

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MICHAEL CRISTIAN GOLDBECK

**INFLUÊNCIA DA TENSÃO NA DEPOSIÇÃO DE INTERCAMADA CONTENDO
SILÍCIO A PARTIR DE TETRAMETILSILANO PARA A ADESÃO DE CARBONO
AMORFO HIDROGENADO EM SUBSTRATOS FERROSOS**

CAXIAS DO SUL

2022

MICHAEL CRISTIAN GOLDBECK

**INFLUÊNCIA DA TENSÃO NA DEPOSIÇÃO DE INTERCAMADA CONTENDO
SILÍCIO A PARTIR DE TETRAMETILSILANO PARA A ADESÃO DE CARBONO
AMORFO HIDROGENADO EM SUBSTRATOS FERROSOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química na Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias.

Orientador Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

**CAXIAS DO SUL
2022**

MICHAEL CRISTIAN GOLDBECK

**INFLUÊNCIA DA TENSÃO NA DEPOSIÇÃO DE INTERCAMADA CONTENDO
SILÍCIO A PARTIR DE TETRAMETILSILANO PARA A ADESÃO DE CARBONO
AMORFO HIDROGENADO EM SUBSTRATOS FERROSOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química na Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias.

Orientador Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Aprovado em 2 de dezembro de 2022

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul

À minha família, pelo suporte e confiança incondicionais e incessantes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus pela minha saúde. Aos meus pais, Lair e Irmtraud, por me educarem desde pequeno, por sempre me apoiarem no caminho que trilhei. Às vezes me pergunto se mereço tamanho suporte e carinho. Muito obrigado! Às minhas vós Maceda e Linati pelos abraços e carinhos. Aos meus irmãos Moisés e Samuel pelo companheirismo e inspiração. Eu devo a vocês, minha família, toda tranquilidade e paz de espírito que possuo. Graças a vocês, eu sou o que sou hoje.

Agradeço ao grupo Epipolé, a minha família científica, começando pelo meu orientador Carlos Figueroa, a mente pensante por trás desse trabalho de pesquisa, sempre acurado em suas colocações. Ao meu coorientador Alexandre Michels, por nunca relutar ajuda. À minha prima Jennifer, por me apresentar esse mundo científico. Aos meus colegas Carla, Bruna, Leonardo, Vanessa, Vinicius, Aline e Michelle, pela mentoria, amizade e companheirismo. Se nesse período de iniciação científica eu pude aprender, amadurecer e ser feliz, foi graças a vocês, grupo Epipolé.

Agradeço ao grupo de danças Bergtal, pelos dias e noites (e madrugadas) de companheirismo, danças e alegrias nessa atividade tão bela e divertida.

A todos professores que tive a oportunidade de conhecer, não só por me ensinarem, mas também por instigarem a minha busca ao conhecimento.

Aos demais ainda não citados, por serem importantes para mim de uma forma ou outra.

“If you want to solve problems, you don’t just solve the ones that are there, you find more, and make more, and go after the impossible ones; fostering a love and obsession with problems is how you solve problems”

Michael David Stevens

RESUMO

Perdas energéticas por atrito representam uma parcela significativa de toda energia mundialmente produzida. Em contraponto, novas tecnologias e materiais são desenvolvidos constantemente pela comunidade científica. O *diamond-like carbon*, conhecido como DLC, é um desses materiais, destacando-se por possuir baixo coeficiente de atrito, alta dureza e inércia química. A quantidade de carbono sp^2 e sp^3 e hidrogênio que este material possui influencia suas propriedades. Assim, há diferentes subdivisões para o DLC, como o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), carbono amorfo (a-C), carbono tetraédrico (ta-C), entre outros. A aplicação de filmes de DLC implica em um desafio científico: a baixa adesão em substratos ferrosos. Existem, atualmente, estratégias para contornar este problema, como, por exemplo, o uso de uma intercamada: um filme situado entre o DLC e o aço com a função de promover adesão. Este trabalho utilizou a técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) para depositar intercamadas contendo silício com diferentes potenciais elétricos a partir de tetrametilsilano (TMS) para a adesão de a-C:H em amostras de aço AISI 4140. Para caracterizar os filmes foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM/FEG), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Testes de riscamento foram realizados em um tribômetro. Foi observado que a espessura da intercamada cresce de 400 a 600 V e decresce de 600 a 800 V. Para explicar este comportamento é proposto um mecanismo que considera a ionização, o *sputtering* e a dissociação. O aumento de tensão faz também com que a concentração de carbono aumente nas regiões mais profundas da intercamada e diminua nas regiões mais rasas, assim como contribui para a agregação de oxigênio nesta interface. Esse comportamento é atribuído à implantação iônica de carbono favorecida pela dissociação do TMS no plasma. Os filmes mais bem aderidos foram produzidos com a intercamada depositada à 400 V, possivelmente pelo maior teor de silício na interface intercamada/aço.

ABSTRACT

Energetic losses by friction represents a meaningful portion of the global produced energy. On the other hand, new technologies and materials are constantly developed by the scientific community. Diamond-like carbon, known as DLC, is one of these materials, standing out for the properties of low friction coefficient, high hardness and chemical inertness. The sp^2 and sp^3 carbon and hydrogen content of this material influences its properties. Therefore, there is different subdivisions for the DLC, such as hydrogenated amorphous carbon (a-C:H), amorphous carbon (a-C), tetrahedral carbon (ta-C), among others. The DLC film application implies a scientific challenge: the low adhesion on ferrous substrates. There is, currently, strategies to avoid this problem, such as, for example, the usage of an interlayer: a film situated between the DLC and the steel in order to promote adhesion. This work used plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) to deposit silicon-containing interlayers from tetramethylsilane (TMS) applying different voltages to improve DLC adhesion in AISI 4140 steel samples. Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM/FEG), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were used to characterize the coatings. Scratching tests were performed in a tribometer. It was found that the interlayer thickness increase from 400 to 600 V and decreases from 600 to 800 V. To explain this behavior, it is proposed a mechanism involving ionization, sputtering and dissociation. An increase in the voltage also causes the carbon content to raise in deeper regions of the interlayer and lower on the shallow ones, as well as contribute to the aggregation of oxygen on this interface. This behavior is attributed to the carbon ionic implantation that is favored by the TMS dissociation in the plasma. The most well adhered coatings were produced using 400 V on the interlayer deposition, possibly due to the higher silicon content in the interlayer/steel interface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Hibridizações do carbono	16
Figura 2 – Diagrama ternário de fases do DLC	17
Figura 3 – Tensão intrínseca em função da energia de impacto dos átomos	19
Figura 4 – Tensão compressiva sobre o filme de DLC.....	20
Figura 5 – Micrografia de intercâmara de cromo e filme de a-C:H	23
Figura 6 – Passivação de ligações químicas por oxigênio	24
Figura 7 – Regiões do plasma auto sustentado	26
Figura 8 – Pressão de base Vs carga crítica para delaminação do filme de DLC.....	29
Figura 9 – Temperatura de deposição Vs espessura da intercâmara	30
Figura 10 – Concentração de oxigênio em função da tensão de deposição	32
Figura 11 – Aparato de confinamento eletrostático	33
Figura 12 – Ilustração do equipamento de PECVD.....	34
Figura 13 – Bandas D e G e seus modos vibracionais.....	37
Figura 14 – Razão ID/IG e número de onda da banda G Vs tensão de deposição da intercâmara.....	38
Figura 15 – Mapa químico da seção transversal da amostra 500V.....	39
Figura 16 – Imagem de SEM/FEG da seção transversal da amostra 500V	40
Figura 17 - Influência da tensão de deposição da intercâmara na sua espessura ...	40
Figura 18 - Perfil químico do sistema a-C:H/a-SiC _x :H/aço.....	42
Figura 19 - Razões C/Si (a), C/O e Si/O (b) da intercâmara em função da sua tensão de deposição	43
Figura 20 – Análise de FTIR da intercâmara de a-SiC _x :H depositada em diferentes tensões.....	44
Figura 21 – Concentração elemental de diferentes regiões da intercâmara em função da sua tensão de deposição.....	46
Figura 22 – Ensaio de riscamento da amostra 500V.....	48
Figura 23 – Influência da tensão de deposição da intercâmara na adesão dos filmes de a-C:H.....	49
Figura 24 – Influência da tensão de deposição da intercâmara na adesão dos filmes de a-C:H, tendo o HMDSO como precursor da intercâmara.	50
Figura 25 – Mapa químico das trilhas resultantes do ensaio de riscamento	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições dos processos de deposição	35
---	----

LISTA DE SIGLAS

a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
a-SiC _x :H	Carbeto de silício amorfo hidrogenado
ATR	Refletância total atenuada
DLC	<i>Diamond-like carbon</i>
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GDOES	Espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente
HMDSO	Hexametildissiloxano
IBD	Deposição por feixe de íons
PECVD	Deposição química de vapor assistida por plasma
SEM/FEG	Microscopia eletrônica de varredura
TEOS	Tetraetoxisilano
TMS	Tetrametilsilano
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 <i>DIAMOND-LIKE CARBON</i>	15
2.1.1 Definição	15
2.1.2 Adesão	18
2.2 INTERCAMADA	21
2.2.1 Metais	22
2.2.3 Silício	23
2.4 PECVD	25
2.4.1 Processos baseados à plasma	25
2.4.2 <i>Etching</i>	27
2.4.2 Deposição de intercamada contendo silício	28
3 METODOLOGIA	33
3.1 EQUIPAMENTOS	33
3.2 MÉTODO.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.2 ANÁLISE ESTRUTURAL DO FILME DE DLC	37
4.3 ESPESSURA DA INTERCAMADA	39
4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA INTERCAMADA	41
4.6 ADESÃO DO SISTEMA DE FILMES	47
5 CONCLUSÃO	53
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, o atrito é usado a favor da humanidade, com a fabricação de ferramentas de pedra e a obtenção de fogo ao friccionar lascas de madeira. O ser humano evoluiu e se agrupou em civilizações, e os desafios aumentaram de escala. Nas civilizações sumérias e egípcias, lubrificantes líquidos eram utilizados para o auxílio do transporte de objetos pesados. Na época dos gregos e romanos, rolamentos e engrenagens eram utilizados para diversos fins, como a movimentação de plataformas em navios. A quem se tem conhecimento, Leonardo da Vinci (1452 – 1519) foi o primeiro estudioso do assunto com seus experimentos que relacionavam o atrito com o peso e a área de objetos, e ainda com a atribuição de um coeficiente de atrito a materiais. No entanto, seus estudos não tiveram impacto na época. Somente mais tarde, que estudos sobre atrito foram difundidos, com as principais contribuições sendo de Guillaume Amontou (1663 – 1705), Isaac Newton (1643 -1727) e Charles Augustin de Coulomb (1736 – 1806) (CIULLI, 2019; PERSSON, 2014; POPOVA; POPOV, 2015).

Apesar de ter um grande impacto ao longo de toda história da humanidade, o termo “tribologia” foi usado a partir de 1966 por Peter Jost (1921 – 2016), para definir a ciência de superfícies que interagem em movimento relativo. Hoje em dia, a tribologia é conhecida como o estudo do atrito, lubrificação e desgaste. Se os desafios tribológicos do passado exigiam a movimentação de objetos pesados ou plataformas, hoje a escala é global. Holmberg e Erdemir (2017) estimam em seu levantamento que: “No total, ~23% de toda energia global consumida origina de contatos tribológicos.”. Holmberg e Erdemir também preveem que, caso as recentes tecnologias de superfície, de materiais e de lubrificação forem implementadas, a perda energética poderia ser reduzida em 40% e a emissão de CO₂ reduzida em 3.140 Mt ao longo prazo (CIULLI, 2019; HOLMBERG; ERDEMIR, 2017; LUDEMA, 1996).

Dentre as recentes tecnologias desenvolvidas pela comunidade científica, podem-se destacar o desenvolvimento de lubrificantes, aditivos, materiais e revestimentos mais eficientes e de menor impacto ambiental. Óleos lubrificantes biodegradáveis e livres de halogênios vêm sendo o objeto de pesquisa, assim como o uso de aditivos para lubrificantes para a redução do desgaste, atrito e oxidação. Líquidos iônicos também têm se mostrado uma alternativa ambientalmente amigável para lubrificação, além disso, têm propriedades únicas como polaridade elétrica, baixa

volatilidade e estabilidade térmica. O chumbo, material com propriedades tribológicas, é um contaminante no meio ambiente e por isso vêm caindo em desuso, no entanto novos materiais e revestimentos vêm sendo pesquisados. Dentre eles podem se destacar ligas metálicas como AlSn, CrAlN, WC/C, ZrCl; e outros tipos de revestimento não metálicos como poliamida-imida e *diamond-like carbon*. O uso de dopantes em revestimentos, tratamentos termoquímicos, e controle de topografia também são outros exemplos do avanço de tecnologias tribológicas (GEBRETSADIK; HARDELL; PRAKASH, 2015; GOLD; LOOS, 2002; LUDEMA, 1996; SASAKI, 2010; SEDLAČEK et al., 2011; UNAL; KURT; MIMAROGLU, 2012).

A lubrificação sólida consiste em utilizar materiais sólidos para diminuir o atrito em situações onde a lubrificação líquida é ineficiente, como, por exemplo, em condições de vácuo e radiação. A sua aplicação pode ser feita de duas maneiras. A lubrificação sólida não-aderida faz o uso de materiais com baixa dureza, como grafite e MoS₂. A lubrificação sólida aderida requer o revestimento das partes com materiais com baixo coeficiente de atrito, como é o caso do *diamond-like carbon* (abreviado de DLC), que apesar das propriedades tribológicas, possui baixa afinidade com a maioria dos materiais da indústria metalúrgica. Esta particularidade instiga a pesquisa científica a buscar novas maneiras de viabilizar a sua aplicação (LUDEMA, 1996; ROBERTSON, 2002).

Tendo isso em mente, este trabalho faz parte do empenho de muitos pesquisadores no mundo todo para viabilizar a aplicação do DLC de forma mais econômica, eficaz e segura, avaliando as interações físico-químicas que proporcionam adesão efetiva do DLC sobre substratos ferrosos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a influência da tensão de deposição da intercamada contendo silício, usando tetrametilsilano como precursor líquido, visando o aumento da adesão de filmes finos de a-C:H sobre substratos ferrosos.

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- a) Obter amostras contendo o sistema de filmes finos de a-C:H e intercamada de a-SiC_x:H em distintas condições de tensão de deposição na etapa da intercamada;
- b) Caracterizar a série de amostras em dois campos:
 - b1) Físico-química, avaliando a composição e ligações químicas;

- b2) Tribológica, avaliando a adesão e propriedades mecânicas do filme;
- c) Sugerir, com base na literatura, mecanismos condizentes com as condições de deposição dos filmes, e que se relacionam com os resultados das caracterizações.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo contém uma síntese dos assuntos relacionados à pesquisa, sendo fundamental para o seu entendimento, assim como para sua relevância.

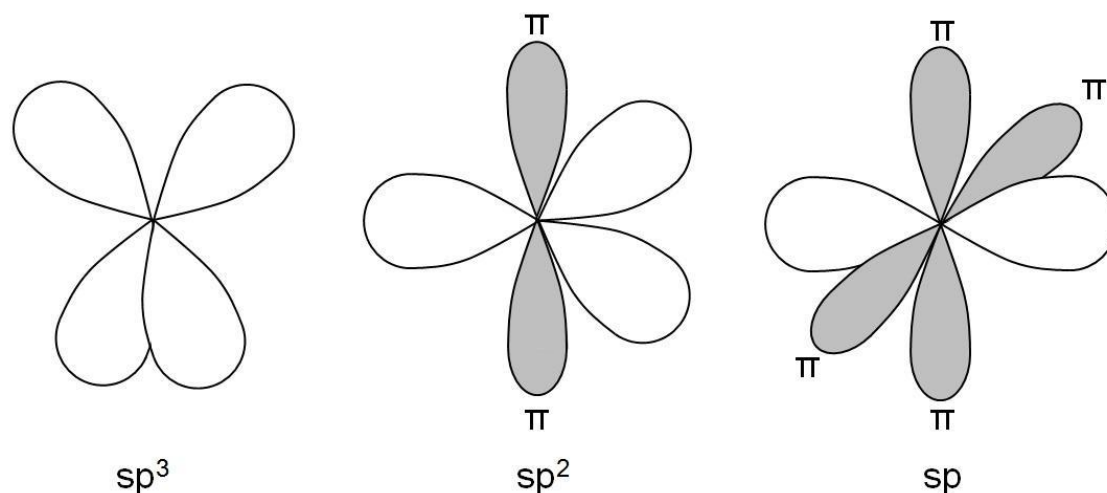
2.1 DIAMOND-LIKE CARBON

O *diamond-like carbon*, abreviado por DLC, é um material com propriedades de interesse industrial, como baixo atrito, elevada dureza e inércia química. Foi descoberto em 1953 por Heinz Schmellenmeier como um produto do acetileno gasoso em uma descarga de plasma. O DLC só foi estudado profundamente a partir dos anos 70 e, desde então, é o assunto de estudo de muitos pesquisadores no mundo todo. Com o empenho da comunidade científica, as propriedades tribológicas, mecânicas, químicas e elétricas estão sendo detalhadas, assim como as diferentes técnicas de deposição, condições de processo, incorporação de dopantes, configuração de filmes, aplicação industrial, entre outros (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002).

2.1.1 Definição

O DLC é constituído de átomos de carbono e hidrogênio. O carbono pode realizar ligações com as hibridizações sp^3 e sp^2 , o que diversifica as estruturas formadas. Átomos de carbono com hibridização sp^3 formam quatro ligações σ e adotam uma geometria tetraédrica. Átomos de carbono com hibridização sp^2 formam três ligações σ em uma geometria trigonal plana, e uma ligação π , mais fraca em relação à ligação σ (ROBERTSON, 2002). O carbono também pode formar hibridizações sp , mas devido à irrelevância e ausência de evidências, sua formação é desconsiderada no DLC. A Figura 1 ilustra as possíveis hibridizações citadas.

Figura 1 – Hibridizações do carbono



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

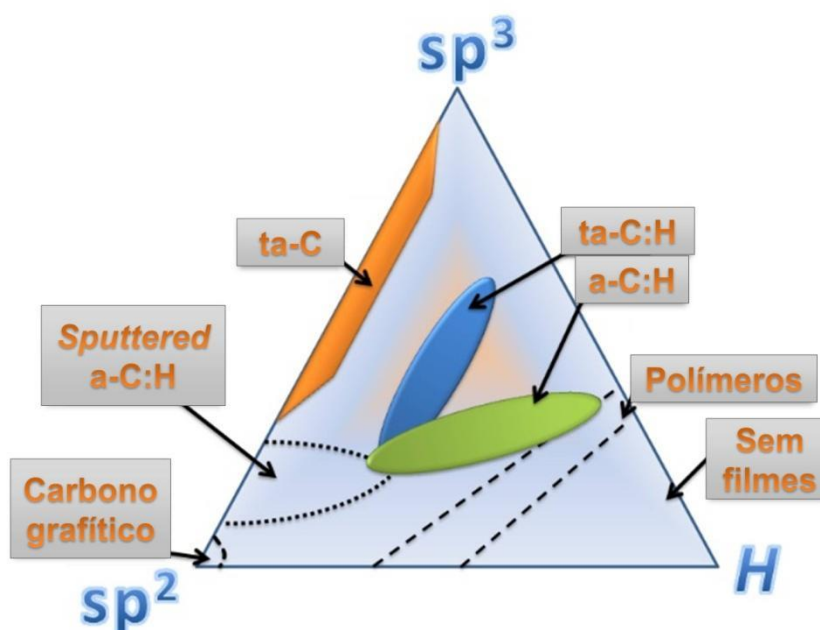
A alta dureza, inércia química e alto módulo de Young do DLC provêm das fortes ligações σ da hibridização sp^3 do carbono. Estas características são partilhadas com o diamante, que é constituído exclusivamente de carbonos sp^3 em uma estrutura tetraédrica (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002). Na superfície do diamante, os carbonos possuem três ligações e um orbital direcionado para fora, que é passivado com um hidrogênio ou uma hidroxila. O baixo coeficiente de atrito do diamante e também do DLC é atribuído a esta passivação provocada pelos carbonos sp^3 superficiais (CHARITIDIS; KOUMOULOS; DRAGATOGIANNIS, 2013; ERDEMIR, 2001).

Carbonos com hibridização sp^2 possuem menos ligações σ fortes do que carbonos sp^3 , portanto a sua predominância tende a criar estruturas mais frágeis. Há também uma contribuição dos carbonos sp^2 para a redução do atrito, de forma semelhante ao que ocorre com o grafite. O baixo atrito do grafite é proveniente do deslizamento de camadas que interagem entre si por ligações de van der Waals. Estas, por sua vez, são consequência da presença dos orbitais π (ROBERTSON, 2002). Além do mais, as propriedades óticas e elétricas como a condutividade escura e a banda proibida ótica se tornam mais interessantes com o aumento da quantidade de carbonos sp^2 . Isso se deve às ligações π - π^* , que favorecem a passagem de elétrons, e por isso regem as propriedades de transporte do filme de DLC (DWIVEDI et al., 2011).

A presença de hidrogênio no filme de DLC contribui para a diminuição do coeficiente de atrito. Este elemento possui o papel de passivar quimicamente o filme através da di-hidratação de átomos de carbono, aumentando o efeito de blindagem eletrônica, diminuindo assim as interações do núcleo de carbono com os elétrons do corpo deslizante. Os orbitais de carbonos sp^3 remanescentes na superfície do DLC também são passivados. Se é o hidrogênio que desempenha esse papel, surge uma alta densidade de carga positiva do lado oposto ao átomo de hidrogênio, criando um momento de dipolo. Em um contato tribológico entre dois filmes de DLC, esta configuração de dipolo pode ter um melhor desempenho do que outras configurações, caso os carbonos da superfície fossem passivados por outras moléculas da atmosfera (ERDEMIR, 2001).

A Figura 2 contém as subdivisões do DLC de acordo com seu conteúdo de hibridizações sp^2 , sp^3 e hidrogênio em um diagrama ternário.

Figura 2 – Diagrama ternário de fases do DLC



Fonte: Adaptado de Chariditis, Koumoulos e Dragatogiannis (2013).

O DLC pode ser obtido através de sistemas de deposição. Há diversos tipos, mas todos em comum transformam uma fonte de carbono - chamado de precursor - gasoso ou sólido em um filme. Se o precursor é sólido, é necessário transformá-lo em um gás ionizado. Esse processo geralmente é dado através de arcos ou de um fenômeno chamado de *sputtering*, que consiste em bombardear um alvo com íons. O

gás, ionizado ou não, entra em contato com o substrato, onde é depositado. A força motriz para que os átomos de carbono criem ligações com o substrato e se depositem pode ser puramente química ou assistidas por uma força cinética. Por se tratar de íons, essa força pode ser produzida por uma diferença de potencial elétrico (ROBERTSON, 2002).

O conteúdo de carbonos sp^2 e sp^3 e hidrogênio é influenciado principalmente pelo precursor e pela energia com que o íon colide na superfície. Filmes de DLC com baixo teor de hidrogênio são formados quando é utilizado grafite como precursor. Se um gás orgânico for utilizado, como metano ou acetileno, é provável que haja mais hidrogênio no filme. Em baixas energias de colisão do íon, o carbono deposita-se no estado de energia mais baixo, criando um filme rico em carbonos sp^2 . Em energias maiores, o íon é capaz de penetrar a superfície do filme de carbono e aumentar a sua densidade, rearranjando as ligações locais e induzindo a formação de mais carbonos sp^3 . Em energias maiores ainda, além de penetrar, o íon tem energia suficiente para deslocar outros átomos, permitindo que a densidade do filme volte a decrescer, acarretando em uma diminuição de ligações sp^3 (ROBERTSON, 2002).

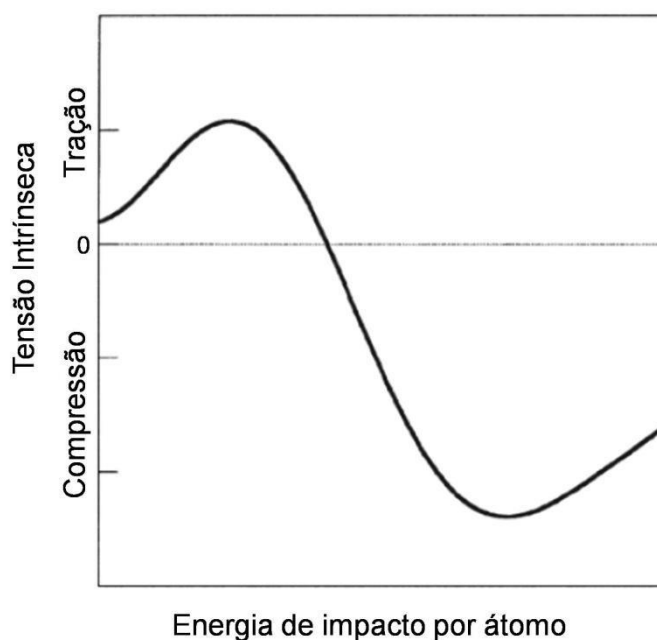
2.1.2 Adesão

Sendo um material de interesse industrial, com diversidade de métodos de deposição, o DLC tem tudo para ter seu lugar garantido em aplicações industriais, mas essa não é a realidade. O motivo para isto é a pobre interação de substratos ferrosos com o filme de DLC, o que resulta em baixa adesão. A recorrência do uso de ligas ferrosas em condições onde o desgaste e o atrito são relevantes torna ainda mais importante o desafio de viabilizar o revestimento de DLC.

A baixa adesão provém principalmente das tensões residuais formadas durante o crescimento do filme. Esta tensão pode ser subdividida em três outras: tensão térmica, tensão intrínseca e tensão extrínseca. A tensão térmica é decorrente das diferenças do coeficiente de expansão térmica dos dois materiais. Como a variação de temperatura faz com que os materiais se expandam em proporções diferentes, uma tensão térmica é criada. A tensão térmica é nula caso o filme seja depositado à temperatura ambiente ou em um substrato cujo coeficiente de expansão térmica é o mesmo (DONNET; ERDEMIR, 2008).

A tensão intrínseca pode ser de compressão ou de tração e surge durante a formação do filme (DONNET; ERDEMIR, 2008). Na Figura 3 está contido o comportamento da tensão intrínseca em relação à energia de impacto dos átomos.

Figura 3 – Tensão intrínseca em função da energia de impacto dos átomos



Fonte: Adaptado de Donnet e Erdemir (2008).

Em baixas energias de colisão de íons, espaços vazios são formados durante o crescimento do filme. Adjacentes a estes espaços, há uma força de atração interatômica entre os átomos. Essa força de atração é contrabalanceada pela força de adesão do filme ao substrato, ou seja, como o sistema está em repouso, a superfície do substrato exerce uma força de tração no revestimento. Se ocorrer delaminação, o filme tem a tendência a diminuir de volume, pois não está mais aderido à uma superfície. Ao aumentar a energia de colisão de íons, os espaços vazios são preenchidos por íons que penetram no filme durante seu crescimento. Com isso, há uma diminuição do volume de vazios na estrutura até que a tensão de tração derivada das atrações interatômicas seja nula (DONNET; ERDEMIR, 2008).

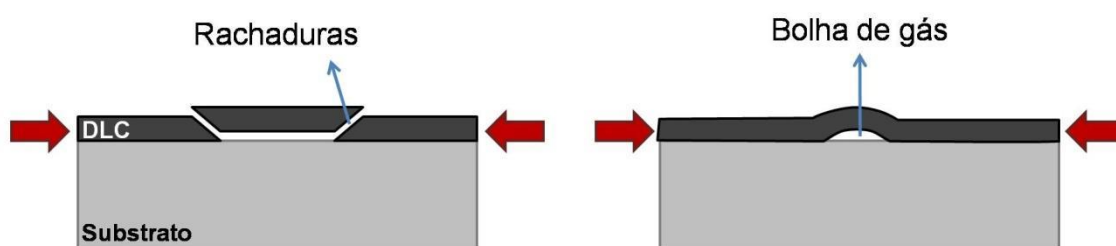
Em energias maiores, a tensão intrínseca se torna compressiva. Para esta tensão de compressão, Davis propôs um modelo considerando a implantação dos átomos da superfície para dentro do filme ao se colidirem com íons energéticos. Se o revestimento permanece aderido, a implantação de átomos resulta em uma tensão de

compressão sobre o filme. Em maiores energias de bombardeamento iônico, o pico de temperatura localizado decorrente das colisões de íons com o filme fornece energia suficiente para que os átomos implantados saiam de sua posição metaestável e escapem para a superfície. Dessa forma, a tensão compressiva sobre o filme tende a diminuir (DAVIS, 1993; DONNET; ERDEMIR, 2008).

A terceira e última contribuição para a tensão residual em um filme de DLC é a tensão extrínseca. Esta deriva de fatores externos, como a incorporação de impurezas e reações químicas dentro do filme. Estes fenômenos podem contribuir para a formação de outras fases, resultando geralmente em uma expansão do volume, gerando uma tensão compressiva sobre o filme (DONNET; ERDEMIR, 2008).

Os efeitos da tensão compressiva sobre o filme de DLC estão ilustrados na Figura 4. A criação de rachaduras decorrentes da tensão que o substrato exerce no filme evolui para a delaminação do mesmo. Além disso, com a presença de gases, a nucleação de uma bolha na interface entre o substrato e o filme é possível. Esse fenômeno depende da pressão de gás e da taxa de crescimento do filme. A formação de uma bolha de gás durante a deposição em altas taxas de crescimento de filme dificulta a difusão do gás para fora da bolha, que, em conjunto com a tensão compressiva, evolui para a delaminação do mesmo (PENG; CLYNE, 1998).

Figura 4 – Tensão compressiva sobre o filme de DLC



Fonte: Adaptado de Peng e Clyne (1998).

2.2 INTERCAMADA

Com o objetivo de melhorar a adesão de *diamond-like carbon* em substratos ferrosos, foi proposta a deposição de uma ou mais camadas intermediárias, conhecida como intercamada. Os mecanismos físico-químicos que provocam a melhora de adesão e os diferentes tipos de intercamada serão esclarecidos neste capítulo.

A intercamada pode contribuir para a redução da tensão térmica em um filme de DLC se o valor do coeficiente de expansão térmica é intermediário aos dois materiais. Dessa forma, a tensão cisalhante que ocorreria entre a interface DLC/substrato é distribuída em duas ou mais interfaces, amenizando a carga exercida sobre as ligações interfaciais que conferem aderência ao sistema. O coeficiente de expansão térmica precisa ser intermediário, caso contrário, os efeitos da tensão térmica são amplificados. Com menor tensão térmica, é esperada uma melhora na adesão (WEI; CHEN, 2008).

As ligações químicas entre as interfaces podem também ser um mecanismo para beneficiar a adesão. Se o material que constitui a intercamada forma ligações mais fortes do que ligações Fe-C, então há uma contribuição química para aumentar a força de adesão do sistema. Intercamadas capazes de produzir carbetos possuem uma melhor interação com o filme de DLC, pois formam fortes ligações com o carbono. Além disso, carbetos incorporados na intercamada podem formar ligações C-C com os carbonos do filme de DLC (PETRY et al., 2016; RAJAK et al., 2021; WANG et al., 2021a).

É provável que uma peça com revestimento de DLC em aplicações funcionais seja submetida a atrito. Nestas condições, o filme está constantemente deformando-se elasticamente. Em condições mais severas, o filme pode sofrer deformações plásticas e que podem evoluir para a delaminação do mesmo. As propriedades de deformação elástica e plástica da intercamada também influenciam na adesão do sistema. Em uma deformação elástica, a diferença dos módulos de elasticidade do filme de DLC e da intercamada pode provocar uma concentração de tensão na interface entre essas duas camadas. Se o módulo elástico dos dois filmes é semelhante, a tensão é distribuída, portanto o revestimento possui melhor adesão (HUANG et al., 2021). Uma intercamada dúctil também possui o papel de aliviar zonas de alta tensão. Ao deformar-se, a intercamada age como um amortecedor, prevenindo a geração de falhas e rachaduras no frágil filme de DLC (WEI; CHEN, 2008).

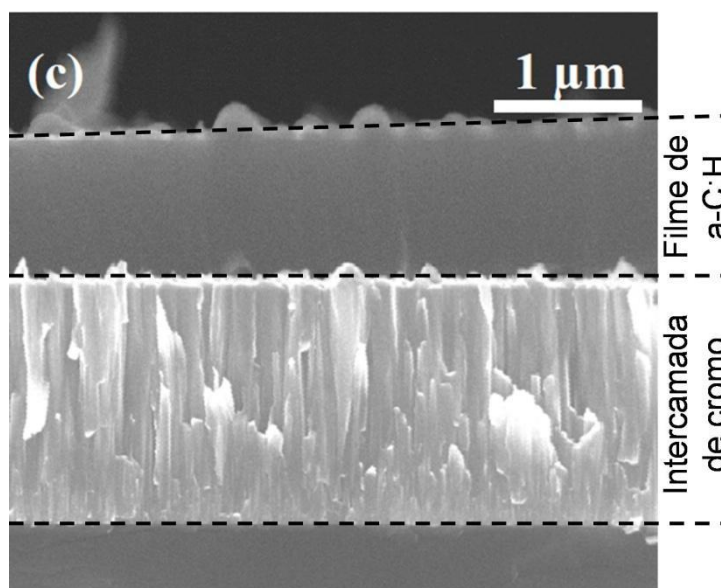
2.2.1 Metais

O uso de metais em intercamadas para a adesão de DLC em substratos ferrosos é recorrentemente pesquisado. Isso se deve principalmente à sua capacidade de formação de carbetos, ductilidade, coeficiente de expansão térmica e afinidade com o aço. Dentre os metais pesquisados, pode-se citar o titânio, cromo, tungstênio, molibdênio, nióbio, entre outros (BENTZON et al., 1994; GALVAN; PEI; DE HOSSON, 2005; HUANG et al., 2021; MADEJ, 2014; MEŠKINIS et al., 2006; WANG et al., 2021a; WEBER et al., 2006).

No entanto, há algumas condições impostas pela natureza metálica da intercamada. O titânio, por exemplo, possui afinidade com o oxigênio, uma impureza com a capacidade de passivar átomos e agir como um terminal de ligações. Nesse caso, onde há potencial de formação de uma ligação Ti-C interfacial, uma ligação Ti-O é criada e a força de adesão tende a ser menor (BOEIRA et al., 2020; MEŠKINIS et al., 2006).

Durante a deposição de uma intercamada de cromo, uma microestrutura colunar é formada, como mostra a Figura 5. Neste caso a mudança abrupta de um material com uma microestrutura ordenada para um material como o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) resulta em baixa adesão. Para tanto, um gradiente entre a intercamada e o filme de a-C:H tem o potencial de aumentar a adesão ao suavizar a transição de microestruturas (HUANG et al., 2021; WEBER et al., 2006).

Figura 5 – Micrografia de intercamada de cromo e filme de a-C:H



Fonte: Adaptado de Huang et al. (2021).

Os átomos de intercamadas constituídas de metais realizam ligações metálicas com os átomos de ferro do substrato, portanto a força de adesão é maior na interface intercamada/substrato do que na interface DLC/intercamada. Esta última pode ser melhorada com a incorporação de átomos de carbono na intercamada e formação de carbetos. No entanto, este método é sensível às condições de deposição, pois o excesso de metal na intercamada resulta no crescimento não ordenado de diferentes fases metálicas e cristalinas. Como estas fases possuem diferentes propriedades mecânicas, maiores tensões residuais são esperadas (GALVAN; PEI; DE HOSSON, 2005).

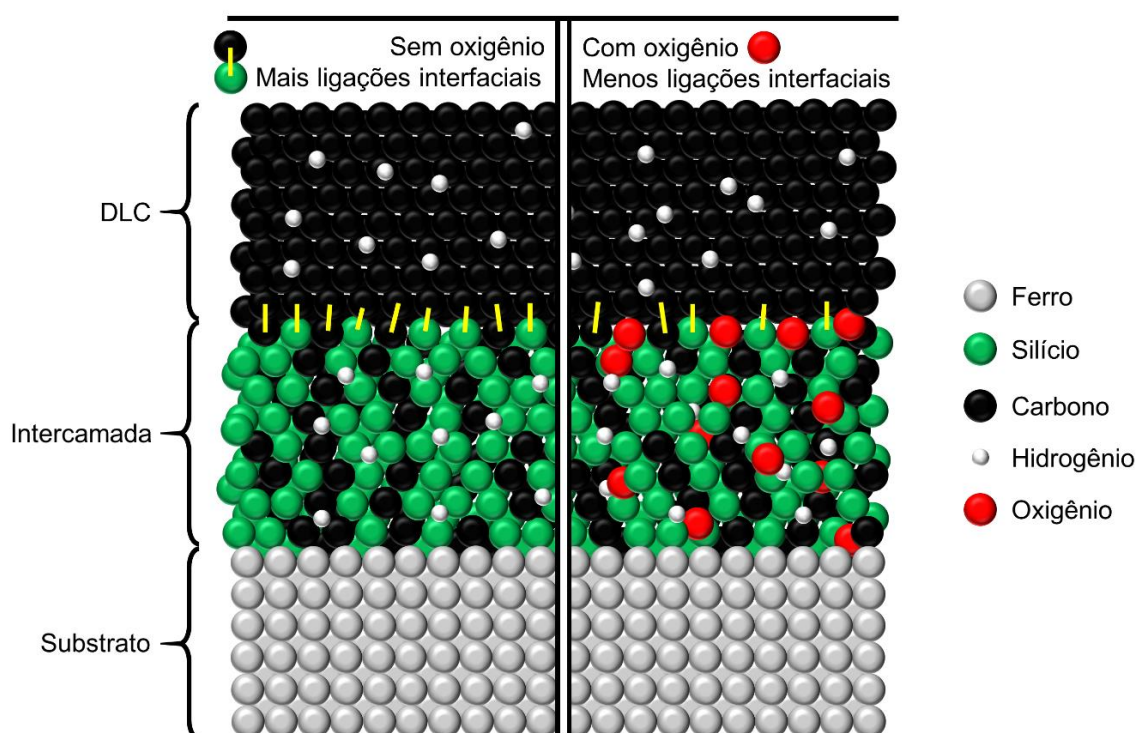
2.2.3 Silício

Parte do êxito da intercamada de silício se deve à sua interação química com o carbono e o ferro. A sua capacidade de formar carbetos é responsável pela adesão na interface DLC/intercamada. As ligações Si-C e C-C interfaciais promovem a adesão do sistema, que, por sua vez, tende a melhorar ainda mais com o aumento da concentração de carbono na intercamada. Na interface intercamada/substrato, compostos cristalinos como FeSi, FeSi₂ e Fe₃Si são formados e conferem adesão nessa região (CAPOTE et al., 2018; LEIDENS et al., 2018; PETRY et al., 2016; WANG et al., 2021b).

Assim como o filme de DLC, a intercâmara de silício é reportada como um material amorfo, portanto a sua estrutura favorece a adesão na interface entre a intercâmara e o DLC. Embora não tenha uma estrutura definida, a intercâmara contendo silício ainda pode conter poros e *clusters* que surgem com a presença de hidrogênio. Como citado anteriormente, os vazios decorrentes da presença de poros e das divisões entre os *clusters* são os responsáveis pela tensão intrínseca. Por outro lado, também é reportada a presença de retículos na intercâmara. Os retículos são uma nanoestrutura ordenada com poucos vazios que, devido a isto, promove as ligações Si-Fe na interface com o substrato e tende a ter menor tensão intrínseca (DONNET; ERDEMIR, 2008; WANG et al., 2021b).

O que separa um dopante de um contaminante é a sua contribuição para a adesão. Na intercâmara de silício, elementos como o oxigênio são contaminantes, pois afetam a principal função da intercâmara: adesão. O oxigênio desempenha o papel de passivador de ligações químicas. Por ser propício a realizar poucas ligações, este elemento age como um terminal, descontinuando uma cadeia de ligações que conferiria adesão ao sistema (BOEIRA et al., 2020; DELFANI-ABBARIKI et al., 2018). A Figura 6 ilustra este mecanismo de passivação.

Figura 6 – Passivação de ligações químicas por oxigênio



Fonte: Adaptado de Crespi et al. (2019).

2.4 PECVD

O DLC e a intercamada são produzidos a partir de uma técnica de deposição. Os primeiros filmes de DLC foram produzidos por deposição induzida por feixe de íons (IBD, do inglês *ion beam deposition*). Esta técnica consiste em acelerar um gás ionizado através de um orifício com uma diferença de potencial elétrico, criando um feixe de íons. Os íons colidem-se com um anteparo, onde interagem com o substrato, depositando-se. A técnica mais utilizada industrialmente é o *sputtering*, que consiste em bombardear alvos sólidos com íons, arrancando átomos da superfície destes alvos. Estes átomos tornam-se íons e são depositados em um substrato. A técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD, do inglês *plasma enhanced chemical vapor deposition*) utiliza gases e vapores ionizados para gerar os filmes. A capacidade de controle das condições de deposição faz do PECVD um método comumente usado na área acadêmica (ROBERTSON, 2002).

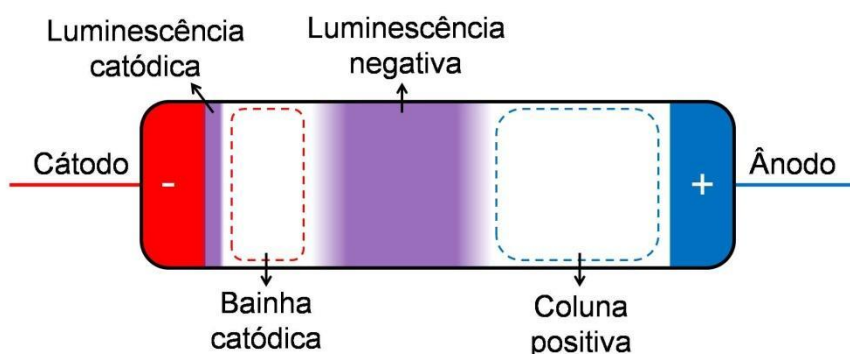
2.4.1 Processos baseados à plasma

O plasma, por vezes referido como descarga luminescente, é conhecido como o quarto estado da matéria. Nesse estado, átomos neutros e ionizados e elétrons estão em livre movimento. O plasma surge quando um gás recebe energia o suficiente para ser ionizado. Como a utilização de altas temperaturas traz consigo várias implicações e é economicamente desfavorável, não é de interesse industrial utilizar processos à plasma desta maneira. Além disso, existem meios mais econômicos, seguros e simples de criar as descargas luminescentes. Uma delas é chamada de plasma frio, um plasma com menor grau de ionização (ALVES JUNIOR, 2001).

O plasma frio tem esse nome, pois os átomos e íons, as espécies de maior massa, possuem temperatura próxima à do ambiente. O elétron, por sua vez, possui uma temperatura/energia cinética na ordem de 10^4 a 10^5 °C. O plasma frio é criado com um gás rarefeito submetido a um campo elétrico produzido a partir de eletrodos. Partículas com carga presentes no gás serão aceleradas em direção aos eletrodos de carga oposta. No entanto, antes de alcançá-los, essas partículas colidirão com átomos neutros, podendo arrancar elétrons e ionizando-as. A partir disso, mais partículas colidem-se e ionizam outros átomos neutros. Em potenciais elétricos suficientemente altos, a aceleração de íons e elétrons aumenta e as colisões são frequentes a ponto

de tornar o plasma auto sustentado. Nessas condições, surgem distintas regiões entre os eletrodos. As regiões estão ilustradas na Figura 7 (ALVES JUNIOR, 2001; TABARES; JUNKAR, 2021).

Figura 7 – Regiões do plasma auto sustentado



Fonte: Adaptado de Alves Junior (2001).

A luminescência catódica é uma região de forte campo elétrico. Os íons positivos do plasma são atraídos para esta região e se chocam com o cátodo. Desta colisão, quatro principais fenômenos são listados. O íon pode roubar um elétron da superfície, neutralizando-se em uma colisão conhecida como recombinação. O íon também pode chocar-se com energia suficiente para arrancar um elétron do cátodo. Além disso, as colisões excitam os átomos da superfície, o que explica sua luminescência. Por último, os íons podem interagir quimicamente com o cátodo e depositar-se na forma de um sólido (ALVES JUNIOR, 2001).

Na bainha catódica, o campo elétrico ainda é intenso o suficiente para que os elétrons vindos do seio do plasma transitem. Os elétrons arrancados do cátodo passam por esta região com muita energia e não sofrem colisões, por isso, é uma região escura (ALVES JUNIOR, 2001).

A luminescência negativa é a região do plasma onde a maior parte das colisões ocorre, estas, por sua vez, regulam as taxas de ionização e causam a luminosidade característica da descarga luminescente. Existem diferentes tipos de colisões. As colisões de ionização ocorrem quando um elétron colide com um átomo neutro e arranca outro elétron, gerando um íon. Dependendo da energia e do átomo com que o elétron colidir, pode ocorrer uma dissociação, quebrando uma ligação entre dois átomos de uma molécula. Uma colisão menos energética entre um elétron e um átomo

neutro apenas excita a espécie. O posterior decaimento emite fótons característicos do plasma (ALVES JUNIOR, 2001).

2.4.2 Etching

Um importante fator na deposição de filmes é o substrato. O tipo de material, por exemplo, tem influência na interação química, que por sua vez afeta a adesão. A rugosidade da superfície do substrato afeta a rugosidade do filme em si, e modifica suas propriedades tribológicas. A fim de garantir as melhores condições de deposição, algumas técnicas de modificação de superfície são consolidadas no meio acadêmico e industrial. A técnica mais comum é a preparação metalográfica mecânica, que consiste em remover material da superfície através da abrasão. O substrato é lixado e polido com a progressiva redução do tamanho do grão abrasivo, garantindo a diminuição da rugosidade (METALS AND PLASTICS PUBLICATIONS INC., 2000; WASY et al., 2014).

A limpeza da superfície do substrato também é outro fator que altera as características do filme. Partículas soltas ou uma camada de óleo podem cobrir o substrato, e o filme que é depositado posteriormente não atinge a área coberta. Por serem invisíveis ao olho nu, é necessária atenção extra. Grande parte destas sujidades pode ser removida com solventes orgânicos e banhos ultrassônicos. Há, no entanto, um método que agrega a redução da rugosidade e a limpeza superficial a nível atômico: o *etching* (JONES; ANGUILANO; OJEDA, 2011).

O *etching* é uma etapa pré-deposição que consiste no bombardeamento da superfície com íons. Nesta etapa, os cátions formados no plasma bombardeiam o substrato negativamente carregado, promovendo a dessorção de espécies voláteis, como moléculas de água, e removendo as sujidades por *sputtering*. A eficiência deste método depende principalmente da pressão e da densidade do plasma. A baixa pressão é necessária para que o bombardeamento iônico seja eficaz. A densidade do plasma pode ser traduzida como a densidade de íons, por isso é relevante para regular as taxas de *sputtering* (CARDINAUD; PEIGNON; TESSIER, 2000).

Como os requerimentos para realizar um *etching* também são os mesmos para depositar filmes, essa etapa é normalmente executada *in situ*. Aliás, a única diferença entre a etapa de *etching* e a etapa de deposição na técnica de PECVD é o gás ou vapor utilizado. O *etching* é um processo físico que corresponde ao *sputtering* de uma

superfície, portanto é necessário evitar que a espécie produzida no plasma reaja quimicamente com o substrato. Devido a isso, o gás utilizado em *etchings* com o intuito de remover impurezas e diminuir a rugosidade são, geralmente, gases nobres. Embora essas espécies se transformem em íons, raramente compostos com gases nobres são estáveis o suficiente para formarem filmes.

A modificação da superfície e a remoção de sujidades do substrato por *etching* decorrem na alteração das propriedades do filme. A remoção de contaminantes presentes na superfície do substrato é relacionada à maior adesão, pois estes podem tanto modificar as interações químicas como causar defeitos na estrutura do filme. A rugosidade do substrato reflete no filme depositado, portanto um substrato pouco rugoso gera um filme pouco rugoso podendo, dessa forma, obter baixos valores de coeficiente de atrito. Apesar de normalmente proporcionar uma suavização na rugosidade, o *etching*, fora relatado, pode formar uma nanoestrutura cristalina no substrato (JONES; ANGUILANO; OJEDA, 2011; WASY et al., 2014).

2.4.2 Deposição de intercamada contendo silício

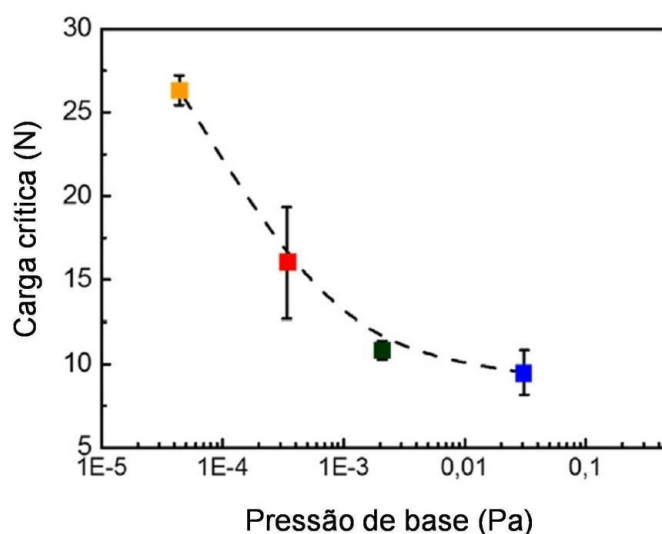
As características mecânicas e tribológicas de um filme são regidas por fenômenos anteriormente citados como as ligações interfaciais, a passivação por contaminantes, a estrutura, a tensão interna, dentre outros. O controle sobre esses fenômenos viabiliza a produção de um filme com as características desejadas, porém não é possível obter este controle diretamente. Por outro lado, a técnica de PECVD permite o controle das condições de deposição, como o potencial elétrico, a temperatura, a pressão, dentre outros. Estes, por sua vez, têm influência sobre os fenômenos físico-químicos que agem no material depositado. Assim, cabe aos pesquisadores correlacionar as condições de deposição com os fenômenos físico-químicos que atuam sobre o filme para que possa haver um controle de suas características mecânicas e tribológicas (CARDINAUD; PEIGNON; TESSIER, 2000). A seguir, é apresentada uma síntese da influência das condições de deposição da intercamada contendo silício nas propriedades do sistema de filmes.

O precursor da intercamada influencia principalmente na composição do filme, pois é ele que fornece a matéria que constitui o mesmo. Alguns dos precursores já estudados são o hexametildissiloxano (HMDSO), tetraetoxisilano (TEOS), tetracloreto de silício (SiCl_4), silano (SiH_4) e tetrametilsilano (TMS). O HMDSO, TEOS e SiCl_4

contém potenciais contaminantes: o oxigênio e o cloro. Como citado anteriormente, esses átomos podem passivar ligações químicas, impedindo a ocorrência de ligações interfaciais que promovem adesão. O SiH_4 não possui contaminantes na sua fórmula, porém é pirofórico, ou seja, pode entrar em combustão espontaneamente em contato com o ar em condições ambientes. O TMS, além de também não possuir contaminantes, possui carbono em sua fórmula química. Como citado anteriormente, a presença de carbono na intercamada é associada à melhor adesão devido a ligações interfaciais C-C. A composição da intercamada também é um dos fatores que afeta a sua resistividade elétrica. É reportado que a taxa de deposição de filmes de DLC é menor quando depositado sobre uma intercamada com alta resistividade (BOEIRA et al., 2018; CAPOTE et al., 2016; DELFANI-ABBARIKI et al., 2018; TSAI et al., 2010).

Já é estabelecido que o oxigênio é um contaminante na deposição da intercamada e do filme de DLC. O oxigênio proveniente da atmosfera, embora pouco, pode interferir na adesão do filme. Por isso, em processos de revestimento de DLC, a maior quantidade de ar possível é retirada da câmara de deposição, alcançando uma pressão de base. Nesse quesito, existe uma relação direta: quanto menor a pressão de base, menor a concentração de oxigênio na intercamada, portanto, maior é a adesão, como mostra a Figura 8 (BOEIRA et al., 2020).

Figura 8 – Pressão de base Vs carga crítica para delaminação do filme de DLC

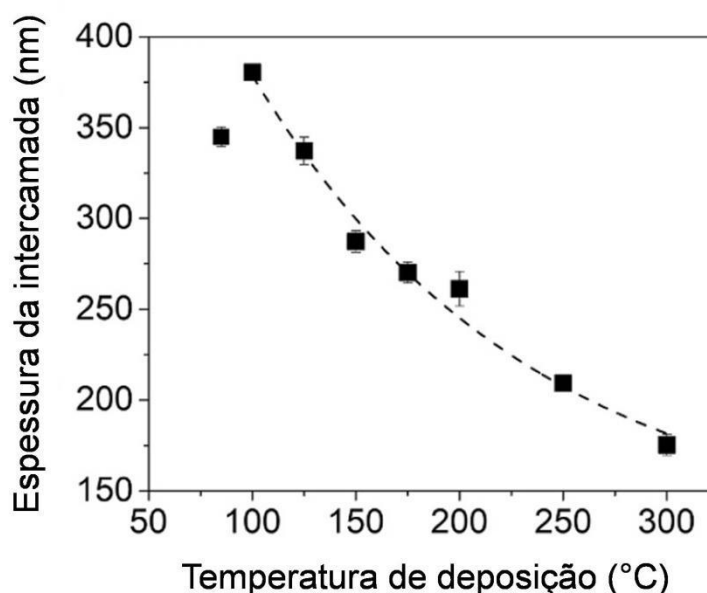


Fonte: Adaptado de Boeira et al (2020).

Nota: A linha pontilhada é apenas uma guia para os olhos.

A temperatura do substrato na qual a intercamada é depositada é um dos parâmetros controláveis na técnica de PECVD. A dessorção térmica é um dos mecanismos controlados pela temperatura. Durante a deposição, o substrato pode fornecer energia para dessorver espécies mais voláteis do filme, e quanto maior a temperatura do substrato, mais espécies voláteis se dessorverão. Há duas consequências da dessorção térmica. A espessura da intercamada tende a diminuir exponencialmente com o aumento da temperatura do substrato, até que um limite mínimo se estabeleça, como demonstrado na Figura 9. Além disso, contaminantes como oxigênio e cloro normalmente fazem parte das espécies voláteis, e a dessorção térmica pode contribuir para mitigar a contaminação do filme. Apesar de a temperatura contribuir para a dessorção térmica, uma intercamada depositada em altas temperaturas tende também a ter maior tensão térmica, uma vez que, ao se resfriar após o processo de deposição, a amplitude térmica é maior (CEMIN et al., 2015; DELFANI-ABBARIKI et al., 2018; DONNET; ERDEMIR, 2008; PIROLI et al., 2022).

Figura 9 – Temperatura de deposição Vs espessura da intercamada



Fonte: Adaptado de Piroli et al (2022).

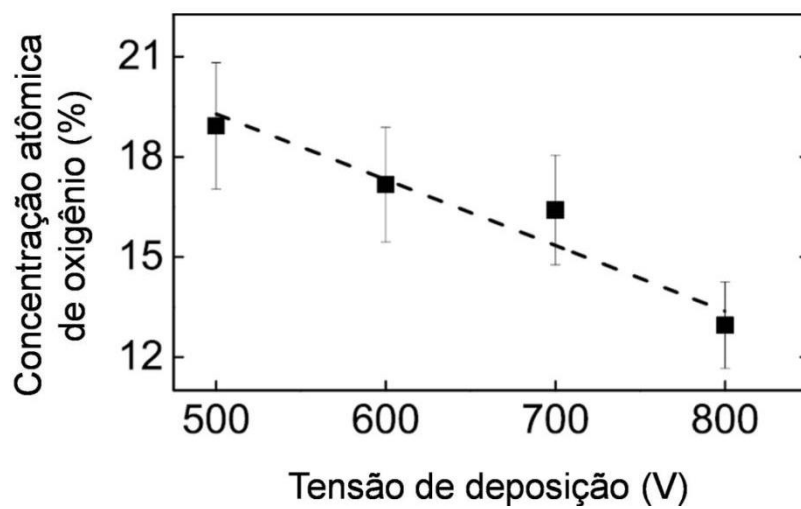
Nota: As linhas são apenas guias para os olhos

O tempo de deposição da intercamada afeta diretamente a espessura da intercamada. A adesão de DLC também depende da espessura da intercamada em um fenômeno mecânico. Uma intercamada pouco espessa pode não possuir resistência mecânica suficiente para suportar um filme de DLC muito espesso. O

tempo de deposição da intercamada pode também influenciar na sua composição. Cemin et al. reporta, na variação do tempo de deposição da intercamada a partir de TMS, que, quanto mais longa é a etapa de deposição, maior é a perda de carbono na intercamada. Isto, por sua vez, repercute em menor número de ligações C-C na interface com o filme de DLC, diminuindo a força de adesão nesta interface (CEMIN et al., 2015; WEI; YEN, 2007).

Para obter um entendimento da influência do potencial elétrico nas características do filme, é necessário antes entender a sua participação na natureza do plasma. A diferença de potencial elétrico entre os eletrodos afeta a energia dos elétrons e dos íons no plasma, pois o campo elétrico produzido se torna mais intenso. A energia com que os elétrons colidem com os átomos, por sua vez, é responsável pela ionização desses átomos. Maiores energias resultam em maiores taxas de ionização e, como os íons são as espécies que formam o filme, maior será a taxa de deposição. Ao mesmo tempo em que mais íons são criados, mais energéticos eles se tornam, o que pode afetar a estrutura e composição do filme. O bombardeamento rigoroso desses íons pode fornecer energia suficiente para que espécies mais voláteis sofram uma dessorção térmica. Dessa forma, a intercamada pode conter uma menor concentração de contaminantes se depositada com maiores tensões. Crespi et al, na deposição de intercamada a partir de HMDSO, reporta que a concentração de oxigênio segue uma tendência inversamente proporcional à tensão de deposição, como mostra a Figura 10. Além disso, a energia de bombardeamento de íons pode provocar a sub-implantação dessas espécies durante o crescimento do filme, o que aumenta sua densidade e estimula a formação de ligações mais fortes (CAPOTE et al., 2016, 2018; CRESPI et al., 2019; DA SILVA et al., 2016).

Figura 10 – Concentração de oxigênio em função da tensão de deposição



Fonte: Adaptado de Crespi et al. (2019).

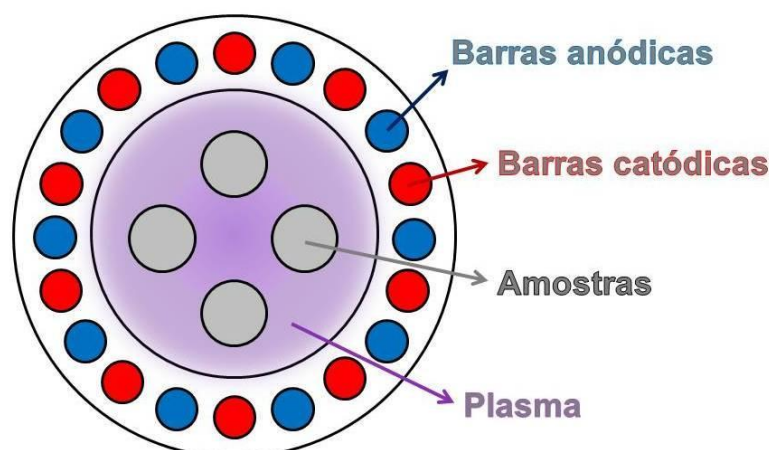
3 METODOLOGIA

3.1 EQUIPAMENTOS

A preparação metalográfica das amostras incluiu o uso de uma serra linear de precisão (modelo Isomet 4000, da *Buehler*) equipada com um disco de óxido de alumínio, uma embutidora (modelo Pre-30Mi, da *Arotec*) e uma politriz automática (modelo Tegramin-20, da *Struers*). A limpeza das amostras foi realizada em um limpador ultrassônico (modelo USC-2800, da *Unique*).

Os filmes foram depositados a partir de um equipamento de PECVD. Um aparato de confinamento eletrostático foi utilizado para aumentar a densidade de íons no plasma. Este aparato é composto de barras catódicas e anódicas intercaladas, como ilustra a Figura 11.

Figura 11 – Aparato de confinamento eletrostático

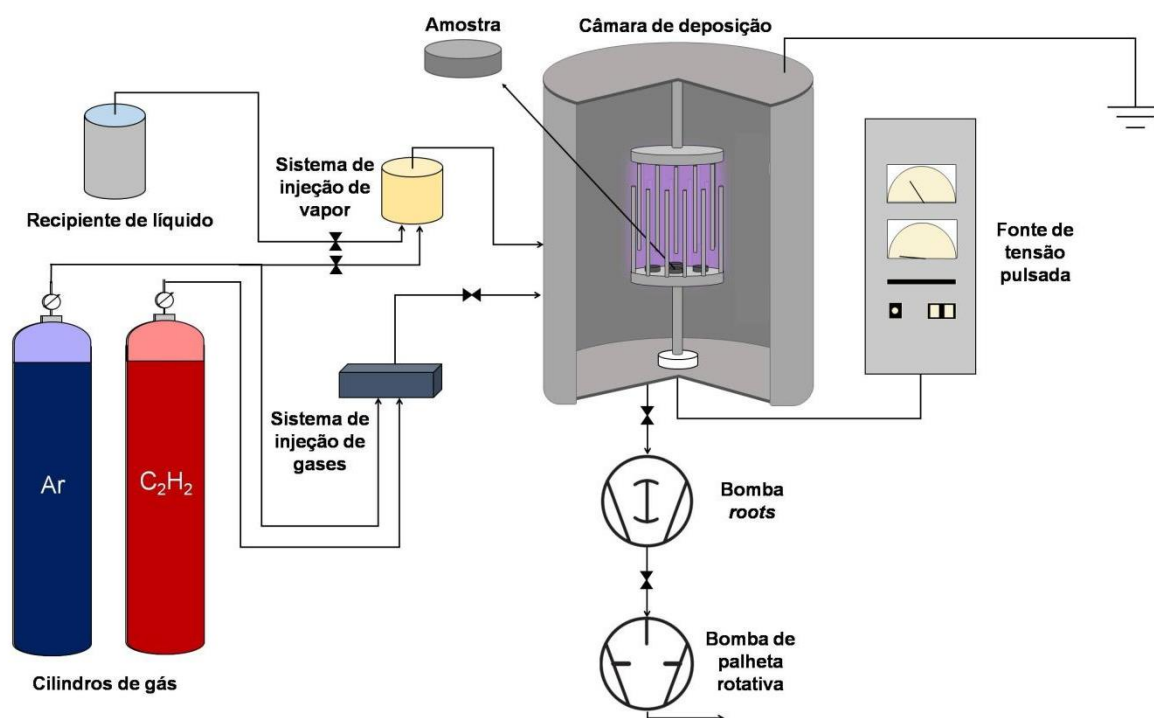


Fonte: O Autor (2022).

O equipamento de PECVD inclui uma bomba de vácuo de palhetas rotativas (modelo E2M18, da *Edwards Vacuum*) acoplada em série com uma bomba *roots* (modelo 250 A/AM, da *Pfeiffer Vacuum*). Um sensor de pressão tipo Pirani (modelo DN 16 ISO-KF, série TPR 270, da *Pfeiffer Vacuum*) foi utilizado para a medição da pressão no interior da câmara de deposição. Uma fonte de tensão pulsada (modelo 041000-P, da *CVDVale*) com frequência fixa de 20 kHz e duração de pulso positivo de 20 μ s foi utilizada para a criação da diferença de potencial entre os eletrodos. Controladores de fluxo (modelo 1179A, da *MKS*) e um sistema de evaporação de líquidos (modelo CEM, da *Broknhorst HIGH-TECH*) tiveram a função de controlar a

alimentação de gases e vapor na câmara. O gás de arraste utilizado para a alimentação de vapor na câmara foi o argônio. O porta-amostra foi aquecido com uma resistência de 350 W e sua temperatura foi mensurada com um termopar tipo J. Em adição, um sistema de resfriamento impediu que os anéis de vedação próximos sofressem um grande aumento de temperatura. O equipamento de PECVD está ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Ilustração do equipamento de PECVD



Fonte: O Autor (2022).

3.2 MÉTODO

Amostras cilíndricas com 13 mm de diâmetro e 5 mm de espessura foram cortadas a partir de uma barra de aço AISI 4140, embutidas e preparadas metalograficamente com lixas de granulometria 220, 320, 500, 800, 1000, 1200 e soluções coloidais de 9 e 3 µm. Posteriormente, as amostras foram armazenadas com algodão e óleo para evitar oxidação e danos em sua superfície espelhada.

Previamente à deposição, as amostras foram limpas com um banho ultrassônico em acetona. Uma vez que as amostras foram introduzidas na câmara de deposição, uma pressão de base de 0,8 Pa foi alcançada. Após, um *etching* de argônio (99,9992% de pureza) foi realizado para promover a dessorção de contaminantes

aderidos à superfície das amostras e dos eletrodos. Posteriormente, a deposição da intercamada contendo silício foi realizada com o precursor líquido tetrametilsilano (TMS, 99% de pureza). Foram utilizadas as tensões de deposição de 400, 500, 600, 700 e 800 V para criar uma série de amostras. Finalmente, utilizou-se acetileno (99,6% de pureza) como precursor para a deposição do filme de DLC. Detalhes das condições de deposição se encontram na Tabela 1. Para fins práticos, as amostras recebem o nome da tensão de deposição da intercamada. Dessa forma, dispõe-se das amostras 400V, 500V, 600V, 700V e 800V.

Tabela 1 – Condições dos processos de deposição

	<i>Etching de argônio</i>	Intercamada	DLC
Pressão (Pa)	12	21	15
Temperatura (°C)	0 a 150	150	80
Fluxo de gás (gás) (sccm)	325 (Ar)	40 (Ar)	65 (Ar), 15 (C ₂ H ₂)
Fluxo de TMS (g/min)	-	7	-
Tensão (V)	-500	-400, -500, -600, -700, -800	-800
Duração (min)	30	10	60, 1

Fonte: O Autor (2022).

Após os processos de deposição, as amostras foram caracterizadas em seus aspectos físico-químicos e tribológicos. A estrutura do filme de DLC foi analisada com a técnica de espectroscopia Raman (modelo Labram Evolution HR 800, da *Horiba*) utilizando um laser monocromático de 633 nm de comprimento de onda. Foi possível determinar a espessura dos filmes analisando a seção transversal da amostra com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM/FEG) (modelo Mira 3 LM da *TESCAN*) e com o *software* de processamento de imagens *ImageJ*. Um detector que utiliza a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é acoplado ao SEM/FEG, e foi utilizado para gerar mapas químicos da seção transversal das amostras. A composição do filme foi analisada semi-quantitativamente com a técnica de espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GDOES) (modelo *GD-Profilier 2* da *Horiba*).

Para um estudo mais profundo, foram produzidas amostras com as mesmas condições, exceto pela etapa de deposição de DLC, que durou apenas um minuto. Este filme de DLC tem o intuito de apenas evitar a contaminação da intercamada pela atmosfera. Estas amostras foram submetidas a duas técnicas de caracterização. A primeira aqui citada é a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (modelo *Spectrum 400*, da *PerkinElmer*) no modo refletância total atenuada (ATR). A outra técnica utilizada é a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (modelo *Alpha 110 Hemispherical Analyzer*, da *Thermo Fisher Scientific*). O equipamento de XPS pertence ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas.

As análises de riscamento foram realizadas em um tribômetro (modelo UMT – 2, da *Bruker*) equipado com uma ponta de diamante tipo Rockwell C de 200 μm de raio. Nesta análise a ponta de diamante indenta sobre a superfície do filme com uma força crescente, simultaneamente ao seu deslizamento. Assim, é possível determinar a força necessária para que o filme sofra delaminação. O tribômetro pertence ao Laboratório de Fenômenos de Superfície do departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Após os testes de riscamento, as trilhas geradas foram analisadas com as técnicas de SEM/FEG e EDS.

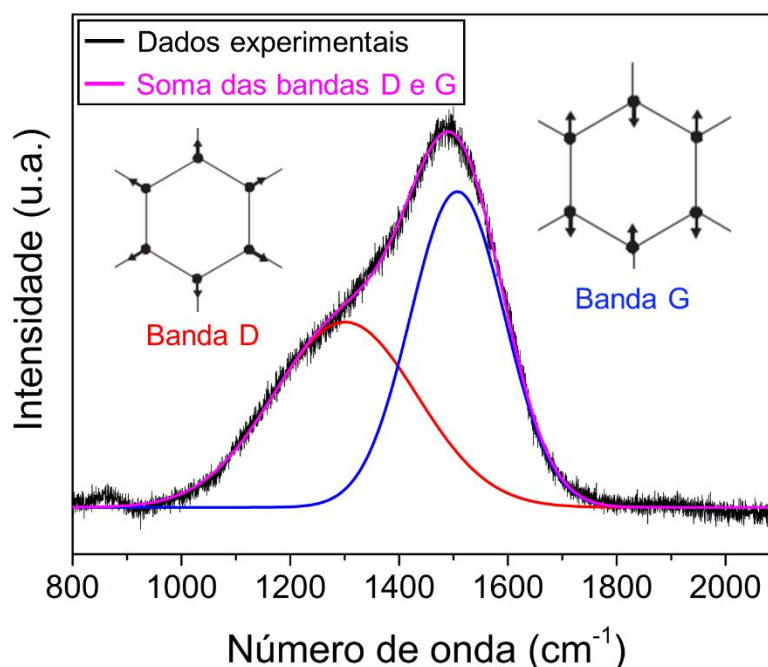
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações, discussões sobre as tendências observadas e correlações com a bibliografia a fim de explicar e esclarecer os comportamentos observados no experimento proposto e executado.

4.2 ANÁLISE ESTRUTURAL DO FILME DE DLC

As análises de espectroscopia Raman contêm informações sobre a estrutura do filme de DLC. As curvas obtidas são interpretadas como a soma de duas outras curvas: a banda D ou banda de desordem e a banda G ou banda gráfica. Cada banda representa um modo vibracional do material, como demonstra a Figura 13. O modo vibracional da banda D ocorre apenas em cadeias aromáticas. O modo vibracional da banda G ocorre tanto em cadeias aromáticas como em cadeias alifáticas. (IRMER; DORNER-REISEL, 2005; ROBERTSON, 2002).

Figura 13 – Bandas D e G e seus modos vibracionais



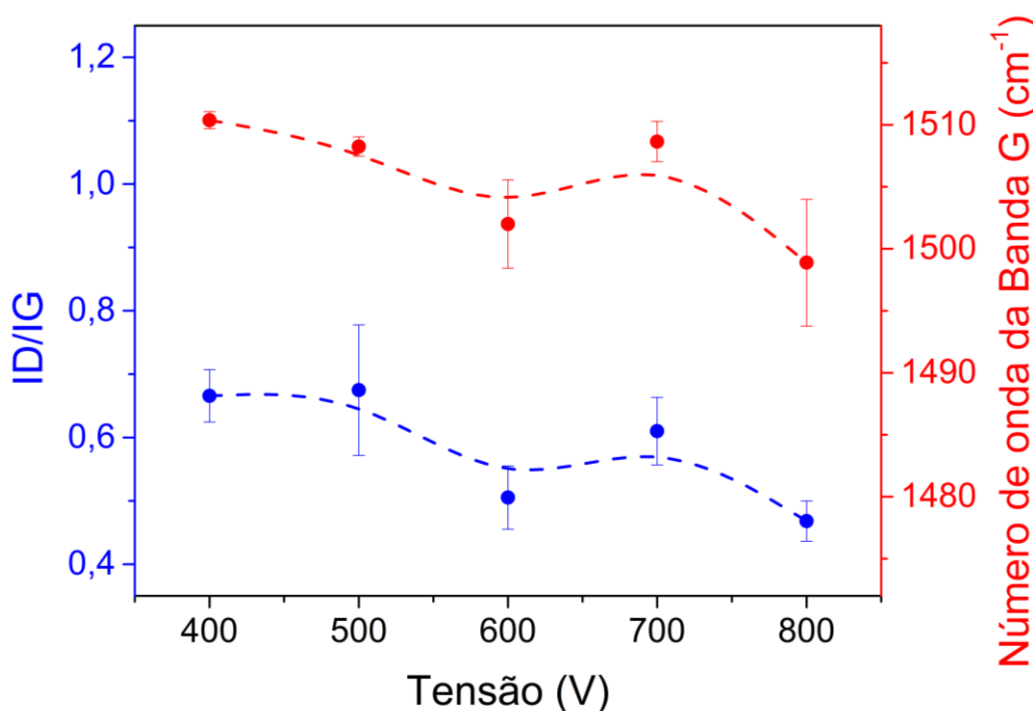
Fonte: Adaptado de Irmer (2005).

Nota: Dados obtidos da análise de Raman da amostra 500V.

As curvas geradas pela espectroscopia Raman da série de amostras foram deconvoluídas. O ajuste dos dados experimentais com a soma das bandas D e G geradas possui um R^2 de no mínimo 0,98. A banda D ficou localizada em um número de onda de $\sim 1505 \text{ cm}^{-1}$ e a banda G em um número de onda de $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$. Estes valores podem não ser os mesmos encontrados na literatura, pois a análise Raman com diferentes frequências de luz pode resultar em diferentes números de onda, intensidades e larguras de banda (IRMER; DORNER-REISEL, 2005).

As informações fornecidas pela espectroscopia Raman podem ser correlacionadas com o conteúdo de carbonos sp^3 e sp^2 . A razão sp^3/sp^2 tende a aumentar com o decréscimo do número de onda da banda G e com o decréscimo da intensidade da banda D (IRMER; DORNER-REISEL, 2005). Estas variáveis foram correlacionadas com a tensão de deposição da intercamada na série de amostras da atual pesquisa. Para cada amostra, foram realizadas três análises de Raman em regiões distintas. A Figura 14 contém a razão da intensidade das bandas D e G e o número de onda do pico da banda G comparados à tensão de deposição da intercamada.

Figura 14 – Razão ID/IG e número de onda da banda G Vs tensão de deposição da intercamada



Fonte: O Autor (2022).

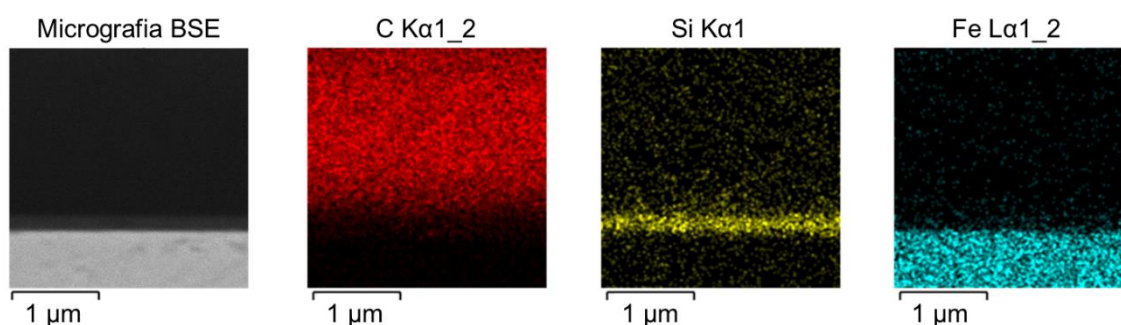
Nota: as linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos

A razão ID/IG observada aproxima-se de valores assimilados a filmes de carbono amorfo hidrogenado, de acordo com a literatura (BOEIRA et al., 2018; IRMER; DORNER-REISEL, 2005; ROBERTSON, 2002). Ao que a Figura 14 indica, o potencial elétrico aplicado na deposição da intercamada exerce uma influência na estrutura do filme de carbono amorfo hidrogenado. Futuramente, um estudo mais aprofundado pode ser realizado a fim de esclarecer quais fenômenos físico-químicos explicam o resultado obtido.

4.3 ESPESSURA DA INTERCAMADA

A seção transversal da série de amostras foi avaliada através das técnicas de SEM/FEG e EDS. O mapa químico gerado para a amostra 500V encontra-se na Figura 15. Neste mapa, a intensidade da cor é associada à presença de determinado elemento químico. É possível observar três regiões distintas, ricas em carbono (vermelho), silício (amarelo) e ferro (azul), determinando o filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), a intercamada de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC_x:H) e o substrato ferroso, respectivamente. Desse modo, sabe-se que a microestrutura planejada a-C:H/a-SiC_x:H/aço foi alcançada.

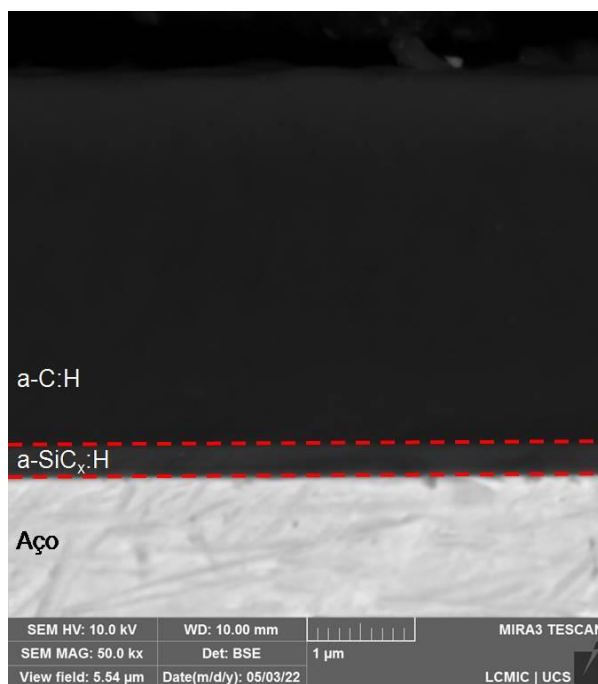
Figura 15 – Mapa químico da seção transversal da amostra 500V



Fonte: O Autor (2022).

Com as imagens de SEM/FEG é possível estimar a espessura média dos filmes. A Figura 16 apresenta uma imagem da seção transversal da amostra 500V com a magnificação de 50 000 vezes. As linhas pontilhadas determinam os limites dos filmes.

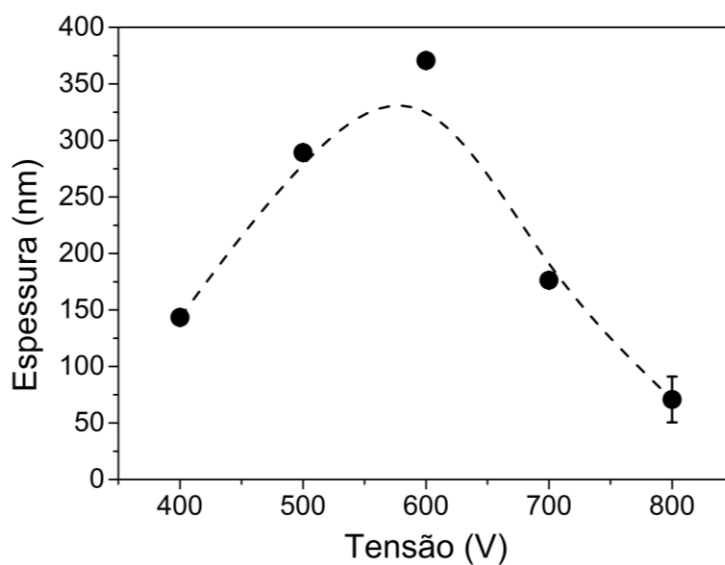
Figura 16 – Imagem de SEM/FEG da seção transversal da amostra 500V



Fonte: O Autor (2022)

A partir dessas análises, a espessura média da intercamada para a série de amostras foi determinada. Para a obtenção dos valores, foram consideradas três regiões diferentes em uma mesma amostra. As espessuras foram relacionadas à tensão de deposição da intercamada e o resultado se encontra na Figura 17.

Figura 17 - Influência da tensão de deposição da intercamada na sua espessura



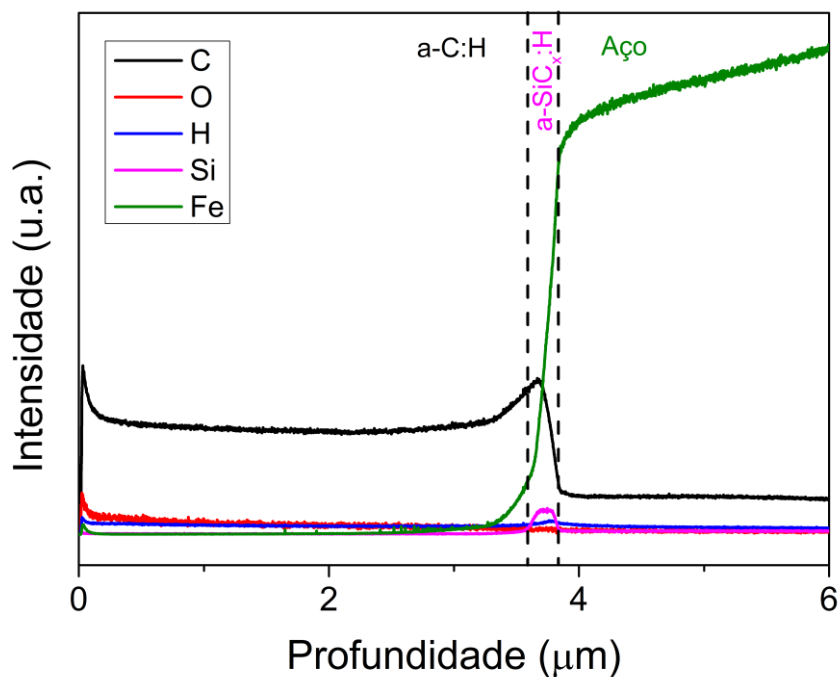
Fonte: O Autor (2022)

Nota: a linha tracejada é apenas uma guia para os olhos.

Em 600 V é alcançada a máxima espessura da intercamada da série de amostras. A fim de explicar o resultado, é proposto a ação de dois fenômenos concomitantes. O aumento do potencial elétrico aplicado decorre no aumento da velocidade das partículas com carga no plasma. Com maior velocidade, as colisões de ionização se tornam mais frequentes, portanto, a quantidade de íons no plasma é maior. Finalmente, um maior número de íons traduz em maiores taxas de deposição (CAPOTE et al., 2016; CRESPI et al., 2019). Entre 400 e 600 V, o aumento da taxa de deposição pela elevação do potencial elétrico rege a espessura da intercamada. Entre 600 e 800 V há uma saturação de íons no plasma, e então o bombardeamento iônico (conhecido como *sputtering*) da intercamada se torna mais proeminente. Assim a taxa de remoção do filme por *sputtering* se torna significativa o suficiente para gerar filmes mais finos (TRAVA-AIROLDI et al., 2007). Além disso, o aumento de tensão eleva a frequência e energia de colisões no plasma, o que favorece a dissociação de TMS em outros radicais (ALVES JUNIOR, 2001; HAQ et al., 2020). Sugere-se que estes radicais se envolvem em reações químicas no plasma ao invés de serem depositados no substrato, diminuindo, desta forma, a taxa de deposição, o que condiz com a menor espessura em altos potenciais elétricos.

4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA INTERCAMADA

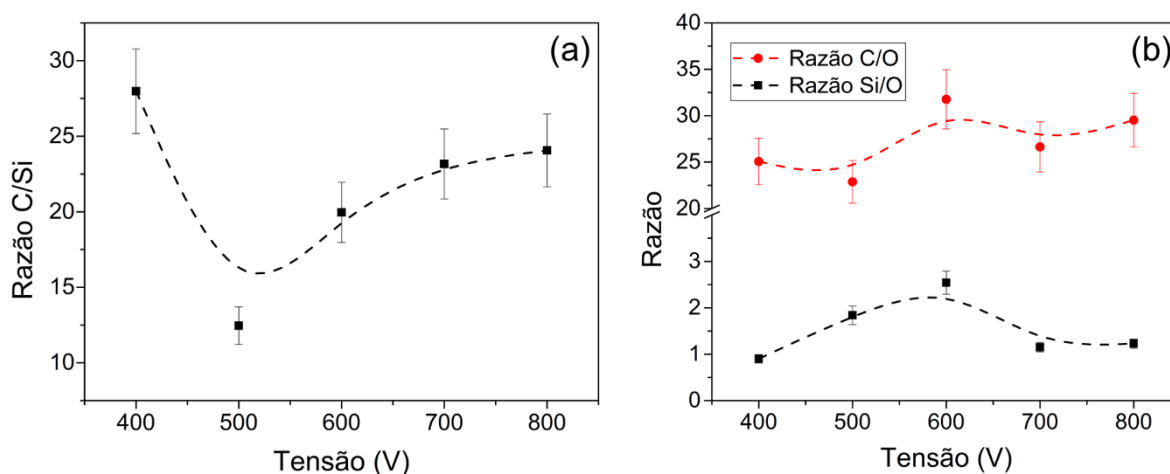
A caracterização com a técnica de espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GDOES) traz um perfil químico qualitativo e semi-quantitativo dos filmes depositados. A análise em questão foi realizada para os elementos carbono, oxigênio, hidrogênio, silício e ferro, e a intensidade de cada elemento é relacionada à sua presença. Nesta técnica, é realizado um *etching* na superfície depositada da amostra, a fim de remover e analisar o material que compõe os filmes. Originalmente, a análise de GDOES apresenta a intensidade dos elementos em função do tempo de *etching*. Para um resultado mais claro, substitui-se o tempo de *etching* pela espessura dos filmes obtida por SEM/FEG. A análise de GDOES para a amostra 500V é apresentada na Figura 18. As linhas pontilhadas delimitam os filmes e o substrato.

Figura 18 - Perfil químico do sistema a-C:H/a-SiC_x:H/aço

Fonte: O Autor (2022)

A análise de GDOES corrobora com os resultados obtidos por FEG/SEM e EDS em relação à estrutura a-C:H/a-SiC_x:H/aço. Embora a intensidade obtida por esta análise não determine a quantidade dos elementos investigados, é possível relacionar dois elementos para obter um perfil semi-quantitativo da composição do filme. Para tanto, é calculada a razão das áreas sob as curvas de dois elementos, em uma determinada região. Dessa forma, a Figura 19 traz as razões C/Si, C/O e Si/O para a região da intercamada e as compara com a tensão de deposição.

Figura 19 - Razões C/Si (a), C/O e Si/O (b) da intercamada em função da sua tensão de deposição



Fonte: O Autor (2022)

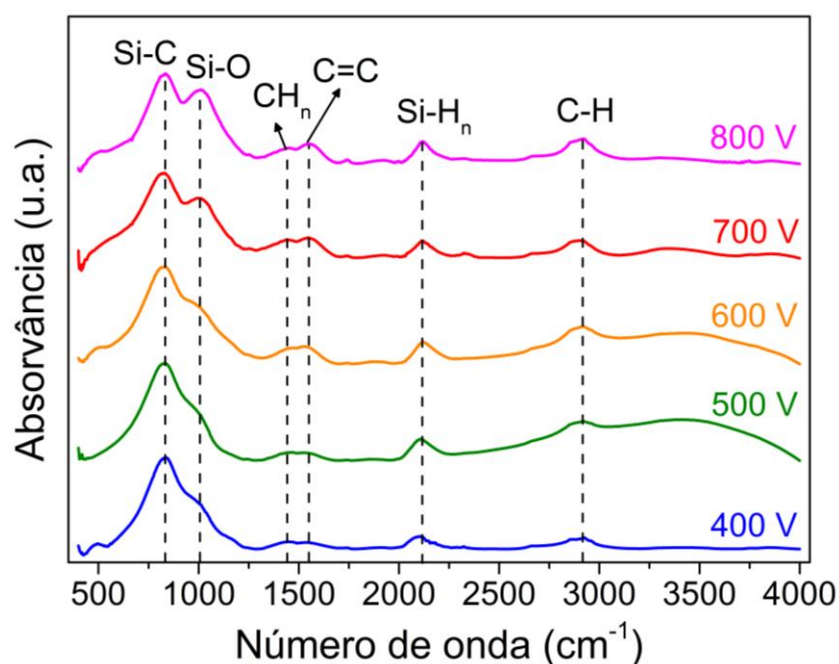
A literatura sugere que a presença de carbono em intercamadas contendo silício é relacionada ao aumento de adesão de filmes de DLC, pois o carbono presente na intercamada realiza ligações com o carbono do filme de DLC. Assim, a alta razão C/Si é um indicativo de boa adesão na interface em questão (LEIDENS et al., 2018; PETRY et al., 2016). Observa-se que a intercamada produzida possui alta razão C/Si em 400 V, uma rápida diminuição em 500 V, para o progressivo crescimento em maiores tensões.

O oxigênio presente em intercamadas contendo silício age como um passivador de ligações químicas. Ligações existentes nas interfaces a-C:H/a-SiC_x:H ou a-SiC_x:H/aço que promoveriam adesão podem ser ocupadas por átomos de oxigênio que descontinuem a cadeia de ligações. Portanto, altas razões C/O e Si/O são indicativos de boa adesão (BOEIRA et al., 2020; PETRY et al., 2016). A razão C/O tem uma tendência geral de crescimento, enquanto que a razão Si/O cresce de 400 a 600 V, e decresce em tensões maiores. Explicações envolvendo a presença de oxigênio na intercamada são discutidas mais adiante.

A análise de FTIR se fundamenta na detecção de modos vibracionais de determinadas ligações químicas. Diante do equipamento, cada modo vibracional é interpretado em um número de onda. A literatura fornece informações sobre os modos vibracionais das ligações químicas e seus respectivos números de onda em uma análise de FTIR. Com isso, é possível observar as ligações químicas presentes na intercamada de a-SiC_x:H e realizar uma avaliação da influência do potencial elétrico

aplicado na sua deposição. A Figura 20 contém as curvas das análises de FTIR normalizadas e transladadas verticalmente para melhor comparação. A intensidade dos picos presentes nas curvas é relacionada a quantidade de ligações químicas. As linhas verticais pontilhadas auxiliam a sua visualização.

Figura 20 – Análise de FTIR da intercamada de a-SiC_x:H depositada em diferentes tensões



Fonte: O Autor (2022).

De acordo com a literatura, para os elementos presentes na intercamada foram detectadas as ligações Si-C em $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$, Si-O em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$, C-H_n em $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, C=C em $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$, Si-H_n em ~ 2120 e C-H em $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ (CEMIN et al., 2015; CRESPI et al., 2019; JEDRZEJCZAK et al., 2022; LAUNER; ARKLES, 2013; MOOLSRADOO; ABE; WATANABE, 2011; RAY et al., 2005). Observa-se um claro crescimento da intensidade do pico Si-O, indicando que o aumento de tensão pode elevar a concentração de oxigênio na intercamada.

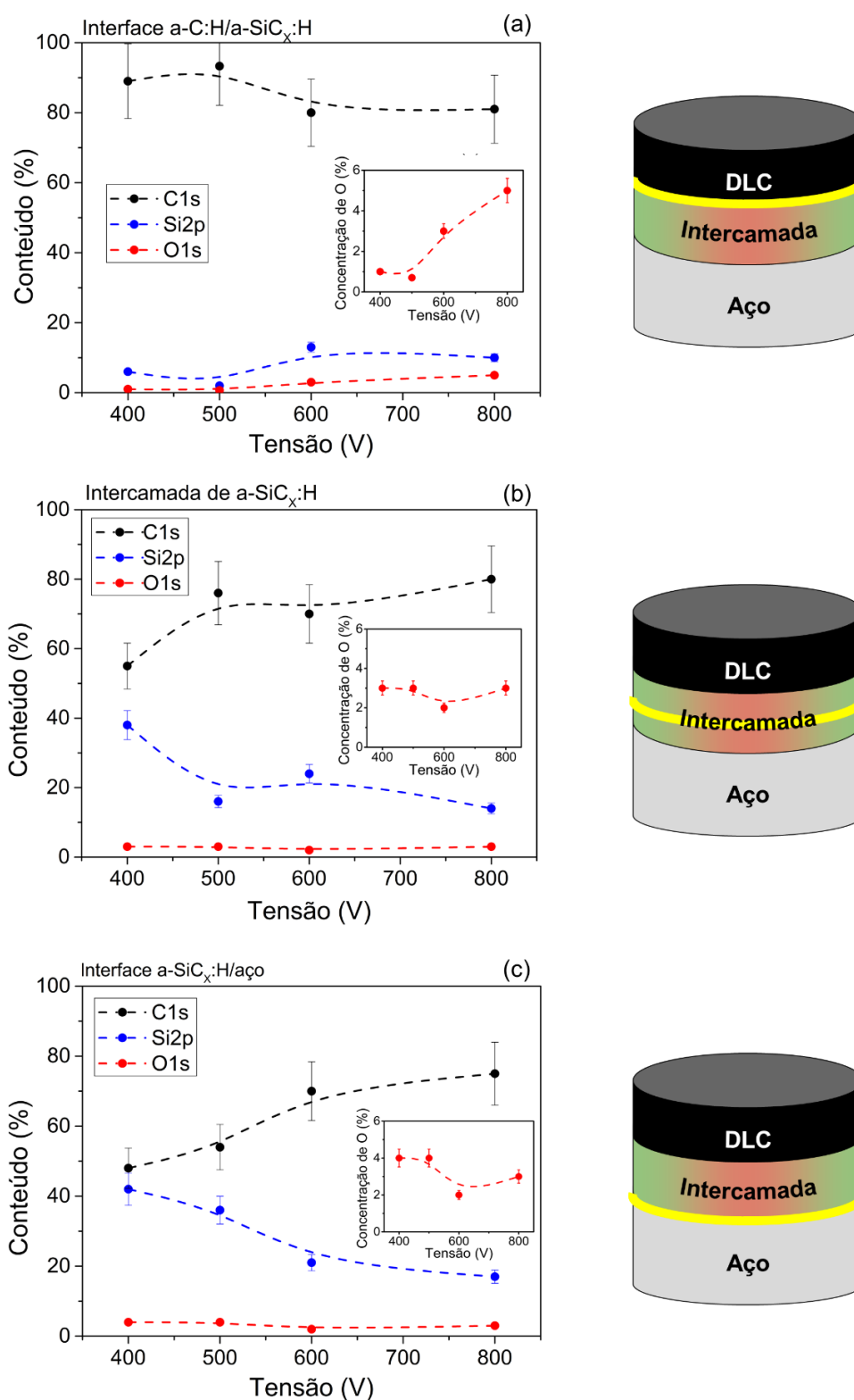
A caracterização com a técnica de XPS consiste na remoção dos filmes de a-C:H e a-SiC_x:H em uma câmara de vácuo através de um *sputtering* de íons argônio. Após a remoção dos filmes a amostra é irradiada com raios X e os fotoelétrons emitidos são analisados. O tempo de *sputtering* determina a profundidade em que será feita a análise. Desta forma, é possível determinar a concentração elementar em

quaisquer profundidades da amostra. A Figura 21 contém as concentrações de carbono, silício e oxigênio em função da tensão de deposição da intercamada na interface a-C:H/a-SiC_x:H (a), no interior da intercamada de a-SiC_x:H (b) e na interface a-SiC_x:H/aço (c).

Observa-se que o aumento de tensão leva à menores concentrações de carbono no topo da intercamada e à maiores concentrações de carbono no meio e fundo da intercamada. A fim de explicar tal fenômeno, levanta-se uma hipótese com base nos mecanismos de colisões de dissociação e implantação iônica. Maiores potenciais elétricos levam a colisões mais frequentes e mais energéticas no plasma. Isso pode elevar a quantidade de moléculas dissociadas no plasma, provenientes de do tetrametilsilano, como, por exemplo, o íon metênio CH₃⁺ (ALVES JUNIOR, 2001; HAQ et al., 2020). Portanto, em altas tensões são depositados mais íons menores do que em baixas tensões. Aliado a isso, o potencial elétrico afeta também a energia com que estes íons são depositados. Com maior energia, os íons tendem a ter menor raio atômico, assim podem ser implantados no filme com mais facilidade (ROBERTSON, 2002). Desse modo, aplicar alto potencial elétrico faz com que sejam depositadas moléculas menores e com que estas sejam implantadas com mais facilidade. Esta hipótese pode explicar porque o aumento de tensão eleva a concentração de carbono nas camadas mais fundas da intercamada.

Outro fenômeno que não pode ser descartado é a difusão de carbono provindo do filme de a-C:H na intercamada. A cementação à plasma, por exemplo, é um processo que ocorre de maneira semelhante ao experimento proposto. Este tratamento termoquímico tem como objetivo incorporar carbono em ligas ferrosas através de uma descarga luminosa. Embora a difusão de carbono em materiais amorfos ocorra de maneira diferente em retículos cristalinos, este fenômeno existe e é significativo na escala em questão (KOMURO et al., 1984; RIE, 1999).

Figura 21 – Concentração elemental de diferentes regiões da intercamada em função da sua tensão de deposição



Fonte: O Autor (2022).

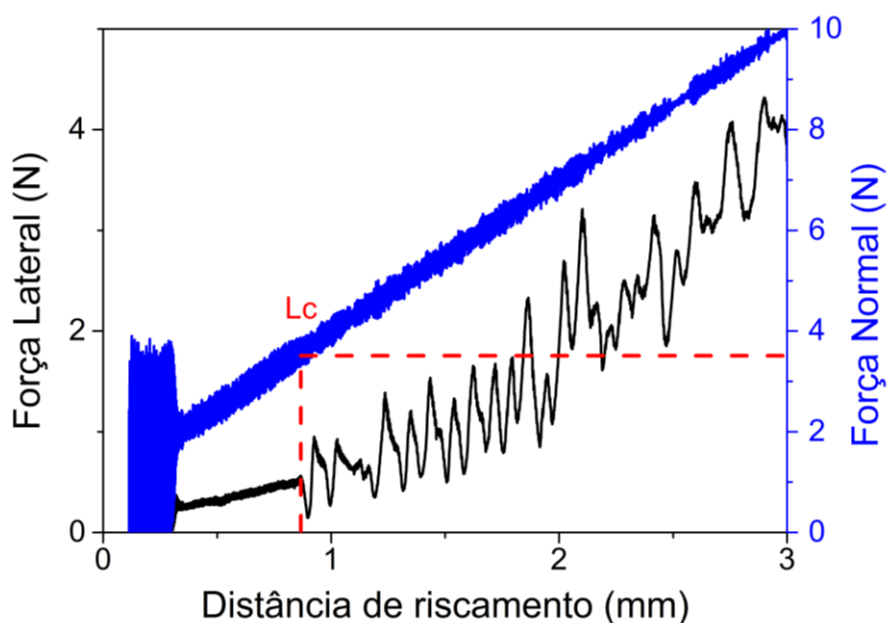
Nota: As linhas pontilhadas nos gráficos são apenas guias para os olhos. A linha amarela na ilustração indica a região analisada. A análise (b) não representa necessariamente o ponto médio entre as duas interfaces.

As análises de XPS permitem a percepção de mais um comportamento: o aumento do conteúdo de oxigênio apenas na interface a-C:H/a-SiC_x:H com a variação do potencial elétrico. Para explicar esse comportamento, é necessário esclarecer determinadas implicações no processo de deposição. Na metodologia definida, a intercamada é formada à 150 °C, enquanto que o filme de a-C:H é formado à 80 °C (vide Tabela 1). Assim, após a deposição de a-SiC_x:H, existe um tempo de espera de aproximadamente 50 minutos para que ocorra o resfriamento do substrato, viabilizando a continuidade do processo de deposição. Tendo isso em mente, um mecanismo é proposto. O tempo de resfriamento permite a adsorção de oxigênio residual na superfície da intercamada. Nota-se que a quantidade de ar atmosférico residual no reator corresponde à pressão de base, ou seja, aproximadamente 0,8 Pa, o que representa uma pressão parcial de oxigênio de 0,168 Pa. Embora escasso, o oxigênio ainda é presente e, devido à reatividade dessa espécie, não pode ser ignorado. No mecanismo proposto, considera-se também uma maior afinidade do oxigênio com o silício do que com o carbono, e isso pode ser constatado com as energias livres de Gibbs de SiO₂ ($\Delta G^\circ = -850,73$ kJ/mol para SiO₂ amorfo) e CO₂ ($\Delta G^\circ = -394,38$ kJ/mol para CO₂ gasoso) (DEAN, 1979). Assim, o oxigênio tende a adsorver-se em átomos superficiais de silício. Resumindo, a tensão de deposição influencia o conteúdo relativo de silício na superfície externa da intercamada, este, por sua vez, determina o quão eficiente será a adsorção de oxigênio residual no tempo de resfriamento. Maiores potências elétricas geram superfícies com mais silício, que agregam oxigênio mais proeminentemente.

4.6 ADESÃO DO SISTEMA DE FILMES

Com o intuito de avaliar a adesão dos filmes de a-C:H no substrato, ensaios de riscamento foram realizados. Esta caracterização constitui na indentação deslizante dos filmes com uma ponta de diamante. À medida que a ponta desliza, a força aplicada aumenta. A força normal e a força lateral são monitoradas. Com as curvas é possível determinar a força normal aplicada para que ocorra a delaminação do filme, a exemplo da Figura 22.

Figura 22 – Ensaio de riscamento da amostra 500V

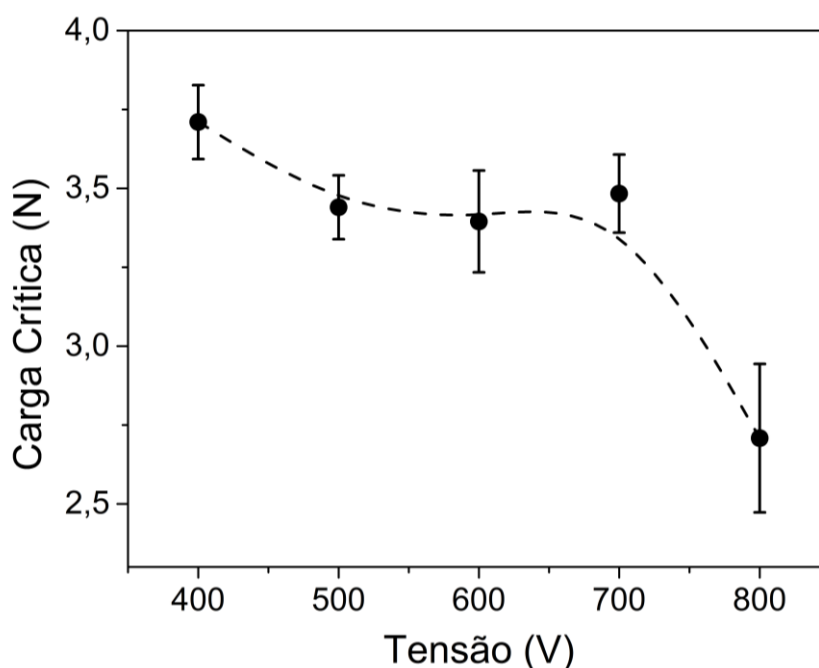


Fonte: O Autor (2022)

Observa-se que, inicialmente, a força lateral possui uma pequena variação. Em determinada distância de riscamento, há uma mudança no comportamento da curva de força lateral, passando a ter grande variação e indicando que a ponta de diamante exerce força suficiente para deslocar o filme de DLC. Dessa forma, a mudança de comportamento da curva de força lateral indica o ponto inicial da delaminação. A força aplicada neste ponto é chamada de carga crítica (L_c) e é indicado na Figura 22 pela linha pontilhada vermelha.

A partir destes ensaios, a tensão de deposição da intercamada é correlacionada com a carga crítica para a delaminação dos filmes. O resultado dessa análise se encontra na Figura 23. Nota-se, entre 400 e 500 V, um decréscimo da carga crítica para delaminação. Entre 500 e 700 V, os valores são constantes dentro do erro. Acima de 700 V a adesão dos filmes decai abruptamente. De modo geral, há um perfil de decréscimo de adesão com o aumento da tensão de deposição da intercamada.

Figura 23 – Influência da tensão de deposição da intercamada na adesão dos filmes de a-C:H

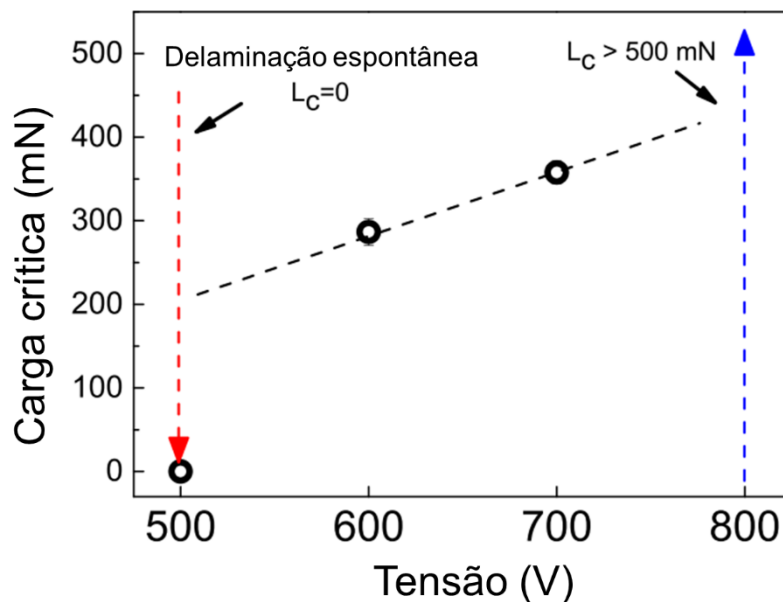


Fonte: O Autor (2022).

Nota: As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Este comportamento é diferente do observado ao utilizar o precursor HMDSO para deposição da intercamada. A Figura 24, adaptada da pesquisa realizada por Crespi, apresenta a influência da tensão de deposição da intercamada na carga crítica dos filmes de a-C:H, tendo o HMDSO como precursor da intercamada. Observa-se que a tendência é contrária: o aumento da tensão provoca um aumento da adesão. Isso pode ser explicado com a dessorção térmica que ocorre devido ao efeito do bombardeamento iônico. Dessa forma, o oxigênio é dessorvido termicamente, e a adesão deixa de ser prejudicada. Em maiores tensões, a dessorção térmica se torna mais proeminente, e a concentração de oxigênio torna-se menor (CRESPI et al., 2019).

Figura 24 – Influência da tensão de deposição da intercamada na adesão dos filmes de a-C:H, tendo o HMDSO como precursor da intercamada.

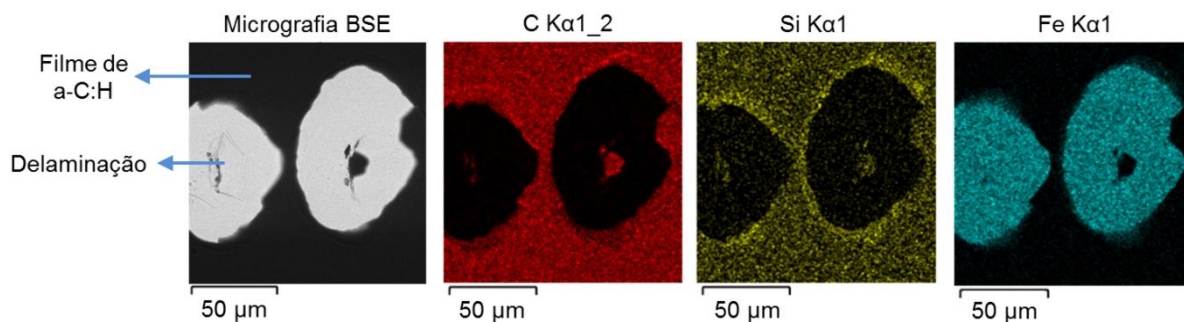


Fonte: Adaptado de Crespi et al. (2019).

Nota: As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

As trilhas geradas pelo ensaio de carga crítica da atual pesquisa foram submetidas a uma análise de EDS com o intuito de descobrir em qual interface o deslocamento ocorreu. O mapa químico de uma das trilhas da amostra 500V se encontra na Figura 25 e indica a presença de carbono (vermelho), silício (amarelo) e ferro (azul). O comportamento observado na amostra 500V consta também em todas outras amostras analisadas.

Figura 25 – Mapa químico das trilhas resultantes do ensaio de riscamento



Fonte: O Autor (2022).

Como é possível observar, a região delaminada é caracterizada pela presença de ferro, ou seja, os ensaios de riscamento revelaram o substrato ferroso indicando que o deslocamento ocorreu na interface a-SiC_x:H/aço. As evidências suportam a alegação de que esta interface possui menor adesão e é, mediante uma carga, a mais propícia a delaminar-se.

O primeiro ponto a ser esclarecido na discussão sobre a adesão dos filmes é a concentração de oxigênio. Como explicita a literatura, o oxigênio presente na intercamada prejudica a adesão de DLC (BOEIRA et al., 2020; CRESPI et al., 2019; DELFANI-ABBARIKI et al., 2018). Na pesquisa desenvolvida por Crespi envolvendo a utilização de HMDSO como precursor para a intercamada, as delaminações ocorreram na região a-C:H/a-SiC_x:H. Um dos fatores responsáveis por este comportamento é a passivação química do oxigênio. As intercamadas geradas a partir de HMDSO possuem elevada concentração de oxigênio nesta região (de 13 a 19%) (CRESPI et al., 2019). Na pesquisa atual, utilizando o TMS como precursor, a concentração de oxigênio na intercamada não passa de 5%, e, portanto, a delaminação ocorre na outra interface (a-SiC_x:H/aço). Destaca-se que, nesta interface, a concentração de oxigênio permanece praticamente constante. Dessa forma, o mecanismo de passivação química do oxigênio não tem participação no comportamento da adesão mediante variação de tensão de deposição da intercamada formada a partir de TMS.

O alto teor de silício na interface a-SiC_x:H/aço (vide Figura 21) em 400 V pode explicar a elevada adesão ao utilizar esta tensão de deposição. Ao comparar as energias livres de Gibbs de Fe₃Si ($\Delta G^\circ = -94,56$ kJ/mol) e Fe₃C ($\Delta G^\circ = 20,08$ kJ/mol) (DEAN, 1979) afirma-se que é termodinamicamente esperado que o ferro tenha mais afinidade com o silício do que com o carbono. Logo, o maior conteúdo de silício nesta interface pode provocar a formação de ligações mais fortes, aumentando a adesão.

A baixa adesão do filme com intercamada depositada à 800 V pode ser consequência da menor concentração de silício na interface a-SiC_x:H/aço. Como discutido anteriormente, o ferro tem maior afinidade com o silício. Portanto uma das propriedades que regem a adesão, neste caso, é o teor de silício na interface em questão, e um baixo teor pode caracterizar uma menor adesão. Além disso, a baixa espessura da intercamada depositada em 800 V é um fator a ser considerado. Os valores de espessura podem ser tão baixos a ponto de provocar uma deficiência na

sua resistência mecânica. Sendo menos resistente, a intercamada se torna mais suscetível a fraturas que podem evoluir para uma delaminação (CEMIN et al., 2015).

5 CONCLUSÃO

Amostras de aço foram submetidas ao reator PECVD. Intercamadas de a-SiC_x:H foram depositadas sobre o aço a partir de tetrametilsilano aplicando diferentes potenciais elétricos. Após a intercamada, foi depositado o filme de a-C:H. As propriedades físico-químicas e tribológicas dos filmes foram avaliadas. A espessura da intercamada é crescente entre 400 e 600 V. Este aumento é atribuído à frequência de colisões ionizantes no plasma, que, por sua vez, controla as taxas de deposição. Em contraponto, a espessura da intercamada é decrescente entre 600 e 800 V. Esta diminuição é atribuída à maior relevância da taxa de *sputtering* e a dissociações e reações químicas entre radicais no plasma. Maiores potenciais elétricos geram intercamadas com maior teor de carbono nas camadas mais profundas da intercamada e maior teor de silício na interface a-C:H/a-SiC_x:H. É sugerido que o aumento de tensão eleva as taxas de dissociação de TMS e reduz o raio iônico, e que estes fenômenos em conjunto contribuam para a implantação iônica de espécies contendo carbono. O aumento do potencial elétrico contribui para agregação de oxigênio na interface a-C:H/a-SiC_x:H. Este comportamento é atribuído à adsorção de oxigênio residual durante o tempo de resfriamento após a deposição da intercamada. A adsorção se torna mais intensa com a maior concentração de silício na superfície. A adesão do filme de a-C:H decresce com o aumento da tensão. A interface a-SiC_x:H/aço é a mais frágil. Baixas tensões favorecem o aumento do teor de silício na interface a-SiC_x:H/aço, que, por sua vez, contribui para a adesão. Em 800 V, a fina espessura da intercamada pode fragilizá-la, prejudicando a adesão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As explicações para alguns comportamentos deste trabalho, embora tenham base na literatura, são especulativas. Para a confirmação ou não dessas especulações, é possível realizar um diagnóstico de plasma do processo de deposição em condições análogas. Estas informações também podem ser de valia para entender o comportamento observado na caracterização de espectroscopia Raman deste trabalho. Além disso, é interessante efetuar diagnósticos de plasma em condições de processo de estudos prévios realizados no mesmo equipamento de deposição. Outra possibilidade é a avaliação da influência das condições de deposição para outros precursores de intercamada, ou a realização de modificações no substrato, como, por exemplo, a alteração de sua rugosidade.

REFERÊNCIAS

- ALVES JUNIOR, C. **Nitreção a plasma**: fundamentos e aplicações. Natal, RN: EDUFRN, 2001.
- BENTZON, M. D. *et al.* Metallic interlayers between steel and diamond-like carbon. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 68–69, p. 651–655, Dec. 1994.
- BOEIRA, C. D. *et al.* A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys. **Thin Solid Films**, [S. l.], v. 645, p. 351–357, Jan. 2018.
- BOEIRA, C. D. *et al.* Influence of base pressure prior to deposition on the adhesion behaviour of carbon thin films on steel. **Applied Surface Science Advances**, [S. l.], v. 2, p. 100034, Dec. 2020.
- CAPOTE, G. *et al.* Effect of amorphous silicon interlayer on the adherence of amorphous hydrogenated carbon coatings deposited on several metallic surfaces. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 344, p. 644-655, June 2018
- CAPOTE, G. *et al.* Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 308, p. 70-79, Dec. 2016
- CARDINAUD, C.; PEIGNON, M. C.; TESSIER, P. Y. Plasma etching: Principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 164, n. 1–4, p. 72–83, Sept. 2000.
- CEMIN, F. *et al.* The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 283, p. 115–121, Dec. 2015.
- CHARITIDIS, C. A.; KOUMOULOS, E. P.; DRAGATOGIANNIS, D. A. Nanotribological behavior of carbon based thin films: Friction and lubricity mechanisms at the nanoscale. **Lubricants**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 22–47, Apr. 2013.
- CIULLI, E. Tribology and industry: From the origins to 4.0. **Frontiers in Mechanical Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 55, p. 1–12, Sept. 2019.
- CRESPI, Â. E. *et al.* Substrate bias voltage tailoring the interfacial chemistry of a-SiC_x:H: A surprising Improvement in adhesion of a-C:H thin films deposited on ferrous alloys controlled by oxygen. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 11, n. 19, p. 18024–18033, Apr. 2019.
- DA SILVA, P. C. S. *et al.* DLC films grown on steel using an innovator active screen system for PECVD technique. **Materials Research**, [S. l.], v. 19, n. 4, p. 882–888, July 2016.
- DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, [S. l.], v. 226, n. 1, p. 30–34, Apr. 1993.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 12. ed. New York: McGraw-Hill, 1979.

DELFANI-ABBARIKI, S. *et al.* Enhancing the adhesion of diamond-like carbon films to steel substrates using silicon-containing interlayers. **Surface and Coatings Technology**, [S. I.], v. 350, p. 74–83, Sept. 2018.

DONNET, C; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications**. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2008.

DWIVEDI, N. *et al.* Correlation of sp^3 and sp^2 fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films. **Applied Surface Science**, [S. I.], v. 257, n. 15, p. 6804–6810, May 2011.

ERDEMIR, A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, [S. I.], v. 146–147, p. 292–297, Sept. 2001.

GALVAN, D.; PEI, Y. T.; DE HOSSON, J. Th M. TEM characterization of a Cr/Ti/TiC graded interlayer for magnetron-sputtered TiC/a-C:H nanocomposite coatings. **Acta Materialia**, [S. I.], v. 53, n. 14, p. 3925–3934, Aug. 2005.

GEBRETSADIK, D.W.; HARDELL, J.; PRAKASH, B. Friction and wear characteristics of different Pb-free bearing materials in mixed and boundary lubrication regimes. **Wear**, [S. I.], v. 340–341, p. 63–72, Oct. 2015.

GOLD, P. W.; LOOS, J. Wear resistance of PVD-coatings in roller bearings. **Wear**, [S. I.], v. 253, n. 3–4, p. 465–472, Aug. 2002.

HAQ, A. U. *et al.* Dissociation of tetramethylsilane for the growth of SiC nanocrystals by atmospheric pressure microplasma. **Plasma Processes and Polymers**, v. 17, n. 5, p. 1900243, May 2020.

HOLMBERG, K; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, [S. I.], v. 5, n. 3, p. 263–284, Sept. 2017.

HUANG, Z. *et al.* Adhesion studies of CrC/a-C:H coatings deposited with anode assisted reactive magnetron sputtering combined with dc-pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition. **Materials**, [S. I.], v. 14, n. 11, May 2021.

IRMER, G.; DORNER-REISEL, A. Micro-Raman studies on DLC coatings. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 8, p. 694–705, Aug. 2005.

JEDRZEJCZAK, A. *et al.* Tribological Characteristics of a-C:H:Si and a-C:H:SiO_x Coatings Tested in Simulated Body Fluid and Protein Environment. **Materials**, v. 15, n. 6, p. 2082, Mar. 2022.

JONES, B. J.; ANGUILANO, L.; OJEDA, J. J. Argon plasma treatment techniques on steel and effects on diamond-like carbon structure and delamination. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 20, n. 7, p. 1030–1035, July 2011.

KOMURO, S. *et al.* Diffusion of carbon atoms in hydrogenated amorphous silicon carbide into hydrogenated amorphous silicon through the interface. **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 10, p. 3866–3867, Feb. 1984.

LAUNER, P. J.; ARKLES, B. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. **Silicon Compounds: Silanes & Silicones**. Morrisville: Gelest Inc., 2013. p. 175-178.

LEIDENS, L. M. *et al.* Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC_x:H interface: A key factor for a-C:H adhesion. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 455, p. 1179–1184, Oct. 2018.

LUDEMA, K. C. **Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1996

MADEJ, M. The effect of TiN and CrN interlayers on the tribological behavior of DLC coatings. **Wear**, [S. l.], v. 317, n. 1–2, p. 179–187, Sept. 2014.

MEŠKINIS, Š *et al.* XPS study of the a-C:H/Ti and a-C:H/a-Si interfaces. **Vacuum**, [S. l.], v. 80, n. 9, p. 1007–1011, June 2006.

METALS AND PLASTICS PUBLICATIONS INC. **Metal finishing: Guidebook and directory issue**. 68. ed. Hackensack: Elsevier Science Inc., 2000.

MOOLSRADOO, N.; ABE, S.; WATANABE, S. Thermal stability and tribological performance of DLC-Si-O films. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2011, Oct. 2011.

PENG, X L; CLYNE, T W. Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I - Film structure and residual stress levels. **Thin Solid Films**, [S. l.], v. 312, p. 207–218, Jan. 1998.

PERSSON, B. N. T. History of Tribology. *In*: MANG, Theo (org.). **Encyclopedia of Lubricants and Lubrication**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 791–797.

PETRY, E. R. *et al.* Physicochemical structure of SiC_x:H to improve DLC adhesion on steel. **Surface Engineering**, [S. l.], v. 32, n. 10, p. 779–785, June 2016.

PIROLI, V. *et al.* Well-adhered hydrogenated amorphous carbon thin films on ferrous alloy using silicon-containing interlayers at low temperatures. **Vacuum**, [S. l.], v. 199, p. 110923, May 2022.

POPOVA, E.; POPOV, V. L. The research works of Coulomb and Amontons and generalized laws of friction. **Friction**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 183–190, June 2015.

RAJAK, D. K. *et al.* Diamond-like carbon (DLC) coatings: Classification, properties, and applications. **Applied Sciences**, [S. l.], n. 10, p. 1–20, May 2021.

RAY, S. C. *et al.* Electronic structure and photoluminescence study of silicon doped diamond like carbon (Si:DLC) thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 10, p. 1757–1764, Oct. 2005.

RIE, K.-T. Recent advances in plasma diffusion processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 56–62, Feb. 1999.

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

SASAKI, S. Environmentally friendly tribology (Eco-tribology). **Journal of Mechanical Science and Technology**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 67–71, Mar. 2010.

SEDLAČEK, M. *et al.* Surface topography modelling for reduced friction. **Strojnicki Vestnik/Journal of Mechanical Engineering**, [S. l.], v. 57, n. 9, p. 674–680, Aug. 2011.

TABARES, F. L.; JUNKAR, I. Cold plasma systems and their application in surface treatments for medicine. **Molecules**, [S. l.], v. 26, n. 7, Mar. 2021.

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

TSAI, H. Y. *et al.* Experimental studies on the ignition behavior of pure silane released into air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, [S. l.], v. 23, n. 1, p. 170–177, Jan. 2010.

UNAL, H.; KURT, M.; MIMAROGLU, A. Tribological performance of industrial polyamide-imide and its composite under different cooling conditions. **Journal of Polymer Engineering**, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 201–206, May 2012.

WANG, K. *et al.* Effects of Ti interlayer on adhesion property of DLC films: A first principle study. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 111, p. 108188, Jan. 2021a.

WANG, X. *et al.* Impacts of the a-Si:H interlayer nanostructure on the adhesion of the thick DLC coatings prepared by PECVD. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 565, p. 150539, Nov. 2021b.

WASY, A. *et al.* Argon plasma treatment on metal substrates and effects on diamond-like carbon (DLC) coating properties. **Crystal Research and Technology**, [S. l.], v. 49, n. 1, p. 55–62, Dec. 2014.

WEBER, M. *et al.* Influence of different interlayers and bias voltage on the properties of a-C:H and a-C:H:Me coatings prepared by reactive D.C. magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 201, n. 3–4, p. 1576–1582, Oct. 2006.

WEI, C.; CHEN, C. H. The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 17, n. 7–10, p. 1534–1540, July 2008.

WEI, C.; YEN, J. Y. Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 16, n. 4-7, p. 1325–1330, July 2007.