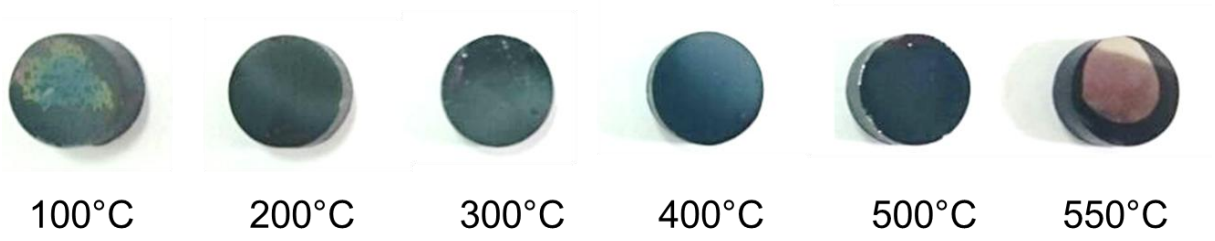


Figura 19 - Séries de amostras depositadas com intercamada utilizando precursor TEOS

Em uma análise visual e macroscópica verifica-se que as amostras com intercamada obtida de 200 a 500°C não apresentaram delaminação dos filmes de carbono amorfo, porém observa-se um aspecto superficial fosco e com a presença de microfalhas. Para a amostra com intercamada depositada a 100°C o foi observado o desplacamento do filme revelando a intercamada. A amostra com intercamada depositada a 550°C apresentou o desprendimento total do filme e intercamada, o filme colapsado do centro para as bordas revelou o substrato. Para verificar a adesão do filme de carbono amorfo depositado sobre as diferentes intercamadas (temperaturas e precursores), de forma qualitativa um teste com fita adesiva modelo Scotch 750 da 3M foi realizado. O teste consiste em aderir à fita ao filme superficial e em seguida retirá-la em um movimento único para posterior análise dos possíveis pontos de delaminação. Todas as amostras com filme de

carbono amorfo depositado sobre as amostras, com intercamada obtida através do precursor TEOS em diferentes temperaturas, foram submetidas a este teste. O teste constatou a permanência do filme aderido para todas as amostras.

Cemin (2015) observou desplacamento espontâneo para as amostras utilizando o precursor TMS a temperaturas inferiores a 300 °C e para as amostras com intercamada depositadas acima desta temperatura o teste de adesão com fita adesiva não delaminaram os filmes depositados. Petry (2016) observou um desplacamento espontâneo para as amostras de temperatura inferior a 200°C e o ensaio de fita adesiva não delaminou os filmes obtidos a partir de 300°C.

As amostras obtidas foram submetidas ao ensaio de nanoscratch visando obter uma análise quantitativa de adesão da película depositada DLC. A Figura 20 representa uma combinação esquemática dos resultados de nanoscleromeria linear sobreposta a uma imagem de microscopia óptica da superfície riscada para as amostras com intercamada obtida pelos três diferentes precursores depositadas a 300°C. Esta combinação permite verificar os mecanismos de falha como a deformação plástica causada no filme e carga crítica necessária para a delaminação do filme. A força normal aplicada aumenta linearmente de 0 a 500 mN (linha azul), a força lateral aumenta de um comportamento típico do processo de deformação plástica (LC1) para uma variação brusca típica da delaminação do filme (LC2).

Para o TMS o resultado da força normal LC1 é 70,5 mN e o resultado força normal é LC2 em igual de 298 mN, identificada como a força necessária para o mecanismo de falha possível observar uma variação abrupta na força lateral. Para a amostra com intercamada depositada pelo precursor HMDSO visualiza-se apenas o processo de deformação plástica em torno de 49 mN, pois 500 mN (limite do equipamento) não foram suficientes para que os mecanismos de falha ocorresse. Enquanto que as amostras depositadas por TEOS observa-se a LC1 a força normal equivalente a 50 mN e LC2 de 306 mN para delaminação do filme (CEMIN et al., 2016; PETRY et al., 2016).

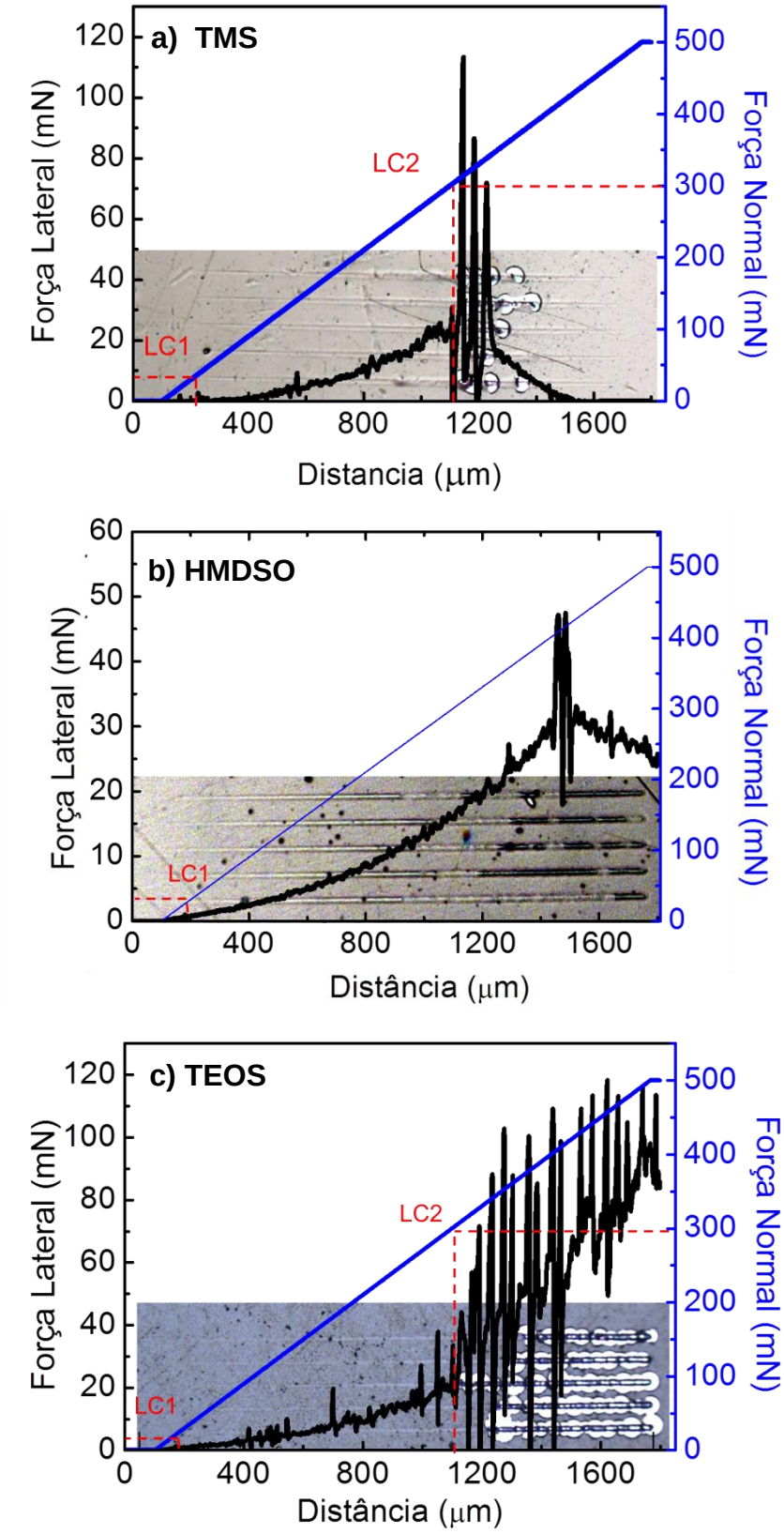


Figura 20 - Gráfico da força normal e a força lateral em função da distância percorrida para amostras depositadas a 300°C com precursor a) TMS; b) HMDSO e c) TEOS

A Tabela 5 evidencia as cargas de obtidas pelo ensaio de nanoesclerometria linear para o sistema de filmes de DLC sobre intercamadas contendo Si obtidas por diferentes precursores e substrato metálico AISI 4140.

Carga Normal/Percursor	**TMS**	**HMDSO**	**TEOS**
LC1 (mN)	70,5	49	50
LC2 (mN)	313,8	>500	306

Tabela 5 – Carga Normal obtidas pelo ensaio de nanoscratch para o sistema de filmes de DLC sobre intercamadas contendo Si obtidas por diferentes precursores a 300 °C em substrato metálico AISI 4140.

Observa-se que os substratos com intercamadas obtidas através do precursor HMDSO e TEOS a 300°C, as cargas necessárias para o processo de deformação plástica (LC1) são semelhantes, enquanto para intercamada obtidas através do precursor TMS se mostrou superior. A carga máxima do equipamento correspondente a 500 mN não foi suficiente para que ocorresse a delaminação do filme (LC2) para a amostra com intercamada obtida através do precursor HMDSO a 300°C. Quando comparados a intercamadas obtidas através do precursor TMS e TEOS a 300°C verificam-se cargas semelhantes para que ocorra a delaminação do filme (LC2). A maior carga crítica sem que ocorra o desplacamento do filme foi observado para a amostra com intercamada obtida através de HMDSO a 300°C. Petry (2016) atribui este resultado aos átomos de carbono da interface mais externa que contribui para uma melhor adesão do filme.

A menor carga crítica relacionada ao processo de delaminação corresponde ao precursor TEOS e está associada à maior razão de conteúdo Si/C na intercamada quando comparada aos demais precursores. A maior quantidade de silício e consequentemente menor quantidade de carbono sugere que a adesão é prejudicada, conforme observado por Cemin (2015) e Petry (2016) a maior quantidade de átomos de carbono presente na interface (ligações Si–C e C–C) estão envolvidas nos mecanismos químicos de adesão dos filmes de DLC. Além disso, para o precursor TEOS, a menor razão Si/O indica uma grande quantidade de oxigênio presente na intercamada, estes átomos presentes como ligantes nas ligações terminais da interface intercamada/filme impedem as ligações como Si–C e C–C responsáveis pela adesão dos filmes de DLC. Para os precursores TMS e

HMDSO a adesão, o conteúdo relativo de H, Si e O diminui em comparação com C melhorando a adesão dos filmes. Observa-se que uma maior quantidade de carbono é indicada para o precursor HMDSO quando ao TMS. Para o percursor HMDSO Petry (2016) evidenciou que a temperaturas acima de 300°C dessorvem espécies leves como H e O, que agem como ligantes terminais, e as ligações C–C mais fortes e de maior quantidade tomam lugar, aumentam a adesão de forma local.

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitiram correlacionar às propriedades da intercamada contendo silício, depositada a partir de precursor tetraetoxisilano (TEOS) com intercamadas obtidas utilizando os precursores tetrametilsilano (TMS) e hexametildissiloxano (HMDSO).

As análises estruturais e químicas da intercamada permitiram avaliar as espessuras da intercamada obtida por TEOS e quando comparadas com as obtidas por TMS e HMDSO observou-se uma tendência à diminuição das espessuras com o aumento da temperatura de deposição. O aumento da temperatura durante o processo de deposição aumenta a mobilidade atômica na superfície aumentando assim a cinética das reações envolvidas. Isso leva a dessorção de espécies como o hidrogênio, oxigênio e mesmo de certa quantidade de carbono e silício.

As análises de Raman permitiram comprovar a obtenção de filmes de carbono amorfo hidrogenado (DLC) obtidos sobre as amostras. As análises de nanodureza dentro do erro experimental também mostraram uma dureza semelhante para todas as amostras obtidas. Estas análises permitiram comprovar que não há interferência da intercamadas obtidas por diferentes precursores na superfície mais externa do filme de DLC.

As análises de adesão possibilitaram à comparação de intercamadas depositadas à mesma temperatura com diferentes precursores. A adesão através da intercamada obtida pelo precursor TEOS é prejudicada devido a maior quantidade de oxigênio proveniente da composição da sua molécula, e evidenciada na razão de conteúdo Si/O, prejudica o processo de adesão. Para as intercamadas obtidas pelos precursores TMS e HMDSO a adesão, o conteúdo relativo de H, Si e O diminui em comparação com C. A intercamada obtida através do precursor HMDSO aponta para a maior quantidade de C presente em relação ao Si (razão Si/C) e maior quantidade de Si quando comparado ao O presente na intercamada (razão Si/O) conferindo a este precursor a melhor adesão ao filme de DLC sobre substrato metálico.

O presente estudo avalia a intercamada de HMDSO como o melhor sistema para a adesão de filmes de DLC sobre substrato AISI 4140 em diferentes temperaturas obtidas através da técnica de baixo custo PECVD e baixa energia através do confinamento eletroestático.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os precursores líquidos contendo silícios utilizados nas deposições de intercamadas para adesão de filmes de DLC sobre substratos de aço contêm outros elementos constituintes como carbono, oxigênio e hidrogênio. Tais constituintes possuem forte influência nos mecanismos de adesão destes filmes de DLC sobre substratos de aço e o desenvolvimento de novos trabalhos pode seguir a análise de propostas como:

- O uso de bombardeio superficial através de plasmas de H ou Ar na superfície da intercamada depositada, antes da deposição do filme de DLC, com o objetivo de modificar a química da interface aumentando a adesão;
- Compreender a seletividade de reações químicas de intercamadas contendo silício quando submetidas a plasma de hidrogênio ou argônio através da técnica de PECVD com confinamento eletroestático;
- Estudar os mecanismos físico-químicos que explicam a adesão dos filmes na interface intercamada/filme de DLC visando à adesão em baixas temperaturas.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS

Artigos publicados em revistas internacionais de revisão por pares:

CEMIN, F.; BOEIRA, C. D.; FIGUEROA, C. A. On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel. **Tribology International,** v. 94, p. 464-469, 2// 2016.

E. R. PETRY, C. D. BOEIRA, F. CEMIN, L. M. LEIDENS, L. T. BIM, D. G. LARRUDE, M. E. H. MAIA DA COSTA, C. A. FIGUEROA, Physicochemical structure of SiCx:H to improve DLC adhesion on steel, **Surface Engineering,** p. 1-7, 2016.

Resumos apresentados em congressos e publicados em anais:

Carla, D. B. et al. The use of interlayers prepared by TEOS for improving the adhesion of DLC on steel *XIV Brazilian MRS Meeting - XIV Encontro da SBPMat*, 2015, Rio de Janeiro - RJ.

Carla, D. B. et al. Silicon-containing interlayers leading to improve DLC films adhesion on steel. *XV Brazilian MRS Meeting - XV Encontro da SBPMat*, 2016, Campinas - SP.

REFERÊNCIAS

AHMED, S. F.; MITRA, M. K.; CHATTOPADHYAY, K. K. Low-macroscopic field emission from silicon-incorporated diamond-like carbon film synthesized by dc PECVD. **Applied Surface Science,** v. 253, n. 12, p. 5480-5484, 4/15/ 2007.

ALI, E.; CHRISTOPHE, D. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics,** v. 39, n. 18, p. R311, 2006.

BATORY, D. et al. Influence of the process parameters on the characteristics of silicon-incorporated a-C:H:SiOx coatings. **Surface and Coatings Technology,** v. 271, p. 112-118, 6/15/ 2015.

BATORY, D. et al. Mechanical characterization of a-C:H:SiOx coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method. **Thin Solid Films,** v. 590, p. 299-305, 9/1/ 2015.

BAYER, C.; BAPIN, E.; RUDOLF VON ROHR, P. Overall kinetics of SiOx remote-PECVD using different organosilicon monomers. **Surface and Coatings Technology,** v. 116–119, p. 874-878, 9// 1999.

BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology,** v. 242, p. 214-225, 3/15/ 2014.

BRAND, J.; GADOW, R.; KILLINGER, A. Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components. **Surface and Coatings Technology,** v. 180–181, p. 213-217, 3/1/ 2004.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. **Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies**. CRC press, 1998. ISBN 1420049925.

BURŠíKOVÁ, V. et al. Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD. **Materials Science and Engineering: A,** v. 324, n. 1–2, p. 251-254, 2/15/ 2002.

CAI, M. et al. Lubricating a bright future: Lubrication contribution to energy saving and low carbon emission. **Science China Technological Sciences,** v. 56, n. 12, p. 2888-2913, 2013// 2013.

CAPOTE, G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Deposition of amorphous hydrogenated carbon films on steel surfaces through the enhanced asymmetrical modified bipolar pulsed-DC PECVD method. **Surface and Coatings Technology,** v. 260, p. 133-138, 12/15/ 2014.

CAPOTE, G.; SILVA, G. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Effect of hexane precursor diluted with argon on the adherent diamond-like properties of carbon films on steel surfaces. **Thin Solid Films,** v. 589, p. 286-291, 8/31/ 2015.

CASCHERA, D. et al. Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films. **Thin Solid Films,** v. 519, n. 12, p. 4087-4091, 4/1/ 2011.

CATENA, A. et al. Surface morphology and grain analysis of successively industrially grown amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H) on silicon. **Applied Surface Science,** v. 347, p. 657-667, 8/30/ 2015.

CEMIN, F. et al. Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a-C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiCx:H Buffer Layer. **ACS Applied Materials & Interfaces,** v. 7, n. 29, p. 15909-15917, 2015/07/29 2015.

CEMIN, F. et al. On the hydrogenated silicon carbide (SiCx:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel. **Vacuum,** v. 109, p. 180-183, 11// 2014.

CEMIN, F.; BOEIRA, C. D.; FIGUEROA, C. A. On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel. **Tribology International,** v. 94, p. 464-469, 2// 2016.

CHOUQUET, C. et al. Structural and mechanical properties of a-C:H and Si doped a-C:H thin films grown by LF-PECVD. **Surface and Coatings Technology,** v. 204, n. 9–10, p. 1339-1346, 1/25/ 2010.

DALIBON, E. L. et al. Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing. **Surface and Coatings Technology,** v. 235, p. 735-740, 11/25/ 2013.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 0387498915.

DUFRÈNE, S. M. M. et al. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition enhanced by electrostatic confinement: structure, properties, and modeling. **Applied Physics A,** v. 117, n. 3, p. 1217-1225, 2014/11/01 2014.

DURRANT, S. F. et al. Characterization of Si:O:C:H films fabricated using electron emission enhanced chemical vapour deposition. **Thin Solid Films,** v. 516, n. 5, p. 803-806, 1/15/ 2008.

ERDEMIR, A. Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films. **Tribology International,** v. 37, n. 11–12, p. 1005-1012, 11// 2004.

ERDEMIR, A. et al. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials,** v. 9, n. 3–6, p. 632-637, 4// 2000.

FAVORIT. **Aço SAE 4140**. Disponível em: <http://www.favorit.com.br/produtos/acos-construcao-mecanica/aco-sae-4140>. Acesso em: 26 setembro 2016.

GALLO, S. C. et al. Electrostatically Confined Plasma in Segmented Hollow Cathode Geometries for Surface Engineering. **IEEE Transactions on Plasma Science,** v. 39, n. 11, p. 3028-3032, 2011.

GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 1461304911.

GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials,** v. 8, n. 2–5, p. 428-434, 3// 1999.

GROTJAHN, T. et al. Plasma parameter investigation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon-containing diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology,** v. 237, p. 126-134, 12/25/ 2013.

HOLMBERG, K. et al. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. **Tribology International,** v. 78, p. 94-114, 10// 2014.

HORIUCHI, T.; YOSHIHARA, S.; IRIYAMA, Y. Dry deep drawability of A5052 aluminum alloy sheet with DLC-coating. **Wear,** v. 286–287, p. 79-83, 5/15/ 2012.

JIAO, C. Q.; DEJOSEPH, C. A.; GARSCADDEN, A. Ion chemistries in hexamethyldisiloxane. **Journal of Vacuum Science & Technology A,** v. 23, n. 5, p. 1295-1304, 2005.

LANDREAU, X. et al. Effects of the substrate temperature on the deposition of thin SiOx films by atmospheric pressure microwave plasma torch (TIA). **Surface and Coatings Technology,** v. 205, Supplement 2, p. S335-S341, 7/25/ 2011.

LIAO, J. X. et al. Structures and tribological properties of diamond-like carbon films prepared by plasma-based ion implantation on Si. **Surface and Coatings Technology,** v. 191, n. 1, p. 90-95, 2/1/ 2005.

MARCIANO, F. R. et al. Tribological behavior under aggressive environment of diamond-like carbon films with incorporated nanocrystalline diamond particles. **Surface and Coatings Technology,** v. 206, n. 2–3, p. 434-439, 10/25/ 2011.

MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Applications and Technology (3rd Edition)**: William Andrew Publishing.

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

NÖTHE, M.; BOLT, H. Plasma processes and film deposition using tetraethoxysilane. **Surface and Coatings Technology,** v. 131, n. 1–3, p. 102-108, 9/1/ 2000.

PENG, X. L.; CLYNE, T. W. Mechanical stability of DLC films on metallic substrates Part II — Interfacial toughness, debonding and blistering. **Thin Solid Films,** v. 312, n. 1–2, p. 219-227, 1/14/ 1998a.

_____. Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates. **Diamond and Related Materials,** v. 7, n. 7, p. 944-950, 7// 1998b.

PETRY, E. R. et al. Physicochemical structure of SiCx:H to improve DLC adhesion on steel. **Surface Engineering**, p. 1-7, 2016.

PISONERO, J. et al. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. **TrAC Trends in Analytical Chemistry,** v. 25, n. 1, p. 11-18, 2006.

PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J. Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications. **Surface and Coatings Technology,** v. 200, n. 5–6, p. 1982-1989, 11/21/ 2005.

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

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp, 1996. ISBN 8571391114.

TAYLOR, R. I. Tribology and energy efficiency: from molecules to lubricated contacts to complete machines. **Faraday Discussions,** v. 156, n. 0, p. 361-382, 2012.

TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Films,** v. 516, n. 2–4, p. 272-276, 12/3/ 2007.

VETTER, J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications. **Surface and Coatings Technology,** v. 257, p. 213-240, 10/25/ 2014.

WOLFRAMALPHA. **Bond Energy**. Disponível em: <https://www.wolframalpha.com/input/?i=energy+Si+O>. Acesso em: 06 outubro 2016.

WOLFRAMALPHA. **Bond Energy**. Disponível em: <https://www.wolframalpha.com/input/?i=energy+C+O>. Acesso em: 06 outubro 2016.

XIE, Z.-H. et al. Contact damage evolution in a diamond-like carbon (DLC) coating on a stainless steel substrate. **Thin Solid Films,** v. 515, n. 6, p. 3196-3201, 2007.

YAMAUCHI, Y. et al. Effect of annealing on diamond-like carbon characteristics by electron spin resonance spectral analysis. **Thin Solid Films,** v. 519, n. 20, p. 6693-6697, 8/1/ 2011.

YANG, W. J. et al. Microstructure and tribological properties of SiOx/DLC films grown by PECVD. **Surface and Coatings Technology,** v. 194, n. 1, p. 128-135, 4/20/ 2005.

ZHAO, F. et al. Structural, mechanical and tribological characterizations of a-C : H : Si films prepared by a hybrid PECVD and sputtering technique. **Journal of Physics D: Applied Physics,** v. 42, n. 16, p. 165407, 2009.

ZHAO, F. et al. Microstructure and mechanical properties of graphitic a-C:H:Si films. **Surface and Coatings Technology,** v. 206, n. 16, p. 3467-3471, 4/15/ 2012.

AHMED, S. F.; MITRA, M. K.; CHATTOPADHYAY, K. K. Low-macroscopic field emission from silicon-incorporated diamond-like carbon film synthesized by dc PECVD. **Applied Surface Science,** v. 253, n. 12, p. 5480-5484, 4/15/ 2007.

ALI, E.; CHRISTOPHE, D. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics,** v. 39, n. 18, p. R311, 2006.

BATORY, D. et al. Influence of the process parameters on the characteristics of silicon-incorporated a-C:H:SiOx coatings. **Surface and Coatings Technology,** v. 271, p. 112-118, 6/15/ 2015.

BATORY, D. et al. Mechanical characterization of a-C:H:SiOx coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method. **Thin Solid Films,** v. 590, p. 299-305, 9/1/ 2015.

BAYER, C.; BAPIN, E.; RUDOLF VON ROHR, P. Overall kinetics of SiOx remote-PECVD using different organosilicon monomers. **Surface and Coatings Technology,** v. 116–119, p. 874-878, 9// 1999.

BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology,** v. 242, p. 214-225, 3/15/ 2014.

BRAND, J.; GADOW, R.; KILLINGER, A. Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components. **Surface and Coatings Technology,** v. 180–181, p. 213-217, 3/1/ 2004.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. **Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies**. CRC press, 1998. ISBN 1420049925.

BURŠíKOVÁ, V. et al. Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD. **Materials Science and Engineering: A,** v. 324, n. 1–2, p. 251-254, 2/15/ 2002.

CAI, M. et al. Lubricating a bright future: Lubrication contribution to energy saving and low carbon emission. **Science China Technological Sciences,** v. 56, n. 12, p. 2888-2913, 2013// 2013.

CAPOTE, G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Deposition of amorphous hydrogenated carbon films on steel surfaces through the enhanced asymmetrical modified bipolar pulsed-DC PECVD method. **Surface and Coatings Technology,** v. 260, p. 133-138, 12/15/ 2014.

CAPOTE, G.; SILVA, G. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Effect of hexane precursor diluted with argon on the adherent diamond-like properties of carbon films on steel surfaces. **Thin Solid Films,** v. 589, p. 286-291, 8/31/ 2015.

CASCHERA, D. et al. Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films. **Thin Solid Films,** v. 519, n. 12, p. 4087-4091, 4/1/ 2011.

CATENA, A. et al. Surface morphology and grain analysis of successively industrially grown amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H) on silicon. **Applied Surface Science,** v. 347, p. 657-667, 8/30/ 2015.

CEMIN, F. et al. Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a-C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiCx:H Buffer Layer. **ACS Applied Materials & Interfaces,** v. 7, n. 29, p. 15909-15917, 2015/07/29 2015.

CEMIN, F. et al. On the hydrogenated silicon carbide (SiCx:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel. **Vacuum,** v. 109, p. 180-183, 11// 2014.

CEMIN, F.; BOEIRA, C. D.; FIGUEROA, C. A. On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel. **Tribology International,** v. 94, p. 464-469, 2// 2016.

CHOUQUET, C. et al. Structural and mechanical properties of a-C:H and Si doped a-C:H thin films grown by LF-PECVD. **Surface and Coatings Technology,** v. 204, n. 9–10, p. 1339-1346, 1/25/ 2010.

DA COSTA, M. E. H. M.; FREIRE JR, F. L. Surface modifications of amorphous hydrogenated carbon films submitted to carbon tetrafluorine plasma treatment. **Diamond and Related Materials,** v. 22, p. 1-5, 2// 2012.

DALIBON, E. L. et al. Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing. **Surface and Coatings Technology,** v. 235, p. 735-740, 11/25/ 2013.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 0387498915.

DUFRÈNE, S. M. M. et al. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition enhanced by electrostatic confinement: structure, properties, and modeling. **Applied Physics A,** v. 117, n. 3, p. 1217-1225, 2014/11/01 2014.

DURRANT, S. F. et al. Characterization of Si:O:C:H films fabricated using electron emission enhanced chemical vapour deposition. **Thin Solid Films,** v. 516, n. 5, p. 803-806, 1/15/ 2008.

ERDEMIR, A. Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films.

Tribology International, v. 37, n. 11–12, p. 1005-1012, 11// 2004.

ERDEMIR, A. et al. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials,** v. 9, n. 3–6, p. 632-637, 4// 2000.

FREIRE JR, F. L. et al. Film growth and relationship between microstructure and mechanical properties of a-C:H:F films deposited by PECVD. **Diamond and Related Materials,** v. 10, n. 2, p. 125-131, 2// 2001.

GALLO, S. C. et al. Electrostatically Confined Plasma in Segmented Hollow Cathode Geometries for Surface Engineering. **IEEE Transactions on Plasma Science,** v. 39, n. 11, p. 3028-3032, 2011.

GAYATHRI, S. et al. Spectroscopic studies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers. **Materials Research Bulletin,** v. 47, n. 3, p. 843-849, 3// 2012.

GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 1461304911.

GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials,** v. 8, n. 2–5, p. 428-434, 3// 1999.

GROTJAHN, T. et al. Plasma parameter investigation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon-containing diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology,** v. 237, p. 126-134, 12/25/ 2013.

HOLMBERG, K. et al. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. **Tribology International,** v. 78, p. 94-114, 10// 2014.

HORIUCHI, T.; YOSHIHARA, S.; IRIYAMA, Y. Dry deep drawability of A5052 aluminum alloy sheet with DLC-coating. **Wear,** v. 286–287, p. 79-83, 5/15/ 2012.

JIAO, C. Q.; DEJOSEPH, C. A.; GARSCADDEN, A. Ion chemistries in hexamethyldisiloxane. **Journal of Vacuum Science & Technology A,** v. 23, n. 5, p. 1295-1304, 2005.

LANDREAU, X. et al. Effects of the substrate temperature on the deposition of thin SiOx films by atmospheric pressure microwave plasma torch (TIA). **Surface and Coatings Technology,** v. 205, Supplement 2, p. S335-S341, 7/25/ 2011.

LIAO, J. X. et al. Structures and tribological properties of diamond-like carbon films prepared by plasma-based ion implantation on Si. **Surface and Coatings Technology,** v. 191, n. 1, p. 90-95, 2/1/ 2005.

MARCIANO, F. R. et al. Tribological behavior under aggressive environment of diamond-like carbon films with incorporated nanocrystalline diamond particles. **Surface and Coatings Technology,** v. 206, n. 2–3, p. 434-439, 10/25/ 2011.

MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Applications and Technology (3rd Edition)**: William Andrew Publishing.

MEDEIROS, H. S. et al. Effect of nitrogen content in amorphous SiCxNyOz thin films deposited by low temperature reactive magnetron co-sputtering technique. **Surface and Coatings Technology,** v. 206, n. 7, p. 1787-1795, 12/25/ 2011.

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

NÖTHE, M.; BOLT, H. Plasma processes and film deposition using tetraethoxysilane. **Surface and Coatings Technology,** v. 131, n. 1–3, p. 102-108, 9/1/ 2000.

PENG, X. L.; CLYNE, T. W. Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates. **Diamond and Related Materials,** v. 7, n. 7, p. 944-950, 7// 1998.

PETRY, E. R. et al. Physicochemical structure of SiCx:H to improve DLC adhesion on steel. **Surface Engineering**, p. 1-7, 2016.

PISONERO, J. et al. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. **TrAC Trends in Analytical Chemistry,** v. 25, n. 1, p. 11-18, 2006.

PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J. Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications. **Surface and Coatings Technology,** v. 200, n. 5–6, p. 1982-1989, 11/21/ 2005.

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

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp, 1996. ISBN 8571391114.

TAYLOR, R. I. Tribology and energy efficiency: from molecules to lubricated contacts to complete machines. **Faraday Discussions,** v. 156, n. 0, p. 361-382, 2012.

TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Films,** v. 516, n. 2–4, p. 272-276, 12/3/ 2007.

VETTER, J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications. **Surface and Coatings Technology,** v. 257, p. 213-240, 10/25/ 2014.

XIE, Z.-H. et al. Contact damage evolution in a diamond-like carbon (DLC) coating on a stainless steel substrate. **Thin Solid Films,** v. 515, n. 6, p. 3196-3201, 2007.

YAMAUCHI, Y. et al. Effect of annealing on diamond-like carbon characteristics by electron spin resonance spectral analysis. **Thin Solid Films,** v. 519, n. 20, p. 6693-

6697, 8/1/ 2011.

YANG, W. J. et al. Microstructure and tribological properties of SiOx/DLC films grown by PECVD. **Surface and Coatings Technology,** v. 194, n. 1, p. 128-135, 4/20/ 2005.

ZHAO, F. et al. Structural, mechanical and tribological characterizations of a-C : H : Si films prepared by a hybrid PECVD and sputtering technique. **Journal of Physics D: Applied Physics,** v. 42, n. 16, p. 165407, 2009.

ZHAO, F. et al. Microstructure and mechanical properties of graphitic a-C:H:Si films. **Surface and Coatings Technology,** v. 206, n. 16, p. 3467-3471, 4/15/ 2012.