



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

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E DA PRESSÃO DE BASE EM
INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO: PROMOVEDO ADESÃO DE FILMES
FINOS DE DLC SOBRE AÇO SAE 4140**

JENNIFER STEFANI WEBER

Caxias do Sul
2023

JENNIFER STEFANI WEBER

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E DA PRESSÃO DE BASE EM
INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO: PROMOVENDO ADESÃO DE FILMES
FINOS DE DLC SOBRE AÇO SAE 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 orientação acadêmica do Prof. Dr. Carlos A. Figueroa.

Caxias do Sul, março de 2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

W373i Weber, Jennifer Stefani

Influência do tempo de deposição e da pressão de base em intercamadas contendo silício [recurso eletrônico] : promovendo adesão de filmes finos de DLC sobre aço SAE 4140 / Jennifer Stefani Weber. – 2023.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Filmes de carbono do tipo diamante. 2. Carbono. 3. Silício. 4. Adesão.
I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 549.21

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

“Influência do tempo de deposição e da pressão de base em intercamadas contendo silício: promovendo adesão de filmes finos de DLC sobre aço SAE 4140”

Jennifer Stefani Weber

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, Simulação e Caracterização de Materiais.

Caxias do Sul, 29 de março de 2023

Banca Examinadora:

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

Dr. Newton Kiyoshi Fukumasu
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Janete Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família. Aos meus pais, por me ensinarem o valor do trabalho, por me incentivarem nas minhas escolhas, e por nunca deixarem de estar do meu lado me apoiando: vocês são meu alicerce. Aos meus irmãos, que, como minha mãe sempre dizia na nossa infância e eu na época pouco acreditava, se tornariam grandes amigos meus. Ela estava certa. Ao meu companheiro, que, durante muitos surtos, escutou meus medos e me ofereceu suporte. Aos meus tios, tias, avó e sogros, que rezaram e torceram por mim. E aos que já partiram, em especial a estrela mais recente no céu, que iluminou nossas vidas em sua trajetória e agora olha por nós.

Ao meu orientador, professor Dr. Carlos Alejandro Figueroa, por me guiar ao longo desses primeiros passos na vida acadêmica, com todos os ensinamentos sobre a ciência e formação de um pesquisador independente, por todas as oportunidades geradas nesses anos de colaboração e por me auxiliar nessa trajetória de flor-cactos. Tornei-me um cacto florido, nova variação menos desidratada. Ao professor Dr. Alexandre Fassini Michels, por estar presente nos momentos complexos do laboratório, com um sorriso no rosto ajudando para o que der e vier.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGMAT), por todos os ensinamentos ao longo desse período, os quais me fizeram apaixonar mais ainda por essa área do conhecimento. Também, a todos os professores que estiveram ao meu lado ao longo de toda a minha caminhada, que estimularam a minha curiosidade sobre o conhecimento e contribuíram para a minha formação como profissional, e, além disso, como pessoa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro deste trabalho e concessão da bolsa de Mestrado. À Universidade de Caxias do Sul (UCS) e ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (INES), por fornecerem recursos, instalações e equipamentos que tornaram possível a realização desse trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, que ao longo dessa caminhada se tornaram grandes amigos, pelo companheirismo, pela ajuda e pelos momentos de descontração que ajudaram a manter a sanidade durante esse período. Obrigada por se tornarem a minha família científica.

Aos meus amigos e amigas da vida, que acreditaram no meu potencial e me deram forças para alcançar essa conquista. E a todos os demais não citados, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação e para o desenvolvimento do atual trabalho.

“Estou entre aqueles que pensam que a
ciência tem uma grande beleza.”

(Marie Curie)

RESUMO

O carbono tipo diamante (DLC) é um material amorfo muito utilizado em revestimentos devido a sua ampla gama de propriedades de interesse, como elevada dureza, resistência à abrasão, à corrosão química e ao desgaste e ainda baixo coeficiente de atrito. Porém, sua principal desvantagem de aplicação é a baixa adesão em ligas metálicas devido às altas tensões compressivas e baixa densidade de ligações estabelecidas. Uma forma de contornar esse problema é através da aplicação de intercadas de adesão contendo silício. Neste contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar a adesão de filmes de DLC com diferentes parâmetros de deposição de intercadas contendo silício. Para isso, depositaram-se camadas de silício a partir do precursor tetrametilsilano sobre aço SAE 4140, e, posteriormente, fez-se a deposição do filme carbonoso através da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma pulsado. Avaliou-se a variação do tempo de deposição da intercada (de 1 a 25 min) e a variação da pressão de base (de 5×10^{-2} a 9×10^{-5} mbar) na deposição e suas influências sobre as propriedades do sistema através de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, espectroscopia de raios X por dispersão em energia, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman, nanodureza, rugosidade através de perfilometria, densidade de defeitos através de microscopia óptica e esclerometria linear. Os resultados obtidos evidenciam a presença de três regiões distintas na análise de seção transversal: filme de a-C:H, intercada de a-SiC_x:H e substrato (aço SAE 4140) em ambas as séries de deposição. Para a série de variação de tempo, observa-se um aumento gradual na contribuição de silício em função do tempo de deposição, além da tendência crescente na densidade de defeitos e da razão de defeitos da superfície. O sistema depositado permaneceu aderido nas amostras com intercadas com tempos iguais ou superiores a 5 min de deposição, porém não foi identificada variação significativa nas cargas críticas suportadas por esses revestimentos. Já para a série de variação da pressão de base na deposição, a espessura da intercada tem um comportamento com mínimos e máximos similar a uma função quadrática e observa-se um aumento na carga crítica de delaminação suportada pelo filme até a segunda menor pressão de base, consequência de menor presença de oxigênio e bom valor da razão Si/C.

Palavras-chave: DLC, intercada de silício, adesão.

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) is an amorphous material widely used in coatings due to its wide range of properties of interest, such as high hardness, resistance to abrasion, chemical corrosion and wear while having low coefficient of friction. However, the main application disadvantage of DLC is its low adhesion on metallic alloys due to high compressive stresses and low density of established chemical connections. One way around this problem is through the application of silicon-containing adhesion interlayers. In this context, the aim of this work is to evaluate the adhesion of DLC films with different interlayer deposition parameters containing silicon. For this, layers of silicon from the precursor tetramethylsilane were deposited on SAE 4140 steel, and, subsequently, the deposition of the carbonaceous film was performed using the technique of chemical vapor deposition assisted by pulsed plasma. The variation of the interlayer's deposition time (from 1 to 25 min) and the base pressure (from 5×10^{-2} to 9×10^{-5} mbar) and their influences on the properties of the system were evaluated through scanning electron microscopy by field emission, X-ray spectroscopy by energy dispersion, spectroscopy of optical emission by glow discharge, Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, nanohardness, roughness by profilometry, defect density by optical microscopy and scratch test. The results show the presence of three distinct regions in the cross-sectional analysis: a-C:H film, a-SiC_x:H interlayer and substrate (SAE 4140 steel) in both deposition series. For the set of samples where the interlayer deposition time was varied, a gradual increase in the silicon contribution is observed as a function of deposition time, in addition to an increasing trend in the density of defects and the ratio of surface defects. The deposited system remained adhered to the samples with interlayers with equal or greater than 5 minutes of deposition time, but no significant variation was identified in the critical loads supported by these coatings. For the set of samples where the base pressure was varied in the deposition, the thickness of the interlayer has a behavior with minimum and maximum similar to a quadratic function and it is observed an increase in the critical load of delamination supported by the film until the second smallest base pressure, consequence of less oxygen and a good Si/C ratio value.

Keywords: DLC, silicon interlayer, adhesion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Hibridização sp^3 , sp^2 e sp do átomo de carbono. Adaptado de [13].	23
Figura 2 – Formas alotrópicas do carbono e sua estrutura amorfa. (a) diamante, (b) grafite, (c) lonsdaleita, (d) C60 buckminsterfulereno, (e) C540, fullerita, (f) C70, (g) carbono amorfo, e (h) nanotubo de carbono de parede simples [11].	24
Figura 3 – Diferença estrutural entre grafite, diamante e DLC. Adaptado de: [24] e Google Imagens.	26
Figura 4 – Diagrama ternário para filmes de carbono amorfo [25].	27
Figura 5 – Hibridizações dos alótropos do carbono e sua influência sobre propriedades do material [31].	28
Figura 6 – Classificação dos revestimentos de DLC. Adaptado de [33].	29
Figura 7 – Representação dos constituintes básicos de um equipamento de PECVD [41].	30
Figura 8 – (a) Imagem representativa da estrutura do SHC (b) disposição das barras e região de formação do plasma (Adaptado de [47]).	31
Figura 9 – Representação esquemática de dureza e coeficiente de atrito de filmes carbonosos e outros revestimentos (Adaptado de [6]).	33
Figura 10 – Mecanismos de descolamento do filme (a) iniciado por trincas geradas por tensões (b) iniciados por bolhas. Adaptado de [62].	35
Figura 11 – Estrutura e fórmula química dos precursores contendo Si. Adaptado de [70].	37
Figura 12 – Equipamento de deposição PECVD.	41
Figura 13 – Adesão das amostras após retirada da câmara de deposição – Série #1.	49
Figura 14 – Micrografia de FEG-MEV em seção transversal da amostra de 20 min de intercamada do precursor TMS – Série #1.	50
Figura 15 – Mapeamento de composição química elementar obtido por EDS da seção transversal da amostra de 20 min de intercamada – Série #1.	51
Figura 16 – Evolução da espessura da intercamada em função do tempo de deposição – Série #1.	52

Figura 17 – Perfil qualitativo dos elementos químicos obtido por GDOES para a amostra com 20 min de intercamada de silício (200 °C – TMS) em função da profundidade – Série #1.....	53
Figura 18 – Razões dos conteúdos (a) Si/C, (b) Si/O e C/O relativos dos elementos na região da intercamada em função do tempo de deposição obtidos pelas áreas das curvas presentes nos gráficos GDOES – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.....	56
Figura 19 – (a) FTIR das amostras com intercamadas depositadas em diferentes tempos e do aço SAE 4140 (b) espectro normalizado das amostras de 1 min, 5 min de deposição e SAE 4140 – Série #1.....	58
Figura 20 – Análise GDOES da amostra de 1 min de intercamada e 1 min de DLC – Série #1.....	59
Figura 21 – (a) Espectro Raman do filme de a-C:H com tempo de deposição da intercamada de 10 min e do DLC de 60 min; (b) diagramas ilustrativos de espectros Raman de diferentes materiais carbonosos (Adaptado de [8]) – Série #1.	60
Figura 22 – Variação da razão I_D/I_G e da posição da banda G em função do tempo de deposição da intercamada. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.....	61
Figura 23 – Espectro Raman das amostras com variação do tempo de intercamada e com 1 min de deposição de DLC – Série #1.....	62
Figura 24 – Nanodureza superficial dos revestimentos obtidos em função do tempo de deposição da intercamada (a-SiC _x :H) – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.....	63
Figura 25 – Micrografias da superfície dos filmes de a-C:H das amostras de 5 e 25 min de intercamada obtidas por microscopia óptica – Série #1.	64
Figura 26 – Variação da razão de defeitos e da densidade de defeitos da superfície dos revestimentos obtidos em função do tempo de deposição da intercamada a-SiC _x :H – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.....	65
Figura 27 – (a) Rugosidade média obtida em função do tempo de deposição da intercamada (a-SiC _x :H) (b) direções que foram aferidas as rugosidades sobre a superfície da amostra com o apalpador do perfilômetro – Série #1. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.....	66
Figura 28 – (a) Comportamento da força normal e do COF em função do tempo de riscamento no ensaio de esclerometria linear para uma das triplicatas da amostra de	

10 min de intercamada; (b) micrografia FEG-MEV do início do deslocamento do filme – Série #1	67
Figura 29 – Mapeamento de composição química elementar obtido por EDS da região inicial do deslocamento do filme da trilha realizada na esclerometria linear – Série #1.	68
Figura 30 – Carga crítica de deslocamento dos filmes produzidos em função do tempo de deposição da camada intermediária (a-SiC _x :H) – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.....	69
Figura 31 – Adesão das amostras após retirada da câmara de deposição – Série #2.	70
Figura 32 – Micrografia de FEG-MEV em seção transversal da amostra 5E-3 – Série #2.	71
Figura 33 – EDS da amostra de pressão de base 5E-3 (a) mapa químico de composição e (b) perfil químico elementar – Série #2.	72
Figura 34 – Variação da espessura da intercamada em função da pressão de base – Série #2. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.	73
Figura 35 – Perfil qualitativo dos elementos químicos obtido por GDOES para a amostra 5E-4 em função da profundidade – Série #2.	74
Figura 36 – Razões dos conteúdos (a) Si/C, (b) Si/O e C/O relativos dos elementos na região da intercamada em função da pressão de base de deposição obtidos pelas áreas das curvas presentes nos gráficos GDOES – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.....	75
Figura 37 – FTIR das amostras com intercamadas depositadas em diferentes pressões de base – Série #2.....	76
Figura 38 – (a) Espectro Raman do filme de a-C:H pressão de base 5E-3 e 60 min de DLC; (b) Variação da razão I _D /I _G e da posição da banda G em função da pressão de base de deposição – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.....	77
Figura 39 – Nanodureza superficial dos revestimentos obtidos em função da pressão de base de deposição. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos. ...	78
Figura 40 – Razão de defeitos e rugosidade em função da pressão de base de deposição – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.....	79

Figura 41 – (a) Gráfico obtido através do teste de esclerometria linear da amostra 5E-2; (b) microscopia ótica da trilha formada; (c) representação da delaminação em cunha e (d) da delaminação grosseira [89] – Série #2.....	80
Figura 42 – (a) Gráfico obtido através do teste de esclerometria linear da amostra 5E-4; (b) microscopia ótica da trilha formada – Série #2.	81
Figura 43 – (a) Gráfico obtido através da repetição com maior carga do teste de esclerometria linear da amostra 5E-4; (b) microscopia ótica da trilha formada; (c) representação da delaminação em lasca e (d) da delaminação por flambagem [89] – Série #2.....	82
Figura 44 – Mapeamento de composição química elementar obtido por EDS da região inicial do deslocamento do filme da trilha realizada na esclerometria linear (a) para a amostra 5E-2 e (b) para a amostra 5E-4.....	83
Figura 45 – Carga crítica de delaminação dos filmes produzidos em função da pressão de base da camada intermediária (a-SiC _x :H) – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.....	84
Figura 46 – Comparativa das cargas críticas suportadas pelos filmes em função da pressão parcial de oxigênio estimada – Série #2. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficiente de expansão térmica de materiais de interesse. Adaptado de [64].	36
Tabela 2 – Composição química em massa do aço SAE 4140 utilizado (%).	39
Tabela 3 – Condições experimentais de processo de etching de argônio – Série #1 (tempo de deposição).....	43
Tabela 4 – Condições experimentais de processo para a deposição da intercamada contendo silício – Série #1 (tempo de deposição).....	43
Tabela 5 – Condições de deposição de filmes de DLC	44
Tabela 6 – Condições experimentais de processo de <i>etching</i> de argônio – Série #2 (pressão de base)	44
Tabela 7 – Condições experimentais de processo para a deposição da intercamada contendo silício – Série #2 (pressão de base).....	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- a-C – Carbono amorfo
- a-C:H – Carbono amorfo hidrogenado
- a-Si – Silício amorfo
- a-SiC_x – Carbeto de silício amorfo
- a-SiC_x:H – Carbeto de silício amorfo hidrogenado
- a-SiC:H:O – Carbeto de silício amorfo hidrogenado oxidado
- ATR – Refletância total atenuada
- BSE – Elétrons retroespalhados
- COF – Coeficiente de atrito
- CVD – Deposição química à vapor
- DC – Corrente contínua
- DLC – Carbono tipo diamante (*diamond-like carbon*)
- EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
- FEG-MEV – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
- GDOES – Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente
- HMDSO – Hexametildissiloxano
- IBAD – Deposição assistida por feixe de íons
- LCMIC – Laboratório central de microscopia professor Israel Baumvol
- LACASUNE – Laboratório de caracterização de superfícies em nanoescala
- LESTT II – Laboratório de engenharia de superfícies e tratamentos térmicos II
- LCMAT I – Laboratório de Caracterização de Materiais I
- LCMAT II – Laboratório de Caracterização de Materiais II
- MS – *Magnetron sputtering*
- PECVD – Deposição química a vapor assistida por plasma
- PVD – Deposição física à vapor
- RF – Radiofrequência
- SAE – Sociedade de engenheiros automotivos
- sccm – Centímetros cúbicos padrão por minuto
- SHC – *Segmented hollow cathode*
- ta-C – Carbono amorfo tetraédrico

ta-C:H – Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

TEOS – Tetraetoxisilano

TMS – Tetrametilsilano

UCS – Universidade de Caxias do Sul

WD – Distância de trabalho (*Working Distance*)

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampere

amu – Unidade de massa atômica (*atomic mass unit*)

atm - Atmosfera

cm – Centímetro

CO₂ – Dióxido de carbono

C₂H₂ – Acetileno

°C – Grau Celsius

g – Grama

GPa – Gigapascal

h – Hora

Hz – Hertz

K – Kelvin

k – Quilo

L_{C2} – Carga crítica

m – Metro

min – Minuto

mm – Milímetro

mN – Milinewton

N – Newton

nm – Nanometro

Pa – Pascal

pts – Pontos

R² – Coeficiente de determinação

s – Segundo

SiC – Carbetto de silício

SiH₄ – Silano

V – Volt

W – Watt

Å – Angstrom

ΔH – Variação de entalpia

μ – Micro

π – Pi

σ – Sigma

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	21
2. REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1 ALOTROPIA DO CARBONO	22
2.1.1 Carbono amorfo	24
2.1.1.1 Estrutura química do carbono amorfo	25
2.1.1.2 Classificação	26
2.1.1.3 Método de deposição	29
2.1.1.4 Propriedades e aplicações	31
2.1.1.5 Adesão dos filmes em ligas metálicas	33
2.1.1.6 Estratégias para o aumento da adesão	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 MATERIAIS	39
3.2 MÉTODOS	40
3.2.1 Preparação da superfície das amostras	40
3.2.2 Equipamento de deposição	40
3.2.3 Processo de deposição	42
3.2.3.1 Série de variação do tempo de deposição da intercamada	42
3.2.3.2 Série de variação da pressão de base	44
3.2.4 Técnicas de caracterização	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 SÉRIE DE VARIAÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA INTERCAMADA	48
4.1.1 Análise visual da adesão	48
4.1.2 Análise microestrutural e química da seção transversal	49
4.1.3 Densidade de defeitos e rugosidade	63
4.1.4 Análise quantitativa de adesão	66
4.2 SÉRIE DE VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE BASE	70
4.2.1 Análise visual da adesão	70
4.2.2 Análise microestrutural e química da seção transversal	70
4.2.3 Razão de defeitos e rugosidade	78
4.2.4 Análise quantitativa da adesão	79

5. CONCLUSÕES	86
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	88
7. REFERÊNCIAS	90

1. INTRODUÇÃO

Dentre as principais consequências negativas da industrialização há o aumento do consumo de combustíveis fósseis, os quais são fontes de energias não-renováveis e causam elevada emissão de gases poluentes. Esses gases, com destaque para o dióxido de carbono (CO₂), colaboram significativamente para a potencialização do efeito estufa, agravando problemas ambientais e mudanças climáticas que podem gerar efeitos negativos drásticos sobre as atividades humanas. Concomitantemente, no cenário industrial, observam-se altos gastos energéticos para superar forças de atrito existente entre peças móveis de maquinários e motores e acionar o mecanismo de funcionamento [1].

Com essas duas questões em mente e a urgência para reverter o atual cenário de gastos industriais, que põem em risco o meio ambiente e a vida humana, surge um interesse científico e tecnológico para utilização de fontes renováveis de energia e utilização de energia de modo consciente, visando à diminuição de perdas energéticas [2], [3]. É crescente o número de pesquisas que objetivam a obtenção de materiais, tecnologias e processos que diminuam perdas através da utilização de superfícies que possuem baixo coeficiente de atrito. Esse fato impulsiona avanços tecnológicos na área de tratamento de superfícies, visando à deposição de revestimentos sobre superfícies de peças previamente fabricadas, sem alterar significativamente sua geometria e fornecendo propriedades de interesse [4], [5].

A aquisição de novos processos de produção ou a adaptações de tecnologias convencionais já utilizadas aprimoram a obtenção desses revestimentos com maiores e melhores controles de propriedades desejadas. Um exemplo de procedimento que permite obter essas propriedades é a utilização de tecnologias de vácuo e deposições assistidas por plasma. A utilização desses processos compensa por causar menos riscos ao meio ambiente, uma vez que são utilizadas baixas temperaturas de deposição, além de possuírem baixos gastos monetários e energéticos. Desta forma, é possível a obtenção de revestimentos de materiais carbonosos, como o carbono tipo diamante (DLC: *Diamond-like Carbon*), os quais oferecem propriedades promissoras na aplicação de ligas ferrosas. O DLC abrange um grupo de filmes de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , gerando uma estrutura desordenada. Isso proporciona características de elevada dureza, resistência à abrasão, ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. Por esse motivo, essa classe de materiais gera grande interesse

científico e industrial para a aplicação em componentes móveis, visando reduzir perdas de energia por efeitos tribológicos como o atrito, melhorando a eficiência energética e, conseqüentemente, diminuindo a emissão de poluentes gerados pela queima de combustíveis não-renováveis [6]–[8].

Porém, a aplicação de filmes de DLC apresenta uma principal desvantagem: a baixa adesão em ligas-ferrosas. Isso é consequência da sua baixa afinidade química com o substrato e elevada tensão residual interna, que gera a delaminação do revestimento [6]. Uma maneira de contornar esse problema da baixa afinidade é através da aplicação de intercamadas de adesão, entre as superfícies do substrato e do revestimento carbonoso. Essas intercamadas podem ser constituídas de filmes metálicos, como cromo ou titânio, ou podem ter como precursor compostos com base em silício [9]. A adesão desse sistema será melhorada porque a intercamada terá um coeficiente de expansão térmico intermediário entre os valores do revestimento de carbono e o substrato e irá gerar mais afinidade química nas ligações formadas nas interfaces [10].

Por mais que a deposição de intercamadas entre o substrato e o filme carbonoso, que promove eficiência energética esteja retratada na bibliografia como uma técnica já utilizada, ainda há fatores, tais como o tempo de deposição e o conteúdo de oxigênio na intercamada, que devem ser avaliados, aprofundados e sistematizados. Isso visando aperfeiçoar o entendimento sobre a físico-química, que garante a adesão desse sistema e, particularmente, no uso de precursores como o tetrametilsilano.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter e caracterizar sistemas de intercamada de adesão contendo silício e revestimentos de DLC sobre aço SAE 4140, avaliando diferentes condições de processo.

Os objetivos específicos são:

- a) Obter intercamadas contendo silício em diferentes tempos e pressões de base, mediante o precursor tetrametilsilano (TMS), e inseridas entre o filme fino de carbono amorfo e o substrato aço SAE 4140, utilizando-se da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD).

- b) Caracterizar os sistemas obtidos através de análises físico-químicas e tribológicas, e correlacionar os resultados obtidos estruturalmente com as condições de deposição das intercamadas.
- c) Compreender a estrutura dos sistemas obtidos e suas características físico-químicas de adesão, para potencial aplicabilidade em meios industriais.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nessa seção da dissertação serão abordados os principais temas que servem como pilares para compreensão do trabalho desenvolvido. Dentre esses temas há a alotropia do carbono, a formação de carbono amorfo hidrogenado, técnicas de deposições, aplicações e utilização de intercamadas para promoção de adesão.

2.1 ALOTROPIA DO CARBONO

O carbono, elemento caracterizado por ter número atômico 6 e massa atômica de 12,01 amu, é extremamente importante para a vida na Terra, uma vez que ele é capaz de formar ligações estáveis com outros átomos de carbono e com demais elementos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre. Ele é o 4º elemento mais abundante no universo e o 15º mais abundante na crosta do nosso planeta, desta forma, encontra-se presente em quase todos os lugares e formas de vida conhecidas [7], [11].

O carbono pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas, isso é, esse sólido elementar existe em diversas estruturas cristalinas diferentes e também no estado amorfa. A ampla alotropia do carbono é consequência da capacidade distinta desse elemento se hibridizar, e pode ser descrito através da hibridização de ligações de valência, sp^n [12]. As hibridizações possíveis para átomos de carbono podem ser observadas na Figura 1. Em um carbono com hibridização sp^3 são possíveis quatro ligações do tipo sigma (σ). Essas quatro ligações ocorrem com os elétrons de valência dos orbitais híbridos, e se formam através da superposição frontal com os orbitais dos outros átomos. Já para um carbono com hibridização sp^2 um dos orbitais p permanece inalterado, ou seja, não sofre hibridização. Dessa forma, três elétrons de valência formam três fortes ligações sigma por meio de superposições frontais com os átomos adjacentes. Por sua vez, o orbital p não hibridizado interpenetra por meio de superposição lateral com outro átomo formando uma ligação pi (π). Já no caso de um

carbono com hibridização sp , dois orbitais são hibridizados e dois orbitais p não são hibridizados, gerando, dessa forma, duas ligações σ e duas ligações π com átomos vizinhos. As ligações σ são geradas por superposições frontais e as ligações π são formadas por superposições laterais [7], [13].

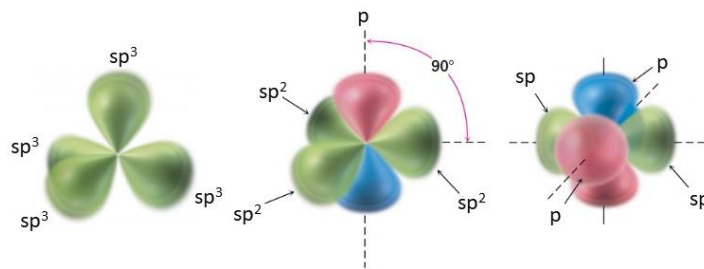


Figura 1 – Hibridização sp^3 , sp^2 e sp do átomo de carbono. Adaptado de [13].

Os alótropos do carbono são muito diferentes entre si, referente tanto à estrutura quanto às suas propriedades. Dentre os alótropos mais conhecidos do carbono existe o diamante, material com elevada dureza e estabilidade química, além de apresentar alto índice de refração e brilho ótico. Em temperatura ambiente e pressão atmosférica, o diamante é classificado como polimorfo metaestável do carbono. Na estrutura desse material, cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos de carbono, de tal forma que formam ligações covalentes e suas hibridizações se tornam sp^3 . As propriedades de alta dureza e baixa condutividade elétrica do diamante são consequência das suas ligações covalentes entre átomos de carbono e da sua estrutura cristalina [14], [15].

Já o grafite, outra forma alotrópica comum que pode ser encontrada na natureza, é opaco, macio e condutor [14]. Diferente do diamante, o grafite é estável à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Esse material possui seus carbonos hibridizados na forma sp^2 , dando origem a uma estrutura bidimensional constituída de uma camada plana de hexágonos de átomos de carbono. Dessa forma, cada átomo de carbono se encontra ligado mediante ligação covalente simples com três outros átomos de carbono coplanares. Uma sequência dessas camadas planas ligadas mediante orbitais sp^2 são empilhadas de forma paralela usando nuvens de elétrons π , ou seja, o quarto elétron de cada carbono irá interagir através de ligações de van der Waals com outra camada, dando origem a estrutura do grafite. Esse quarto elétron de cada átomo de carbono que não está ligado por ligação covalente a outro átomo do

plano se demonstra disponível para conduzir eletricidade. Por esse motivo, o grafite é bom condutor elétrico, diferentemente do diamante [14], [16], [17].

O carbono amorfo é outra grande classe de forma estrutural do elemento. Essa classe será descrita detalhadamente no item 2.1.1, reservando uma seção inteira do atual trabalho para isso, uma vez que essa estrutura tem grande papel para o atual trabalho. Na Figura 2, é possível observar essa estrutura do carbono, além de alguns dos alótropos mais conhecidos, dois dos quais foram descritos anteriormente (diamante e grafite).

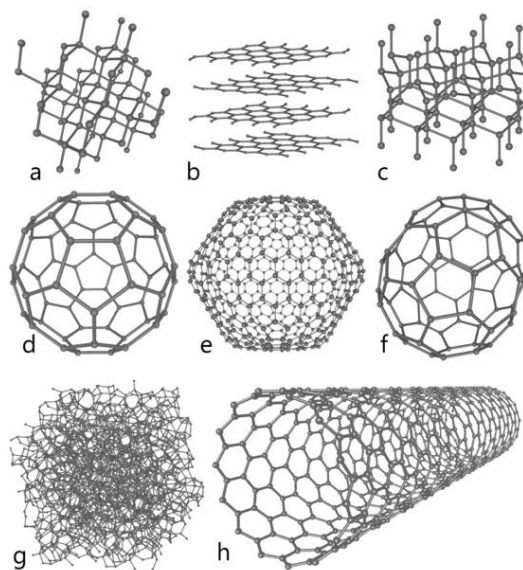


Figura 2 – Formas alotrópicas do carbono e sua estrutura amorfa. (a) diamante, (b) grafite, (c) lonsdaleita, (d) C60 buckminsterfulereno, (e) C540, fullerita, (f) C70, (g) carbono amorfo, e (h) nanotubo de carbono de parede simples [11].

2.1.1 Carbono amorfo

O *Diamond-Like Carbon* (DLC) é a nomenclatura utilizada para designar uma classe de materiais de revestimento constituídos de carbono amorfo (a-C), sem ou com hidrogênio, formados por uma mistura de carbonos sp^2 e sp^3 e com durezas superiores a 10 GPa. A existência de diferentes hibridizações nessas estruturas, bem como a quantidade de átomos de hidrogênios terminais, são parâmetros chave para as propriedades do material [8].

A síntese de filmes de carbono amorfo foi relatada pela primeira vez na década de 1950 por Heinz Schmellenmeier, pesquisador alemão que descreveu a obtenção de um filme carbonoso de elevada dureza e aspecto preto, utilizando como precursor

o hidrocarboneto acetileno ionizado em equipamentos de plasma de descarga luminescente. Porém, o termo “DLC” foi utilizado apenas duas décadas depois, mais especificamente em 1971, por Aisenberg e Chabot [18], que obtiveram filmes carbonosos com os mesmos aspectos que Heinz, porém utilizando um sistema de deposição de feixe de íons sobre substratos metálicos [17], [19]. Após a menção feita por Aisenberg e Chabot, diversos métodos e filmes de DLC foram desenvolvidos e pesquisados. Na década de 1980, poucos estudos tribológicos foram desenvolvidos com DLC, porém, uma década após, em 1990, um número de publicações e patentes tornou grande a popularidade desse assunto, fato que persiste até os dias atuais devido às interessantes propriedades e características do material [20].

2.1.1.1 Estrutura química do carbono amorfo

Essa classe é caracterizada por apresentar uma estrutura não-cristalina, isto é, não possuem ordenação de longo alcance na forma em que os átomos estão ligados, diferentemente do diamante e do grafite. Essa característica do carbono amorfo se deve ao fato do material exibir diferentes hibridizações nos carbonos que o compõem, podendo ser sp^2 e sp^3 , além de haver altas concentrações de ligações incompletas, as quais podem ser estabilizadas por ligações com hidrogênios terminais [11], [19]. Uma vez que o diamante apresenta hibridização sp^3 , e o grafite apresenta hibridização sp^2 , o carbono amorfo exibirá propriedades intermediárias a esses dois materiais por possuir essas duas hibridizações em sua estrutura. Essas propriedades do filme de DLC irão variar significativamente de acordo com o conteúdo porcentual de cada hibridização. Quanto maior for a presença de carbonos com hibridização sp^2 , mais macio será o material, uma vez que será favorecida a formação de ligações de van der Waals, as quais são interações intermoleculares fracas entre planos. Se houver um predomínio de hibridização sp^3 , maior será a presença de ligações direcionais σ em redes tridimensionais, fazendo com que o material apresente maior dureza [8], [21], [22]. A diferença estrutural entre o grafite, o diamante e o DLC pode ser observada na Figura 3. Fatores como a metodologia utilizada para a deposição do filme, as suas condições de crescimento e os precursores utilizados irão definir o predomínio de carbono sp^2 ou sp^3 . Carbono do tipo sp raramente é encontrado na estrutura do DLC [11], [19], [23].

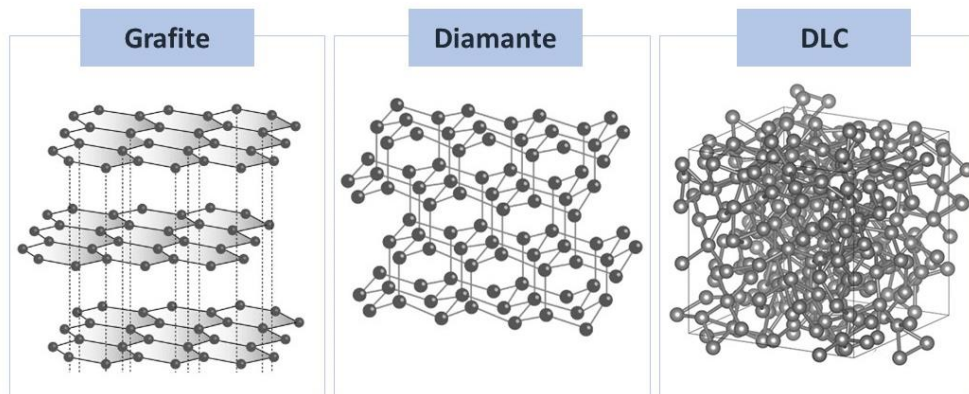


Figura 3 – Diferença estrutural entre grafite, diamante e DLC. Adaptado de: [24] e Google Imagens.

2.1.1.2 Classificação

Os filmes de carbono amorfo podem ser classificados de acordo com a porcentagem de conteúdo de carbonos hibridizados sp^2 e sp^3 e de acordo com a quantidade de hidrogênio presente na sua estrutura. Essas classificações podem ser facilmente visualizadas em um diagrama ternário. No diagrama presente na Figura 4, observa-se que no canto da base esquerda há a classificação do alótropo diamante, que possui todos os carbonos com hibridização sp^3 . O canto direito da base representa o carbono grafítico, com basicamente todas as hibridizações presentes sendo sp^2 . Ambos os cantos da base são considerados formas de DLC sem hidrogênio em suas estruturas [25]. Já o canto superior representa uma região com concentrações de hidrogênio tão elevadas que impossibilita a formação de filmes sólidos, uma vez que, por serem monovalentes, esses átomos atuam como terminais de cadeia, dificultando uma ordenação da rede altamente conectada e gerando apenas moléculas gasosas. O limite na região superior para a formação de filmes é definido pela linha entre polietileno ($[CH_2]_n$) e polietino ($[CH]_n$) [26].

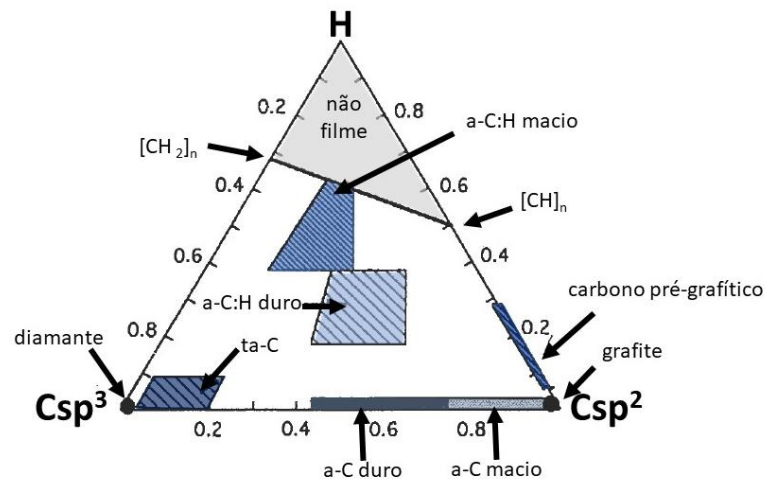


Figura 4 – Diagrama ternário para filmes de carbono amorfo [25].

Uma ampla forma de classificar os filmes de carbono amorfo é de acordo com a presença ou não de hidrogênio, a qual envolve: (1) filmes de carbono amorfo (a-C) depositados a partir de gases precursores constituídos de carbono com baixo ou nenhum teor de hidrogênio e (2) filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) obtidos mediante hidrocarbonetos [25], [27], [28]. Os filmes de a-C:H apresentam frações de carbono sp^3 inferiores à 50 %, enquanto os filmes de a-C podem possuir percentuais de 85 % ou mais dessa hibridização. O termo “*Diamond-Like Carbon*”, além de ser utilizado para descrever todos os filmes de carbono amorfo, também é atribuído especificamente a esses filmes com elevadas durezas contendo até cerca de 50 % de hidrogênio (a-C:H), ou contendo menos que 1 % de hidrogênio (a-C) [23].

Na região central do diagrama ternário, observa-se a formação de a-C:H, o qual comumente é obtido através da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) utilizando hidrocarboneto como precursor [29], [30]. Essa forma de carbono amorfo pode conter concentrações mínimas de hidrogênio de 20 %, até concentrações máximas de aproximadamente 60 % de hidrogênio sobre o número total de átomos. Sua dureza é inversamente proporcional ao conteúdo de hidrogênio e diretamente proporcional a presença de hibridização sp^3 [29]. Dessa forma, quanto maior o caráter sp^2 da estrutura e o conteúdo de hidrogênio, mais macio será o material [25]. A resistência ao desgaste diminui e a ductilidade aumenta com a intensificação do caráter sp^2 . Na Figura 5, pode-se observar essas tendências dos materiais de acordo com os domínios de ligações sp^2 ou sp^3 . Na esquerda, está representada uma estrutura gráfica, com domínio de ligações sp^2 . Na direita, há a representação da estrutura do diamante, com domínio de ligações sp^3 . Já no centro,

encontra-se o DLC com uma mistura de hibridização sp^2 e sp^3 , suas características irão variar de acordo com qual hibridização será predominante [31].

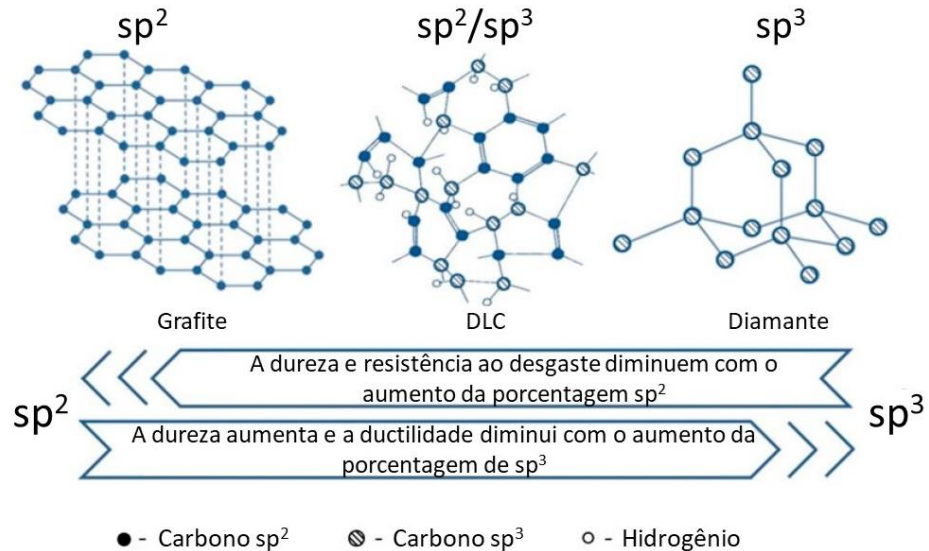


Figura 5 – Hibridizações dos alótropos do carbono e sua influência sobre propriedades do material [31].

O diagrama ternário também demonstra outros alótropos de considerável importância industrial. Através da técnica de deposição de feixe de íons, tornou-se possível a produção de filmes com elevados teores de hibridização sp^3 do carbono (~90 %) e baixos teores de hidrogênio, fornecendo propriedades de alta dureza ao material, o qual terá a classificação de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) [25]. Com o desenvolvimento da técnica de PECVD, a produção de plasmas com maiores densidades se tornou plausível, e, por consequência, possibilitou a obtenção de filmes de carbono amorfo com maiores espessuras, os quais são nomeados de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) [32].

Os filmes de DLC previamente discutidos são classificados como não-dopados, porém, também é possível a deposição de filmes de DLC dopados com elementos metálicos ou não metálicos, visando ajustes da composição e da estrutura por meio do alívio de tensões internas. Com isso, a classificação geral dos filmes de carbono amorfo, presente na Figura 6, engloba filmes dopados e não-dopados, além de suas subclassificações de acordo com elementos presentes e percentual desses elementos. Dentre os não dopados, existem os hidrogenados (a-C:H e ta-C:H) e os não hidrogenados (a-C e ta-C). Dentre os dopados, existem os com dopantes metálicos, como, por exemplo, Ti-DLC, W-DLC, Cr-DLC, além dos com dopantes não-

metálicos, como Si-DLC, F-DLC, N-DLC) [33]. É necessário ressaltar que os exemplos levantados de materiais dopantes não são os únicos existentes, outros elementos também podem ser utilizados como dopantes.

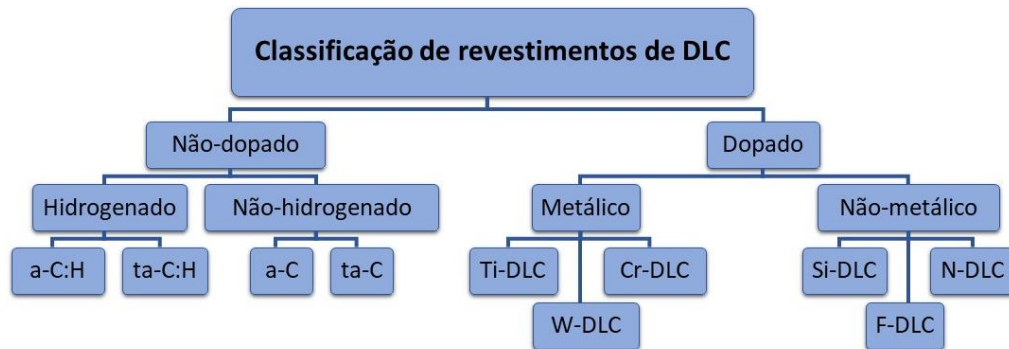


Figura 6 – Classificação dos revestimentos de DLC. Adaptado de [33].

2.1.1.3 Método de deposição

Os filmes de carbono amorfo podem ser obtidos através de precursores sólidos contendo carbono (deposição física à vapor - PVD), ou de gases constituídos de hidrocarbonetos (deposição química à vapor - CVD). Ambas as técnicas podem ser ativadas mediante aquecimento térmico ou assistidas por plasma [25, 32]. O avanço nas tecnologias de deposição à vácuo e o interesse na aquisição de filmes finos, desenvolveu também outras técnicas de obtenção de revestimentos de carbono amorfo, como deposição assistida por feixe de íons (IBAD), *magnetron sputtering* (MS), deposição por laser pulsado e deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), entre diversas outras [34]–[37].

O PECVD é uma técnica híbrida de deposição derivada do CVD, logo, também é uma técnica de deposição química a vapor que forma filmes finos mediante precursores gasosos. No PECVD, os processos de deposição química são ativados por elétrons energéticos dentro do plasma, em oposição à energia térmica utilizada em técnicas convencionais de CVD [38].

Os processos realizados utilizando PECVD apresentam três características básicas fundamentais: (1) a formação de plasma através da ionização de átomos e moléculas de interesse, (2) a presença de um sistema de controle de vácuo que permita manter o plasma formado, (3) e uma câmara onde irá ocorrer a reação de dissociação e ativação do precursor como plasma e subsequente deposição do filme sobre o substrato [39].

Além da câmara de deposição e do sistema de vácuo, os equipamentos de PECVD também possuem eletrodos de deposição e uma fonte de tensão com aplicação de corrente pulsada ou radiofrequência (RF), como pode ser observado na Figura 7. O plasma é criado através da diferença de potencial gerada pela fonte de tensão entre dois eletrodos, localizados na região a qual o gás reativo será introduzido [40], [41].

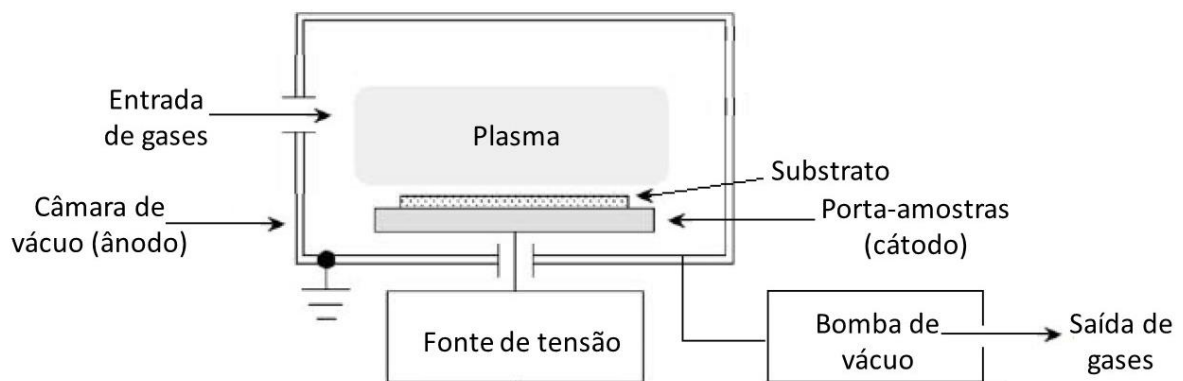


Figura 7 – Representação dos constituintes básicos de um equipamento de PECVD [41].

Os filmes finos obtidos por PECVD normalmente são gerados com plasmas de baixa temperatura e alta frequência (13,56 MHz) de hidrocarbonetos gasosos como metano, acetileno, etileno ou benzeno. Os íons e os radicais livres formados desses precursores por dissociação ou ionização colidem contra o substrato, provocando o crescimento do filme carbonoso [37].

Uma outra alternativa para deposição industrial de filmes finos de DLC é a utilização de fontes de corrente pulsada [42]. Além da vantagem econômica, a aplicação dessas fontes não necessita de pressões tão inferiores, podendo operar em valores de até centenas de Pa, permitindo eficaz penetração do plasma em regiões como orifícios e bordas [41], [43].

Propriedades do plasma, como a densidade, temperatura e função de distribuição dos elétrons, dependem de eventos de ionização e excitação [44]. A deposição por PECVD possui alguns empecilhos, gerados pela demanda de elevada diferença de potencial para geração do plasma e sua difícil manutenção em baixas pressões. Uma forma de melhorar a eficiência do plasma formado é utilizando confinamentos produzidos por campos magnéticos e elétricos, os quais atuam na

trajetória dos elétrons os direcionando ao ânodo, tendo como consequência o aumento de probabilidade de colisões com átomos ou moléculas de gases [45]–[47]. O dispositivo de confinamento eletrostático *segmented hollow cathode* (SHC) é constituído de barras catódicas e anódicas dispostas alternativamente, presas em discos de suporte formando uma espécie de cilindro (Figura 8a) [47]. A distância entre as barras (p) é tal que o plasma se forma apenas na região central do cilindro (Figura 8b). Isso aumenta a densidade de elétrons na seção de interesse, permitindo a ionização usando baixas tensões e pressões para uma descarga luminescente padrão, evitando arcos e instabilidades que possam dificultar o processo. Desta forma, a tecnologia de PECVD por confinamento eletrostático poderia vir a substituir as tecnologias híbridas PVD + PECVD, as quais são mais complexas e caras.

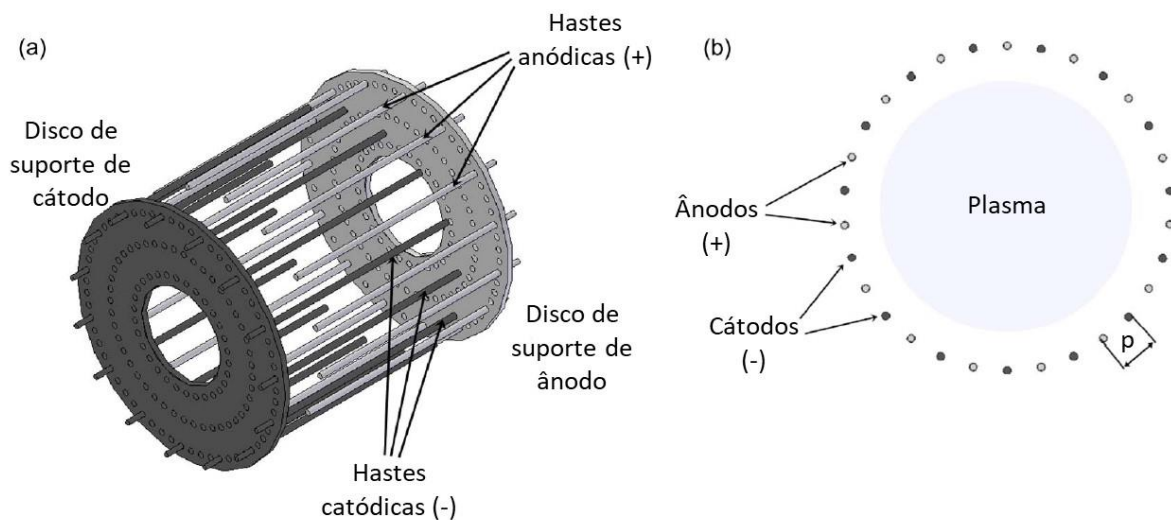


Figura 8 – (a) Imagem representativa da estrutura do SHC (b) disposição das barras e região de formação do plasma (Adaptado de [47]).

2.1.1.4 Propriedades e aplicações

Dentre as características de maior destaque do DLC está sua elevada dureza, resistência à abrasão, à corrosão química, ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e baixa condutividade térmica e elétrica. Essa vasta gama de propriedades permite sua aplicação em diversos setores, como em indústrias de manufatura, microeletrônica, ótica, de transporte e aplicações em revestimentos com finalidade biomédica, bioquímica, litográfica, além de revestimentos com interesses tribológicos na indústria como um todo [6]–[8], [48], [49].

Com relação as propriedades mecânicas do DLC, esse material possui elevada dureza e módulo de elasticidade, consequência de altas tensões internas introduzidas na sua formação. Essas propriedades estão diretamente relacionadas à fração de carbono com hibridização sp^3 do filme. A dureza que esses revestimentos possuem pode variar de 10 a 30 GPa [50], com módulo de elasticidade correspondente de 6 a 10 vezes superior. Além disso, as tensões de compressão interna desses filmes apresentam valores de 0,5 a 7 GPa. Essas tensões podem ser reduzidas incorporando elementos como N, Si, O ou outros metais no revestimento, porém isso irá gerar uma redução na dureza e no módulo de elasticidade [23].

A elevada dureza, o baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste e a inércia química possibilitam a aplicação dos filmes em situações tribológicas. Além disso, os filmes formados possuem superfícies lisas e podem ser depositados com poucas restrições de tamanho e geometria. Essas vantagens tornam o DLC um material de grande interesse como revestimento duro na indústria, área que tem grande domínio de revestimentos constituídos de carbonetos e nitretos [7], [51].

O desempenho tribológico do DLC tem relação com a formação de uma camada de transferência rica em carbono em superfícies de contato deslizante [52]. Essa camada é gerada por uma transformação induzida pelo contato da camada superior do filme em um material de baixa resistência ao cisalhamento. Essa transformação pode ser gerada pelo recozimento induzido pelo contato, gerado pelos efeitos térmicos e de tensão durante o deslizamento [23]. Dessa forma, a baixa resistência ao cisalhamento da camada de transferência pode explicar o baixo atrito e o ultrabaixo desgaste do DLC e das contrapartes [23], [52]. Logo, o DLC pode ser eficientemente aplicado como lubrificante seco quando depositado como revestimento, uma vez que há a formação dessa camada de transferência com efeito lubrificante. Há de se salientar que a formação do revestimento de DLC por si também apresenta a vantagem de possuir uma superfície pouco rugosa, uma vez que não há estruturas colunares nos filmes formados, permitindo que o recobrimento tenha rugosidade similar ao substrato sobre o qual ele fora depositado. Essas características terão grande impacto na aplicação tribológica do material [7], [53]. Aplicações industriais com esse cunho incluem maquinários, superfícies de rolamentos, engrenagens, componentes do motor, equipamentos rotativos etc.

A Figura 9 ajuda a ilustrar a combinação de dureza e coeficiente de atrito que os filmes carbonosos e outros revestimentos podem gerar. A aplicação de filmes de

DLC como revestimentos tem destaque por ter uma boa combinação de elevada dureza e baixo coeficiente de atrito em condições de deslizamento a seco. Sabe-se também que materiais com alta dureza e rigidez apresentam, em geral, alta resistência ao desgaste [6].

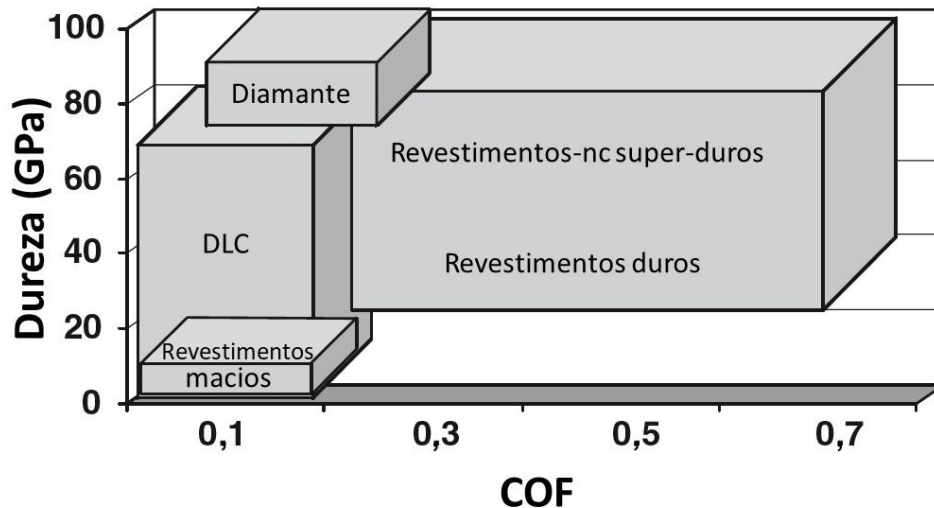


Figura 9 – Representação esquemática de dureza e coeficiente de atrito de filmes carbonosos e outros revestimentos (Adaptado de [6]).

A síntese de novos tipos de filmes de DLC, como filmes dopados com metais de transição ou ametais, possibilitou a maior aplicação destes revestimentos na indústria como um todo. E o desenvolvimento da pesquisa nesta área possibilitou o aperfeiçoamento de métodos eficazes que permitissem a produção desses filmes com as características desejadas. Dessa forma os revestimentos de DLC tornam-se uma opção válida para evitar desgaste e diminuir o coeficiente de atrito entre peças móveis durante processos industriais. A tensão residual é reduzido através da incorporação de elementos ou através da construção de uma estrutura multicamada [23].

2.1.1.5 Adesão dos filmes em ligas metálicas

Os revestimentos de DLC apresentam inúmeras vantagens de aplicações devido às suas diversas propriedades de interesse, fato que proporcionou um desenvolvimento significativo em diferentes métodos de deposição e utilização de diversos precursores, visando encontrar um melhor conjunto que fornece melhores propriedades mecânicas e tribológicas. Porém, a principal desvantagem de aplicação desses revestimentos é a sua baixa adesão em substratos metálicos, consequência

das altas tensões compressivas totais e da baixa densidade de ligações químicas formadas nas interfaces [29], o que restringe sua aplicação. Com isso, observa-se que o fenômeno da baixa adesão entre o filme e a liga ferrosa possui duas interpretações que atuam concomitantes: a física e a química.

A interpretação física considera que, durante a deposição do filme sobre o substrato, o bombardeamento de íons produz tensões residuais compressivas intrínsecas no DLC, uma vez que os íons serão incorporados em espaços menores do que o seu volume, o que gera conseqüente descolamento do revestimento [54]. Esse bombardeio de íons permite a formação de revestimentos finos densos, porém com o empecilho de gerar descamação, bolhas e fragmentações que dificultam a adesão sobre o substrato [55], [56].

Além disso, a interpretação física também engloba a contribuição de tensões térmicas. O resfriamento do sistema após a deposição gera um gradiente de temperatura, causando tensões de contribuições extrínsecas no material. A grande diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica do DLC ($2,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e do substrato (aço $11,7 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) contribui para a formação de tensões residuais e, por conseqüência, contribui para a baixa adesão do revestimento [55], [57], [58].

Há também contribuições extrínsecas na interpretação física da baixa adesão, como a incorporação de impurezas, como átomos de oxigênio e hidrogênio, que formam distorções na rede do filme, uma vez que podem produzir novas fases com variação de volume molar, gerando uma expansão do volume, e, por conseqüência desenvolvendo tensões compressivas que facilitam a delaminação do filme [59].

Já a adesão reduzida segundo a interpretação química pode ser explicada pela elevada estabilidade química das ligações C-C do DLC, que fazem com que apenas ligações fracas se formem com a liga metálica [60]. Além disso, a diferença dos raios atômicos e dos comprimentos de ligações entre o revestimento e o substrato causam tensões interfaciais em níveis atômicos. Os átomos que se encontram na região da interface (tanto do lado do substrato, quanto do lado do revestimento) não conseguirão se localizar no seu estado de menor energia, fato o qual irá gerar tensões de tração, compressão e cisalhamento [41], [61].

O descolamento do revestimento ocorre preferencialmente em trincas e bordas, por serem regiões concentradoras de tensão, e começa durante o processo de deposição e resfriamento do sistema, momento no qual ocorre a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes. Há dois principais

mecanismos de delaminação dos filmes de DLC potencializados pela baixa aderência do revestimento com o substrato. Esses mecanismos estão ilustrados na Figura 10. A presença de pressões compressivas internas forma trincas no filme, gerando o conseqüente descolamento deste, o que pode ser observado na Figura 10a. Outro mecanismo engloba o fato de que gases utilizados durante o processo de deposição, como hidrocarbonetos ou argônio, podem se acumular entre o substrato e o revestimento, gerando a nucleação de bolha de gás nessa interface. O crescimento da bolha gera mais pressão interna e conseqüente rompimento do filme por fratura frágil (Figura 10b) [62].

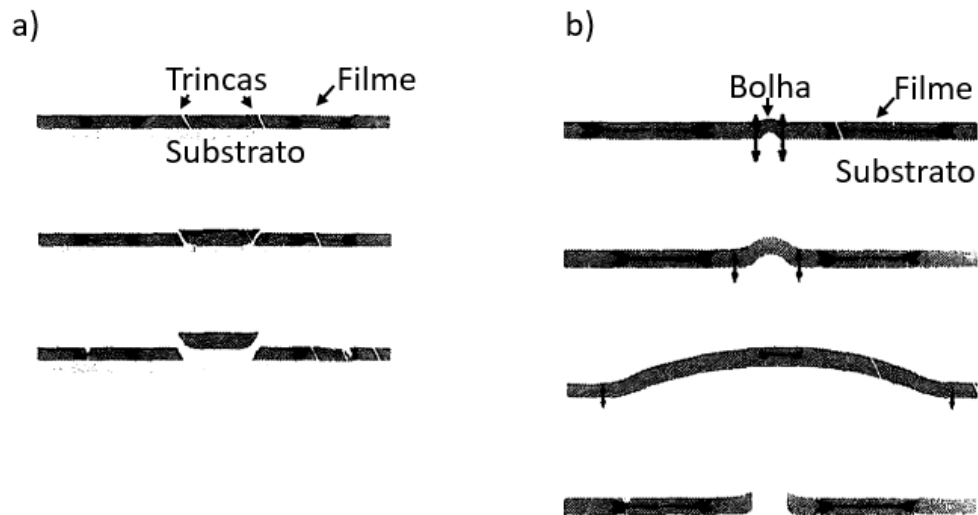


Figura 10 – Mecanismos de descolamento do filme (a) iniciado por trincas geradas por tensões (b) iniciados por bolhas. Adaptado de [62].

2.1.1.6 Estratégias para o aumento da adesão

A baixa adesão formada pela tensão compressiva interna, elevada diferença de coeficiente de expansão térmica e baixa afinidade das ligações C-Fe é a principal desvantagem da aplicação dos revestimentos de DLC. Porém, as propriedades tribológicas que esses filmes proporcionam é de grande interesse, o que propulsiona o estudo de métodos eficazes para contornar esse problema de adesão. Alternativas para isso são deposições de intercamadas ou multicamadas entre a interface do substrato e do filme carbonoso, modificações químicas e/ou físicas do revestimento e tratamentos do substrato [22], [41], [63].

A aplicação de intercamadas metálicas (Al, Cr, W, Ti) e não metálicas (Si, F) na interface substrato//DLC tem o intuito de diminuir as consequências geradas pela elevada diferença dos coeficientes de expansão térmica, reduzindo o estresse térmico e permitindo um aumento na adesão do sistema. Dessa forma, o elemento que irá constituir a intercamada deve possuir um valor intermediário entre os coeficientes de expansão térmica dos demais constituintes do sistema. Na Tabela 1 é possível observar os coeficientes de possíveis elementos elegíveis à aplicação na camada intermediária, além dos valores respectivos para o DLC e para o substrato (aço) [41], [64]. Porém, outras características além do coeficiente de expansão térmica também têm contribuição na escolha do elemento que promove a adesão, sendo propriedades mecânicas, como a dureza do material intermediário, e químicas, como afinidade para ligação na região da interface.

Tabela 1 – Coeficiente de expansão térmica de materiais de interesse. Adaptado de [64].

Material	Coeficiente de expansão térmica ($\mu\text{m/m K}$)
Cr	4,9
Ti	8,6
Si	3,2
DLC	2,3
Aço	11,7

As intercamadas constituídas de elementos metálicos, como cromo e titânio, são depositadas por *magnetron sputtering* (MS) utilizando alvos sólidos dos metais puros. Posteriormente, o DLC pode ser depositado através de PECVD, dessa forma, é necessário um equipamento híbrido que englobe ambas as técnicas. Uma maneira de simplificar o processo, utilizando apenas o equipamento de PECVD, é através da deposição da intercamada com um precursor líquido ou gasoso [41], [55], [65], [66]. Dessa forma, camadas intermediárias de silício ganham destaque, uma vez que seus precursores se encontram nesses estados da matéria. O silício irá reduzir a tensão compressiva residual do filme de DLC através da diminuição do estresse térmico e irá proporcionar maior estabilidade térmica para o revestimento sem sacrificar a dureza do material, permitindo boa aderência em ligas metálicas [10], [22], [66], [67]. Esses efeitos causados pela incorporação do silício ao sistema de adesão são atribuídos a

formação de ligações entre silício e carbono. A diferença do comprimento da ligação Si-C (1,89 Å) e da ligação C-C (1,54 Å) não formaria tensões elevadas na interface, isso porque o comprimento da ligação pode reduzir a compressão em uma ordem de longo alcance [68]. A ligação estabelecida entre o silício e o carbono é de caráter covalente forte, dessa forma a incompatibilidade química será baixa, o que irá eliminar as tensões existentes presentes nessa interface [61].

A utilização de gás silano (SiH_4) como precursor para formação da camada intermediária é observada em trabalhos acadêmicos e industriais, porém sua aplicação envolve certo risco por se tratar de um gás pirofórico [10], [65], [69]. Uma alternativa viável é a utilização de reagentes líquidos que possuam silício em sua composição, como tetrametilsilano (TMS), hexametildissiloxano (HMDSO) e tetraetoxisilano (TEOS) [70]. As estruturas e as fórmulas químicas dos compostos mencionados podem ser observadas na Figura 11.

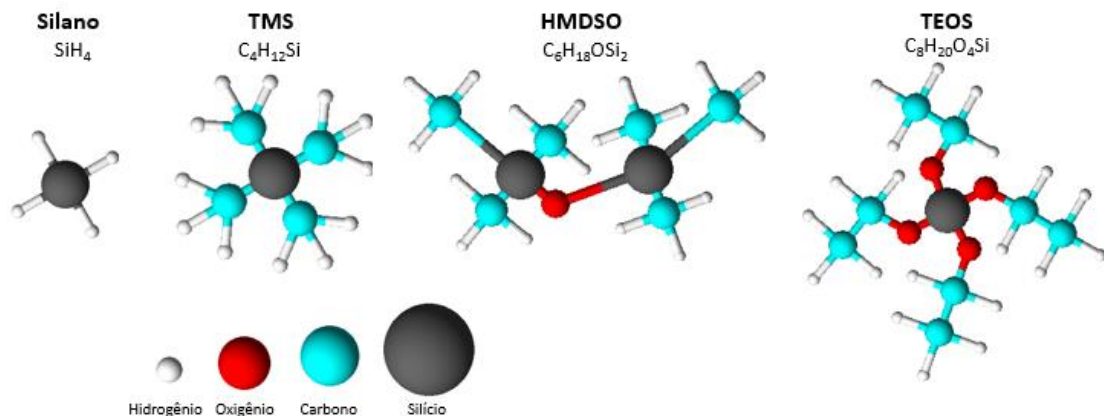
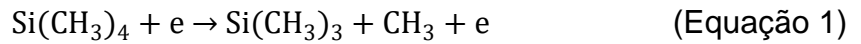


Figura 11 – Estrutura e fórmula química dos precursores contendo Si. Adaptado de [70].

O composto TMS, apesar de ser líquido, pode ser facilmente vaporizado pelo aquecimento ou diminuição de pressão, uma vez que é um reagente volátil, com ponto de ebulição de 26 °C (sob pressão de 1 atm) e pressão de vapor de 80,4 kPa à temperatura ambiente. Isso é um fator que facilita o processo de deposição de sistemas envolvendo esse precursor. Além disso, aplicação do TMS contribui para a formação de estruturas de carbetos de silício amorfo hidrogenados ($\text{a-SiC}_x\text{:H}$), enquanto o HMDSO e o TEOS tendem a formar carbetos de silício amorfo hidrogenado oxidado (a-SiC:H:O) [41], [70].

No processo de deposição da intercamada, as moléculas dos precursores líquidos são dissociadas pelo impacto de um elétron do plasma na fase vapor.

Normalmente, a quebra da molécula do precursor inicia em uma ligação C-Si, a qual possui baixo ΔH de dissociação (318 kJ.mol^{-1}). Dessa forma, o TMS se dissocia pela perda inicial de um radical metil (CH_3), formando o fragmento mais comum trimetilsilil ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) [71], como mostra a Equação 1 [72].



Após, os produtos formados da Equação 1 continuam reagindo através de diversas reações na fase vapor, gerando novas espécies de hidrocarbonetos e organossilícios. Os padrões de dissociação dos precursores envolvem diversas rotas de reações simultâneas, formando vários compostos. Dentre esses, as espécies que terão maior contribuição na formação da intercamada sobre o substrato serão $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ [73].

Uma vez que Si e O têm elevada afinidade química, os radicais que possuem silício tendem a estabelecer ligações com o oxigênio, fazendo com que uma considerável quantidade de impurezas seja depositada juntamente com a intercamada. Essa formação de ligações terminais Si=O diminuirá a formação de ligações Si-C fortes, o que terá efeitos negativos para a adesão do sistema. Visando diminuir esse fenômeno, realiza-se o processo de deposição em um reator em vácuo, removendo parte do oxigênio residual presente [70].

Estudo realizado por Boeira [74] comprovou que intercamadas de a-Si obtidas mediante a técnica de *magneton sputtering* e com posterior deposição de revestimento carbonoso apresentam uma melhora na adesão conforme a diminuição da pressão parcial de oxigênio presente no reator de deposição, permitindo mais formação de ligações que favorecem a adesão do sistema. Porém, esses parâmetros ainda não foram investigados para intercamadas de a-SiC_x, e a verificação se ocorre uma mudança na tendência observada nas diferentes intercamadas contendo silício se torna necessária.

Dessa forma, a aplicação de intercamadas com base em silício é de grande interesse industrial para a obtenção de melhor adesão dos filmes de DLC em ligas metálicas. Dessa forma, a pesquisa nos parâmetros utilizados para a obtenção de um bom sistema se torna fundamental. Tendo em vista os objetivos propostos por esse projeto de pesquisa, realizou-se a deposição de filmes carbonosos sobre substrato

metálico com o auxílio de uma intercamada de adesão contendo silício ($\alpha\text{-SiC}_x$), e fez-se posterior avaliação dos revestimentos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse Capítulo, serão abordados os materiais e as metodologias utilizadas para a preparação de amostras e deposições da intercamada e do filme de DLC sobre o substrato.

3.1 MATERIAIS

A intercamada e o filme de DLC foram depositados sobre aço SAE 4140, o qual pertence a classe de aços com médio teor de carbono. A escolha desse substrato foi feita para permitir comparação entre trabalhos previamente feitos no Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais. Além disso, esse material apresenta uma boa combinação de resistência mecânica média, resistência à fratura e resistência à fadiga, por esses motivos é muito utilizado em componentes para sistemas mecânicos como rolamentos, cilindros, etc. [75]. Com relação ao código de especificação SAE (*Society of Automotive Engineers International*), os dois primeiros dígitos (41) indicam que é um aço-liga (“4” molibdênio; “41” cromo-molibdênio), e os dois últimos dígitos (40) indicam a porcentagem em peso de carbono (0,40 %p C) multiplicada por 100 [15], [76].

O aço foi adquirido em formato de barras circulares com 13 mm de diâmetro e 3 m de comprimento da empresa *Maxiferro Comércio de Metais LTDA* (Caxias do Sul/RS). Visando comprovar que o aço é SAE 4140, fez-se análise química quantitativa mediante GDOES, obtendo o seguinte resultado que condiz com a composição química imposta pela Sociedade de Engenheiros Automotivos [77].

Tabela 2 – Composição química em massa do aço SAE 4140 utilizado (%).

C	Cr	Mo	Si	Cu	P	Mn	S	Outros	Fe
0,41	0,96	0,19	0,29	0,14	0,03	0,66	0,01	0,11	97,20

Fez-se tratamento de revenimento nas barras a 680 °C visando corrigir a dureza inicial do aço (33 HRc). O valor da média de cinco análises de dureza Rockwell C após o tratamento térmico é de 23 HRc como dureza final. A microestrutura obtida é

composta por regiões constituídas de carbonetos coalescidos (esferoiditas) e perlita grosseira [78].

Com relação aos reagentes utilizados no processo, a intercamada depositada sobre o aço é obtida mediante o uso do precursor líquido tetrametilsilano (TMS) com pureza 99 % (*Sigma-Aldrich Corporation*). Na etapa de *etching* de argônio utilizou-se gás argônio (pureza 99,9 %), e na etapa de deposição do filme de DLC utilizou-se gás acetileno (pureza 99,6 %), ambos fornecidos pela empresa *Air Products*.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação da superfície das amostras

A barra de aço SAE 4140 de diâmetro de 13 mm foi cortada em uma cortadeira (*Buehler*) para obter peças de 5 mm de espessura. Posteriormente, as peças foram embutidas com baquelite em uma embutidora (*Arotec*), lixadas e polidas em uma politriz (*Streuers Teframim-20*). O lixamento foi executado com um sistema de lixas SiC foil *Streuers* variando a granulometria de 200 a 1200. O polimento foi realizado usando suspensões diamantadas (*Akastel-DiaMaxx*) de 9 e 3 μm . Antes de serem utilizadas no processo de deposição, as amostras foram submersas em acetona e submetidas à banho ultrassônico (*Unique*) por 30 minutos para remoção de impurezas da superfície.

3.2.2 Equipamento de deposição

A deposição das intercamadas de silício e dos filmes carbonosos foi realizada mediante PECVD com confinamento eletrostático. O sistema é formado por uma câmara de aço inoxidável SAE 304, uma fonte de tensão, sensores de medição de pressão e temperatura e um sistema de injeção de gases. Além disso, o equipamento de PECVD (Figura 12) possui um sistema de vácuo.

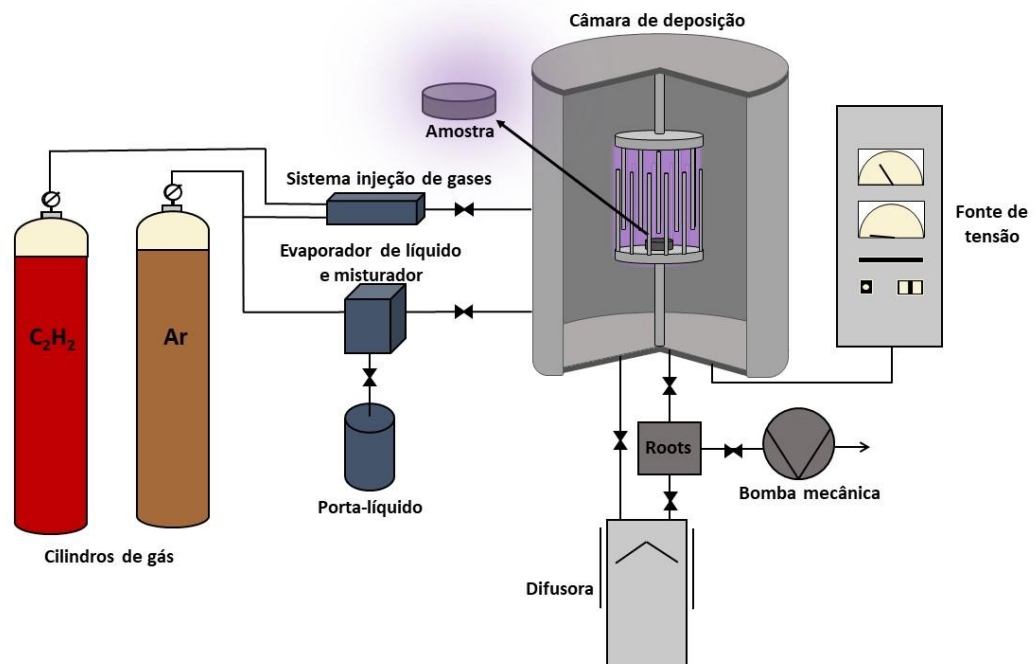


Figura 12 – Equipamento de deposição PECVD.

No interior da câmara de deposição há um dispositivo de confinamento eletrostático (idêntico ao ilustrado na Figura 8) envolto ao porta-amostra, ambas partes constituídas de aço inoxidável SAE 304. Localizados dentro do porta-amostra, há uma resistência aquecedora com potência de 350 W e um termopar tipo J para a aferição da temperatura. Também há um sistema de resfriamento conectado a esta parte do equipamento, o qual é acionado toda vez que a temperatura do sistema excede 100 °C.

O sistema de vácuo presente no equipamento é constituído de uma bomba tipo Roots modelo 250 A/AM (*Pfeiffer Vacuum*), uma bomba mecânica de palhetas rotativas E2M18 (*Edwards Vacuum*) e uma bomba difusora Mod. No. Ep. 2-5W (*Veeco Instruments*). A aferição da pressão dentro da câmara de deposição durante o processo é realizada pelo sensor ativo tipo Pirani modelo DN 16 ISO-KF (*Pfeiffer Vacuum*), utilizando na Série #1 (variação de tempo de deposição da intercâmara), e um sensor de pressão de larga escala WRG-S (*Edwards Vacuum*), utilizado na Série #2 (variação da pressão de base).

Os gases utilizados são inseridos na câmara através da utilização de controladores de fluxos MFC (*MKS*). A evaporação do líquido TMS é realizada por um sistema da *Bronkhorst HIGH-TECH* constituído de um controlador de vazão de líquido, um controlador de fluxo de gás de arraste, um leitor e controlador de vazão do líquido, da temperatura de aquecimento e do fluxo de gás, além de unidade de evaporação.

Esta última unidade mencionada é composta por um aquecedor com temperatura controlada e por um dispositivo de mistura do vapor de TMS com o gás de arraste. Além disso, próximo ao sistema de evaporação de líquido, há um porta-líquido ao qual é inserido o TMS utilizado.

A fonte de tensão DC pulsada utilizada na operação do equipamento (modelo A041000-P da *CVD Vale*) dispõe de uma tensão de saída ajustável entre 0 e -1000 V, e intensidade de corrente ajustável entre 0 e 4 A. A frequência de operação é fixa em 20 kHz e o pulso tem valor fixo de 20 μ s. A diferença de potencial é gerada pela câmara (ânodo) aterrada e o porta-amostra (cátodo) conectado a fonte de tensão DC pulsada.

3.2.3 Processo de deposição

Duas séries de amostras foram realizadas, uma para avaliar a influência do tempo de deposição da intercamada na adesão do sistema (Série #1), e outra para avaliar a influência da pressão de base (Série #2). Os processos de deposição de ambas as séries têm o mesmo fundamento, porém serão descritas separadamente para melhor detalhamento de cada etapa.

3.2.3.1 Série de variação do tempo de deposição da intercamada

Referente a deposição, as amostras passaram por um processo de três etapas, as quais são realizadas no interior da câmara de deposição sequencialmente. A primeira etapa é um *etching* de argônio, realizada com plasma de Ar^+ objetivando a remoção de óxidos e impurezas sobre a superfície do substrato para se obter uma melhor adesão das camadas a serem depositadas. As condições de trabalho utilizadas nessa etapa estão descritas na Tabela 3. Antes disso, foi realizada uma purga nas tubulações dos gases do sistema, visando retirada de oxigênio ou demais contaminantes que pudessem prejudicar a deposição.

Tabela 3 – Condições experimentais de processo de *etching* de argônio – Série #1 (tempo de deposição)

Parâmetro	Valor
Pressão de base (Pa)	0,8
Pressão de Ar (Pa)	12
Fluxo de Ar (sccm)	325
Tensão (V)	-500
Corrente (A)	0,1
Tempo (min)	30
Temperatura inicial (°C)	~25 (ambiente)
Temperatura final (°C)	200

A etapa subsequente consiste na deposição da intercamada contendo silício utilizando do precursor TMS. Nesse estágio, variou-se o tempo de deposição entre 1 min e 25 min, mantendo-se a temperatura constante, visando observar a influência da variação do tempo no processo. A Tabela 4 mostra os parâmetros utilizados.

Tabela 4 – Condições experimentais de processo para a deposição da intercamada contendo silício – Série #1 (tempo de deposição)

Parâmetro	Valor
Pressão de Ar + TMS (Pa)	23
Fluxo de Argônio (sccm)	40
Taxa mássica de TMS(g/h)	4
Temperatura (°C)	200
Tempo (min)	1, 5, 10, 15, 20, 25
Tensão (V)	-500
Corrente (A)	0,1

Para facilitar a posterior identificação das amostras analisadas, será utilizada a nomenclatura conforme o tempo de deposição da intercamada.

A última etapa realizada é a deposição do filme fino de carbono amorfo. Os parâmetros utilizados nessa etapa estão listados na Tabela 5, os quais se baseiam em condições que obtiveram melhores resultados de propriedades mecânicas de trabalhos anteriores [79]. Ao concluir essa etapa, aguardou-se o porta-amostra resfriar até temperaturas próximas à ambiente, para evitar choques térmicos, e abriu-se a câmara de deposição para a retirada das amostras.

Tabela 5 – Condições de deposição de filmes de DLC

Parâmetro	Valor
Pressão de Ar + C ₂ H ₂ (Pa)	17
Fluxo de Argônio (sccm)	65
Fluxo de C ₂ H ₂ (sccm)	15
Temperatura (°C)	80
Tempo (min)	60
Tensão (V)	-800
Corrente (A)	0,1

Uma batelada de amostras com 1 minuto de DLC também foi depositada para análises espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman com os demais parâmetros previamente listados.

3.2.3.2 Série de variação da pressão de base

Para a deposição da segunda série, as amostras foram submetidas a mesma sequência de três etapas que ocorreram no interior do retor, porém com a variação das pressões de base no início das duas primeiras etapas, para avaliar a influência da presença de oxigênio nas características e adesão do sistema. Antes de iniciar o processo, foi realizada a purga das linhas dos gases para retirar possíveis contaminantes. A primeira etapa foi o *etching* de argônio, com os parâmetros utilizados listados na Tabela 6. Como variou-se a pressão de base, a pressão de trabalho teve certa variação nessa etapa, de $1,4 \times 10^{-1}$ mbar a $9,5 \times 10^{-2}$ mbar.

Tabela 6 – Condições experimentais de processo de *etching* de argônio – Série #2 (pressão de base)

Parâmetro	Valor
Pressão de base (mbar)	5×10^{-2} , 9×10^{-3} , 5×10^{-3} , 5×10^{-4} , 9×10^{-5}
Fluxo de Ar (sccm)	325
Tensão (V)	-500
Corrente (A)	0,1
Tempo (min)	30
Temperatura inicial (°C)	~25 (ambiente)
Temperatura final (°C)	200

Na seção atual e nas seções seguintes serão utilizadas as nomenclaturas apenas dos valores de pressão de base para simplificar a leitura (a amostra de pressão de base 5×10^{-2} mbar, por exemplo, será citada como “5E-2”).

As amostras com pressão de base 5E-2, 9E-3 e 5E-3 foram depositadas com a atuação das bombas de vácuo mecânica e Roots, enquanto as amostras 5E-4 e 9E-5 foram depositadas com a atuação destas e com a atuação de uma bomba difusora. Para atingir a pressão da amostra 9E-5, foi necessário verter nitrogênio líquido na armadilha criogênica da bomba difusora para auxiliar na descida da pressão da câmara de deposição.

Após a limpeza com argônio, cessou-se a injeção de gases e esperou a pressão descer novamente até a pressão de base, visando certificar que nenhum contaminante atmosférico houvesse entrado no sistema de deposição durante o processo entre etapas e retirar possível oxigênio ainda adsorvido no reator. Ao atingir a pressão de base novamente, iniciou-se a etapa de deposição de intercâmara, cujos parâmetros se encontram na Tabela 7. Também houve variação na pressão de trabalho nessa etapa, na faixa de $3,0 \times 10^{-1}$ mbar a $1,7 \times 10^{-1}$ mbar.

Tabela 7 – Condições experimentais de processo para a deposição da intercâmara contendo silício – Série #2 (pressão de base)

Parâmetro	Valor
Pressão de base (mbar)	5E-2, 9E-3, 5E-3, 5E-4, 9E-5
Pressão de Ar + TMS (Pa)	23
Fluxo de Argônio (sccm)	40
Taxa mássica de TMS(g/h)	4
Temperatura (°C)	200
Tempo (min)	10
Tensão (V)	-500
Corrente (A)	0,1

Em seguida, esperou-se a temperatura do porta-amostra descer até 80 °C, e, para as amostras de maiores pressões, prosseguiu-se a deposição da mesma maneira que para a Série #1. Porém, para as amostras 5E-4 e 9E-5, foi necessário realizar alguns procedimentos para evitar sujar a difusora e manter as características do revestimento carbonoso semelhante para todas as amostras da série. Para isso, injetou-se os gases da etapa subsequente (Ar + C₂H₂), fechou-se a válvula existente entre o reator de deposição e a difusora, desligou-se a difusora, e realizou-se a

deposição do DLC apenas com a atuação das bombas mecânica e Roots. Os parâmetros dessa etapa são os mesmos listados na Tabela 5.

Além disso, uma batelada de amostras com 1 min de DLC foram depositadas para a avaliação das características físico-químicas da intercamada.

3.2.4 Técnicas de caracterização

Posteriormente às deposições, foram realizadas análises de caracterização físico-química das amostras obtidas.

Utilizou-se da técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) para avaliação morfológica, microestrutural e para a medida da espessura dos filmes depositados através da análise da seção transversal. Essas análises foram realizadas no equipamento FEG-SEM modelo *Mira 3 LM* da *TESCAN* presente no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS, tendo como fonte primária de elétrons um monocristal de tungstênio. A distância de trabalho (WD) utilizada nessa análise foi de 10 mm e 12 mm, o valor da tensão de aceleração de feixe de elétrons primários foi de 10 kV. Especificamente nas amostras que foram analisadas a seção transversal através dessa técnica, necessitou-se preparação metalográfica dessa seção, envolvendo corte da amostra, embutimento com baquelite condutora, lixamento e polimento. As magnificações utilizadas para as distintas análises realizadas nessa técnica de caracterização variaram de 250x a 50000x.

As análises de informações qualitativas sobre composição química dos elementos dos filmes obtidos e sobre a região de riscamento sobre os filmes foi realizado mediante a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), no equipamento da *Oxford Instruments* presente no LCMIC da UCS. Os parâmetros utilizados para a análise da seção transversal foram distância de trabalho de 10 mm, tensão de aceleração do feixe primário de 20 kV e magnificação de 20000x e 50000x. Já nas análises das trilhas formadas, variou-se distância de trabalho para 12 mm e magnificação para 2000x.

Informações referentes às composições químicas do sistema, como o perfil qualitativo de concentrações em função da profundidade, foram realizadas utilizando-se da técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES). O equipamento utilizado para isso foi o *HORIBA GD-Profilier 2* presente no

Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS. A metodologia de análise utilizadas para essa análise foram pressão de análise 550 Pa, tensão de análise 40 W, modulo 7,5 V e fase 4,28 V. As amostras foram analisadas usualmente por um período de 6 min, e tendo uma varredura de 0,010 ou 0,100 pts/s.

Para a análise de defeitos das superfícies dos filmes obtidos foram realizadas imagens dos quatro quadrantes e da região central de cada amostra utilizando do microscópio óptico da marca *Zeiss* modelo *AxioScope 5* presente no LCMIC da UCS. As micrografias foram realizadas com magnificação de 100x, e foram analisadas através da utilização do *software ImageJ* para quantificar os defeitos presentes. E para a análise topográfica de rugosidade superficial dos filmes foi realizada a perfilometria em quintuplicata variando as direções da trilha de cada amostra em um Perfilômetro *Intra TalySurf* da *Taylor Hobson* presente no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTT II), da UCS. Cada trilha analisada apresentou extensão de 7 mm.

Para avaliar a carga crítica necessária para ocorrer o deslocamento dos filmes, realizou-se ensaio de esclerometria linear (*scratch test*) sobre as amostras. Essa análise foi realizada em triplicata no tribômetro *UMT-2* da *Bruker Inc.* da USP, com uma ponta cono-esférica Rockwell C com raio de 200 μm , carga em rampa de 1 N até 10 N, comprimento de risco de 3 mm e tempo de riscamento de 180 s. A carga normal máxima de 10 N foi atingida aos 180 s. Para análise de filmes mais dúcteis, foi necessário aumentar a carga normal máxima para 20 N.

Para aquisição de valores de nanodureza, realizaram-se testes no equipamento *Micro Materials* modelo *NanoTest-600*, presentes no LACASUNE da UCS, utilizando-se de uma ponta de diamante tipo Berkovich, com taxa de carregamento de 0,1 mN/s e profundidade de indentação controlada em até 100 nm, visando obter somente a influência das camadas depositadas, não do substrato. O penetrador (ponta de diamante) é empurrado contra a superfície a ser analisada, enquanto são medidos a carga e o deslocamento da ponta.

Para verificar as ligações químicas presentes nos filmes carbonosos e nas intercadas depositadas, utilizou-se da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o modo refletância total atenuada (ATR). Em cada amostra realizaram-se um número de 32 varreduras na faixa de 4000-400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Essa análise foi realizada no equipamento *PerkinElmer FTIR*

Spectrometer modelo *Spectrum* 400 presente no Laboratório de Caracterização de Materiais II (LCMAT II) da UCS.

Para avaliar a estrutura química do filme carbonoso (60 min DLC) e da intercamada depositadas (1 min DLC), utilizou-se da técnica de espectroscopia Raman, no equipamento *LabRAM HR Evolution* presente no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMAT I) da UCS com um laser de comprimento de onda de 633 nm. Em cada amostra, realizou-se três coletas de dados em regiões distintas. Para avaliação do revestimento carbonoso, utilizou-se a faixa de número de onda de 900-2100 cm^{-1} . Já na tentativa de analisar a intercamada, avaliou-se a faixa de número de onda de 200-2000 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse Capítulo serão apresentadas e discutidas as análises realizadas referentes à caracterização microestrutural, físico-química e tribológica dos filmes obtidos de ambas as séries de deposição.

4.1 SÉRIE DE VARIAÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA INTERCAMADA

4.1.1 Análise visual da adesão

A Figura 13 apresenta a fotografia dos filmes de a-C:H obtidos por intermédio da camada de a-SiC_x:H depositados a 200 °C de 1 a 25 min sobre o substrato de aço SAE 4140. Partindo da análise visual, nota-se que a adesão do filme de a-C:H está sujeita ao tempo de deposição da camada intermediária de a-SiC_x:H. Isso porque foi observada a delaminação espontânea do filme de a-C:H (de aspecto preto escuro) ao retirar a amostra de 1 min da câmara de deposição. Os filmes de DLC com tempos de deposição de intercamada iguais ou superiores a 5 minutos apresentaram-se uniformemente aderidos sobre toda a superfície das amostras, e continuaram aderidos após semanas de observação.

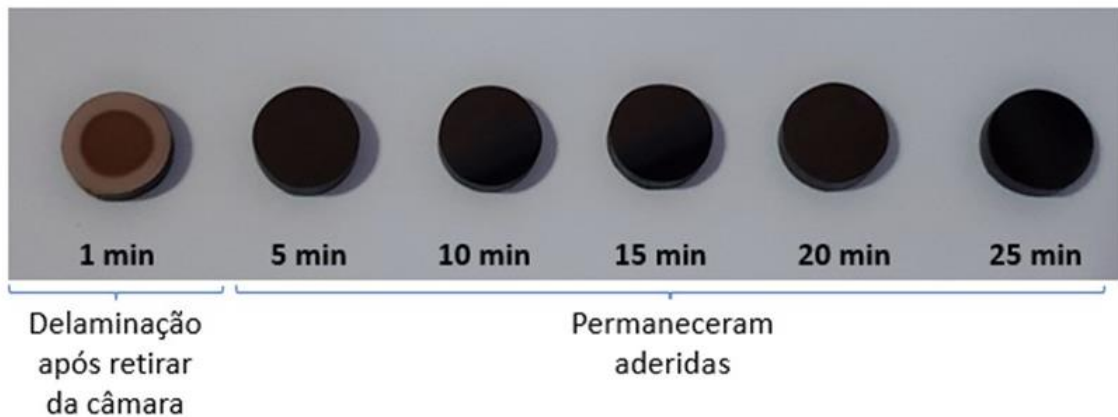


Figura 13 – Adesão das amostras após retirada da câmara de deposição – Série #1.

4.1.2 Análise microestrutural e química da seção transversal

As Figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, as análises FEG-MEV e EDS da seção transversal da amostra de 20 min de intercâmara. Somente os resultados dessa amostra serão expostos nessas análises, visando evitar repetições de comportamentos similares e simplificar a apresentação.

Em ambas as imagens é possível observar três regiões bem definidas da amostra. Na Figura 14, a região superior representa o filme fino de $a\text{-C:H}$, a região intermediária corresponde a intercâmara de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ formada a partir do precursor TMS, já a região inferior constitui o substrato de aço SAE 4140 sobre o qual foram depositadas as camadas. O filme carbonoso formado e a camada intermediária se estendem por toda a amostra de maneira uniforme, porém apresentam morfologia não tão bem definidas, uma vez que ambas as camadas possuem microestrutura amorfa.

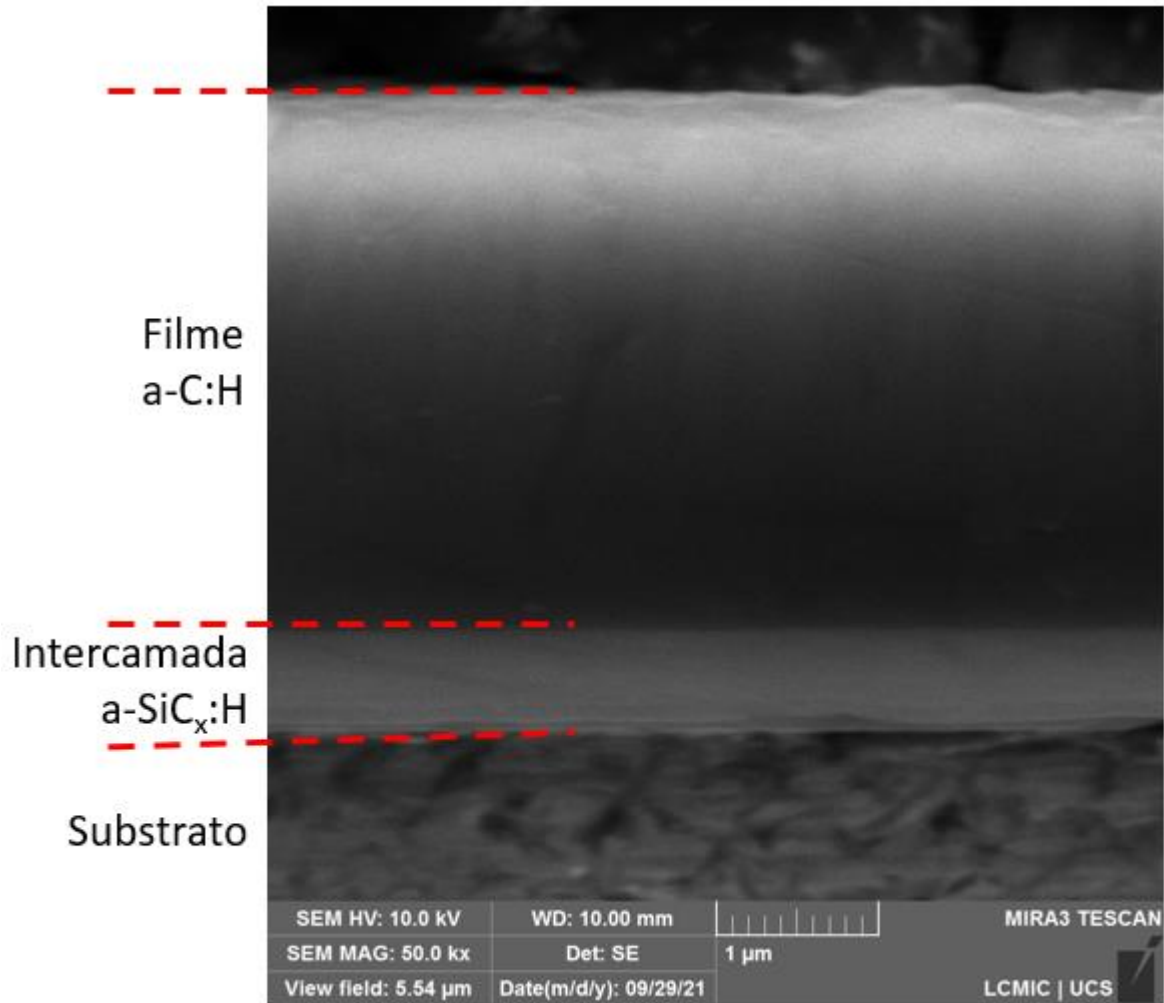


Figura 14 – Micrografia de FEG-MEV em seção transversal da amostra de 20 min de intercamada do precursor TMS – Série #1.

Na Figura 15, o mapeamento de composição química elementar apresenta as concentrações relativas dos elementos presentes. A camada superior possui alta concentração relativa de carbono (vermelho), a região intermediária apresenta grande abundância de silício (amarelo), e a região inferior é predominantemente constituída de ferro (azul). Apesar dessa técnica não se apresentar a ideal para avaliar composição química das amostras, ela já provê uma análise preliminar dos elementos constituintes das camadas formadas, tirando como resultado disso o seguinte: a amostra possui uma camada externa que apresenta carbono; uma camada intermediária constituída majoritariamente de silício; e uma camada inferior de substrato ferroso. O oxigênio (verde) presente no EDS possivelmente é originário de ligações formadas durante o processo de corte, lixamento e polimento da seção transversal da amostra, para ser possível a submissão da mesma em análises de MEV e EDS.

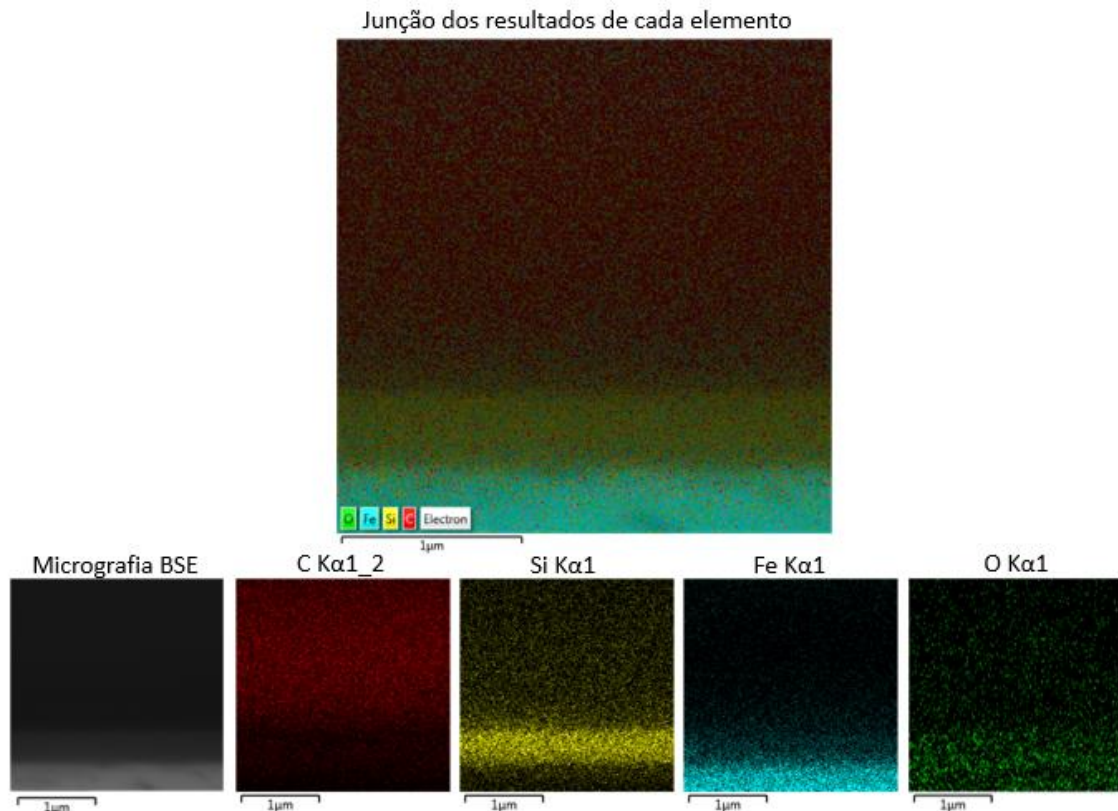


Figura 15 – Mapeamento de composição química elemental obtido por EDS da seção transversal da amostra de 20 min de intercamada – Série #1.

Através da utilização do software do equipamento FEG-MEV sobre micrografias de seção transversal, determinam-se as espessuras das camadas de a-SiC_x:H e a-C:H de cada amostra. A Figura 16 apresenta o comportamento observado das espessuras da intercamada em função do tempo de deposição. Nota-se que a espessura aumenta em função do aumento do tempo de deposição, iniciando em $(0,18 \pm 0,01) \mu\text{m}$ (5 min) e progredindo até $(0,81 \pm 0,01) \mu\text{m}$ (25 min). A dispersão experimental presente é obtida através do cálculo de desvio padrão existente em quatro micrografias de diferentes regiões da seção transversal da mesma amostra. O comportamento de aumento de espessura de acordo com o aumento de tempo de deposição já era esperado, uma vez que maiores tempos de deposição forneceram maior abundância de material depositado. Nessa figura também é possível observar um modelo de ajuste linear. O coeficiente de determinação (R^2) obtido é de 0,99.

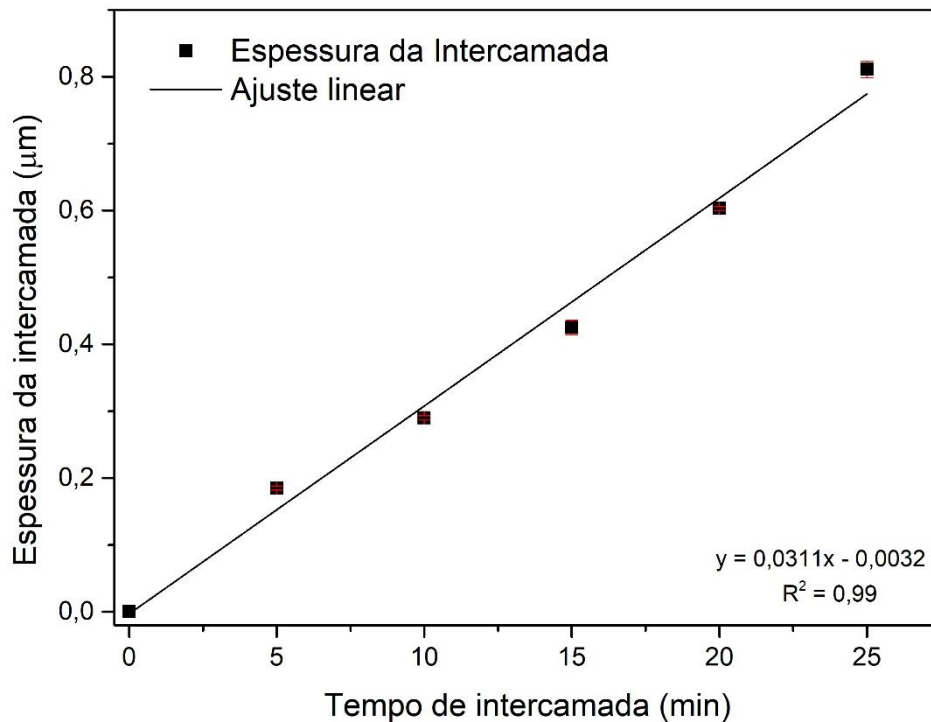


Figura 16 – Evolução da espessura da intercamada em função do tempo de deposição – Série #1.

Com relação aos filmes carbonosos, não foi observada mudança drástica nas suas espessuras. Isso se deve ao fato desses filmes serem depositados nas mesmas condições em todas as amostras, logo, já se esperava que suas espessuras fossem semelhantes. A espessura média desses filmes medida nas micrografias FEG-MEV foi de $(3,23 \pm 0,01) \mu\text{m}$ para todas as amostras. Uma vez que o tempo de deposição desses revestimentos foi 60 min em cada amostra, a taxa de deposição estimada é de $3,23 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ para o processo nas condições experimentais utilizadas.

Para complementar e aprofundar os resultados obtidos por EDS, realizou-se a análise de composição química elementar das amostras por GDOES. É possível observar na Figura 17 o perfil qualitativo da composição química em função da profundidade para a amostra de 20 min de deposição de TMS para a formação da intercamada. Uma vez que as espessuras das intercamadas variaram, como observado nas medições sobre as micrografias FEG-MEV, as profundidades obtidas no GDOES também variaram a partir dessa camada. Logo, há diferença na profundidade em que o pico de silício perdura em cada amostra e na sua intensidade. Porém, os perfis referentes aos elementos químicos permaneceram semelhantes para todas as amostras analisadas, existindo as três regiões distintas. Dessa forma, será

exposto apenas a análise da amostra de 20 min, que é condizente com os resultados das demais amostras.

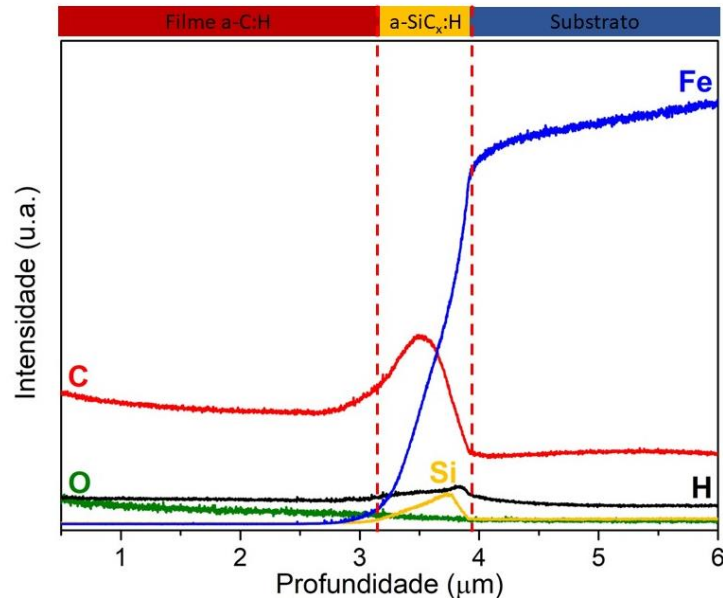


Figura 17 – Perfil qualitativo dos elementos químicos obtido por GDOES para a amostra com 20 min de intercamada de silício (200 °C – TMS) em função da profundidade – Série #1.

A região mais externa (de 0 μm até ~3,2 μm) do perfil plotado de GDOES apresenta uma intensidade alta de carbono e presença sutil de hidrogênio. Isso já era esperado, uma vez que o filme de a-C:H foi produzido com o gás acetileno (C_2H_2) como precursor. Porém, nessa região também é notória a presença de oxigênio contaminante, a qual pode ser consequência da pureza do gás utilizado, pressão parcial de oxigênio no processo, moléculas de oxigênio residual da atmosfera e de umidade absorvidas nas paredes do reator ou até mesmo absorvidos pela superfície do filme em posterior contato com o meio externo da câmara. Essa última justificativa pode ser considerada ao observar que a intensidade de oxigênio é mais notória na região mais superficial, decaindo gradualmente de acordo com a profundidade.

A região da intercamada, destacada entre linhas tracejadas pretas, apresenta concentrações de silício, carbono e hidrogênio, uma vez que esse filme foi depositado a partir de radicais formados da dissociação do $Si(CH_3)_4$ (TMS). A presença de oxigênio é menos significativa do que na região anterior, mas ainda é notável. Essa pouca, mas existente, contribuição pode ser decorrência de contaminações do TMS no processo de evaporação do líquido, além de moléculas gasosas de água

absorvidas nas paredes da câmara de deposição. Essa presença indesejada de oxigênio nas duas camadas depositadas pode ser diminuída mais ainda com o aquecimento das paredes da câmara, para dessorção de vapor d'água residual, ou adição de bombas de vácuo que atinjam níveis de pressão inferiores.

Já na camada mais interna, a partir de $\sim 3,85 \mu\text{m}$, observa-se elevada concentração de ferro, proveniente da liga ferrosa que constitui o substrato, além da presença de carbono. Nota-se que a intensidade do carbono nessa camada não é tão elevada quanto na camada de a-C:H, mas sua proveniência não é a mesma. Na camada mais interna, a presença de carbono pode ser explicada pela composição química do aço utilizado (vide Tabela 1). Não é observada contribuição de oxigênio nessa região, e o sinal de hidrogênio é inferior nessa camada em comparação às demais descritas anteriormente.

Um fenômeno que foi observado em todos os perfis qualitativos dos elementos químicos obtido por GDOES é o aumento do sinal de ferro ainda na região entre linhas pontilhadas (região da intercamada). Isso é consequência de a resolução espacial da técnica ter forte influência da rugosidade do material em questão e pelo GD não ter resolução lateral, fazendo a média dos sinais de toda a superfície pulverizada. Por estarmos tratando de uma região de interface entre dois materiais (intercamada//substrato), a rugosidade de ambos afetará nos perfis adquiridos [80], fato o qual irá gerar comportamentos como os observados na Figura 17.

Novamente, apenas descreveu-se o espectro obtido dessa amostra para simplificar a apresentação de resultados, uma vez que perfis semelhantes foram obtidos para as demais amostras, apenas com variações nas intensidades do silício e nas espessuras das intercamadas. É importante ressaltar que diferenças entre o perfil de oxigênio obtido no GDOES e as concentrações de oxigênio avaliadas no EDS provavelmente são consequência da necessidade de preparar metalograficamente a seção transversal para a análise EDS, agregando oxigênio na nova superfície formada, influência que não existe na técnica de GDOES.

Com os gráficos obtidos de GDOES não é possível obter valores das concentrações sem calibrações prévias. Mas, com os perfis qualitativos em função da profundidade das amostras, pode-se estimar a área abaixo das curvas dos elementos de interesse na região da intercamada e relacionar com as suas concentrações. É possível utilizar esses valores adquiridos para criar razões entre áreas e fazer posterior comparação de composição química entre as diferentes amostras. A aferição

das áreas foi realizada através do manuseio dos dados brutos adquiridos no GDOES no *software OriginPro 9*. A intercamada foi delimitada através da formação de retas tangentes traçadas sobre o perfil adquirido. Removeu-se o *background* e integrou-se o pico para cada elemento de interesse. Com os resultados das áreas adquiridos, fizeram-se as razões.

A Figura 18 apresenta os resultados das razões semiquantitativas obtidas de (a) Si/C, (b) Si/O e C/O para os conteúdos relativos dos elementos na região da intercamada em função do tempo de deposição desta. Observa-se um aumento nas três razões mencionadas com o decorrer do aumento do tempo de deposição da intercamada.

O aumento da razão Si/C pode ser entendido pela diminuição do conteúdo relativo de carbono, de tal forma que o tempo de deposição promove uma reação de liberação de radicais do tipo CH_n , além do lógico aumento do conteúdo relativo de silício. Trabalhos anteriores, como o de Crespi [81], com o precursor HMDSO e P_{base} de 1,0 Pa, demonstraram que razões Si/C iguais ou inferiores a 0,09 garantem boa adesão. A amostra de 10 min de intercamada do trabalho de Cemin [41], com pressão de base superior à do atual trabalho (TMS - P_{base} 1,5 Pa - 200 °C), apresentou a razão Si/C de 0,1, fato que não permite boa adesão do sistema. A lógica que embasa essa avaliação da razão Si/C é o fato que a formação de ligações C-C entre intercamada e filme de a-C:H facilitam a promoção da adesão. Uma vez que o tempo de deposição promove a liberação das moléculas e radicais carbonosos, essa contribuição na adesão acaba se tornando menos significativa com o aumento do tempo de intercamada.

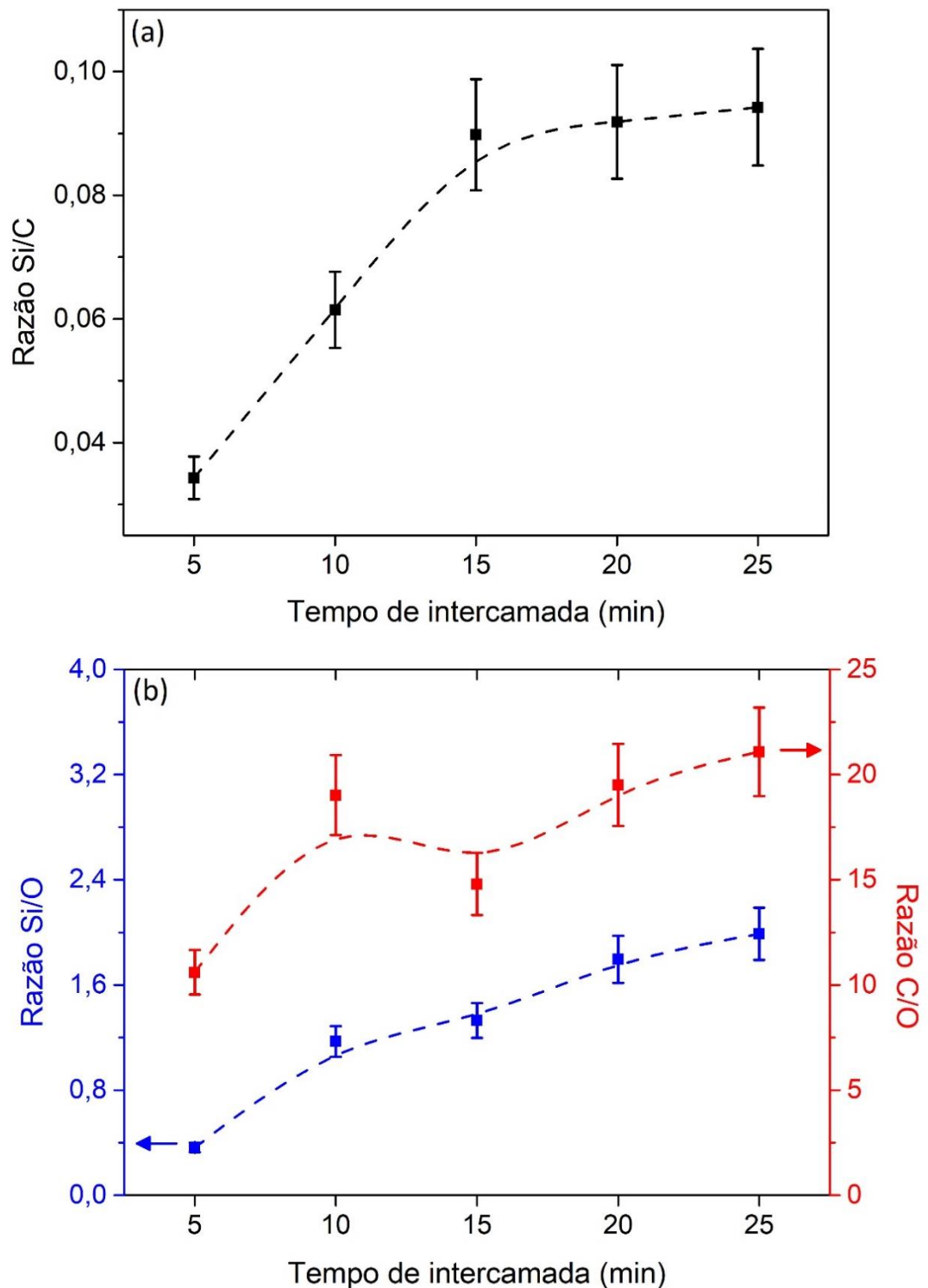


Figura 18 – Razões dos conteúdos (a) Si/C, (b) Si/O e C/O relativos dos elementos na região da intercamada em função do tempo de deposição obtidos pelas áreas das curvas presentes nos gráficos GDOES – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.

O aumento da razão Si/O em função do tempo de deposição também pode ser entendido pelo aumento de conteúdo relativo de silício. Além disso, a tendência da

razão Si/O, bem como o aumento da razão C/O, podem ser associados com a diminuição do conteúdo relativo de oxigênio em função do tempo de deposição. Sabe-se que o oxigênio compromete a adesão do substrato por atuar como terminal para as ligações formadas. A pressão parcial de oxigênio é superior nas etapas iniciais do processo de deposição [74], por motivos como moléculas de oxigênio residual e de umidade da atmosfera absorvidas nas paredes da câmara de deposição. A consequência direta disso se torna a maior presença de oxigênio na interface intercamada//substrato. E, quanto maior o tempo de intercamada, menor será a influência total final do conteúdo relativo de oxigênio, fato que pode colaborar no entendimento do aumento das razões C/O e Si/O. Dessa forma, a não adesão da amostra de 1 min de intercamada pode ser compreendida com a baixa contribuição de silício e excessivo conteúdo relativo de oxigênio, de tal forma que o pouco silício presente tende a estabelecer ligações com o oxigênio, impedindo a formação de ligações fortes do tipo Si-C.

A estrutura vibracional da camada intermediária foi analisada mediante FTIR nas amostras com 1 minuto de deposição de DLC, o qual o espectro obtido está presente na Figura 19a. Inicialmente, em menores números de onda, $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, observam-se, respectivamente, contribuições de Si-C do modo vibracional *stretching* e Si-O- com ligações com carbono (Si-O-C) ou silício (Si-O-Si) de modo vibracional assimétrico [82]–[84]. Nota-se que, para a amostra de 5 min, a intensidade das bandas referentes a ligação Si-O e Si-C são próximas, porém ocorre uma breve diminuição da banda Si-O em comparação a banda Si-C para tempos superiores de deposição da intercamada. Logo, tempos maiores de intercamadas têm menos contribuições relativas de ligações com oxigênio, fato que condiz com as razões obtidas nas análises GDOES previamente discutidas (vide Figura 18). Além disso, a intensidade das bandas que envolvem silício aumenta consideravelmente de acordo com o aumento do tempo de intercamada. Um outro efeito da queda do conteúdo de oxigênio com o aumento do tempo de deposição é mudança da banda localizada em 1500 cm^{-1} e associada à dupla ligação C-C. A banda está constituída de duas contribuições em 1415 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} e, esta última contribuição, aumenta em função do tempo de deposição da intercamada. Interpreta-se que a contribuição C=C localizada em 1515 cm^{-1} não contenha oxigênios associados. Assim, o aumento do tempo de deposição, aumenta a contribuição em 1515 cm^{-1} devido ao menor conteúdo de oxigênio.

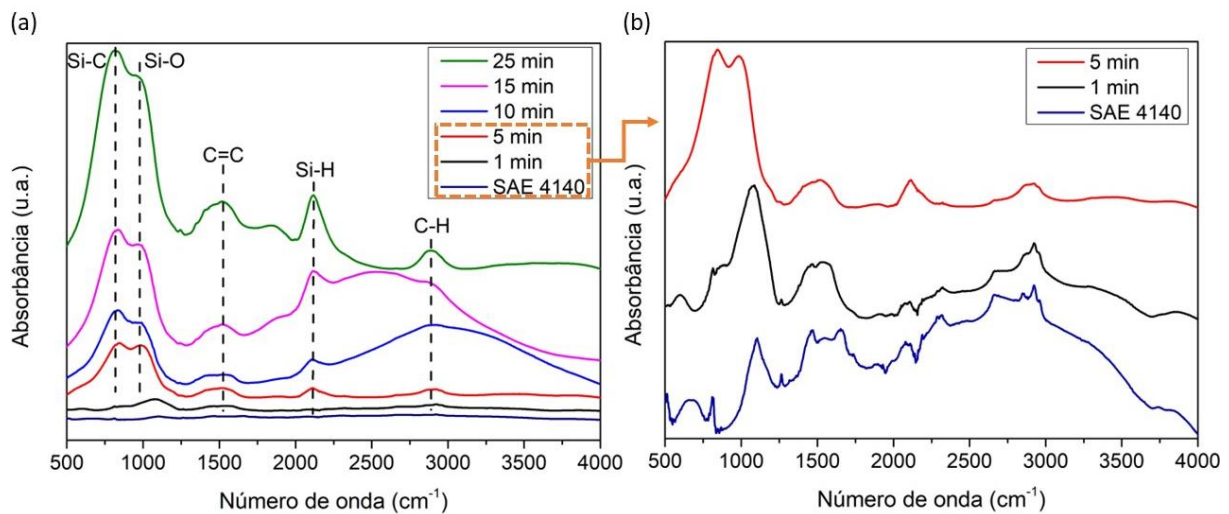


Figura 19 – (a) FTIR das amostras com intercamadas depositadas em diferentes tempos e do aço SAE 4140 (b) espectro normalizado das amostras de 1 min, 5 min de deposição e SAE 4140 – Série #1.

Observa-se diferença drástica entre o perfil do FTIR da amostra de 1 minuto de deposição da intercamada em comparação com as demais. Dessa forma, plotou-se junto o espectro do aço SAE 4140, para tê-lo como comparativa (Figura 19a em azul marinho). E, para facilitar a visualização das bandas, plotou-se separadamente os perfis normalizados de 1 min, 5 min de deposição e do aço SAE 4140 (Figura 19b). Nota-se que o espectro da amostra de 1 minuto se assemelha mais com a do aço, apresentando bandas com posições semelhantes. Com isso, realizou-se GDOES sobre a amostra de 1 min para verificar se houve deposição da intercamada e se as bandas com valores possíveis de contribuição de silício poderiam ser classificadas como tal para essa amostra. O gráfico GDOES obtido está presente na Figura 20, e nele podemos observar pouca, porém existente, contribuição do silício. Essa baixa contribuição é o motivo pelo qual o espectro FTIR da amostra de 1 min se assemelha mais com o espectro do aço do que com os espectros das outras amostras.

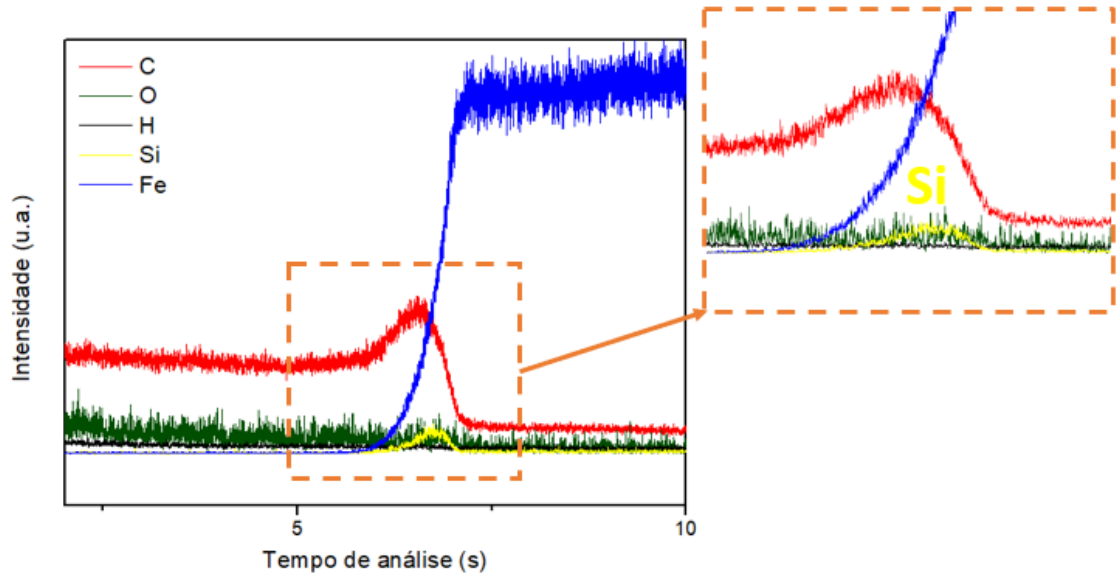


Figura 20 – Análise GDOES da amostra de 1 min de intercamada e 1 min de DLC – Série #1.

Voltando para a Figura 19, observa-se também com bastante nitidez o aumento da intensidade da banda referente ao modo vibracional *stretching* da ligação Si-H de acordo com o aumento do tempo de deposição de intercamada, em $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$, o que induz a maiores contribuições de silício nessas intercamadas, porém com ligações em hidrogênios terminais, o que não é benéfico para a adesão do sistema a-SiC_x:H/a-C:H. Também se observa contribuição C=C em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ e C-H em $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, ambas bandas presentes em todas as amostras depositadas [82].

Além disso, realizou-se a análise de espectroscopia Raman sobre os filmes de DLC depositados, visando aprofundar a avaliação físico-química estrutural do material obtido. A Figura 21a apresenta o espectro Raman para o filme de DLC da amostra de 20 min de deposição de intercamada. Observa-se a existência de uma contribuição em número de onda $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$, correspondente a banda grafite (banda G), além da contribuição de menor intensidade em $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a banda desordem (banda D) e forma uma espécie de “ombro” na banda maior. Pode-se utilizar a Figura 21b, que é um diagrama de espectros Raman de diferentes materiais carbonosos, para comparar o resultado obtido e comprovar que a existência dessas duas bandas em suas respectivas posições são características de filmes de a-C:H [8].

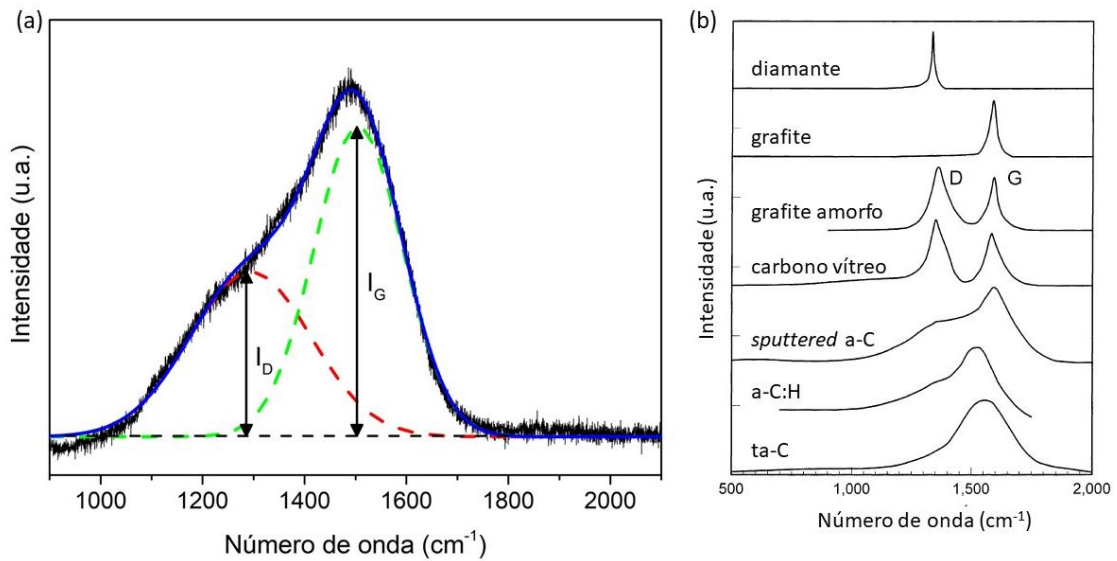


Figura 21 – (a) Espectro Raman do filme de a-C:H com tempo de deposição da intercamada de 10 min e do DLC de 60 min; (b) diagramas ilustrativos de espectros Raman de diferentes materiais carbonosos (Adaptado de [8]) – Série #1.

A banda G representa os modos de vibrações todos dos carbonos sp^2 presentes na estrutura na região analisada, sendo alifáticos ou aromáticos, e a banda D representa os modos vibracionais dos sítios sp^2 especificamente de anéis aromáticos. Dessa forma, torna-se possível estabelecer uma relação entre as bandas através da razão das intensidades I_D/I_G e a quantidade de anéis presentes. Quanto maior for o número de anéis aromáticos na estrutura de determinado material, maior será a intensidade da banda D, logo, maior será a razão I_D/I_G . Caso ocorra a diminuição do número de anéis aromáticos, e conseqüente diminuição na razão em questão, maior será o grau de desordem da estrutura a-C, logo, maior será a contribuição de hibridização sp^3 [8].

Levando isso em consideração, torna-se importante aferir a razão I_D/I_G das amostras para esclarecer se há mudanças significativas na fração de carbonos sp^3 no filme carbonoso depositado por 60 minutos. É de interesse também avaliar a variação da posição da banda G, que, caso ocorra deslocamento para números de onda menores, sugere que houve um aumento de conteúdo de hidrogênio no filme formado [8]. Na Figura 22 é possível observar como esses dois fatores variam com o tempo de deposição da intercamada. Os resultados plotados foram adquiridos através da utilização do *software OriginPro 9* para realização da deconvolução gaussiana dos espectros das amostras. Em cada amostra, realizaram-se a aquisição de três

espectros, para se ter valores de desvio padrão dos dados a serem analisados, além de ter noção do grau de dispersão desses dados.

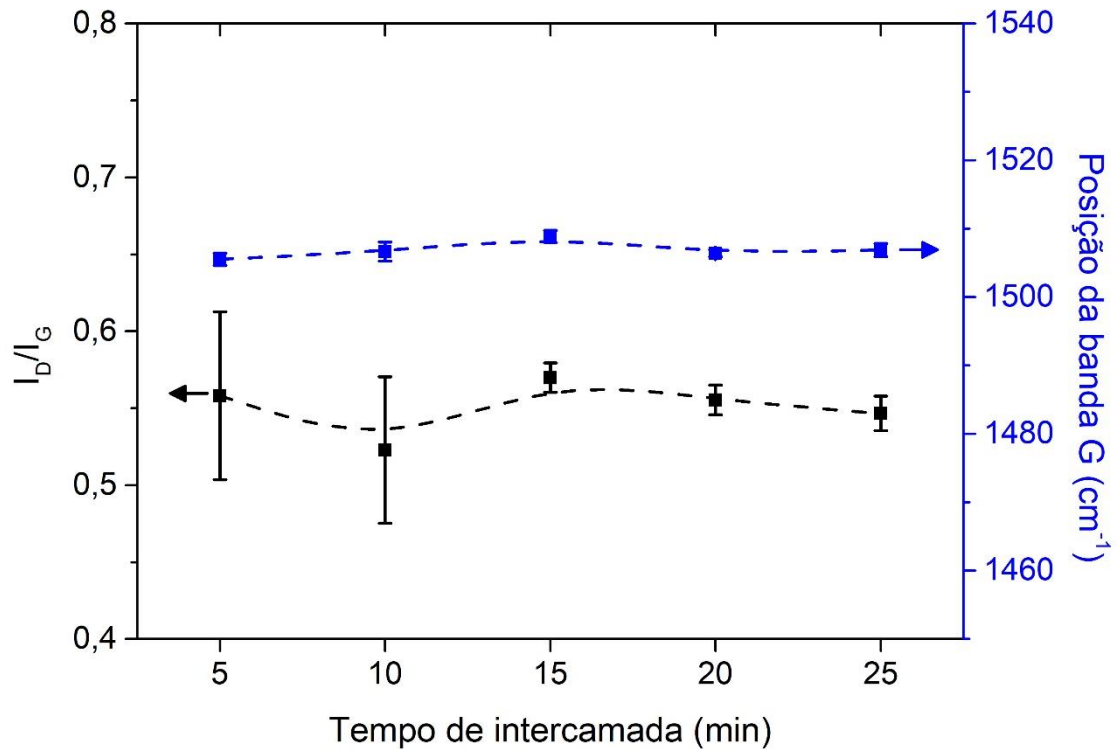


Figura 22 – Variação da razão I_D/I_G e da posição da banda G em função do tempo de deposição da intercamada. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.

Os resultados apresentados na Figura 22 não apresentam variações significativas nas duas características avaliadas, razão I_D/I_G e posição da banda G. Nota-se que a posição da banda G apresenta valores muito próximos de formar uma constante, enquanto a razão I_D/I_G apresenta variação brevemente mais significativa, porém sem apresentar uma tendência clara ao relacionar com variação no parâmetro da deposição da camada intermediária. Isso é consequência dos parâmetros utilizados para a deposição do revestimento de a-C:H serem os mesmos para todas as amostras, além da técnica utilizada realizar apenas uma análise superficial da amostra, logo os espectros adquiridos não devem variar com mudanças na camada intermediária. Com isso é possível inferir que a variação no tempo de deposição da intercamada não influencia de modo expressivo na estrutura química dos filmes de a-C:H obtidos.

Também foi realizado a espectroscopia Raman das amostras de 1 minuto de deposição de a-C:H, para tentar avaliar se há variação significativa na estrutura

química da intercamada em função do tempo de deposição. Os espectros adquiridos estão presentes na Figura 23. Nela podemos observar contribuições em $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, referente a possíveis ligações Si-Si ou a-Si:H e contribuições de Si-C em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ [85]–[87]. Além disso, por ter deposição de 1 minuto de plasma de acetileno após a deposição da camada intermediária, também é possível observar as contribuições das bandas G e D nessas amostras [8]. Apesar de ser possível observar esses picos, não é nítida a variação das contribuições de uma intercamada para outra. Possivelmente grandes variações não são evidentes devido a breve deposição de a-C:H, e, uma vez que a espectroscopia Raman é uma técnica superficial, isso impede a avaliação detalhada da camada inferior ao DLC.

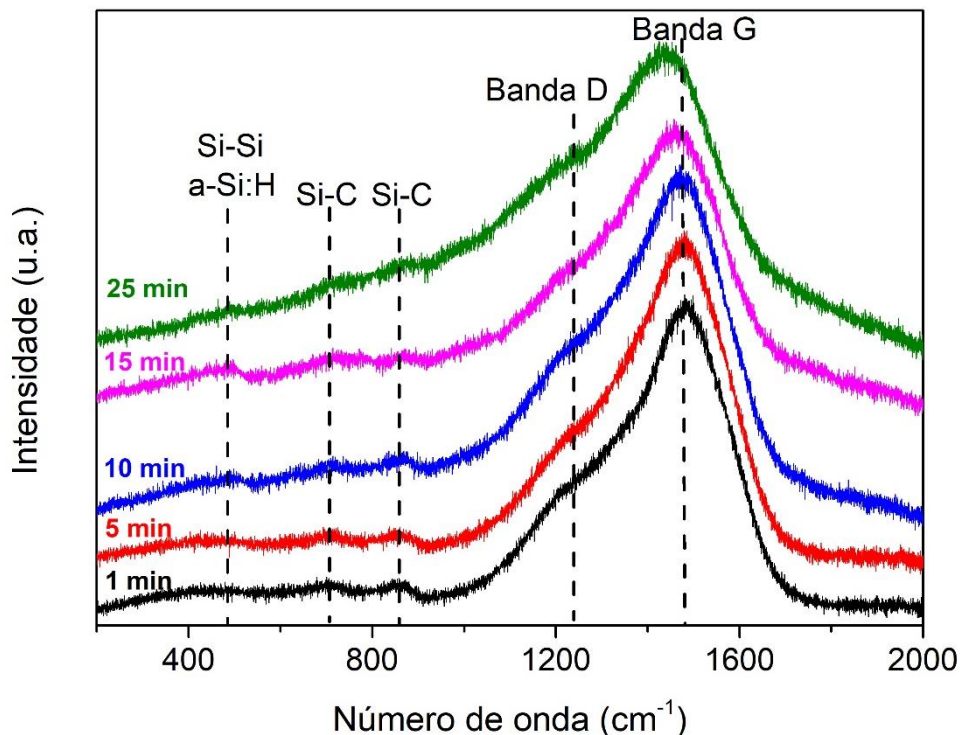


Figura 23 – Espectro Raman das amostras com variação do tempo de intercamada e com 1 min de deposição de DLC – Série #1.

A aferição da nanodureza dos filmes obtidos foi realizada visando determinar propriedades mecânicas do material. Os resultados estão dispostos na Figura 24, juntamente com o valor obtido do aço SAE 4140 apenas lixado e polido para sequente comparação. Nota-se que as durezas dos filmes depositados apresentam valores próximos entre si, e extremamente altos em comparação com a dureza do aço sem

deposições. O valor médio de dureza obtido para todos os filmes é de $(20,06 \pm 1,95)$ GPa.

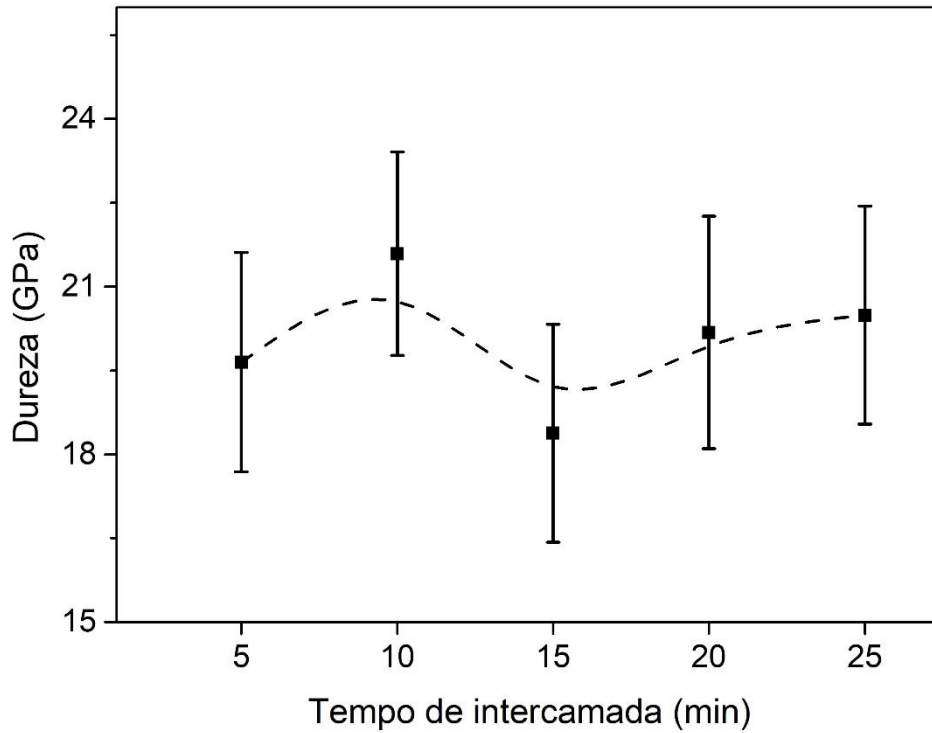


Figura 24 – Nanodureza superficial dos revestimentos obtidos em função do tempo de deposição da intercamada (a-Si_xC_x:H) – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.

4.1.3 Densidade de defeitos e rugosidade

A densidade de defeitos foi aferida através do manejo no *software ImageJ* de micrografias feitas da superfície das amostras em um microscópio ótico. Defeitos são classificados como heterogeneidades presentes na superfície do filme formado, englobando descontinuidades, poros, nucleações etc. No *software*, pode-se determinar a área total, a área ocupada pelos defeitos, o número e o tamanho médio dos defeitos presentes em cada micrografia com magnificação 100x. Para cada amostra analisada, realizaram-se cinco micrografias da sua superfície (quatro nos quadrantes e uma na região central), visando obter um valor médio (aritmético) representativo e o respectivo desvio padrão médio (incerteza).

A Figura 25 apresenta micrografias das superfícies do filme a-C:H das amostras de 5 e 25 min de intercamada. Em ambas, nota-se a presença de defeitos com formato arredondado na superfície. Porém, na amostra de 5 min de intercamada, observa-se um filme muito mais homogêneo, com uma quantidade menos significativa de defeitos,

e com tamanho médio de $4,25 \mu\text{m}$. Já na amostra de 25 min o tamanho médio dos defeitos aumenta para $7,67 \mu\text{m}$, além de um aumento significativo na quantidade de defeitos presentes. As demais amostras (10, 15 e 20 min) apresentam valores intermediários essas amostras extremas, aumentando a quantidade de defeitos de acordo com o aumento do tempo de deposição.

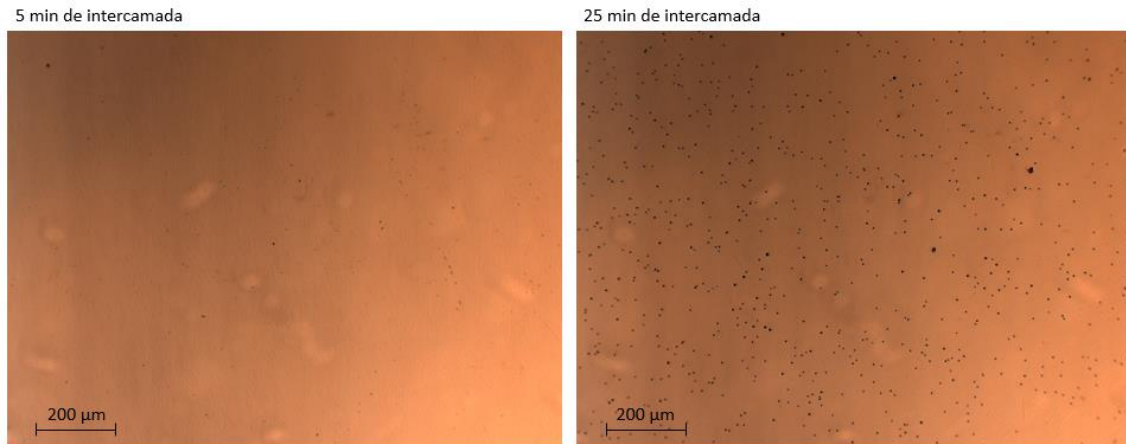


Figura 25 – Micrografias da superfície dos filmes de a-C:H das amostras de 5 e 25 min de intercamada obtidas por microscopia óptica – Série #1.

A Figura 26 apresenta os resultados obtidos das análises realizadas sobre essas micrografias ópticas das superfícies com seus manuseios no *ImageJ*. Em preto, observa-se a razão de defeitos, que corresponde a divisão da área de defeitos presentes na micrografia pela área total da imagem em porcentagem (%). Em azul, há os valores adquiridos para a densidade de defeito (defeitos/ cm^2) de cada amostra, que é calculado através do número de defeitos presentes na micrografia dividido pela área total da imagem. No gráfico plotado, nota-se que tanto a razão de defeitos quanto a densidade de defeitos aumentam em função do tempo de deposição da intercamada, gerando filmes com mais heterogeneidades em suas morfologias em tempos maiores. Essa tendência pode ser consequência da formação de *clusters* de material depositado, os quais aumentariam em função do tempo de deposição da intercamada. Ou ter relação à desgaseificação de reações químicas contínuas na intercamada, o que interferiria na morfologia do revestimento subsequente depositado.

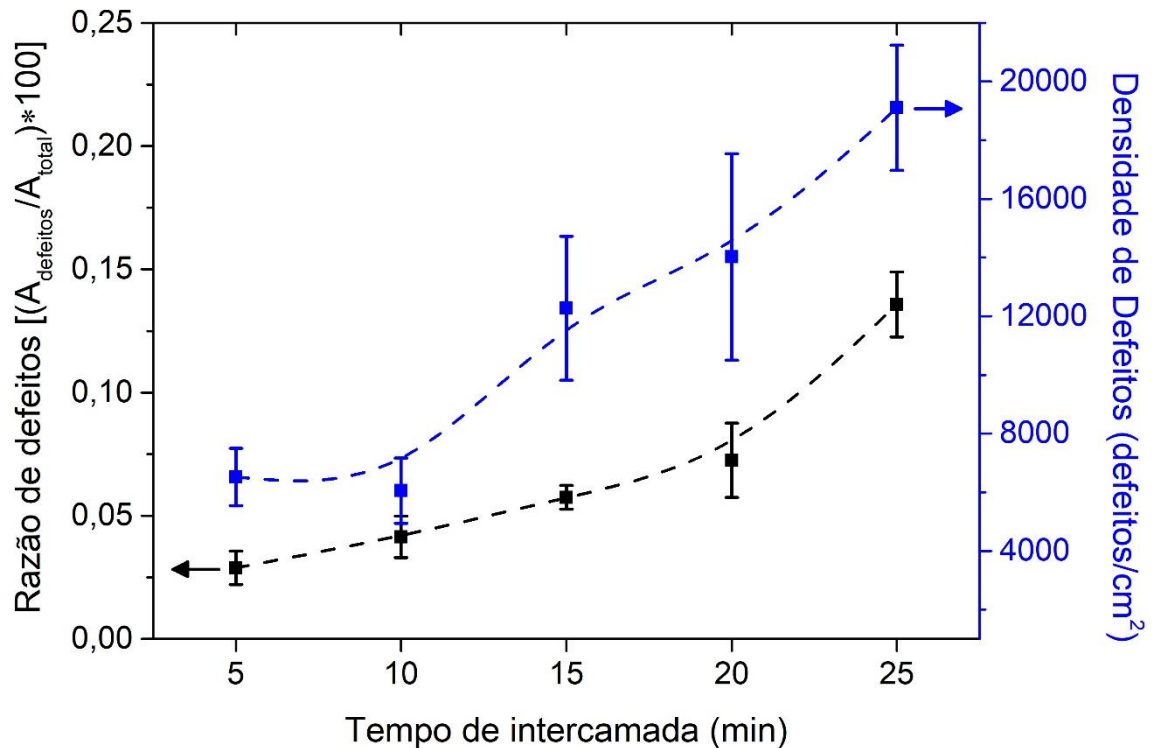


Figura 26 – Variação da razão de defeitos e da densidade de defeitos da superfície dos revestimentos obtidos em função do tempo de deposição da intercamada a-SiCx:H – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.

Para entender a morfologia dos filmes formados também foi realizado a análise da rugosidade da superfície. O ensaio de rugosidade realizado no perfilômetro fornece o Ra (rugosidade média) a partir das características macroscópicas da superfície da amostra, considerando o relevo e as ondulações presentes. Dessa forma, quanto maior o número de heterogeneidades da superfície, maior será o valor de Ra. Em cada amostra, foram realizadas cinco aferições de rugosidade para se obter um valor mais exato sobre toda a superfície. No ensaio realizado sobre as amostras da série em questão (Figura 27a), observa-se que Ra apresenta a mesma tendência que as análises de defeitos presentes na Figura 26, começando em valores de rugosidade de $(7,1 \pm 0,2)$ nm e evoluindo até $(9,7 \pm 0,9)$ nm. Uma vez que ocorre o aumento de defeitos em função do tempo de deposição, o acréscimo de heterogeneidades será observado no aumento de ondulações presentes, logo essa tendência já era esperada. Valores maiores de desvio padrão são observados nas amostras de 20 e 25 min, isso é consequência de uma morfologia menos homogênea ao longo de toda a superfície, logo valores mais distintos serão obtidos nas cinco medições sobre uma amostra. A Figura 27b ilustra as direções que foram feitas as medições das rugosidades sobre a superfície da amostra com o apalpador do perfilômetro. Essa

representação facilita a compreensão do porquê dos filmes de maiores tempos de intercâmara morfologia menos homogênea resultam em maiores valores de desvio padrão. Para fins de comparação, a rugosidade Ra aferida do aço SAE 4140 polido é de $(12,5 \pm 0,2)$ nm, valor superior a todas as amostras depositadas.

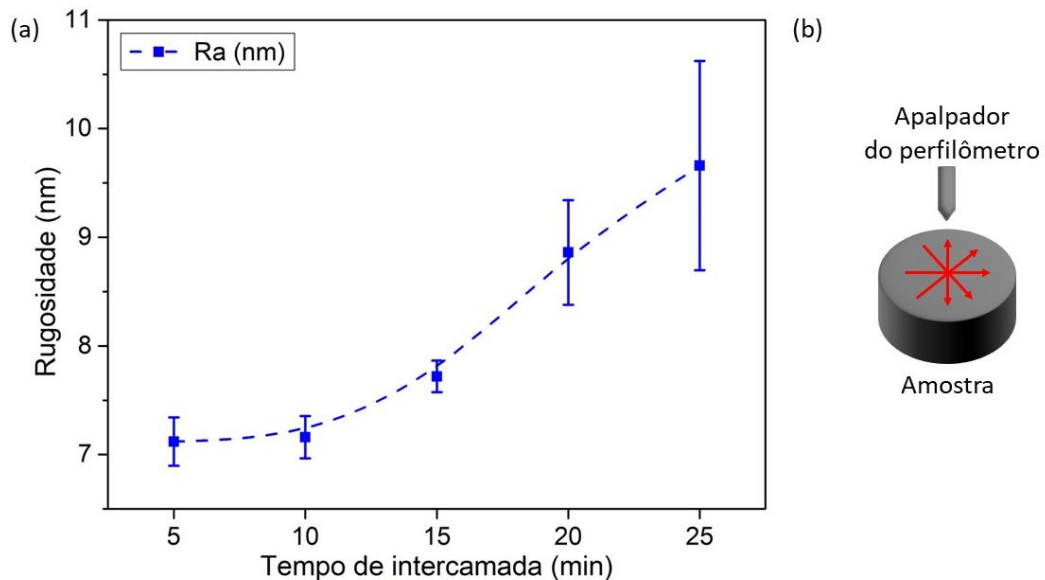


Figura 27– (a) Rugosidade média obtida em função do tempo de deposição da intercâmara (a-SiC_x:H) (b) direções que foram aferidas as rugosidades sobre a superfície da amostra com o apalpador do perfilômetro – Série #1. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.

4.1.4 Análise quantitativa de adesão

As amostras que não sofreram delaminação total ao serem retiradas da câmara de deposição, ou seja, todas exceto a amostra de 1 min de intercâmara, foram submetidas ao teste de esclerometria linear, visando analisar a adesão quantitativa do sistema constituído pelo filme de a-C:H e a-SiC_x:H sobre o substrato. Com essa análise determina-se a carga crítica L_{c2} , que corresponde a força adesiva quando se inicia a delaminação do filme. Na Figura 28a é possível observar a maneira que foi aferida o valor de carga crítica suportada pelo filme para um dos gráficos das triplicatas obtidas da amostra de 10 min de deposição da intercâmara. Esse gráfico demonstra como a força normal (N) e o coeficiente de atrito (COF) variam em função do tempo de análise. Enquanto a força normal aplicada sobre o filme aumenta linearmente, o COF permanece com comportamento linear constante até sofrer abrupta variação em aproximadamente 73 segundos nesta análise. Esse estágio, que corresponde uma

força normal aplicada de 4,69 N, é acompanhando pelo começo do processo de delaminação do filme, o qual se propaga até o final da trilha de riscamento. Dessa forma, a força normal de 4,69 N é considerada a carga crítica necessária para ocorrer o deslocamento do revestimento nessa trilha de riscamento. A Figura 28b é a micrografia FEG-MEV do início do deslocamento do filme marcado pelo alcance do valor de força normal equivalente à carga crítica suportada.

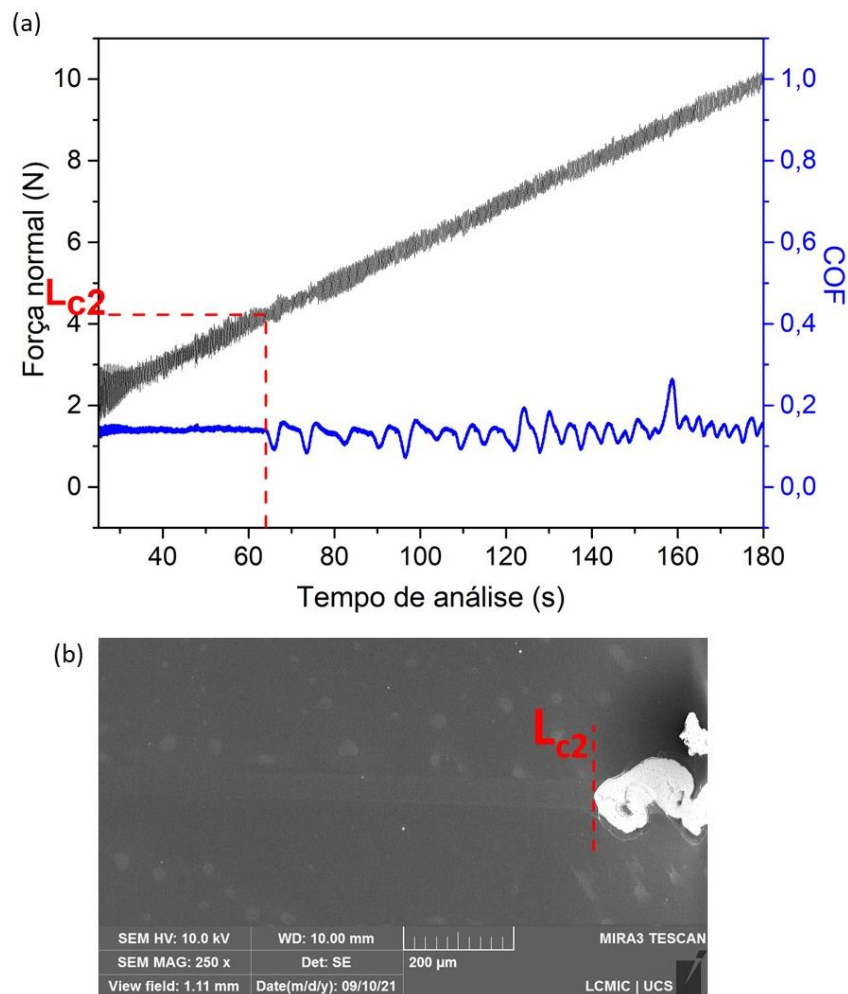


Figura 28 – (a) Comportamento da força normal e do COF em função do tempo de riscamento no ensaio de esclerometria linear para uma das triplicatas da amostra de 10 min de intercamada; (b) micrografia FEG-MEV do início do deslocamento do filme – Série #1

A Figura 29 demonstra mais detalhadamente a micrografia EDS do início do deslocamento em uma das trilhas realizadas. Nela conseguimos observar a região na qual a carga crítica suportada pelo filme já fora excedida, fato que proporcionou o descolamento do filme de a-C:H e da intercamada a-SiC_x:H, simultaneamente,

deixando à mostra o substrato de liga ferrosa. Isso indica que as ligações Si-Fe, presentes entre intercamada e substrato, foram as quais quebraram com maior facilidade. Poderia ocorrer a quebra das ligações Si-C, entre intercamada e DLC, porém isso não foi observado uma vez que a superfície exposta é a do substrato. Isso pode ser consequência das ligações Si-C exigirem maiores energias para dissociação, $\Delta H_{f298}=435$ kJ/mol, em comparação as ligações Si-Fe ($\Delta H_{f298}=297$ kJ/mol) [88]. Logo, o deslocamento ocorre na interface intercamada//substrato.

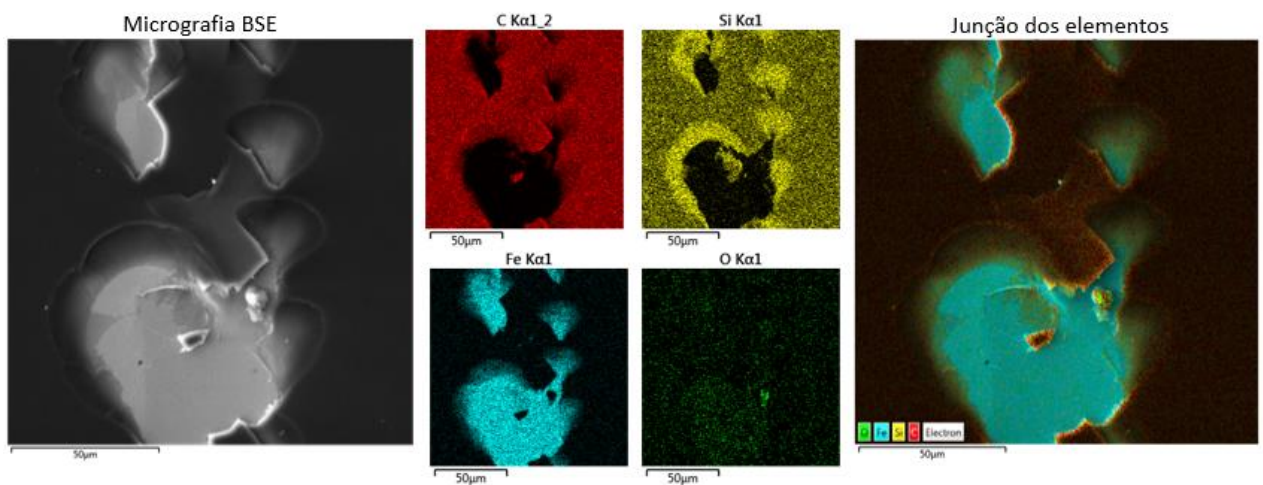


Figura 29 – Mapeamento de composição química elemental obtido por EDS da região inicial do deslocamento do filme da trilha realizada na esclerometria linear – Série #1.

A composição da intercamada e das interfaces também tem grande influência sobre o comportamento do sistema, principalmente a presença de oxigênio nessas regiões. O oxigênio atua como terminal para as ligações, comprometendo a boa adesão do sistema. Dessa forma, o fenômeno observado na Figura 29 também pode ser compreendido pela pressão parcial de oxigênio ser maior nas etapas iniciais do processo. Como consequência disso, a presença do oxigênio na interface mais interna (intercamada//substrato) é mais intensa do que na interface mais externa (DLC//intercamada) [80]. Então, na interface mais interna ocorre a formação de ligações terminais Si=O e Fe=O que substituem ligações Si-Fe, fato que diminui a adesão dessas regiões e favorece a delaminação do revestimento de tal forma que deixe o substrato à mostra.

Análises como as realizadas na Figura 28a foram feitas para cada uma das três aferições sobre o filme de cada amostra da série, com exceção da amostra de 1 min

de intercamada, uma vez que essa delaminou ao ser retirada da câmara de deposição. Os valores de L_{c2} para deslocamento dos filmes obtidos em função do tempo de deposição de intercamada estão plotados na Figura 30, juntamente com os respectivos desvios padrões. Nesse gráfico, podemos observar que a carga crítica varia de ~4 a ~4,5 N considerando todas as amostras analisadas. Nota-se que, apesar do tempo de deposição ser bem distinto, os valores de carga normal suportados pelos filmes até ocorrer a delaminação são consideravelmente próximos considerando os desvios padrão.

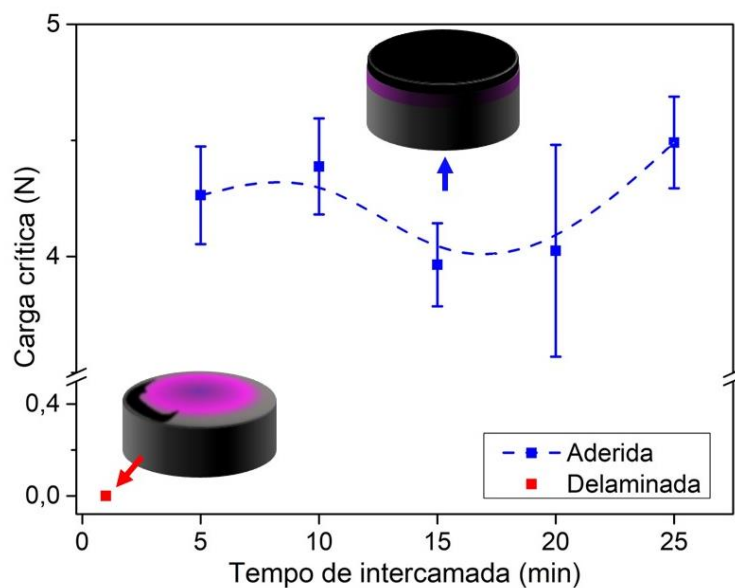


Figura 30 – Carga crítica de deslocamento dos filmes produzidos em função do tempo de deposição da camada intermediária (a-SiC_x:H) – Série #1. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.

Os valores de L_{c2} das amostras de tempos de deposição da intercamada de a-SiC_x:H extremos, 5 e 25 min, apresentam valores de $(4,26 \pm 0,21)$ N e $(4,49 \pm 0,20)$ N, respectivamente. Além disso, não é observada uma tendência clara, uma vez que o gráfico inicia com um breve aumento da carga crítica suportada pelo filme de 5 a 10 min, seguida por uma queda para as amostras de 15 e 20 min, com aumento novamente para a amostra de 25 min.

4.2 SÉRIE DE VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE BASE

4.2.1 Análise visual da adesão

A Figura 31 apresenta uma fotografia dos revestimentos de a-C:H obtidos através da utilização da camada de adesão de a-SiC_x:H sobre o substrato variando a pressão de base de deposição. Nenhuma amostra dessa batelada sofreu delaminação espontânea. Dessa forma, observa-se a adesão em todas as amostras com diferentes pressões de base.

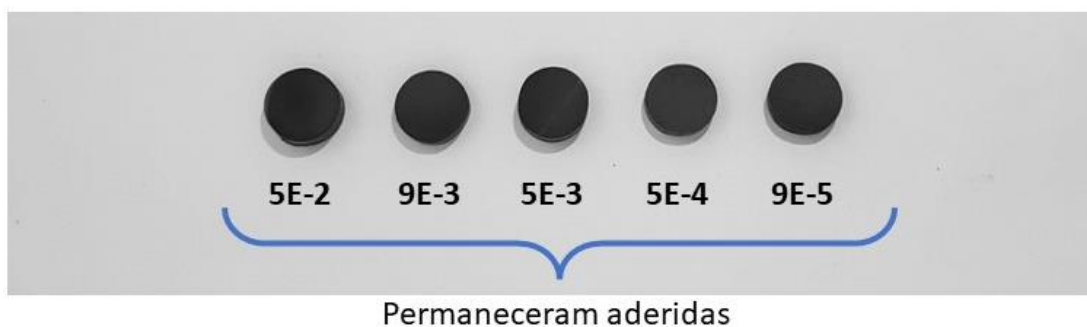


Figura 31 – Adesão das amostras após retirada da câmara de deposição – Série #2.

4.2.2 Análise microestrutural e química da seção transversal

Na Figura 32 é possível observar a micrografia da seção transversal da amostra de pressão de base 5E-3 mbar. Apenas o resultado dessa amostra será exibido, uma vez que as demais amostras tiveram as mesmas características observadas. Dentre essas características, nota-se a existência de três regiões distintas, sendo estas o revestimento de carbono e a camada intermediária, que se estendem por toda a seção transversal de maneira uniforme, porém com morfologia não tão bem definida, por se tratar de camadas amorfas, além da camada inferior, o substrato.

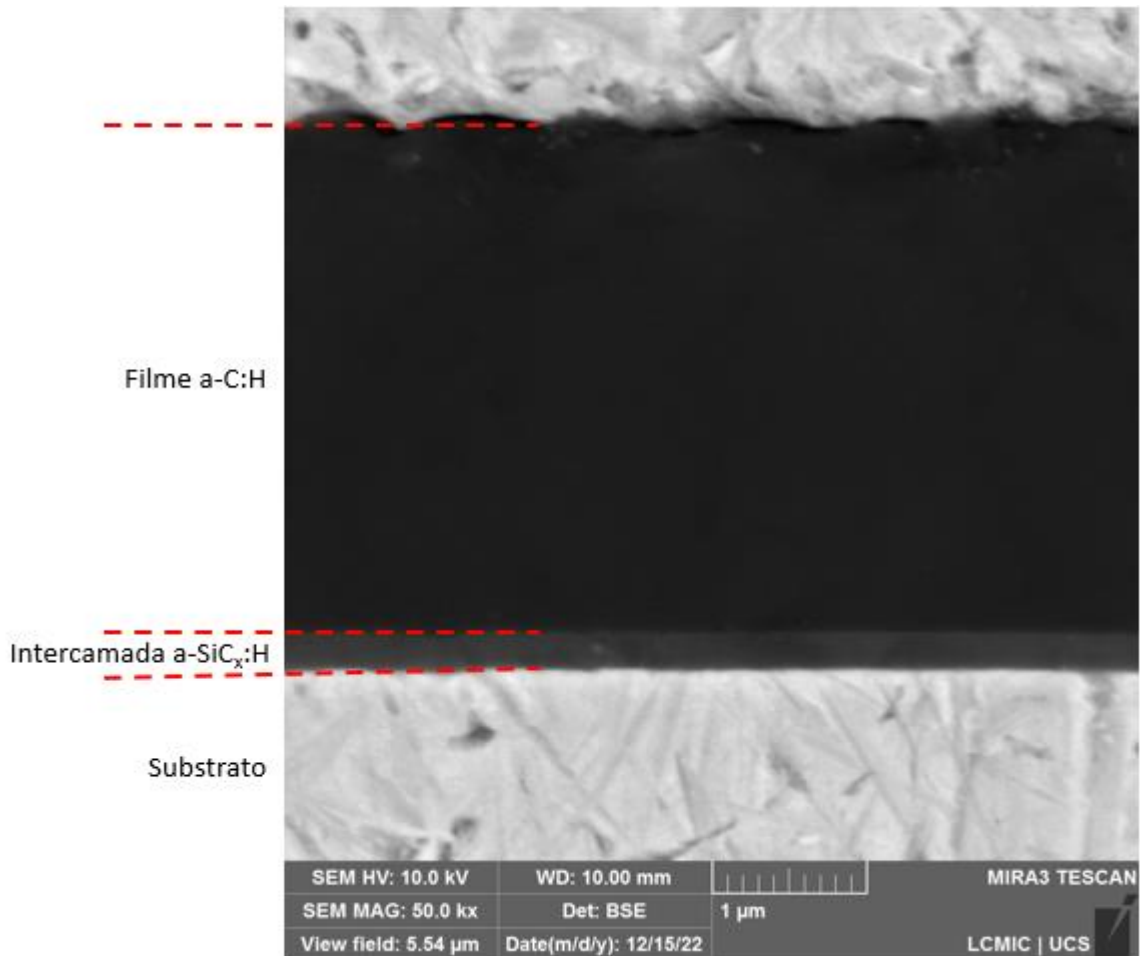


Figura 32 – Micrografia de FEG-MEV em seção transversal da amostra 5E-3 – Série #2.

Na Figura 33a é possível observar o mapa químico de composição e o perfil químico elementar em função da profundidade desta mesma amostra. Através dessas análises, comprova-se que o revestimento superior é majoritariamente constituído de carbono, a camada intermediária é composta de silício e o substrato é ferroso. Observa-se também a presença de oxigênio, principalmente na região do substrato, isso é consequência de formações de ligações envolvendo oxigênio durante o processo de corte, lixamento e polimento da seção transversal da amostra para submissão as análises de FEG-MEV e EDS. Apesar do perfil químico elementar (Figura 33b) não substituir a análise de GDOES na sua precisão, essa técnica já demonstra, de maneira menos detalhada, como é o comportamento da composição do sistema em função da seção transversal. Observa-se, dessa forma, na região mais externa, alta abundância de carbono, a qual diminui, mas não cessa, na região da intercamada. E existência de carbono na região do revestimento e da intercamada já

era esperada, uma vez que os precursores de ambas essas camadas possuírem esse elemento em sua composição (C_2H_2 e $C_4H_{12}Si$, respectivamente). Já na intercamada observa-se o aumento do sinal de silício (consequência do precursor TMS), que decai gradualmente conforme o aumento do sinal de ferro, o qual corresponde ao principal elemento do substrato.

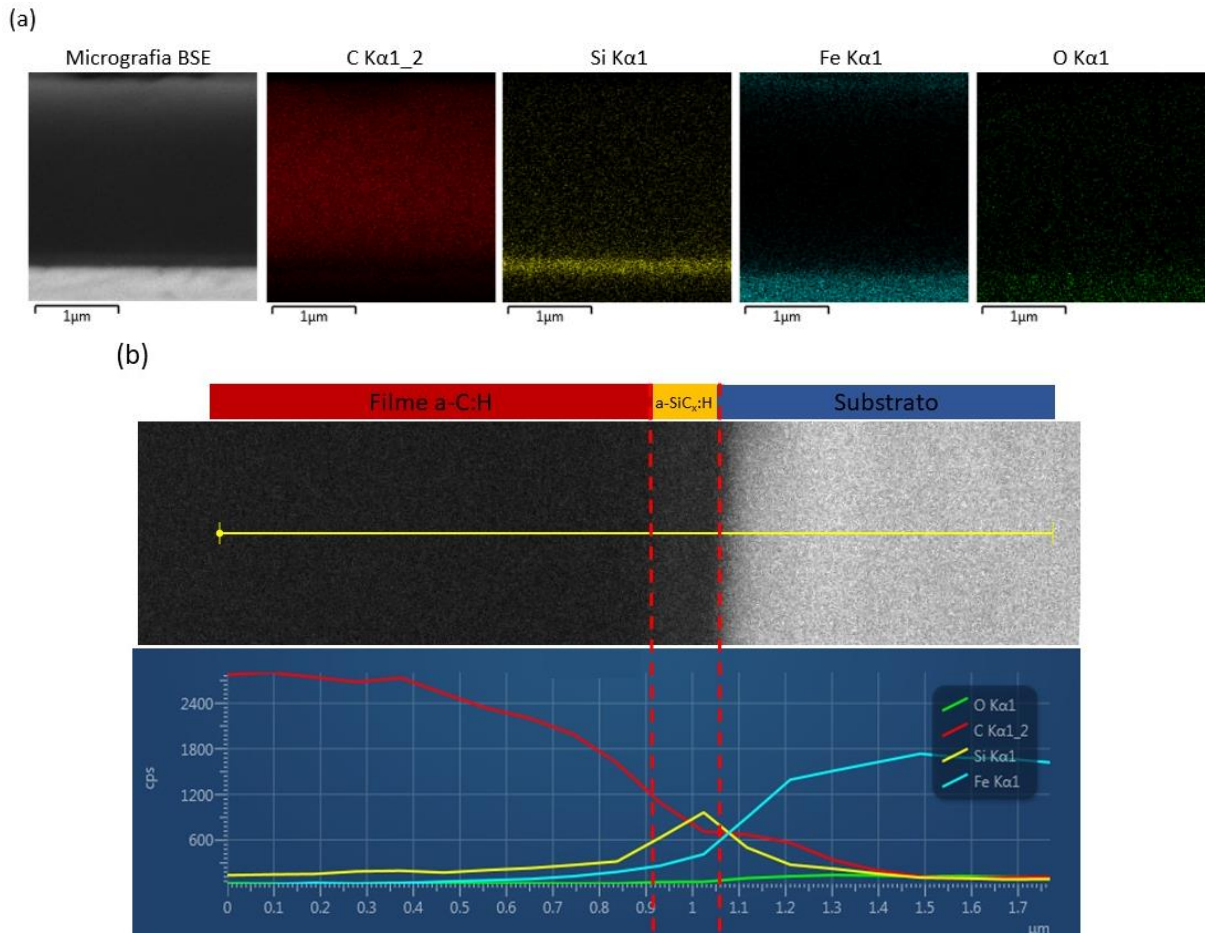


Figura 33 – EDS da amostra de pressão de base 5E-3 (a) mapa químico de composição e (b) perfil químico elementar – Série #2.

Partindo das micrografias de FEG-MEV das seções transversais das amostras, mediram-se as espessuras das intercamadas e dos revestimentos carbonosos. A Figura 34 é o gráfico da variação da espessura da intercamada em função da pressão de base utilizada na deposição, a curva formada segue um comportamento similar ao de uma função quadrática. Dessa forma, o gráfico inicia com uma espessura de $(0,42 \pm 0,01)$ μ m para a amostra de 5E-2 mbar, diminuindo o valor para $(0,26 \pm 0,01)$ e $(0,25 \pm 0,01)$ μ m para as amostras de 9E-3 e 5E-3 mbar, respectivamente. E aumentando gradualmente de $(0,43 \pm 0,01)$ e $(0,63 \pm 0,01)$ μ m para as amostras de 5E-4 e 9E-5

mbar. Uma possível explicação para o valor alto da amostra 5E-2 em comparação as amostras de pressão próxima (9E-3 e 5E-3) é o fato de, para se obter um vácuo não tão eficiente, foi necessário fechar parcialmente a válvula que liga o sistema de bombas de vácuo com a câmara de deposição. Apesar de tentar manter a quantidade de reagente constante dentro do reator entre as diferentes deposições através do cálculo de diferença entre o valor da pressão de base e o valor da pressão com os reagentes injetados, esse fechamento parcial da válvula pode ter favorecido a presença de maiores quantidades de reagentes na câmara, gerando uma maior espessura da intercamada. Já para as amostras que tiveram a utilização da difusora para adquirir menores pressões (5E-4 e 9E-5), possivelmente tiveram espessuras superiores as demais por consequência de terem menos gás residual atmosférico reagindo com as os radicais formados do precursor TMS, permitindo uma maior deposição de silício sobre o substrato. A espessura média dos filmes carbonosos medidos nas micrografias FEG-MEV foi de $(3,35 \pm 0,01) \mu\text{m}$ para todas as amostras.

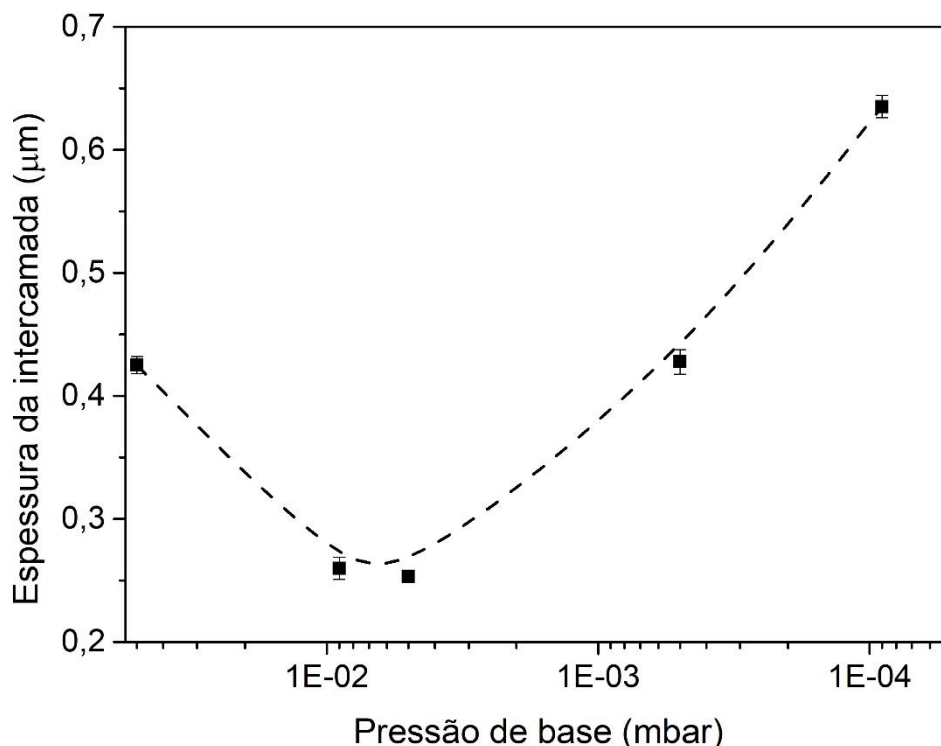


Figura 34 – Variação da espessura da intercamada em função da pressão de base – Série #2. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.

Complementando o resultado obtido por EDS, o perfil de composição química elementar formado a partir da análise por GDOES está disposto na Figura 35. Todas as demais amostras apresentaram perfis similares, desta forma, para simplificar, será

exposto apenas o resultado desta amostra. Os resultados obtidos por GDOES condizem com os resultados de EDS previamente descritos.

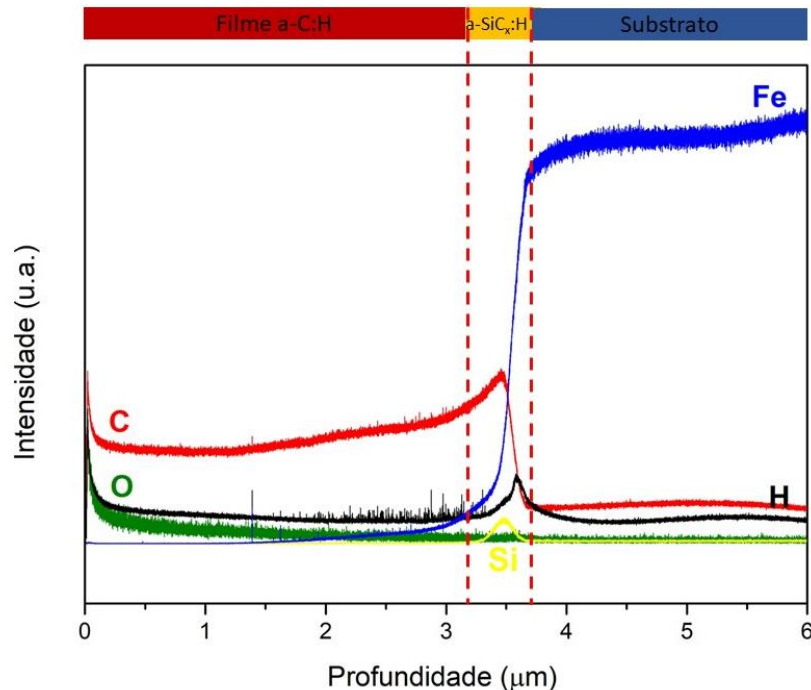


Figura 35 – Perfil qualitativo dos elementos químicos obtido por GDOES para a amostra 5E-4 em função da profundidade – Série #2.

Estimando a área abaixo das curvas dos elementos na região da intercamada, obteve-se as razões semiquantitativas de conteúdos relativos. A Figura 36 tem os resultados das razões de (a) Si/C, bem como (b) Si/O e C/O. Torna-se importante salientar que as razões Si/C para todas as amostras, com exceção da 9E-5, possuem valores inferiores à 0,09, o que, segundo a bibliografia [81], garante uma boa adesão do sistema. Conforme já fora explicado na Série #1, a avaliação dessa razão tem relação direta com a formação de ligações C-C entre intercamada e filme de a-C:H, que, por serem ligações fortes, facilitam a promoção da adesão do sistema. O fato da amostra 9E-5 apresentar essa razão superior a 0,09 poderá ter influência sobre os resultados de carga crítica que serão apresentados na seção de análise quantitativa da adesão (4.2.4) dessa série. A tendência observada nessa razão é semelhante à tendência observada no gráfico da espessura da intercamada (Figura 34) em função da pressão de base, tendo exceção apenas o ponto 9E-3. Ambas as tendências serem semelhantes é condizente, uma vez que intercamadas mais espessas geram maiores contribuições de silício na região de interesse, logo a razão Si/C deve aumentar.

A razão Si/O possui a mesma tendência que a razão Si/C, já a razão C/O em função da pressão de base destoa das demais. Os valores similares da razão C/O nas deposições 5E-3, 5E-4 e 9E-5 decorrem de menores pressões de base, por consequência, menores contribuições de oxigênio que geram maiores razões C/O. O menor valor da razão C/O é o da amostra 9E-3, consequência de maiores contribuições de oxigênio. Já a amostra 5E-2 apresenta um valor semelhante aos das de menores pressões, mas a explicação para isso é que maiores contribuições de carbono são depositadas nessa amostra, o que condiz com a razão Si/C para essa condição.

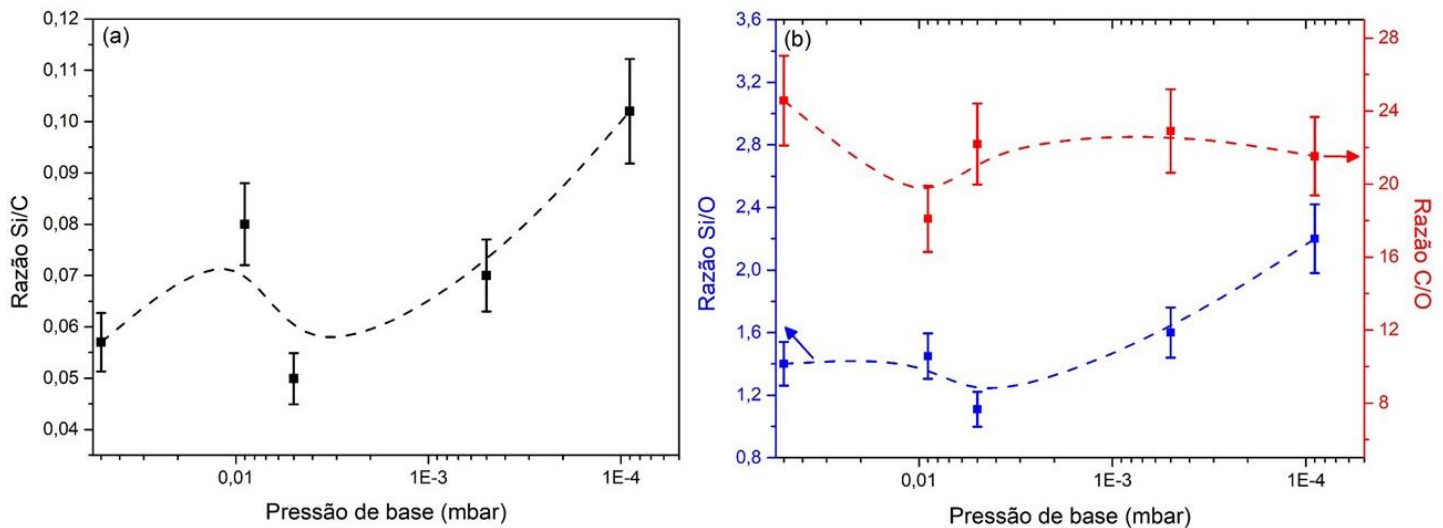


Figura 36 – Razões dos conteúdos (a) Si/C, (b) Si/O e C/O relativos dos elementos na região da intercamada em função da pressão de base de deposição obtidos pelas áreas das curvas presentes nos gráficos GDOES – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.

A análise estrutural vibracional das intercamadas da série de variação de pressão de base foi avaliada mediante FTIR nas amostras com 1 minuto de deposição de DLC. Os espectros obtidos estão presentes na Figura 37, onde pode-se observar contribuições Si-C em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ de modo vibracional *stretching*, além de contribuições Si-O- (Si-O-C ou Si-O-Si) de modo vibracional assimétrico em $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$. Não se torna evidente variação entre as intensidades dessas bandas conforme a diminuição de pressão. Dessa forma, para avaliação mais precisa sobre a quantidade de oxigênio presente é necessário utilizar de uma técnica mais sensível, como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Porém, é nítido que a banda referente a ligação C=C presente em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ tem maiores contribuições

para as intercamadas com menores pressões (5E-4 e 9E-5), fato que pode ter relação de formações de ligações fortes entre carbono do revestimento de DLC e carbono presente na intercamada, favorecendo posteriormente a adesão nessa interface. Observa-se também contribuições Si-H de modo vibracional *stretching* e C-H, em $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, em todas as amostras depositadas [82]–[84].

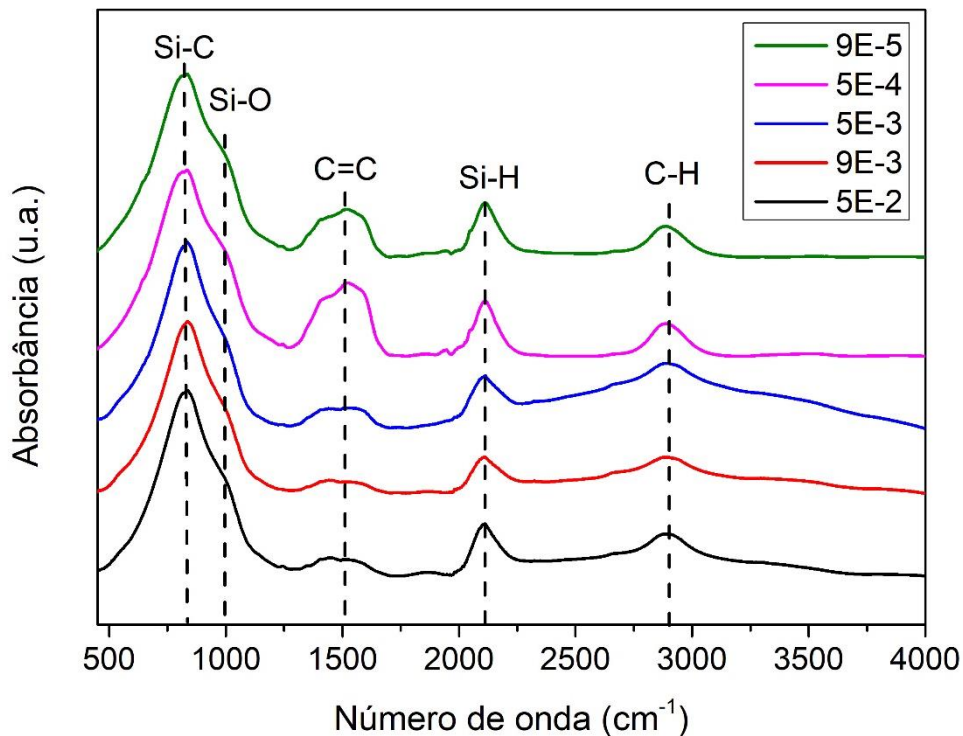


Figura 37 – FTIR das amostras com intercamadas depositadas em diferentes pressões de base – Série #2.

Para aprofundar a avaliação do revestimento obtido, realizou-se espectroscopia Raman de todas as amostras com 60 min de DLC. Foi possível observar as contribuições da banda D e da banda G em $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 38a, que é um dos espectros Raman obtidos da amostra de pressão de base 5E-3. Conforme o diagrama ilustrativo proposto por Robertson (2009) [8], já apresentado no documento atual (Figura 21b), a existência dessas duas bandas em seus respectivos números de onda caracteriza o filme obtido como sendo a-C:H. O gráfico presente na Figura 38b apresenta os valores da razão I_D/I_G (em preto) e da posição da banda G (em azul) obtidos através do processo de deconvolução gaussiana dos espectros de cada amostra. Uma leve variação é observada para ambas as propriedades avaliadas

nesse gráfico para a amostra de pressão de base 5E-4, porém dentro da incerteza calculada para considerar os valores como praticamente constantes para todas as amostras.

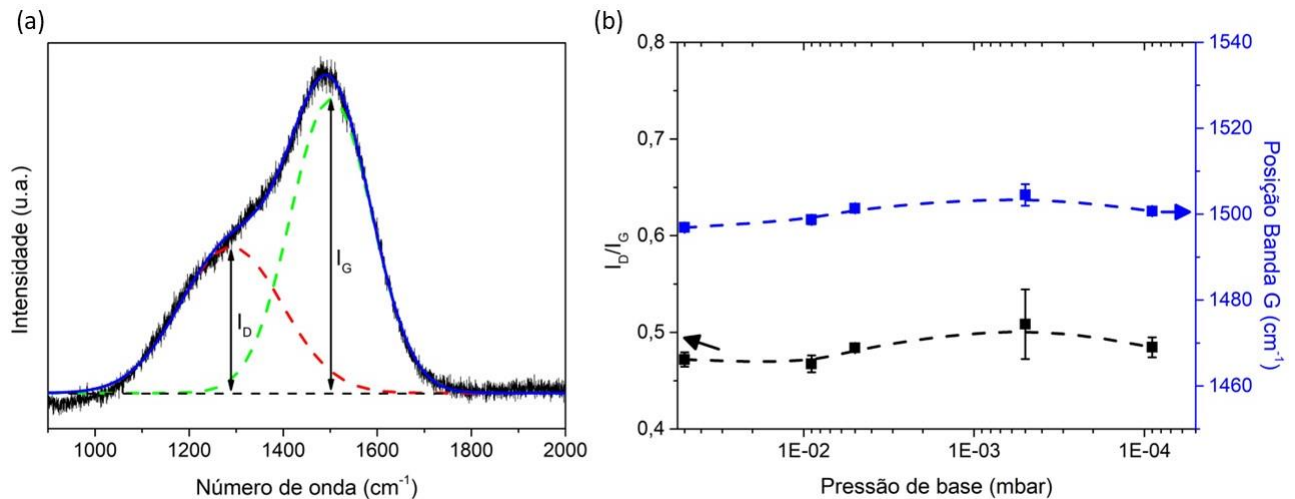


Figura 38 – (a) Espectro Raman do filme de a-C:H pressão de base 5E-3 e 60 min de DLC; (b) Variação da razão I_D/I_G e da posição da banda G em função da pressão de base de deposição – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.

A Figura 39 mostra os valores de nanodureza para cada amostra da Série #2 individualmente, sendo o valor médio de todas as amostras depositadas de $(18,3 \pm 3,5)$ GPa. Esse valor médio é mais baixo daqueles medidos na Série #1, contudo, a dispersão experimental deixa os valores de dureza de ambas as séries no mesmo patamar.

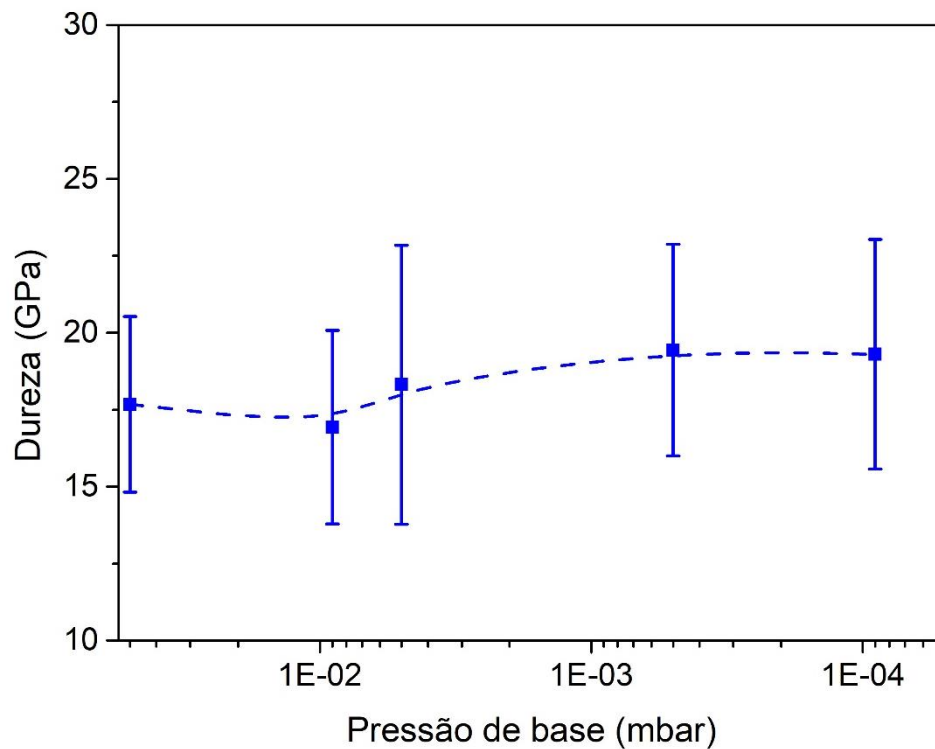


Figura 39 – Nanodureza superficial dos revestimentos obtidos em função da pressão de base de deposição. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.

4.2.3 Razão de defeitos e rugosidade

Para análise da morfologia dos filmes da série com variação de pressão de base, realizou-se análise de defeitos através de microscopia óptica e rugosidade média (R_a). A Figura 40 apresenta os resultados de razão de defeitos obtidos das análises sobre as micrografias ópticas das superfícies das amostras com manuseio no *software ImageJ* (em preto), bem como o valor de rugosidade da superfície (em azul). Observa-se que ambas as análises presentes no gráfico apresentam perfis similares, uma vez que heterogeneidades na superfície do revestimento geram consequências tanto na razão de defeitos, quanto na rugosidade. Porém, não existem tendências definidas para essas duas análises de morfologia dos revestimentos. Comparações com os resultados da análise morfológica e a análise quantitativa da adesão serão retratados na próxima seção.

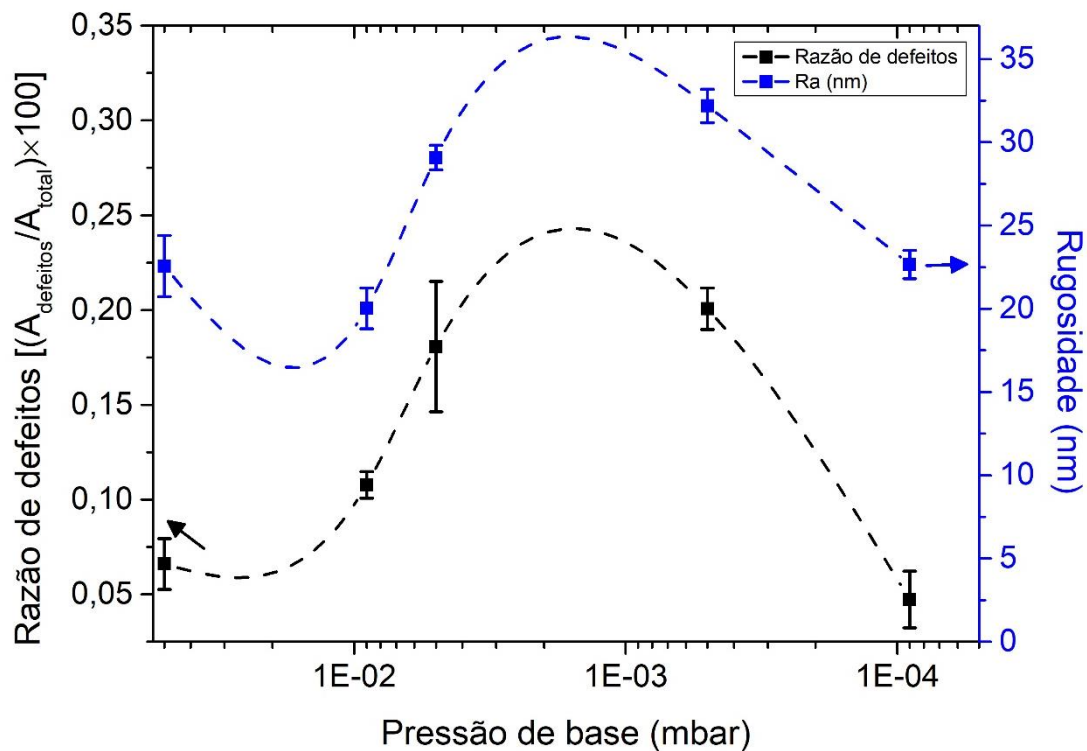


Figura 40 – Razão de defeitos e rugosidade em função da pressão de base de deposição – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.

4.2.4 Análise quantitativa da adesão

A adesão quantitativa das amostras da série de pressão foi avaliada mediante o teste de esclerometria linear. A maneira a qual foi analisada o resultado está presente na Figura 41a, sendo caracterizado o valor da carga crítica de delaminação o momento em que o valor do coeficiente de atrito tem brusca variação. A micrografia ótica da trilha formada na amostra 5E-2 está presente na Figura 41b, na qual torna-se possível observar a existência de dois tipos de delaminação: em forma de cunha (*wedging*) e grosseira (*gross*). As amostras de pressão de base 5E-2, 9E-3, 5E-3 e 9E-5 tiveram delaminações dessas mesmas classificações. Segundo a Norma ASTM C1624 – 05 [89], que estabelece padrões sobre o teste de esclerometria linear em revestimentos, a delaminação em cunha é caracterizada por regiões delaminadas que progridem de forma anular, já a delaminação grosseira é o deslocamento de grandes seções de revestimento que se estendem além da trilha. As representações gráficas de ambas estão esquematizadas na Figura 41c e d, respectivamente.

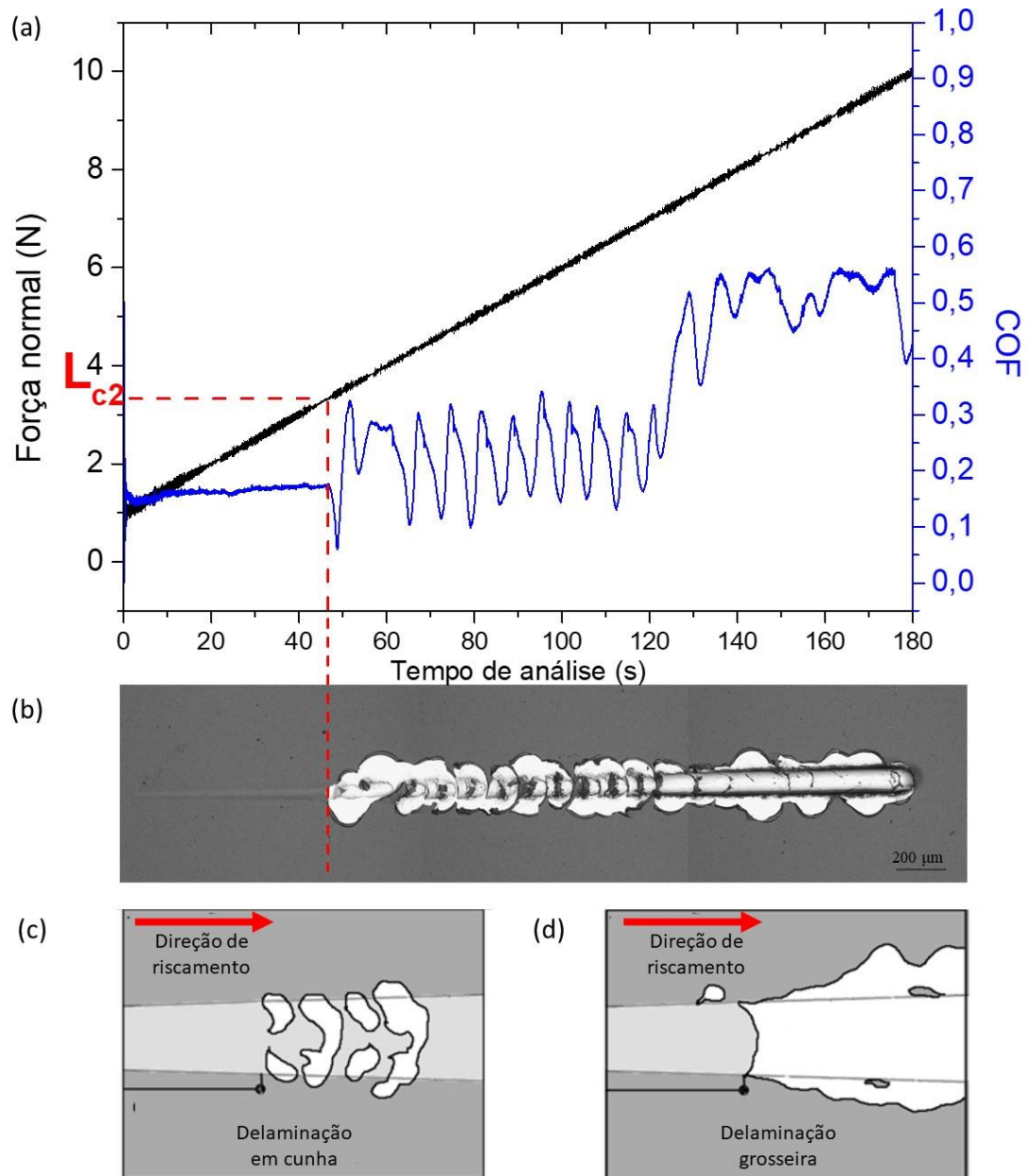


Figura 41 – (a) Gráfico obtido através do teste de esclerometria linear da amostra 5E-2; (b) microscopia ótica da trilha formada; (c) representação da delaminação em cunha e (d) da delaminação grosseira [89] – Série #2.

Porém, observou-se que a amostra 5E-4 não apresentou variações significativas no coeficiente de atrito que permite identificar as cargas críticas (Figura 42a). Com a micrografia ótica da trilha (Figura 42b) comprovou-se que o tipo de delaminação dessa amostra é diferente das demais, e ela não atinge a carga crítica de total delaminação entre 1 e 10 N. Correlacionando a Figura 42a e 42b, nota-se que esse resultado pode ser consequência da formação de um filme com característica mais dúctil, com maior capacidade para suportar deformação plástica ou de um filme com maior adesão ao substrato [89].

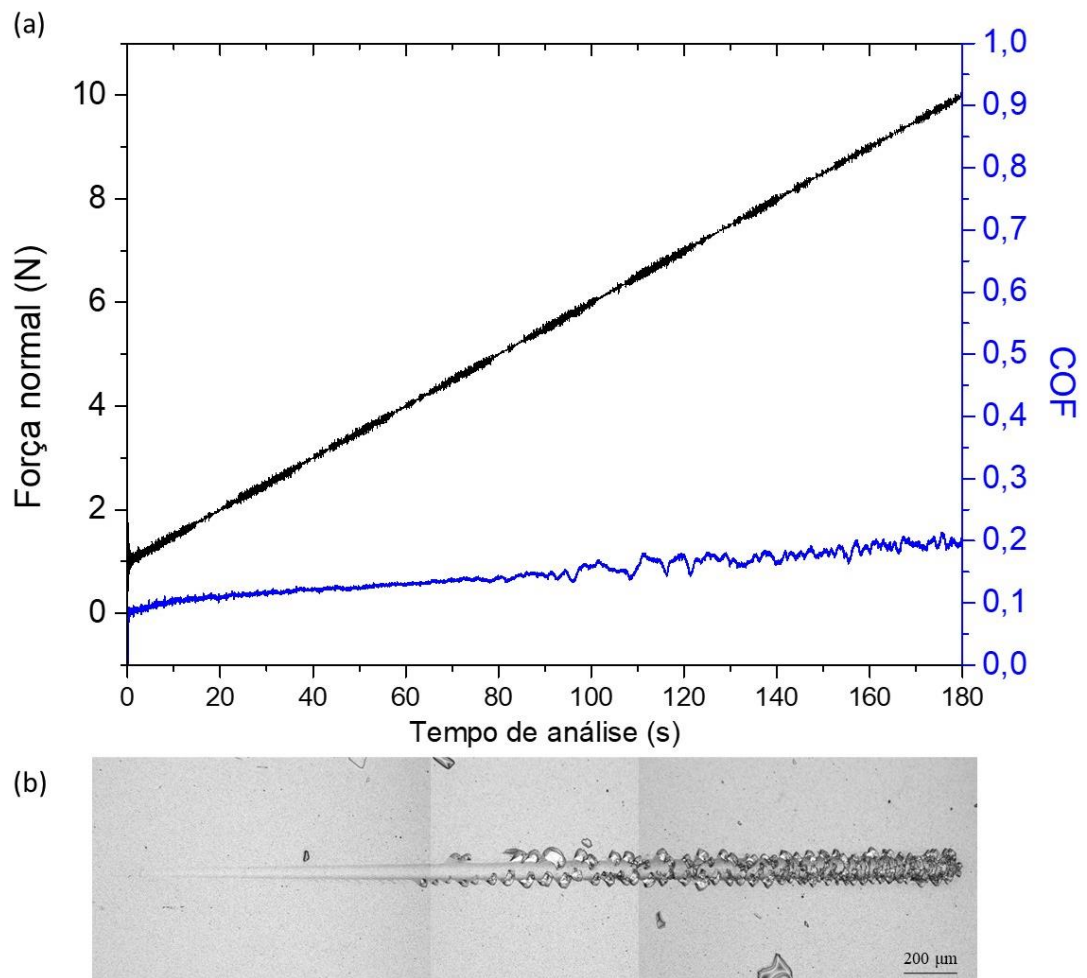


Figura 42 – (a) Gráfico obtido através do teste de esclerometria linear da amostra 5E-4; (b) microscopia ótica da trilha formada – Série #2.

Dessa maneira, optou-se por repetir o teste para a amostra 5E-4 com uma carga superior (de 1 a 20 N), para avaliar a partir de qual valor ocorre a total delaminação e fazer a classificação desta. O gráfico e a micrografia obtidos estão presentes na Figura 43a e b. O tipo de delaminação para essa amostra é em lasca (*Chipping*) e progride para delaminação por flambagem (*Buckling*). A delaminação em lasca, segundo a norma previamente citada, é caracterizada pela formação de regiões de remoções de revestimento circulares que se estendem lateralmente à trilha. Já a delaminação por flambagem é a formação de dobras à frente da ponta do tribômetro, produzindo arcos espaçados irregularmente na direção da trilha. Não haver delaminação do tipo grosseira nessa amostra é um indicativo de que uma melhor adesão do sistema é adquirida em comparação as demais amostras.

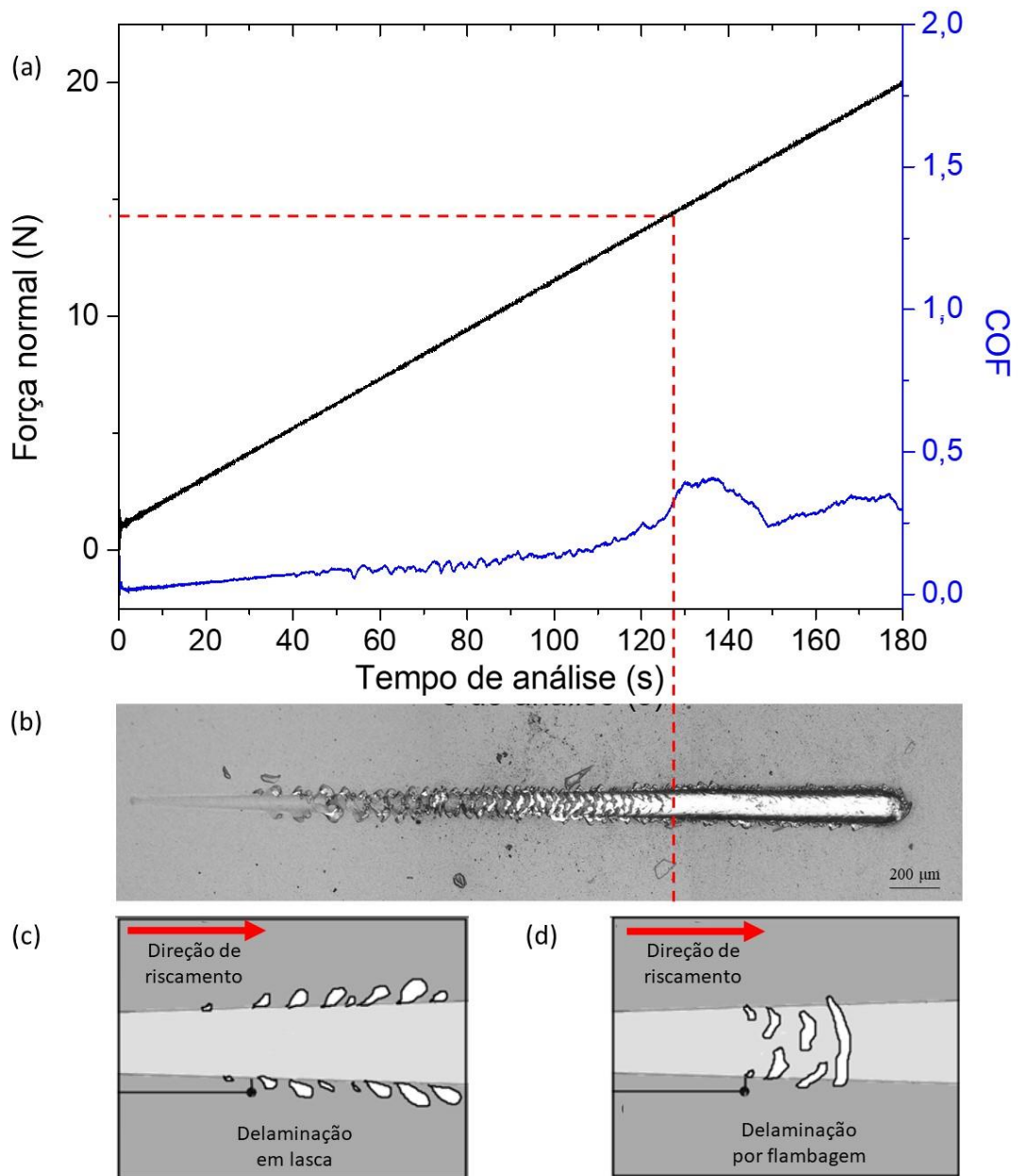


Figura 43 – (a) Gráfico obtido através da repetição com maior carga do teste de esclerometria linear da amostra 5E-4; (b) microscopia ótica da trilha formada; (c) representação da delaminação em lasca e (d) da delaminação por flambagem [89] – Série #2.

Através da análise EDS, foi possível obter o mapeamento de composição química elementar das regiões iniciais das trilhas com mecanismos de delaminação diferentes. Em ambos os mecanismos diferentes, tanto para a delaminação da amostra 5E-2 (Figura 44a), que apresenta a mesma delaminação que as demais amostras da série, quanto para a amostra 5E-4 (Figura 44b), observou-se a mesma tendência de arrancamento total do sistema depositado, deixando à mostra o

substrato ferroso. Da mesma maneira que ocorreu para a série de variação de tempo de deposição da intercamada, ocorreu nessa série a quebra das ligações Si-Fe presentes entre a intercamada e o substrato para ter esse resultado no EDS, consequência das menores energias de dissociação necessárias para a quebra dessas ligações ($\Delta H_{f298}=297$ kJ/mol) em comparação as energias de dissociação das ligações Si-C ($\Delta H_{f298}=435$ kJ/mol) existentes na interface externa [88].

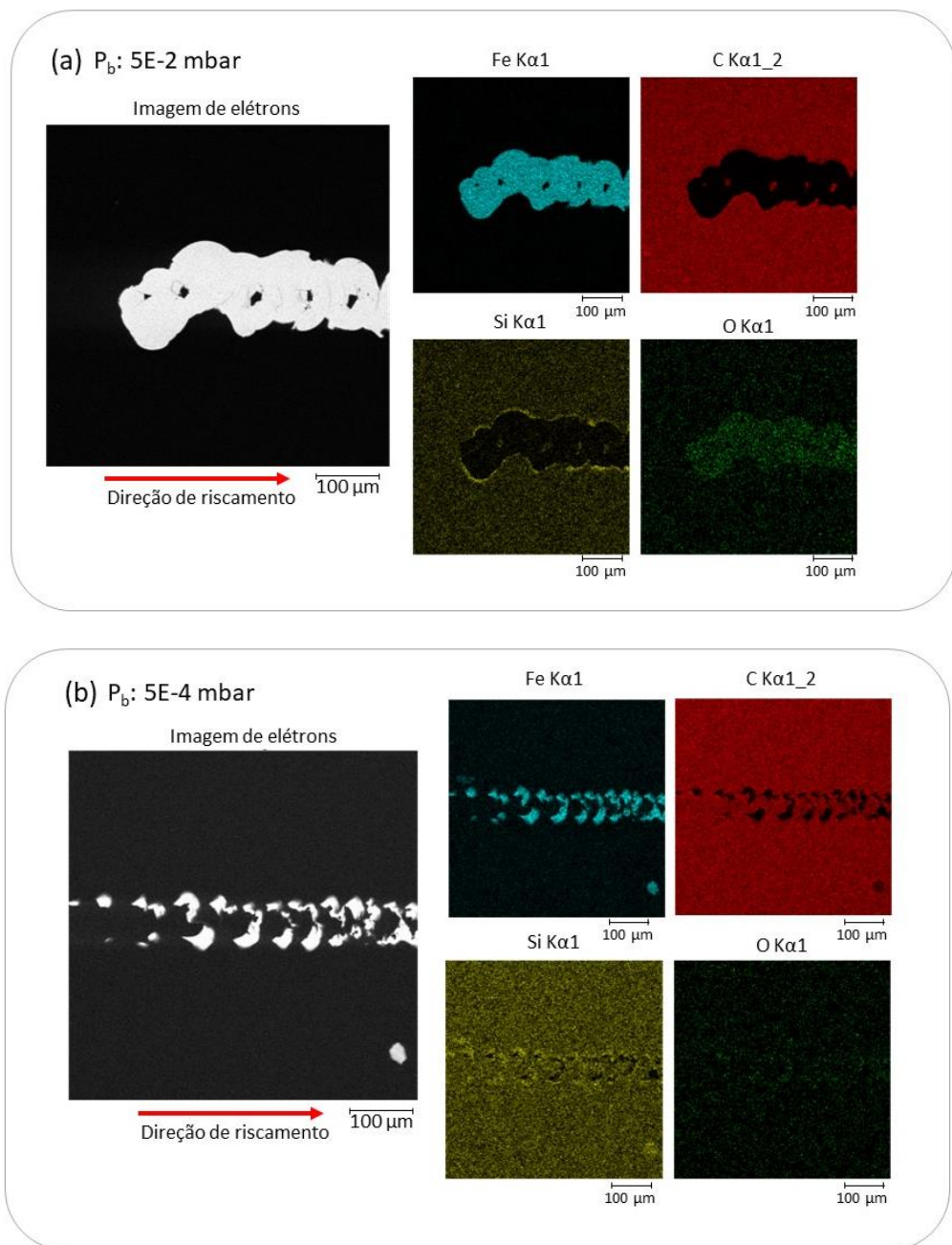


Figura 44 – Mapeamento de composição química elemental obtido por EDS da região inicial do deslocamento do filme da trilha realizada na esclerometria linear (a) para a amostra 5E-2 e (b) para a amostra 5E-4.

A Figura 45 apresenta o gráfico com os valores obtidos das médias de carga crítica de delaminação das amostras da série de pressão. Observa-se uma tendência de aumento da carga suportada pelos filmes de acordo com a diminuição da pressão de base. A justificativa para essa observação é que menos oxigênio está presente nas amostras de menores pressões de base, de tal forma que menos ligações que favorecem a adesão serão impedidas de se formarem. Resumidamente, quanto maior a quantidade de oxigênio presente, maior a quantidade de ligações com oxigênio formadas nas interfaces, e por consequência de o oxigênio agir como ligante terminal, maior impedimento de ligações que favoreçam a adesão. Porém, observa-se que a amostra de menor pressão, 9E-5, destoa drasticamente dessa tendência. Possível motivo para isso seria algum problema no processo de deposição, tal como contaminação externa ou sensor de pressão aferindo pressões de maneira errônea. Isso também pode ter influência da razão Si/C ter valor superior a 0,09, contribuindo para uma menor carga crítica suportada pelo sistema em comparação à amostra de segunda menor pressão.

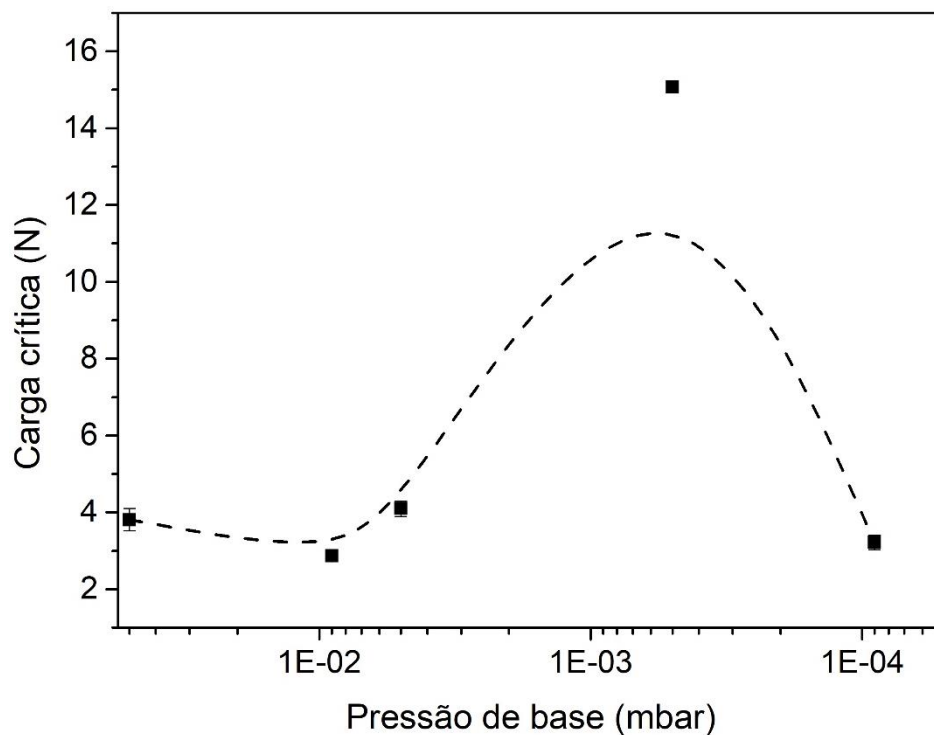


Figura 45 – Carga crítica de delaminação dos filmes produzidos em função da pressão de base da camada intermediária (α -SiC_x:H) – Série #2. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.

Observa-se perfil semelhante entre os resultados obtidos da análise morfológica dos revestimentos formados (Figura 40) e da análise de carga crítica de delaminação destes (Figura 45). O alto valor para a rugosidade e densidade de defeitos da amostra 5E-4 pode ter certa influência sobre o valor consideravelmente alto da carga crítica suportada em comparação as demais amostras. Isso pode ser explicado pelo fato de que essa alta razão de defeitos pode indicar uma menor tensão residual do recobrimento. Embora os defeitos atuem como concentradores de tensões no contato, eles podem agir como aliviadores de tensão residual.

Realizou-se o levantamento das cargas críticas suportadas pelos filmes finos de carbono depositados e descritos por Boeira [74]. Apesar do método de deposição e os precursores (*magnetron sputtering*, alvos sólidos de silício e grafite) divergirem dos utilizados no atual trabalho (PECVD, TMS e acetileno), os resultados obtidos podem ser utilizados para finalidades comparativas e estão presentes na Figura 46. Para se obter a pressão parcial de oxigênio presente na câmara no processo de deposição, considerou-se que a porcentagem de oxigênio na atmosfera é 21 %. Boeira [74] observou o acréscimo da carga crítica suportada pelo sistema constituído de intercamada e revestimento carbonoso depositados sobre substrato metálico conforme a diminuição da pressão parcial de oxigênio presente na câmara de deposição, seguindo a mesma tendência observada no atual trabalho até a segunda menor pressão parcial de oxigênio. A comparativa entre os dados de Boeira e o presente trabalho deixa evidente que os valores de carga críticas usando intercamadas de a-SiC_x apresentam valores mais baixos que usando intercamadas de a-Si. Este comportamento pode ser interpretado devido à maior presença de ligações Si-Fe no sistema material publicado por Boeira. No caso do uso de intercamadas de a-SiC_x, a quantidade de ligações Si-Fe é menor devido à presença de átomos de carbono, o que gera uma adesão menor. É importante lembrar que as ligações C-Fe são instáveis e não fornecem qualquer adesão. Finalmente, para a amostra de pressão de oxigênio na ordem de E-5 mbar de Boeira, a carga suportada pelo sistema é de ~26 N, valor distante do observado no atual trabalho para a amostra de menor pressão parcial de oxigênio (1,89E-5 mbar – P_{base}: 9E-5) de ~3 N. Essa comparação indica que pode ter ocorrido algum problema durante a deposição no processo de menor pressão para o sistema não suportar cargas maiores, como contaminação externa, ou o fato da razão Si/C ter valor superior a 0,09 para essa amostra contribuiu para uma menor carga crítica suportada.

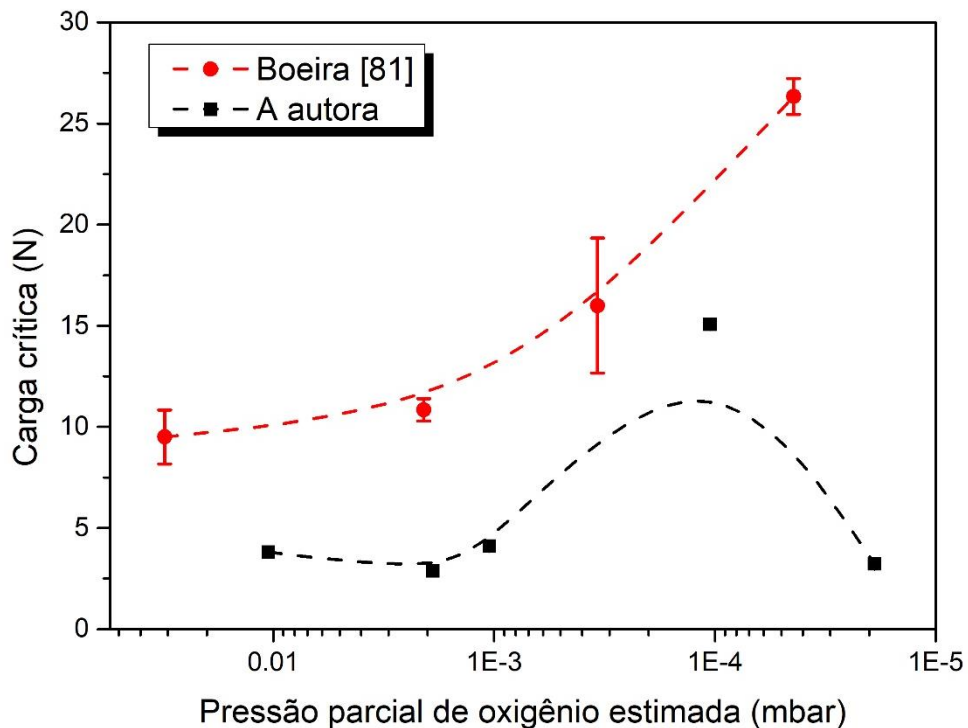


Figura 46 – Comparativa das cargas críticas suportadas pelos filmes em função da pressão parcial de oxigênio estimada – Série #2. As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos.

5. CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados foi possível compreender a correlação existente entre as variáveis de processo tais como diferentes tempos de deposição e pressões de base e as propriedades físico-químicas e estruturais de intercadas de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ visando ao aumento da adesão de filmes carbonosos.

Obteve-se adesão dos revestimentos em tempos de deposição da intercama iguais ou superiores a 5 min, sendo que o filme de 1 min de intercama não promoveu eficientemente adesão do sistema, causando delaminação instantânea. O sistema adquirido observado na seção transversal da amostra apresenta três regiões, sendo estas: o substrato, constituído majoritariamente de ferro; a intercama, com predomínio de silício; e o revestimento de DLC, material carbonoso. Observa-se que a espessura das camadas intermediárias aumenta de maneira similar a linearidade em função do seu tempo de deposição. Através da técnica GDOES, também foi possível observar essas três regiões presentes no sistema em função da profundidade. Além disso, ocorre um aumento de conteúdo relativo de silício e diminuição de conteúdo relativo de carbono e de oxigênio de acordo com o aumento

do tempo de deposição da intercamada. As bandas relativas as ligações que envolvem silício se demonstram bem mais intensas em maiores tempos de deposição, de tal forma que a amostra de 1 min, menor tempo de intercamada depositada, apresenta bandas mais similares ao perfil do substrato (aço SAE 4140) do que as contribuições das demais amostras.

Para as análises morfológicas dos revestimentos obtidos, notou-se um aumento de densidade de defeitos e da razão de defeitos da superfície do filme de a-C:H em função do tempo de deposição da intercamada, fato que colaborou para o aumento gradual da rugosidade aferida através da perfilometria. Possível motivo para essa tendência é o aumento de formação de *clusters* de material depositado ou desgaseificação de reações químicas contínuas na camada intermediária.

Apesar de todas as diferenças químicas e morfológicas observadas na série de variação de tempo, no teste de esclerometria linear não foi identificada variação significativa nas cargas críticas suportadas pelos revestimentos. Com isso, conclui-se que, a partir dos 5 min de deposição, o aumento do tempo de intercamada não gera expressiva melhora na adesão do sistema, além de acarretar maiores gastos do reagente. O deslocamento nessa análise ocorreu na interface a-SiC_x:H//substrato, possível consequência da presença de oxigênio residual que impede a formação de ligações Si-Fe pela formação de ligações terminais Si=O e Fe=O.

Quanto a série de variação de pressão, observou-se que todas as amostras obtiveram adesão, porém uma delaminação diferente das demais foi adquirida na amostra de segunda menor pressão no teste de esclerometria linear, consequência de menor presença de oxigênio na estrutura formada. Na seção transversal das amostras obteve as mesmas três regiões distintas que a série de variação de tempo. O gráfico formado da espessura da intercamada tem um comportamento similar a uma função quadrática. No FTIR, observou-se principalmente a variação na intensidade da banda C=C, mas não notória diferença nas intensidades das bandas envolvendo oxigênio.

Os revestimentos carbonosos obtidos nas amostras de ambas as séries são classificados como a-C:H, por consequências das bandas D e G presentes na espectros Raman e suas respectivas posições. A nanodureza desses revestimentos apresentaram valores próximos entre as amostras da mesma série.

Correlacionando a estrutura e as propriedades obtidas para aplicações industriais, nota-se que para a série de variação de tempo de intercamada um bom

resultado já é obtido para a amostra com intercamada de 5 min de deposição. Porém, por se tratar de uma amostra que se encontra no limiar da delaminação, a sugestão de utilização é a de 10 min de intercamada, onde já se garante uma boa adesão e não é necessário um gasto elevado de reagente. Além disso, a morfologia do revestimento carbonoso dessa amostra apresenta menos defeitos que as com tempos superior de deposição de intercamada, tendo essa vantagem em finalidades estéticas. Com relação a série de variação de pressão de base, a intercamada da amostra 5E-4 apresentou melhores resultados para aplicações que exigem boa adesão. Porém, torna-se necessário repetir a amostra de menor pressão de base para conferir se essa realmente tem uma adesão menor por consequência da elevada razão Si/C, ou se ocorreu alguma contaminação externa na deposição dessa amostra.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Opções para aprofundar mais o atual estudo é analisar através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) as intercamadas formadas em ambas as séries, para compreender com maior exatidão a composição das interfaces. Repetir a amostra de menor pressão, para avaliar novamente a carga crítica suportada e verificar se ela segue a mesma tendência que as demais amostras da série ou se ela novamente tem um valor inferior, comprovando ser consequência da alta razão Si/C. Além disso, sugere-se fazer também um diagnóstico de plasma durante a intercamada do processo de deposição, para avaliar as espécies formadas.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS

4 artigos publicados em revistas internacionais de revisão por pares

C.D. Boeira, F. Cemin, L.M. Leidens; **J.S. Weber**, A.F. Michels, C. Aguzzoli, R. Serra, M. Evaristo, F. Fernandes; F. Alvarez, A. Cavaleiro, C. A. Figueroa. Adhesion of amorphous carbon nanofilms on ferrous alloy substrates using a nanoscale silicon interlayer: implications for solid-state lubrication. *ACS Applied Nano Materials*, v. 5, p. 3763-3772, 2022.

M.D. Santos, N.K. Fukumasu, A.P. Tschiptschin, N.B. Lima, C.A. Figueroa, **J.S. Weber**, R.M. Souza, I.F. Machado. Effect of Ti/Si and Ti/TiN/Si interlayers on the structure, properties, and tribological behavior of ana-C film deposited onto a C17200 copper-beryllium alloy. *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, v. 441, p. 128561, 2022.

V. Piroli, **J.S. Weber**; M.C. Goldbeck, B.L. Perotti, C.D. Boeira, N.K. Fukumasu, A.F. Michels, C.A. Figueroa. Well-adhered hydrogenated amorphous carbon thin films on ferrous alloy using silicon-containing interlayers at low temperatures. *VACUUM*, v. 199, p. 110923, 2022.

N.B. Guerra, E. Ferreira, J. Duarte, **J.S. Weber**, M. Zeni, C.A. Figueroa, A.F. Michels. Effect of hydration conditions in thermal and mechanical properties of injection-molded glass fiber/polyamide-6. *POLYMER BULLETIN (BERLIN. INTERNET)*, v. 601, p.1, 2022.

1 resumo publicado em anais de congresso

J.S. Weber, V. Piroli, M.C. Goldbeck, B.L. Perotti, C.D. Boeira, N.K. Fukumasu, A.F. Michels, C.A. Figueroa. Dependence of Si-containing interlayers' deposition time on adhesion of DLC thin films on SAE 4140. In: XX Brazil MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu, 2022.

1 participação em congresso

XX Brazil MRS Meeting. Dependence of Si-containing interlayers' deposition time on adhesion of DLC thin films on SAE4140. 2022. (Congresso).

7. REFERÊNCIAS

- [1] K. Holmberg, P. Andersson, N. O. Nylund, K. Mäkelä, A. Erdemir, “Global energy consumption due to friction in trucks and buses”, *Tribol. Int.*, vol. 78, p. 94–114, 2014, doi: 10.1016/j.triboint.2014.05.004.
- [2] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F. G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gómez, “Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, nº 4, p. 1753–1766, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.12.008.
- [3] J. Palm, P. Thollander, “An interdisciplinary perspective on industrial energy efficiency”, *Appl. Energy*, vol. 87, nº 10, p. 3255–3261, 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2010.04.019.
- [4] T. Burakowski, T. Wierzchon, *Surface Engineering of Metals*, nº 1997. 1999.
- [5] E. Jochem, F. Reitze, “Material Efficiency and Energy Use. In: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences”, *Elsevier*, p. 2014, 2014, [Online]. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012409548909120X>
- [6] C. Donnet, A. Erdemir, “Tribology of diamond-like carbon films : fundamentals and applications”, in *Springer*, 2008, p. 664.
- [7] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes publications. 1993.
- [8] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, nº 4–6, p. 129–281, 2002, doi: 10.1016/s0927-796x(02)00005-0.
- [9] C. Wei, Y. S. Wang, F. C. Tai, “The role of metal interlayer on thermal stress, film structure, wettability and hydrogen content for diamond like carbon films on different substrate”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, nº 2–3, p. 407–412, 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2008.11.009.
- [10] V. J. Trava-Airoldi *et al.*, “DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge”, *Thin Solid Films*, vol. 516, nº 2–4, p. 272–276, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.100.
- [11] B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. 2019. doi: 10.1007/978-3-030-03505-1.
- [12] A. Tiwari, S. K. Shukla, *Advanced Carbon Materials And Technology*, vol. 13, nº 1. 2014.
- [13] J. McMurry, “Estrutura e Ligação”, in *Química Orgânica*, 9º ed, São Paulo: Cengage Learning, 2016, p. 3–27.
- [14] G. E. J. Poinern, *A laboratory course in nanoscience and nanotechnology*, by Dr Gerrard Eddy Jai Poinern, 1º ed, vol. 57, nº 2. Nova York, 2016. doi: 10.1080/00107514.2015.1133713.
- [15] W. D. Callister, “Estruturas e Propriedades das Cerâmicas”, in *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5º ed, Rio de Janeiro, 2002, p. 265–287. [Online]. Available at: LTC Editora

- [16] F. Kang, M. Inagaki, *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*. 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-805256-3.01001-1.
- [17] W. J. Askeland, D. R.; Wright, *Ciência e Engenharia dos Materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2019.
- [18] S. Aisenberg, R. Chabot, “Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon”, *J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 7, p. 2953–2958, 1971, doi: 10.1063/1.1660654.
- [19] K. Bewilogua, D. Hofmann, “History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 242, p. 214–225, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.031.
- [20] H. Moriguchi, H. Ohara, M. Tsujioka, “History and applications of diamond-like carbon manufacturing processes”, *SEI Tech. Rev.*, n° 82, p. 52–58, 2016.
- [21] J. Vetter, “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”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, p. 213–240, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.017.
- [22] G. Capote, J. J. Olaya, V. J. Trava-Airoldi, “Adherent amorphous hydrogenated carbon coatings on steel surfaces deposited by enhanced asymmetrical bipolar pulsed-DC PECVD method and hexane as precursor”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 251, p. 276–282, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.037.
- [23] A. Grill, “Diamond-like carbon: State of the art”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, n° 2–5, p. 428–434, 1999, doi: 10.1016/s0925-9635(98)00262-3.
- [24] E. M. FILMS, “DLC Coating for Infrared Optics”, 2021. <https://www.emf-corp.com/optical-coatings/protect-your-ir-optics-with-diamond-like-carbon-dlc-coatings/> (acessado 3 de novembro de 2021).
- [25] T. D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Kidlington: Elsevier Ltd, 1999.
- [26] W. Jacob, W. Möller, “On the structure of thin hydrocarbon films”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, n° 13, p. 1771–1773, 1993, doi: 10.1063/1.110683.
- [27] I. S. Mclintock, J. C. Orr, *Chemistry and Physics of Carbon*, 16° ed. Nova Yotck: Taylor and Francis Group LTD, 1973.
- [28] C. Weissmantel *et al.*, “Preparation and properties of hard i-C and i-BN coatings”, *Thin Solid Films*, vol. 96, n° 1, p. 31–44, 1982, doi: 10.1016/0040-6090(82)90210-3.
- [29] G. Capote, M. A. Ramírez, P. C. S. da Silva, D. C. Lugo, V. J. Trava-Airoldi, *Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode*, vol. 308. Elsevier B.V., 2016. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.096.
- [30] T. Schwarz-Selinger, A. Von Keudell, W. Jacob, “Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties”, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 7, p. 3988–3996, 1999, doi: 10.1063/1.371318.

- [31] S. N. Grigoriev, M. A. Volosova, S. V. Fedorov, M. Mosyanov, "Influence of dlc coatings deposited by pecvd technology on the wear resistance of carbide end mills and surface roughness of ALCUMG2 and 41CR4 workpieces", *Coatings*, vol. 10, n° 11, p. 1–25, 2020, doi: 10.3390/coatings10111038.
- [32] D. K. Rajak, A. Kumar, A. Behera, P. L. Menezes, "Diamond-like carbon (Dlc) coatings: Classification, properties, and applications", *Appl. Sci.*, vol. 11, n° 10, 2021, doi: 10.3390/app11104445.
- [33] L. Ji *et al.*, "Adhesion studies of diamond-like carbon films on 202 stainless steel substrate with a silicon interlayer", *Key Eng. Mater.*, vol. 373–37449, n° 1, p. 151–154, 2008, [Online]. Available at: https://www.bertelsmann-stiftung.de/fileadmin/files/BSt/Publikationen/GrauePublikationen/MT_Globalization_Report_2018.pdfhttp://eprints.lse.ac.uk/43447/1/India_globalisation%2C_society_and_inequalities%28lsero%29.pdf<https://www.quora.com/What-is-the>
- [34] X. He, W. Li, H. Li, "Diamond-like carbon film synthesized by ion beam assisted deposition and its tribological properties", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 14, n° 4, p. 2039–2047, 1996, doi: 10.1116/1.580079.
- [35] T. Kubart *et al.*, "High power impulse magnetron sputtering of diamond-like carbon coatings", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, n° 4, p. 043408, 2020, doi: 10.1116/6.0000070.
- [36] G. Capote, L. F. Bonetti, L. V. Santos, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, "Adherent diamond-like carbon coatings on metals via PECVD and IBAD", *Brazilian J. Phys.*, vol. 36, n° 3 B, p. 986–989, 2006, doi: 10.1590/S0103-97332006000600050.
- [37] É. C. Oliveira, S. A. Cruz, P. H. L. Aguiar, "Effect of PECVD deposition parameters on the DLC/PLC composition of a-C:H thin films", *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 23, n° 9, p. 1657–1662, 2012, doi: 10.1590/S0103-50532012005000027.
- [38] K. Gupta, N. K. Jain, R. Laubscher, *Advanced gear manufacturing and finishing*, vol. 13, n° 1. Londres, 2017.
- [39] A. Kashyap, *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*. Elsevier. 2021. doi: 10.1016/c2019-0-00309-3.
- [40] J. Martinu, L. Zabeida, O. Klemberg-Sapieha, *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings*. Elsevier, Quebec, 2010.
- [41] F. Cemin, "Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercadas contendo silício.", Universidade de Caxias do Sul, 2015. [Online]. Available at: [http://eprints.ums.ac.id/37501/6/BAB II.pdf](http://eprints.ums.ac.id/37501/6/BAB%20II.pdf)
- [42] S. M. M. Dufrene *et al.*, "Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement.", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 258, p. 219 – 224, 2014.
- [43] T. Michler *et al.*, "DLC Films deposited by bipolar pulsed DC PACVD.", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 7, p. 459–462, 1998.
- [44] N. S. J. Braithwaite, "Introduction to gas discharges", *Plasma Sources Sci.*

- Technol.*, vol. 9, n° 4, p. 517–527, 2000, doi: 10.1088/0963-0252/9/4/307.
- [45] J. Andreu, G. Sardin, J. Esteve, J. L. Morenza, “Electrostatic confinement effects on a hot cathode DC glow discharge in silane”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 20, n° 11, p. 1479–1483, 1987, doi: 10.1088/0022-3727/20/11/018.
- [46] V. A. Lisovskiy, S. D. Yakovin, V. D. Yegorenkov, “Low pressure gas breakdown in uniform DC electric field.”, *Appl. Phys*, vol. 33, n° 21, p. 2722–2730, 2000.
- [47] S. C. Gallo, Â. E. Crespi, F. Cemin, C. A. Figueroa, I. J. R. Baumvol, “Electrostatically confined plasma in segmented hollow cathode geometries for surface engineering”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, n° 11 PART 2, p. 3028–3032, 2011, doi: 10.1109/TPS.2011.2141690.
- [48] D. S. Da Silva *et al.*, “Application of amorphous carbon based materials as antireflective coatings on crystalline silicon solar cells”, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 4, 2011, doi: 10.1063/1.3622515.
- [49] S. Neuville, “New application perspective for tetrahedral amorphous carbon coatings”, *QScience Connect*, vol. 2014, n° 1, 2014, doi: 10.5339/connect.2014.8.
- [50] J. Robertson, “Properties of diamond-like carbon”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 50, n° 3, p. 185–203, 1992, doi: 10.1016/0257-8972(92)90001-Q.
- [51] H. O. Pierson, *the Chemistry of CVD*. 1992. doi: 10.1016/b978-0-8155-1300-1.50009-x.
- [52] A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan, P. Wilbur, “Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 76–77, n° Part 2, p. 559–563, 1995, doi: 10.1016/0257-8972(95)02518-9.
- [53] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings : science, applications and technology*, 3^o ed. Kidlington: Elsevier Inc, 2010.
- [54] V. Buršíková, V. Navrátil, L. Zajíčková, J. Janča, “Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 324, n° 1–2, p. 251–254, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01320-X.
- [55] F. Cemin *et al.*, “On the hydrogenated silicon carbide (SiC_x:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel”, *Vacuum*, vol. 109, p. 180–183, 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.07.015.
- [56] C. A. Davis, “A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment”, *Thin Solid Films*, vol. 226, n° 1, p. 30–34, 1993, doi: 10.1016/0040-6090(93)90201-Y.
- [57] P. Wang, X. Wang, T. Xu, W. Liu, J. Zhang, “Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure”, *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 17, p. 6899–6903, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.02.069.
- [58] H. Chen, M. L. Nielsen, C. J. Gold, R. O. Dillon, J. DiGregorio, T. Furtak,

- “Growth of diamond films on stainless steel”, *Thin Solid Films*, vol. 212, n° 1–2, p. 169–172, 1992, doi: 10.1016/0040-6090(92)90516-E.
- [59] Y. Pauleau, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: fundamentals and applications*. Springer, 2008.
- [60] K. R. Lee, K. Yong Eun, I. Kim, J. Kim, “Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels”, *Thin Solid Films*, vol. 377–378, p. 261–268, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01429-2.
- [61] S. Neuville, A. Matthews, “A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications”, *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 17, p. 6619–6653, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.02.011.
- [62] X. L. Peng, T. W. Clyne, “Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part II - Interfacial toughness, debonding and blistering”, *Thin Solid Films*, vol. 312, p. 219–217, 1998.
- [63] E. L. Dalibon, R. Charadia, A. Cabo, V. Trava-Airoldi, S. P. Brühl, “Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 235, p. 735–740, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.08.059.
- [64] C. Wei, C. H. Chen, “The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, n° 7–10, p. 1534–1540, 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2008.03.004.
- [65] G. Capote, L. F. Bonetti, L. V. Santos, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, “Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 12, p. 4011–4017, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.08.007.
- [66] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, I. B. Nilufer, G. R. Fenske, “Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 9, n° 3–6, p. 632–637, 2000, doi: 10.1016/S0925-9635(99)00361-1.
- [67] S. F. Ahmed, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, “Low-macroscopic field emission from silicon-incorporated diamond-like carbon film synthesized by dc PECVD”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 12, p. 5480–5484, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.12.029.
- [68] W. J. Yang, T. Sekino, K. B. Shim, K. Niihara, K. H. Auh, “Microstructure and tribological properties of SiO_x/DLC films grown by PECVD”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 194, n° 1, p. 128–135, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.023.
- [69] B. H. Lung, M. J. Chiang, M. H. Hon, “Effect of gradient a-SiC_x interlayer on adhesion of DLC films”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 72, n° 2, p. 163–166, 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00428-X.
- [70] C. D. Boeira *et al.*, “A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys”, *Thin Solid Films*, vol. 645, n° October 2017, p. 351–357, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2017.10.043.
- [71] A. U. Haq, P. Lucke, J. Benedikt, P. Maguire, D. Mariotti, “Dissociation of

- tetramethylsilane for the growth of SiC nanocrystals by atmospheric pressure microplasma”, *Plasma Process. Polym.*, vol. 17, n° 5, p. 1–11, 2020, doi: 10.1002/ppap.201900243.
- [72] A. A. Ogwu, T. I. T. Okpalugo, J. A. D. McLaughlin, “The effect of PECVD plasma decomposition on the wettability and dielectric constant changes in silicon modified DLC films for potential MEMS and low stiction applications”, *AIP Adv.*, vol. 2, n° 3, p. 0–8, 2012, doi: 10.1063/1.4742852.
- [73] A. Soum-Glaude, L. Thomas, A. Dollet, P. Ségur, M. C. Bordage, “Argon/tetramethylsilane PECVD: From process diagnostic and modeling to a-Si:C:H hard coating composition”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, n° 4-7 SPEC. ISS., p. 1259–1263, 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2006.11.003.
- [74] C. D. Boeira *et al.*, “Influence of base pressure prior to deposition on the adhesion behaviour of carbon thin films on steel”, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 2, n° October, p. 100034, 2020, doi: 10.1016/j.apsadv.2020.100034.
- [75] GGD Metals., “SAE 4140”, 2021. <https://www.ggdmetals.com.br/produto/sae-4140/> (acessado 22 de novembro de 2021).
- [76] S. H. Avner, *Introduction to physical metallurgy*, 2° ed. Nova York: McGraw-Hill, Inc, 1974.
- [77] Favorit aços Especiais, “Aço SAE 4140”, 2021. <https://favorit.com.br/nossos-produtos/acos-para-construcao-mecanica/aco-sae-4140>. (acessado 22 de novembro de 2021).
- [78] E. T. Rasma, “Caracterização estrutural e mecânica do aço AISI / SAE 4140 tratado sob diferentes tratamentos térmicos. Universidade Estadual Do Norte Fluminense, 2015.
- [79] S. M. M. Dufrène *et al.*, “Hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition enhanced by electrostatic confinement: structure, properties, and modeling”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 117, n° 3, p. 1217–1225, 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8510-4.
- [80] T. Nelis, R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: a Practical Guide*. Cambridge: RSC, 2003.
- [81] A. E. Crespi, L. M. Leidens, C. Aguzzoli, F. Alvarez, C. A. Figueroa, “Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature”, *Vacuum*, vol. 144, n° August, p. 243–246, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.07.038.
- [82] N. Moolsradoo, S. Abe, S. Watanabe, “Thermal stability and tribological performance of DLC-Si-O films”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/483437.
- [83] D. Batory *et al.*, “Studies of thermal stability of a-C:H:Si coatings produced by radio-frequency plasma assisted chemical vapour deposition (RF-PACVD) method”, *Mater. Eng.*, vol. 212, n° 4, p. 178–183, 2016.
- [84] F. Cemin *et al.*, “Identification of the chemical bonding prompting adhesion of a-C:H thin films on ferrous alloy intermediated by a SiC_x:H buffer layer”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 29, p. 15909–15917, 2015, doi:

10.1021/acsami.5b03554.

- [85] V. A. Volodin, M. D. Efremov, A. S. Deryabin, L. V. Sokolov, "Determination of the composition and stresses in GexSi (1-x) heterostructures from Raman spectroscopy data: Refinement of model parameters", *Semiconductors*, vol. 40, n° 11, p. 1314–1320, 2006, doi: 10.1134/S106378260611011X.
- [86] P. Deschaines, T. Hodkiewicz, J. Henson, "Characterization of amorphous and microcrystalline silicon using raman spectroscopy." Thermo Fisher Scientific, p. 2009, 2009.
- [87] S. I. Nakashima, T. Mitani, M. Tomobe, T. Kato, e H. Okumura, "Raman characterization of damaged layers of 4H-SiC induced by scratching", *AIP Adv.*, vol. 6, n° 1, 2016, doi: 10.1063/1.4939985.
- [88] J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry. 15. ed. United States Of America: Estados Unidos: McGraw-Hill, Inc., 1999.*
- [89] A. C1624-05 (2015), "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of", 2012 doi: 10.1520/C1624-05.Copyright.