



Universidade de Caxias do Sul

Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico

Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

**DIFERENTES DOPAGENS E INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO: OTIMIZAÇÃO  
DA ADESÃO DE REVESTIMENTOS DE a-C:H SOBRE AÇO**

Ms. Stevan Scussel Tomiello

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul

2018

STEVAN SCUSSEL TOMIELLO

**DIFERENTES DOPAGENS E INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO: OTIMIZAÇÃO  
DA ADESÃO DE REVESTIMENTOS DE a-C:H SOBRE AÇO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob orientação acadêmica do Prof. Carlos A. Figueroa

Caxias do Sul, julho de 2018

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

T657d Tomiello, Stevan Scussel

Diferentes dopagens e intercamadas contendo silício : otimização da adesão de revestimentos de a-C:H sobre aço / Stevan Scussel Tomiello. – 2018.

94 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

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

CDU 2. ed.: 621.89

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Paula Fernanda Fedatto Leal - CRB 10/2291

“Diferentes dopagens e intercamadas contendo silício: Otimização da adesão de revestimentos de a-C:H sobre aço”

**Stevan Scussel Tomiello**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob orientação acadêmica do Prof. Carlos A. Figueroa

Caxias do Sul, 24 de julho de 2018

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Fernando Alvarez  
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Alexandre Luis Gasparin  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. César Henrique Wanke  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli  
Universidade de Caxias do Sul

“Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você faz com aquilo que você sabe” – *Aldous Huxley*

## **AGRADECIMENTOS**

A meus pais Carlos e Carla pelo apoio e esforço prestado ao longo da minha formação acadêmica.

Aos meus avós pelo grande incentivo, o apoio, e por acreditarem em mim desde sempre.

À minha esposa Greyce por não deixar de incentivar nas horas boas e ruins, pela compreensão, amizade e amor e à Jujuba, nossa companheira de 4 patas que tanto nos doa afeto e carinho.

Ao Prof. Carlos Alejandro Figueroa, meu orientador, padrinho, sócio e amigo. Suas lições quase diárias me ajudaram a ser o pesquisador e empresário e, mais do que isso, a pessoa que sou hoje.

Aos colegas do Grupo Epipolé, que sempre ajudaram em qualquer coisa que fosse, desde discussões sobre resultados até nas manutenções. Em especial agradeço a Bruna, a Débora e a Vanessa, que dedicaram muito esforço e tiveram participações fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho pela compreensão e auxílio nas tarefas do dia-a-dia, permitindo que eu dedicasse parte do meu dia também a esta tese.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS) por disponibilizar recursos, instalações e equipamentos.

E a todos os demais não citados, mas que colaboraram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho de doutorado.

## RESUMO

O carbono tipo diamante (DLC) é um material de revestimento que alia alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. Devido a essas propriedades, o DLC pode ser aplicado em peças metálicas para facilitar a conformação em ferramentas de dobra e ainda para a diminuição de perdas por atrito em componentes de motores. Porém, limitações como a baixa adesão e a complexidade da técnica de deposição restringem sua utilização. Diversos estudos propõem alternativas para a otimização do filme, como a inclusão de intercamadas, dopagens ou a aplicação de diferentes parâmetros e processos de deposição, porém não há um consenso na bibliografia de qual opção ou combinação traz o melhor resultado, especialmente visando uma aplicação industrial de baixo custo. Nesse contexto, a proposta deste trabalho é realizar um estudo sistemático de diferentes arquiteturas filme/intercamada utilizando um composto a base de silício para a formação da intercamada e da zona de dopagem e, após encontrar a melhor combinação em termos de adesão, pesquisar o efeito da tensão nessa combinação específica. A técnica de deposição química a vapor assistida por plasma pulsado utilizando confinamento eletrostático foi utilizada para aplicar o revestimento e as diferentes arquiteturas sobre o aço AISI O1 e AISI 4140. As dopagens e intercamadas foram produzidas a partir de hexametildisiloxano, previamente vaporizado, que permite a formação do filme e das diferentes arquiteturas num processo único e simples. A qualidade superficial dos filmes foi avaliada por microscopia ótica, enquanto a estrutura físico-química foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente. Por fim, as propriedades mecânicas e tribológicas do filme foram avaliadas por medições de nanodureza e por testes de nanoesclerometria linear, respectivamente. Os resultados mostram que as diferentes arquiteturas de dopagem do DLC com silício promovem uma piora nas propriedades do filme, com o aumento nos defeitos superficiais e a diminuição da dureza e da carga crítica para sua delaminação. A combinação de DLC e uma única intercamada contendo silício apresenta-se como a melhor opção para aplicações tribológicas. Por outro lado, uma maior tensão elétrica no plasma de formação da intercamada de silício aumenta a carga crítica de delaminação e minimiza os defeitos nas bordas das amostras. O conhecimento gerado viabilizou a obtenção de um revestimento para aplicações industriais em grande escala e baixo custo de produção.

Palavras chave: DLC. Carbono amorfo. Intercamada de silício. Adesão. Dopagem.

## ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) coatings combine high wear resistance and low friction coefficient. Due to these properties, DLC can be applied on metal parts to facilitate the conformation process in bending tools and also for the reduction of friction losses in engine components. However, limitations as low adhesion and the technical complexity of the deposition process as a whole reduce its use. Several studies show alternatives to the optimization of the film, as the use of interlayers, doping and/or the application of different etching gases and deposition process parameters. However, there is a consensus in the bibliography that a combination of the above alternatives should bring the best result, especially for a low-cost industrial application. In this context, the aim of this study is to carry out a systematic study of different architectures of the film/interlayer system using precursors containing silicon for the formation of interlayer/doping zone to reach the best system in terms of DLC integrity and adhesion. The technique of deposition by pulsed direct current plasma enhanced chemical vapor deposition assisted by electrostatic confinement was used to apply the coating and different architectures on the AISI O1 and AISI 4140 steels. The interlayers were produced from hexamethyldisiloxane with silicon acting also as dopant in carbon film under different conditions, allowing the film formation in a single simple process. The surface integrity of the films was evaluated by optical microscopy, while the physical and chemical structure was analyzed by scanning electron microscopy and glow discharge optical emission spectroscopy. Finally, mechanical and tribological properties of the film were evaluated by nanohardness and nanoscratch measurements, respectively. The results show that different doping architectures of DLC with silicon promote detrimental properties in the DLC, with the increase in the surface defects and the decrease of hardness and critical load for delamination. Moreover, the combination of DLC plus a single silicon-containing interlayer is the best option to optimize the tribological properties. On the other hand, a higher applied plasma voltage in the silicon interlayer deposition guarantees high critical loads for DLC delamination and low density of defects without delamination events at the sample edges. This knowledge made possible to obtain DLC coatings for industrial applications in large scale and low cost of production.

Keywords: DLC. Amorphous carbon. Silicon interlayer. Adhesion. Doping.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Relação da temperatura de revenimento com a dureza para o aço AISI 4140 [15].....	18
Figura 2 - Relação da temperatura de revenimento com a dureza para o aço AISI O1 [15]. .....	19
Figura 3 - Imagem ilustrativa dos parâmetros de rugosidade Ra, Rz e Rt, adaptado de [21]. .....	21
Figura 4 - Ferramenta com severo desgaste por deslizamento [23]. .....	21
Figura 5 - Intensidade do desgaste abrasivo [25]. .....	22
Figura 6 - Desmembramento da energia consumida por um carro de passeio, adaptado de [27].....	23
Figura 7 - formação do filme fino [31]. .....	24
Figura 8 - a) dureza e b) coeficiente de atrito de diversos filmes e materiais. Adaptado de [32]. Processos de deposição e rugosidades podem conferir resultados diferentes. ....	24
Figura 9 - Esquema de reator PECVD [39]. .....	26
Figura 10 - Esquema do confinamento no reator PECVD [39].....	26
Figura 11 - Orbitais híbridos do carbono, adaptado de [36]. .....	28
Figura 12 - a) diagrama ternário de fases de C (sp3/sp2) +H [34] e b) detalhe de broca revestida com DLC. Fonte: <a href="http://goo.gl/H10fbl">goo.gl/H10fbl</a> , acessado em 12/02/2017. ....	28
Figura 13 - Propriedades tribológicas dos revestimentos de DLC, adaptado de [36]. .....	30
Figura 14 - Ferramenta de dobra revestida com DLC. Fonte: <a href="http://goo.gl/LueDdu">goo.gl/LueDdu</a> – acessado em 07/01/2017. ....	30
Figura 15 - Resultado para testes de desgaste em camisa e pistão com diversos tratamentos superficiais. Adaptado de [60]. .....	31
Figura 16 - Intercamada de Si sobre aço. Adaptado de [9]. .....	34
Figura 17 - Estrutura química de alguns compostos a base de silício [76]. A) Silano, b) TMS, c) HMDSO. .....	34
Figura 18 - Imagem superficial de amostras de 4140 revestidas com DLC à diferentes temperaturas de formação da intercamada [51]. A amostra a 50°C possui irregularidades e variação de cor enquanto a amostra a 200°C apresenta deslocamento nas bordas. ....	35
Figura 19 - Substrato com deposição de carbono (verde) dopado com silício (vermelho) em diferentes proporções [79]. .....	36
Figura 20 - Amostras com deposição de DLC com a etapa intermediária de hidrogenação (acima do tracejado) e sem hidrogenação (abaixo) [70]. .....	36
Figura 21 - Equipamento de deposições por PECVD do LESTT-UCS. ....	39
Figura 22 - Resumo dos procedimentos de deposição do revestimento de carbono amorfo. ....	44
Figura 23 - Esquemática de um microscópio eletrônico de varredura [82]. .....	47
Figura 24 - Esquema de funcionamento de um GDOES [83]. .....	48
Figura 25 - Representação esquemática de uma curva de carga e descarga [84]. .....	49
Figura 26 - Representação esquemática do ensaio de riscamento unidirecional na superfície de um material revestido por um filme fino [86]. .....	50
Figura 27 - Aspecto visual das amostras de AISI O1 20 dias após a deposição do filme, com detalhamento da falha apresentada na borda da amostra A6. ....	51
Figura 28 - Fotografias do teste da fita filamentososa 3M Scotch para a amostra A0 a) antes do teste, b) com a fita aderida à amostra e c) após a remoção da fita. ....	52
Figura 29 - Microscopia ótica e defeitos respectivamente das amostras a) e b) A0, c) e d) A4, e) e f) A5 e g) e h) A6 – Aumento de 100x e 200x nos detalhes. ....	53
Figura 30 – Rugosidade apresentadas nas amostras da série #A. ....	55
Figura 31 - Micrografia em seção transversal da amostra A0, processo com intercamada, hidrogenação e filme a:C-H. ....	56

Figura 32 - Micrografia em seção transversal da amostra A4: intercamada, hidrogenação, dopagem, hidrogenação e filme a:C-H. ....	56
Figura 33 - Micrografia em seção transversal da amostra A5: intercamada, hidrogenação, dopagem com hidrogênio, hidrogenação e filme a:C-H. ....	57
Figura 34 - Micrografia em seção transversal da amostra A6: intercamada, hidrogenação, dopagem com hidrogênio, hidrogenação e filme a:C-H. ....	58
Figura 35 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A1). ....	60
Figura 36 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A0). ....	61
Figura 37 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A3). ....	61
Figura 38 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A4). ....	62
Figura 39 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A5). ....	62
Figura 40 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A6). ....	63
Figura 41 - Razões de Si/C, Si/O e C/H na intercamada e zona dopada, com detalhamento da região analisada. ....	64
Figura 42 - Razões de C/H na região do filme de DLC, com detalhamento da região analisada. ....	65
Figura 43 - Nanodureza das amostras com DLC aderido. ....	66
Figura 44 - Resultado do ensaio de esclerometria linear na amostra A4 onde: a) Comportamento da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento e b) imagem de MO da trilha de riscamento. ....	67
Figura 45 - Carga crítica de deslocamento para os revestimentos da série #A, com detalhe para a amostra A0 onde não houve deslocamento do filme. ....	68
Figura 46 - Aspecto visual das amostras após a deposição de intercamadas contendo Si em diferentes tensões e posterior filme de DLC. ....	70
Figura 47 - Defeitos superficiais por MO para as amostras a) B2, b) B3, c) B4 e d) B5. ....	71
Figura 48 - Rugosidade apresentadas nas amostras da série #B. ....	72
Figura 49 - Micrografia em seção transversal da amostra B2. ....	73
Figura 50 - Micrografia em seção transversal da amostra B3. ....	74
Figura 51 - Micrografia em seção transversal da amostra B4. ....	74
Figura 52 - Micrografia em seção transversal da amostra B5. ....	75
Figura 53 - Relação da espessura das camadas em função da aplicação de diferentes tensões para a deposição da intercamada. ....	76
Figura 54 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função do tempo (amostra B1) - Não houve ajuste do eixo x pois ocorreu o deslocamento do filme. ....	77
Figura 55 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B2). ....	77
Figura 56 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B3). ....	78
Figura 57 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B4). ....	78
Figura 58 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B5). ....	79
Figura 59 - Razões de Si/C, Si/O e C/H na intercamada em função da tensão aplicada para sua formação, com detalhamento da região analisada. ....	80
Figura 60 - Razões de C/H e C/O na região do filme de DLC em função da tensão aplicada na intercamada, com detalhamento da região analisada. ....	80
Figura 61 - Resultado do ensaio de esclerometria linear na amostra B3 onde: a) Comportamento da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento e b) imagem de MO da trilha de riscamento. ....	81
Figura 62 - Carga crítica de deslocamento para os revestimentos da série #B, com detalhe para as amostras B2 e B5 onde não houve deslocamento do filme. ....	82
Figura 63 - Esquema da parte interna de um motor de automóvel, com detalhamento do pino do pistão. ....	83

Figura 64 - a) Equipamento industrial presente na Plasmar Tecnologia e detalhe do pino do pistão b) antes e c) depois da deposição do revestimento. .... 84

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades, classes e nomes de aços ferramentas, adaptado de [12] .....	17
Tabela 2 - Composição química do aço AISI O1 .....	38
Tabela 3 - Composição química do aço AISI 4140 .....	38
Tabela 4 - Características do HMDSO das marcas Sigma-Aldrich e Merck.....	40
Tabela 5 - Condições experimentais de processo para o etching .....	41
Tabela 6 - Condições experimentais para a deposição da intercamada de Si.....	41
Tabela 7 - Condições experimentais para a etapa de hidrogenação.....	42
Tabela 8 - Condições experimentais para a etapa de DLC:Si.....	42
Tabela 9 - Condições experimentais para a etapa de DLC:Si/H <sub>2</sub> .....	42
Tabela 10 - Condições experimentais para a etapa de DLC.....	43
Tabela 11 - Condições experimentais de processo para o etching.....	44
Tabela 12 - Condições experimentais para a deposição da intercamada de Si.....	45
Tabela 13 - Condições experimentais para a etapa de hidrogenação.....	45
Tabela 14 - Condições experimentais para a etapa de DLC.....	45
Tabela 15 - Densidade de defeitos nas amostras, com visualização superficial e nas crateras .....	53
Tabela 16 - Espessuras das camadas observadas por MEV .....	58
Tabela 17 - Densidade de defeitos nas amostras da série #B .....	71

## Siglas / Abreviações

a-C – carbono amorfo  
a-C:H – carbono amorfo hidrogenado  
a-C:Me – carbono amorfo dopado  
a-Si:H – silício amorfo hidrogenado  
a-SiC – carbeto de silício amorfo  
a-SiC:H – carbeto de silício amorfo hidrogenado  
a-SiC:H:O – carbeto de silício amorfo hidrogenado oxigenado  
AISI – Sistema Americano para Classificação de Aços  
ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais  
PIB – Produto Interno Bruto  
DC – corrente contínua  
DLC – carbono tipo diamante (*diamond-like carbon*)  
DLC:Si – carbono tipo diamante dopado com silício  
EC – confinamento eletrostático  
GDOES – espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente  
HMDSO – hexametildisiloxano  
HRc – escala de dureza Rockwell  
L<sub>c</sub> – carga crítica  
MEV – microscopia eletrônica de varredura  
MO – microscopia óptica  
MS – magnetron sputtering  
PECVD – deposição química a vapor assistida por plasma  
PVD – deposição física a vapor  
Si – Silício  
ta-C – carbono amorfo tetraédrico  
ta-C:H – carbono amorfo tetraédrico hidrogenado  
T – temperatura  
TMS – tetrametilsilano

## Sumário

1.	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
2.	<b>AÇOS</b>	17
2.1	AÇOS BAIXA LIGA	17
2.2	AÇOS PARA TRABALHO A FRIO	18
3.	<b>BREVES ASPECTOS SOBRE TRIBOLOGIA</b>	19
3.1	RUGOSIDADE	20
3.2	DESGASTE EM FERRAMENTAS DE CONFORMAÇÃO	21
3.3	ATRITO E EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	22
4.	<b>FILMES FINOS</b>	23
4.1	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS E REVESTIMENTOS PARA AÇOS	25
4.2	DIAMOND LIKE-CARBON	27
4.2.1	<b>Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC</b>	29
4.2.2	<b>DLC funcional para ferramentas de estampagem</b>	30
4.2.3	<b>DLC para eficiência energética</b>	31
4.3	ADESÃO FILME/SUBSTRATO	32
4.3.1	<b>Interpretação física da baixa adesão</b>	32
4.3.2	<b>Interpretação química da baixa adesão</b>	32
4.4	MECANISMOS PARA MELHORAR A ADESÃO DO DLC SOBRE AÇOS	33
4.4.1	<b>Intercamada</b>	33
4.4.2	<b>Dependência com a temperatura</b>	34
4.4.3	<b>Dopagem do DLC</b>	35
4.4.4	<b>Hidrogenação</b>	36
5.	<b>OBJETIVOS</b>	37
6.	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	37
6.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
6.2	CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO	40
6.2.1	<b>Série #A – Dopagem com silício em diferentes arquiteturas</b>	40
6.2.2	<b>Série #B – Diferentes tensões de deposição da intercamada</b>	44
6.3	CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA MODIFICADA	45
6.3.1	<b>Análise visual e Microscopia Ótica (MO)</b>	46
6.3.2	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	46
6.3.3	<b>Espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GDOES)</b>	47
6.3.4	<b>Nanodureza</b>	48
6.3.5	<b>Esclerometria linear (<i>scrath test</i>)</b>	49

<b>7.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	50
<b>7.1</b>	<b>SÉRIE #A – DOPAGEM COM SI EM DIFERENTES ARQUITETURAS</b>	50
<b>7.1.1</b>	<b>Inspeção visual e análise microestrutural por microscopia ótica (MO)</b>	50
<b>7.1.2</b>	<b>Rugosidades das superfícies de DLC</b>	54
<b>7.1.3</b>	<b>Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b>	55
<b>7.1.4</b>	<b>Perfil químico qualitativo em profundidade</b>	59
7.1.4.1	<i>Amostras sem adesão</i>	59
7.1.4.2	<i>Amostras com adesão</i>	60
7.1.4.3	<i>Avaliação das razões dos elementos</i>	63
<b>7.1.5</b>	<b>Propriedades mecânicas: Nanodureza</b>	66
<b>7.1.6</b>	<b>Nanoesclerometria linear</b>	67
<b>7.2</b>	<b>SÉRIE #B – DIFERENTES TENSÕES DE DEPOSIÇÃO DA INTERCAMADA</b>	68
<b>7.2.1</b>	<b>Inspeção visual e análise microestrutural por microscopia ótica (MO)</b>	69
<b>7.2.2</b>	<b>Rugosidade das superfícies de DLC</b>	72
<b>7.2.3</b>	<b>Análise microestrutural por microscópio eletrônico de varredura (MEV)</b>	73
<b>7.2.4</b>	<b>Perfil químico qualitativo em profundidade</b>	76
<b>7.2.5</b>	<b>Avaliação das razões dos elementos</b>	79
<b>7.2.6</b>	<b>Nanoesclerometria linear</b>	81
<b>8.</b>	<b>APLICAÇÃO INDUSTRIAL</b>	82
<b>9.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	85
<b>10.</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS E APLICAÇÕES</b>	87
<b>11.</b>	<b>PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES EM EVENTOS</b>	88
	<b>Referências</b>	89

## 1. INTRODUÇÃO

A aplicação de revestimentos sobre peças metálicas ganha crescente destaque motivada pela intensa necessidade da indústria em desenvolver novas propriedades de superfícies, aliadas às propriedades de volume do substrato inicial, visando o uso em condições extremas. Unindo excelentes propriedades mecânicas, tribológicas, inércia química e até apelo decorativo, os revestimentos podem ser aplicados desde ferramentas de alta produção, aumentando a vida útil destas, a até talheres, como opção de design. Esta flexibilidade dos filmes e a possibilidade de melhorias aliadas às necessidades do mercado geram novos estudos que resultam em inovações tecnológicas, inclusive com aplicações em nichos de mercado ainda pouco explorados, como aumento de eficiência em motores.

A indústria automobilística é dependente do aço em todos os seus setores. Sua utilização inicia desde o ferramental para a conformação de chapas por exemplo, até como insumo final, utilizado desde a estrutura até componentes dos motores, suspensão e transmissão dos veículos. Em ferramentas e sistemas com partes móveis o principal agente de desgaste é o atrito, gerando perdas de material e até consumo extra de combustível e, conseqüentemente, maiores emissões de gases poluidores. Uma alternativa de otimização dessas ferramentas e de componentes dos motores é a aplicação de filmes de carbono amorfo tipo diamante, ou DLC (*Diamond Like-Carbon*), que aliam propriedades de elevada dureza e baixo coeficiente de atrito. Este filme pode atuar como um lubrificante sólido de alta dureza e baixo atrito, favorecendo a resistência ao desgaste em ferramentas e também diminuir as perdas por atrito em componentes dos motores [1]. Apesar de estimar-se que a indústria automobilística utilize 100 milhões de peças revestidas com DLC por ano [2], em função das propriedades e tecnologias industriais atuais para obtenção do filme, acredita-se que há um grande mercado comercial ainda não desenvolvido. Dificuldades técnicas e o alto custo limitam a aplicação deste filme em larga escala, gerando uma lacuna no mercado [3].

Independente da função do filme fino, a adesão é o primeiro requisito de validação deste, e se tratando de filmes de DLC, merece atenção especial. Por apresentarem altas tensões internas residuais e baixa afinidade química com ligas ferrosas, os filmes de carbono amorfo possuem sérios problemas de adesão [4] [5]. Atualmente, processos complexos envolvendo tecnologias híbridas PVD + PECVD são executados para a deposição do DLC. A complexidade desses equipamentos híbridos dificultam e encarecem a produção e aplicação em larga escala dos revestimentos DLC. Assim, duas estratégias principais têm sido propostas para melhorar a adesão do DLC sobre aços via uma série de etapas numa técnica só do tipo PECVD. O primeiro é a deposição de uma camada intermediária contendo silício entre o substrato metálico e o DLC, que possui adequadas afinidades com a liga metálica e também com o carbono

do DLC [6] [7]. Outra possibilidade é a dopagem do filme, também com silício, onde se procura a modificação de suas propriedades e diminuição das tensões residuais [8].

Infelizmente ambos procedimentos também possuem desvantagens e até o momento não há evidências conclusivas de qual a melhor proposta, especialmente para processos decorativos e funcionais de baixo custo. Quando há intercamadas existe a possibilidade de fratura do filme nas interfaces, regiões de elevada concentração de defeitos que diminuem a resistência do sistema como um todo. Ainda nesse modelo vale ressaltar que a energia de adesão do sistema intercamada – liga metálica é maior do que no sistema DLC – intercamada [9]. Já a dopagem não costuma atingir os valores de adesão do modelo com intercamada [10]. Apesar dos recentes estudos, poucos trabalhos avaliam a combinação das duas técnicas descritas acima, assim como não procuram aplicar industrialmente e avaliar o resultado do revestimento em produção.

Nesse contexto, a proposta de trabalho consiste inicialmente em utilizar um composto contendo silício como agente chave atuando na obtenção da intercamada e, ainda, a deposição de uma zona de dopagem do filme de DLC. Assim, a primeira etapa do trabalho é a avaliação de diferentes arquiteturas de intercamada/zonas de dopagem com e sem limpeza de hidrogênio nas interfaces. A segunda etapa é otimizar e aperfeiçoar a melhor arquitetura encontrada para deposição dos filmes na primeira etapa com foco na adesão. Com isso, procura-se obter filmes de DLC com propriedades mecânicas e tribológicas adequadas para aplicações funcionais e decorativas com baixo custo e alta escala de produção. Os filmes são aplicados sobre o AISI O1 normalizado e temperado/revenido, utilizado na fabricação de ferramentas para trabalho a frio, e ainda no aço AISI 4140, amplamente usado em elementos mecânicos. É importante salientar que as diferentes receitas e análises podem vir a ser replicados em substratos de qualquer tipo de aço. Os resultados são comparados e analisados com modelos físicos de adesão de interfaces.

Finalmente e visando disponibilizar o fornecimento deste revestimento a nível industrial, utilizamos os conhecimentos obtidos pelo Grupo Epipolé de pesquisa e os resultados da presente tese para realizar aplicações reais dos revestimentos DLC. Assim, um equipamento industrial é utilizado para reproduzir o melhor processo de laboratório e revestir peças reais. A técnica escolhida para obtenção dos revestimentos DLC é o “Confinamento Eletrostático – EC”, da família PECVD, resultando num processo denominado de *“deposição química a vapor assistida por plasma pulsado de corrente contínua por confinamento eletrostático”* [11]. Esta tecnologia está disponível em escala industrial na Plasmar Indústria Metalúrgica Ltda.

## 2. AÇOS

Ligas complexas de aço foram desenvolvidas a partir de 1868, com a adição de elementos como W, V, Cr, Mo, Si, Mn e Co às ligas simples de ferro e carbono, utilizadas até então. Dependendo da quantidade de cada elemento no sistema Fe-C, além do possível tratamento térmico, haverá a formação de ligas com diferentes propriedades mecânicas. O material escolhido para a ferramenta será em função da solicitação que a mesma irá receber para o trabalho, e muitas dessas ligas foram agrupadas de acordo com o uso a que se destinam [12]. Na Tabela 1 estão relacionadas algumas ligas de aço ferramenta com o tipo de trabalho que são normalmente utilizados, além das denominações que recebem segundo especificações da *American Iron and Steel Institute* – AISI.

Tabela 1 - Propriedades, classes e nomes de aços ferramentas, adaptado de [12]

Utilização principal	Denominação	Ligas
Aços-Carbono	Baixo carbono	1020, 4320, 8620
	Médio carbono	1045, 4140, 8640
	Alto carbono	1070, 1095, 52100
Trabalho a frio	W	W1, W2, W3
	O	O1, O2, O6, O7
	A	A2, A4, A6, A7, A10, A11
	D	D2, D3, D4, D5, D6
Resistente ao impacto	S	S1, S2, S4, S5, S6, S7
Trabalho a quente	H	H10-19 ao Cr
		H20-39 ao W
		H40-50 ao Mo
Aços rápidos	M	M1, M2, M7, M33 ao Mo
	T	T1, T4, T5, T6, T8 ao W
Moldes	P	P6, P20, P21
Especiais	L	L2, L6
Resistência a corrosão	Inox Martensítico	420
	Inox Austenítico	304
	Inox Ferrítico	430

Serão detalhadas as propriedades e aplicações dos aços-carbono de baixa liga e para trabalho a frio, que serão os materiais utilizados nos experimentos.

### 2.1 AÇOS BAIXA LIGA

A partir do ferro gusa, base para qualquer tipo de aço, faz-se a adição dos elementos de liga, que serão responsáveis pelas características finais do aço, desde os mais rígidos até os mais estampáveis. O carbono é o principal elemento endurecedor

em relação ao ferro, enquanto outros elementos como o manganês, silício e fósforo participam do ajuste do nível de resistência do aço. A quantidade de carbono define parte de sua classificação - o baixo carbono possui no máximo 0,3% do elemento; o médio carbono entre 0,3 a 0,6% e o alto carbono possui de 0,6 a 1% – enquanto a quantidade de outros elementos de liga presentes define outra – aço carbono comum, sem elementos de liga, aços de baixa liga, até 8% de elementos e aços de alta liga, com quantidades maiores [13].

Aços de baixa liga e médio carbono possuem valores intermediários de dureza, resistência, tenacidade e ductibilidade. Um exemplo é o AISI 4140, que além do carbono, é ligado ao cromo e molibdênio gerando maior resistência à fadiga e à fratura. Essas propriedades permitem que o material seja utilizado em rolamentos, cilindros, engrenagens, eixos, etc [14].

Para garantir todas as propriedades do material, este deve ser temperado e revenido, visto que em sua forma normalizada possui dureza de apenas 28 HRC. Após o tratamento térmico com revenimento a 200°C, há um elevado aumento de dureza, chegando a 55 HRC. A Figura 1 detalha a relação da dureza com a temperatura de revenimento do aço AISI 4140.

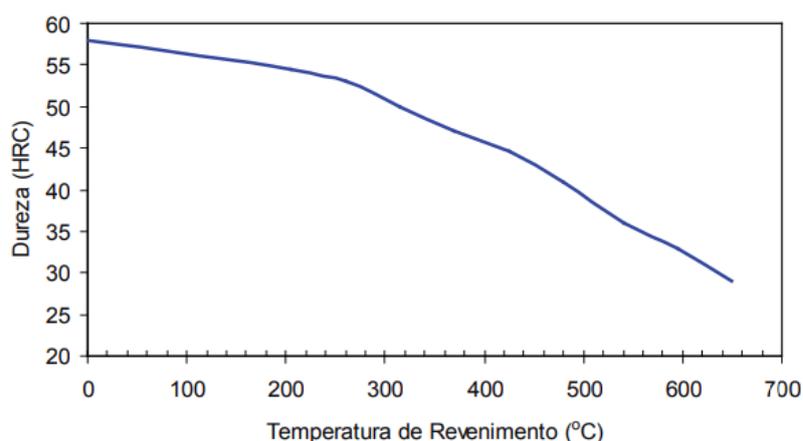


Figura 1 - Relação da temperatura de revenimento com a dureza para o aço AISI 4140 [15].

## 2.2 AÇOS PARA TRABALHO A FRIO

Os aços para ferramentas de trabalho a frio representam um segmento pequeno, porém importante, da produção total de aço. Estes aços são fabricados e processados principalmente para ferramentas, matrizes e componentes de sistemas mecânicos que demandam aços com propriedades especiais em situações onde há aquecimento máximo de 250°C. Sua classificação e identificação são mistas, sendo que em alguns casos os aços são agrupados por uso, outros por composição semelhante, e até pelo método de tratamento térmico. Os aços AISI O1 estão nessa categoria e significam *oil-hardening* (endurecimento em óleo). Eles são ligados ao manganês-cromo-tungstênio e possuem por característica principal a alta endurecibilidade, ou

seja, adquirem alta dureza após tratamento térmico [14]. Essa característica, somadas à ductibilidade, usinabilidade e resistência ao desgaste tornam o aço apropriado para aplicações em ferramentais de corte, dobra, e demais conformações a frio, em ferramentas como machos, punções, facas industriais e moldes e matrizes em geral.

Para atingir a elevada dureza de até 60 HRC, adequada para trabalhos de corte e dobra, deve-se realizar o tratamento térmico de têmpera e revenimento, sendo esta última etapa realizada numa temperatura entre 200 e 250°C. Essa temperatura é extremamente limitante para a aplicação de revestimentos sobre o aço AISI O1, pois o procedimento de aplicação do filme fino deve ser realizado ao menos 50°C abaixo desta temperatura. A Figura 2 demonstra a relação entre a dureza e a temperatura de revenimento deste material. Se após o tratamento térmico a peça chegar a temperaturas próximas ou acima da utilizada no revenimento ele irá perder dureza e sofrer alterações dimensionais, provocando até o sucateamento da peça. Nesse sentido o aço AISI O1, apesar de ser muito utilizado na indústria, tem poucas opções de aplicações de revestimentos superficiais, pois as deposições normalmente não são realizadas a temperaturas tão baixas quanto 150°C, limitando o uso desse material revestido.

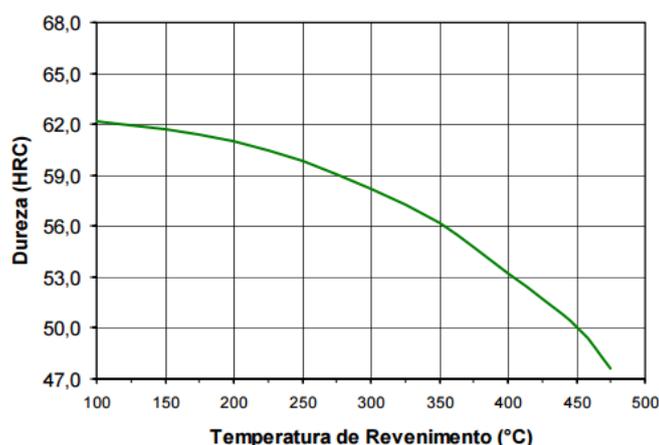


Figura 2 - Relação da temperatura de revenimento com a dureza para o aço AISI O1 [15].

### 3. BREVES ASPECTOS SOBRE TRIBOLOGIA

Tribologia é definida como a ciência e tecnologia que se dedica ao estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação entre duas superfícies em contato e em movimento relativo [16]. Mais do que reduzir o atrito e o desgaste, o que se procura são ajustá-los de acordo com o tipo de solicitação do sistema como um todo [17]. Há muito interesse da indústria nesse segmento pois atualmente as perdas econômicas associadas ao atrito e desgaste representam 4% do produto interno bruto (PIB) em países industrializados e avanços dos problemas de contatos mecânicos levariam à possibilidade de significativas economias [18]. As propriedades tribológicas tem forte

relação com o estado superficial das peças, e a rugosidade, ou seja, seu acabamento superficial, e este deve ser o primeiro fator investigado.

### 3.1 RUGOSIDADE

O acabamento superficial, representado principalmente pela rugosidade, é geralmente especificado nos projetos mecânicos. A rugosidade, por sua vez, consiste em um conjunto de irregularidades, com espaçamento regular ou irregular, que tendem a formar um padrão ou textura característicos em uma superfície. A importância da rugosidade se dá por vários fatores, desde precisão, tolerância, resistência à corrosão, à fadiga, escoamento de fluidos, lubrificação, entre outros. Em função da resistência à fadiga, o melhor acabamento superficial é desejado pois, por haver trabalho com carga dinâmica, superfícies com altas rugosidades apresentam menor área efetiva e geometrias mais propensas a concentrações de tensões, oferecendo melhores condições para a nucleação de trincas de fadiga [19].

Análises perfilométricas são utilizadas para quantificar a morfologia da superfície de materiais. Nelas, uma ponteira com deslocamento vertical é deslizada sobre a amostra. Sua oscilação em função da rugosidade é transformada num sinal que é amplificado, digitalizado e apresentado por um software. O resultado é o perfil de rugosidade superficial do material.

Neste ensaio é possível obter os valores de  $R_a$ ,  $R_t$  e  $R_z$ , representados na Figura 3. O valor  $R_a$  corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento ( $y_i$ ) dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média dentro do percurso de medição. Por ser uma simples média, apenas este valor não é suficiente para caracterizar a amostra. Outros parâmetros importantes são o  $R_t$ , que corresponde à distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação e o  $R_z$ , que corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial [20].

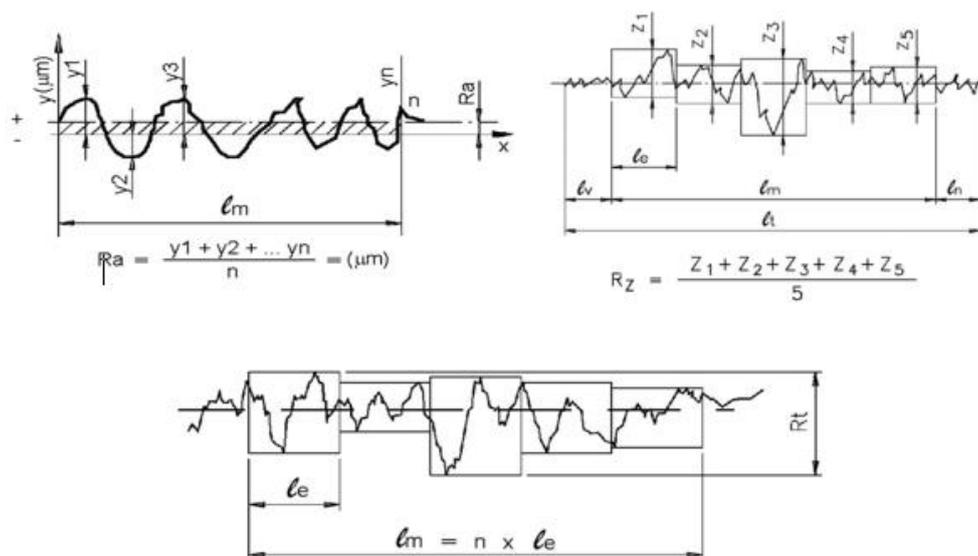


Figura 3 - Imagem ilustrativa dos parâmetros de rugosidade  $R_a$ ,  $R_z$  e  $R_t$ , adaptado de [21].

### 3.2 DESGASTE EM FERRAMENTAS DE CONFORMAÇÃO

Ferramentas de conformação sofrem dois tipos de desgaste principais: desgaste por deslizamento e desgaste abrasivo [21]. Não há uma fronteira bem definida entre os dois, sendo que, inclusive, eles podem ocorrer simultânea ou consecutivamente [22]. O desgaste por deslizamento ocorre quando um material mais mole adere sobre a superfície da ferramenta dura. Como resultado, poderá haver a perda do fio de corte, acabamento insatisfatório ou até o desprendimento de parte da ferramenta, como ocorreu na ferramenta da Figura 4. Este fenômeno é comumente chamado de esfolamento (*galling*) [23], enquanto nas indústrias metalúrgicas é conhecido por “engripamento”. A ASTM G 40 considera o esfolamento uma forma de dano superficial que ocorre no contato entre dois sólidos em deslizamento relativo, gerando aumento da rugosidade e formação de material para além da superfície original [24].

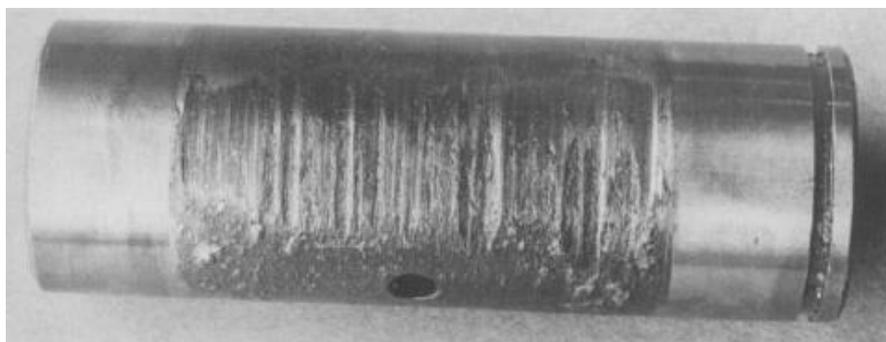


Figura 4 - Ferramenta com severo desgaste por deslizamento [23].

Já no desgaste abrasivo há a penetração de uma protuberância dura na ferramenta, causando riscos. Seus danos podem ser de diferentes dimensões, divididos entre sulcamento, quando o risco formado é sutil e sem formação de partículas de desgaste, corte, quando há grande profundidade e cause ruptura do material mais mole, e formação de proa, que seria o meio termo com deslocamento de material para as laterais e frente do abrasivo [25]. A Figura 5 detalha esse desgaste.

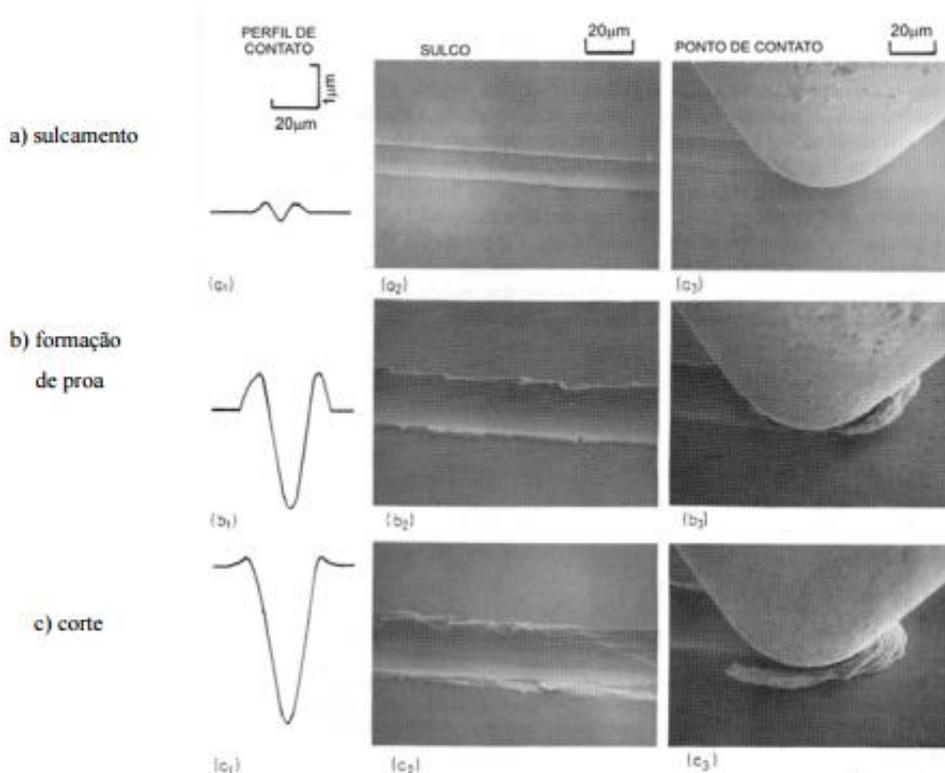


Figura 5 - Intensidade do desgaste abrasivo [25].

A principal distinção dos modelos se dá pelo fator iniciante do desgaste, sendo que se o desgaste se dá por penetração de protuberância dura, é abrasivo, enquanto se o dano for causado pela adesão entre os dois materiais de contato, o desgaste é por deslizamento.

### 3.3 ATRITO E EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

A energia gasta para superar a força de atrito entre os corpos em movimento é um exemplo de perda energética relacionada aos fenômenos tribológicos. Neste sentido, há uma busca incessante por materiais que apresentem superfícies cujas propriedades sejam capazes de minimizar as perdas energéticas e aumentar a vida útil dos componentes [26]. Novos materiais, tecnologias e processos são estudados e desenvolvidos na tentativa de suprir a demanda de maior eficiência energética, minimizando as perdas com superfícies.

Um setor que demonstra interesse nesse assunto é a indústria automobilística, que utiliza diferentes tipos de aços na construção e estrutura dos veículos e nos componentes dos motores, suspensão e transmissão. Um carro popular gasta cerca de 33% da energia do combustível para superar o atrito no motor, pneus, freios e sistemas de transmissão, de forma que apenas 21,5% da energia do combustível é utilizada para movimentar o carro, conforme demonstra a Figura 6 [27]. Atualmente veículos populares já estão utilizando tecnologias sofisticadas para atingir a máxima economia de combustível, como é o caso do Renault Sandero, onde os novos motores oferecem uma economia de até 21% [28].

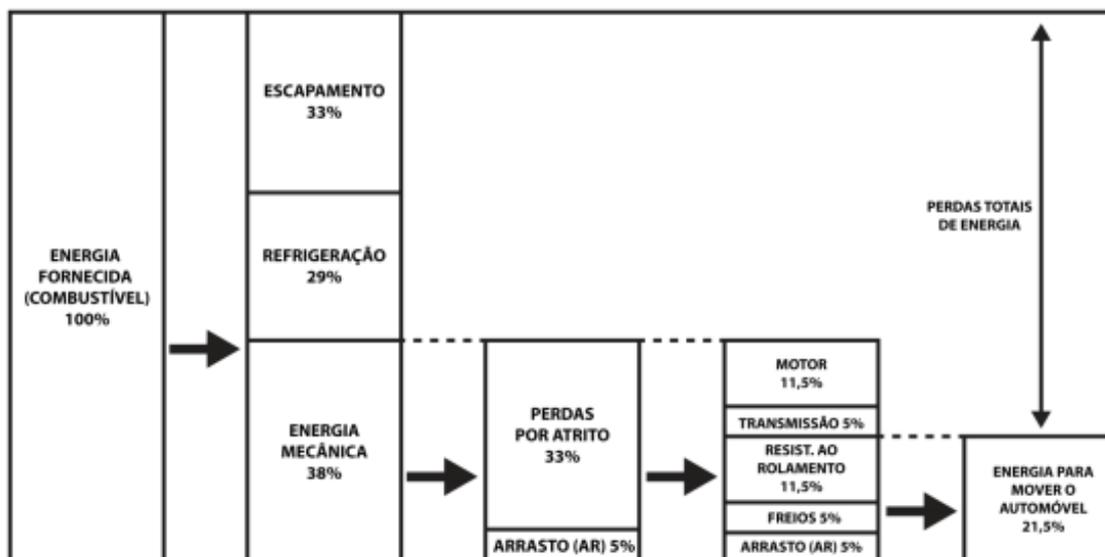


Figura 6 - Desmembramento da energia consumida por um carro de passeio, adaptado de [27].

#### 4. FILMES FINOS

A engenharia de superfície envolve a alteração das propriedades da superfície e da região subsuperficial de uma maneira controlável e desejável [29]. Essas modificações podem envolver processos de deposição, implantação e difusão de espécies e ainda defeitos. Em processos de deposição é adicionado um novo material à superfície do substrato, que fica coberto e pode não ser detectável visualmente, enquanto que no processo de implantação ou difusão mudam-se apenas as propriedades do material original, sem agregar-se um novo sobre ele. Em ambos, o que se procura são melhorias na qualidade do sistema como um todo, produzindo propriedades que frequentemente são conflitantes ou inexistentes na natureza quando utilizamos materiais homogêneos. Geralmente o termo "filme fino" é aplicado a camadas depositadas que têm espessuras na ordem de vários microns ou menos e podem ser tão finos quanto algumas camadas atômicas. Muitas vezes as propriedades das películas finas são afetadas pelas propriedades do material subjacente (substrato) e podem variar através da espessura da película. O processo de deposição atômica

pode ser feito em ambiente de vácuo, plasma, gasoso ou eletrolítico. A formação de um filme envolve processos de nucleação e crescimento, conforme esquema da Figura 7 e normalmente eles são formados pela condensação dos átomos ou moléculas de um vapor sobre um substrato [30].

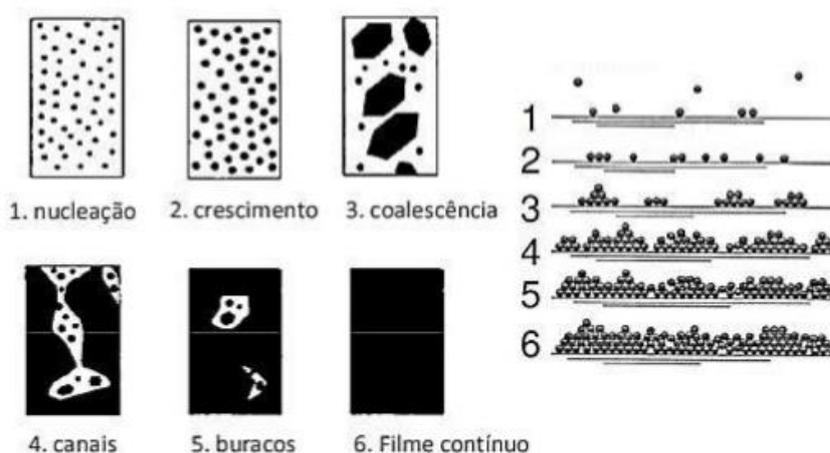


Figura 7 - formação do filme fino [31].

Pela necessidade de aumentar a produção e diminuir custos, é necessário o desenvolvimento de materiais com elevada dureza, resistência ao desgaste e baixo atrito, fatores fundamentais para garantir o bom desempenho e durabilidade de componentes em condições extremas. As Figuras 8 apresentam, respectivamente, *a)* as durezas e *b)* o coeficiente de atrito típicos para alguns tipos de revestimentos em ensaio pino-no-disco com ponteira em alumina. Observa-se que os materiais de recobrimento são muito mais duros que dos aços convencionais, e mesmo uma fina camada deste pode resultar em ganhos expressivos de produtividade. Na atualidade a maioria dos filmes finos aplicados é formada por revestimentos à base de carbono, nitrogênio e oxigênio, formando por exemplo o DLC, os nitretos (TiN, CrN, TiAlN), os carbetos (TiC, CrC), os óxidos como a alumina, ou ainda uma combinação destes, como o TiCNAl, sendo que a espessura desses filmes obtidos comercialmente geralmente fica em torno de 4 a 6  $\mu\text{m}$ .

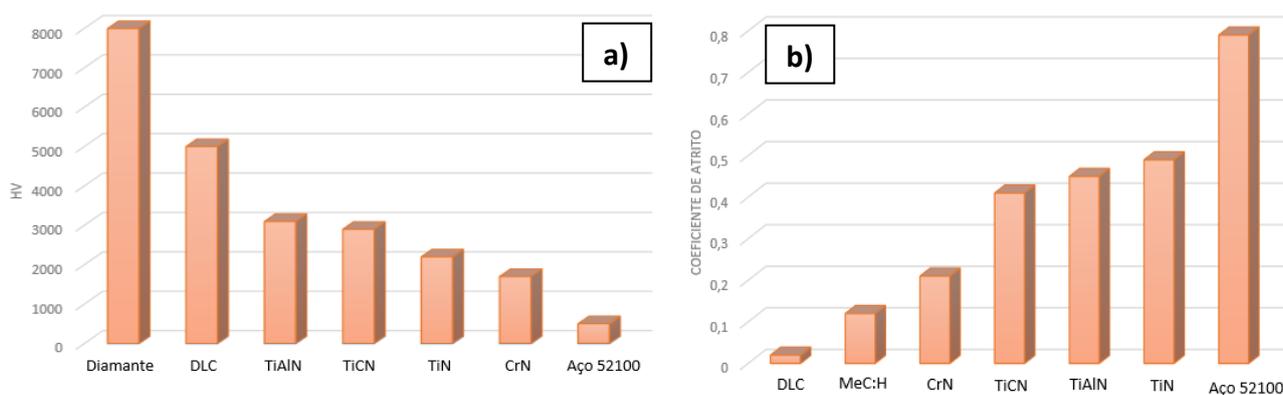


Figura 8 - a) dureza e b) coeficiente de atrito de diversos filmes e materiais. Adaptado de [32]. Processos de deposição e rugosidades podem conferir resultados diferentes.

Uma das formas de reduzir o atrito e o desgaste em corpos que se encontram em movimento é com a introdução de lubrificantes. Estes podem ser líquidos, gasosos ou sólidos dependendo da situação e do investimento desejado [33]. A utilização de revestimentos auto-lubrificantes/lubrificantes sólidos surgem como uma solução eficaz na melhoria do desempenho de diversos componentes mecânicos, sujeitos a condições de desgaste. Entretanto, na maioria dos contatos tribológicos é difícil associar baixo coeficiente de atrito entre as superfícies e elevada resistência ao desgaste [34]. Neste sentido, os revestimentos à base de carbono têm despertado interesse comercial para utilização em peças e componentes mecânicos devido às suas propriedades de elevada dureza e auto-lubrificação, eficazes na diminuição do desgaste e atrito [35], apresentando um coeficiente de atrito em contatos DLC-aço a seco semelhante aos contatos aço-aço em ambiente lubrificado [36]. Esse trabalho terá foco no estudo deste revestimento.

#### 4.1 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS E REVESTIMENTOS PARA AÇOS

Devido a uma série de vantagens oferecidas, a técnica de deposição PECVD mostrou-se a mais adequada dentro da proposta do trabalho. Além de possibilitar a utilização de um equipamento simples, ela permite a produção de filmes com espessura uniforme em substratos com características tridimensionais e tem elevadas taxas de deposição [37]. Este processo consiste na deposição de um material sólido sobre uma superfície a partir de reações químicas que ocorrem na fase de vapor. De uma forma geral, o substrato é inserido no interior de um reator que recebe um fluxo contínuo de gases. A ionização dos gases ocorre através de uma descarga elétrica, que é aplicada por uma fonte de tensão entre dois eletrodos (catodo e anodo). A ionização dos gases gera uma descarga luminescente conhecida como plasma, que é sustentada pelas colisões dos elétrons com as moléculas do gás presentes no reator. As espécies ionizadas são reativas e podem combinar-se no próprio plasma ou próximo à superfície do substrato. O produto dessas reações é um material que se condensa e se solidifica sobre o substrato, resultando em um filme fino sólido. Esse processo é acompanhado pela geração de subprodutos que são expelidos para fora do reator, juntamente com os gases que não reagiram, através de um sistema simples de bombeamento de vácuo [38]. A Figura 9 apresenta um sistema PECVD indicando as partes fundamentais.

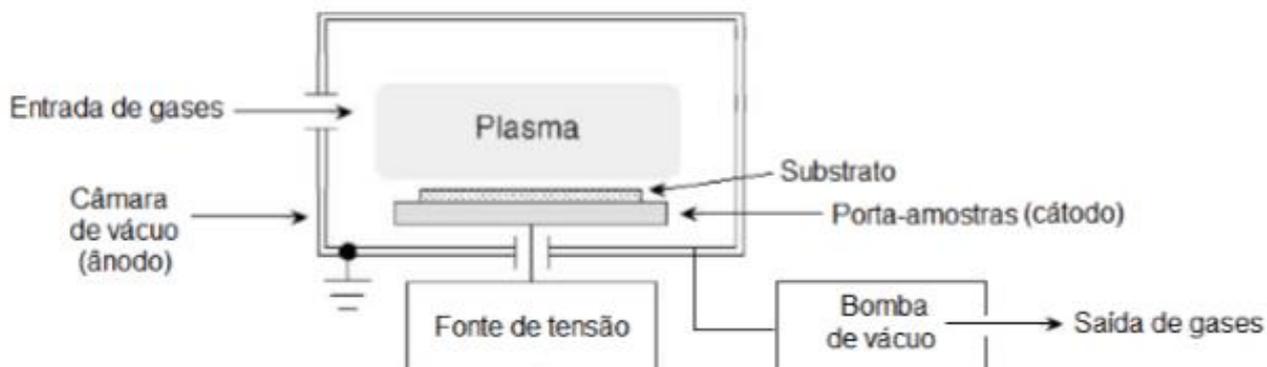


Figura 9 - Esquema de reator PECVD [39].

Algumas barreiras que tornavam o processo de PECVD complexo, como instabilidades em alta tensão e geometria interna de peças, foram solucionadas por Dufrière e colaboradores [40] que mostraram a viabilidade de utilizar fontes DC em alternativa às de radiofrequência ou a equipamentos híbridos PVD/PECVD, complexos e de alto custo. Além disso, o plasma mantém-se intenso e estável em pressões entre 1 e 50 Pa segundo Cemin e colaboradores [9], que estudaram a adesão do DLC em aço em diversas temperaturas de processo. Essas soluções foram alcançadas utilizando uma câmara de confinamento eletrostático, que propicia uma região de plasma denso e uniforme autossustentado pelo confinamento provocado pela geometria do sistema. A Figura 10 apresenta uma ilustração da câmara de confinamento eletrostática utilizado, formado por vários eletrodos arrançados de forma cilíndrica, com carregamento positiva e negativamente de forma alternada a fim que se comportem como cátodo e anodo. O material a ser tratado é inserido no interior do dispositivo, que fica dentro do reator.

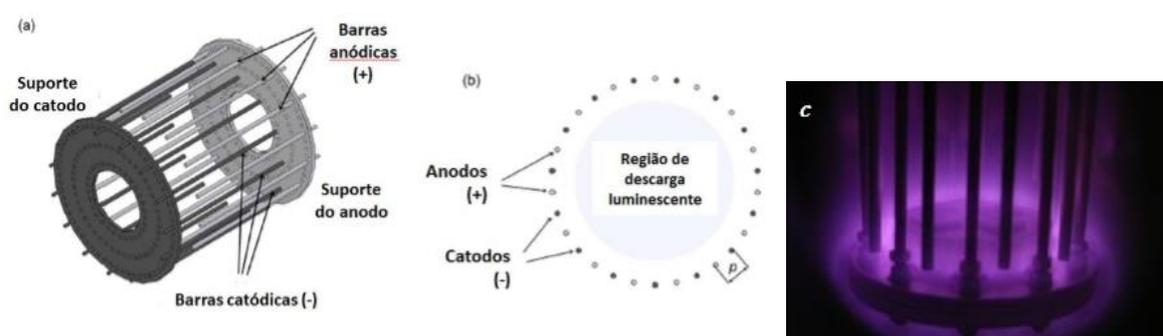


Figura 10 - Esquema do confinamento no reator PECVD [39].

A distância entre os eletrodos é controlada de forma que, a determinada faixa de pressão a concentração de descarga elétrica seja em direção ao centro do sistema. Esse esquema permite a ativação do plasma de alta densidade em pressões menores do que as normalmente utilizadas em processos PECVD, de forma que assim a diferença de potencial aplicada no gás durante o processo de deposição pode ser

diminuída [41] [42], diminuindo a possibilidade de superaquecimento ou a formação de arco elétrico.

Além da técnica PECVD, outra técnica amplamente usada para obtenção de filmes finos sobre substratos metálicos é a técnica PVD (*Physical Vapour Deposition*), dividido em tecnologias como *sputtering* e arco catódico, entre outros. Em pesquisas econômicas deste setor, faz-se projeções de crescimento anual de 5,5% até 2019, num mercado global de atividade econômica de 19 bilhões de dólares em 2013 [43]. Na área decorativa, dados de 2010 da Suíça demonstram uma movimentação de 40 milhões de euros em manufatura destes revestimentos [44]. Destacam-se as áreas de filmes para conservação de energia como semicondutores e finalidades decorativas, como fator positivo tem-se o aspecto ambientalmente sustentável das técnicas de PVD.

A utilização funcional destes revestimentos leva em conta as propriedades como elevada resistência ao desgaste, ultrabaixos coeficientes de atrito (em condições lubrificadas ou não), alta resistividade elétrica, inércia química, biocompatibilidade, transparência no infravermelho, entre outras [4]. Para situações decorativas o apelo estético é fundamental para a venda de um produto, e os revestimentos sobre inox, apesar de pouco explorados no Brasil, tem muita procura no exterior. Sobre peças de inox, um revestimento de filme fino garante diversidade de acabamentos superficiais, contribuindo para intensificar a utilização do produto e seu apelo comercial [45]. Estes revestimentos decorativos já são utilizados a mais de trinta anos, principalmente em segmentos como arquitetura, construção, mobiliário doméstico, instalações comerciais e na comunicação visual, porém o alto custo ainda é uma barreira para a disseminação desta opção.

## 4.2 DIAMOND LIKE-CARBON

Carbono tipo diamante (DLC) é o nome atribuído a uma variedade de filmes baseados em carbono tais como amorfo (a-C), tetraédrico (ta-C) e ainda com hidrogênio (a-C:H e ta-C:H, respectivamente). Existem estudos referentes a este composto sendo realizados desde 1971 [46] e a partir desta década, a pesquisa em DLC se espalhou pelo mundo. Atualmente estas coberturas são estudadas especialmente para aplicações em componentes para motores, bombas, compressores, tecnologia médica e sistemas sem lubrificação onde se procura a combinação de baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e resistência ao desgaste [47] [48].

O carbono amorfo pode formar estruturas cristalinas e amorfas devido a sua capacidade de existir em três hibridizações diferentes,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , como demonstrado na Figura 11. As fortes ligações  $sp^3$  estão presentes no diamante, onde os quatro elétrons de valência estão em orbitais orientados tetraedricamente. O resultado são as propriedades conhecidas do diamante, como alta dureza, alta densidade e resistência ao desgaste. A configuração  $sp^2$  está presente no grafite, e é

resultado de três dos quatro elétrons de valência estarem em orbitais  $sp^2$  orientados trigonalmente. O quarto elétron forma ligações  $\pi$ , mais fracas que as ligações  $\sigma$  dos outros elétrons, e conferem as propriedades de baixo coeficiente de atrito para o grafite [36].

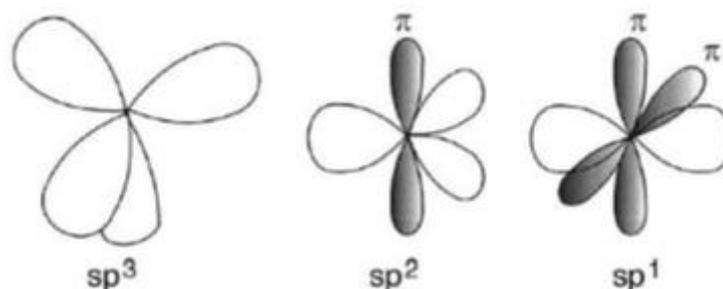


Figura 11 - Orbitais híbridos do carbono, adaptado de [36].

A relação entre as hibridizações do carbono influencia diretamente nas propriedades dos filmes de DLC, formando uma estrutura híbrida das microestruturas do diamante e do grafite. Em função do método de deposição, das condições de sua formação e dos precursores utilizados, os filmes de a-C podem variar em diferentes estruturas químicas, especialmente em função da quantidade de carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$ , além da presença ou não de hidrogênio e de outros elementos químicos [49]. A Figura 12a apresenta um diagrama ternário de fases exibindo os domínios específicos de várias formas de C ( $sp^3/sp^2$ ) + H que compõem a gama de revestimentos DLC [36], enquanto a Figura 12b apresenta uma ferramenta recoberta com uma das fases. Nesse estudo, será focada a área central do diagrama, região onde está localizado o filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H).

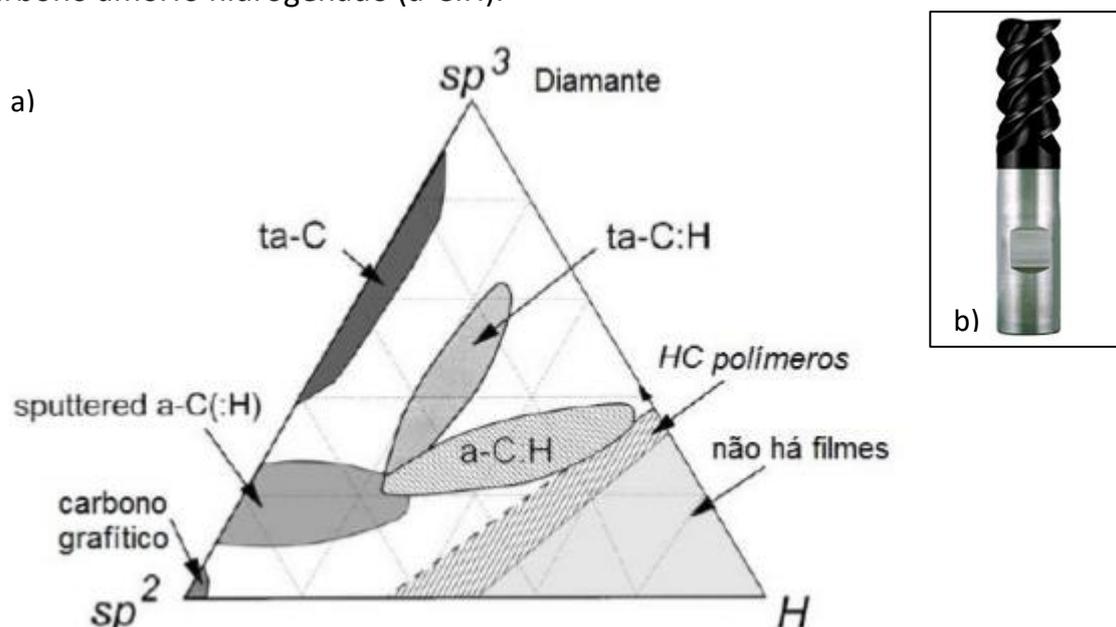


Figura 12 - a) diagrama ternário de fases de C ( $sp^3/sp^2$ ) + H [34] e b) detalhe de broca revestida com DLC. Fonte: [goo.gl/H10fbl](http://goo.gl/H10fbl), acessado em 12/02/2017.

O filme formado pode ser considerado hidrogenado quando contém acima de 20% de hidrogênio até o limite imposto pelo gráfico, onde o excesso de hidrogênio muda as características do filme drasticamente. Sua obtenção pode se dar por técnicas de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) e resultam num misto de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , além do hidrogênio, enquanto sua formação ocorre pela decomposição de um hidrocarboneto, como metano ou acetileno.

#### 4.2.1 Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC

Muitos fatores implicam diretamente nas propriedades mecânicas dos filmes, de forma que, por exemplo, a dureza do a-C:H pode variar entre 10 e 20 GPa, enquanto que a dureza do ta-C, que é praticamente livre de ligações  $sp^2$  e de hidrogênio, pode alcançar valores entre 40 e 80 GPa. A energia de ligação entre dois carbonos  $sp^3$  é de 7,02 eV, enquanto que a energia de ligação média entre carbono e hidrogênio é de 4,3 eV, o que explica a diminuição da dureza em filmes hidrogenados [50]. A deposição de DLC pela técnica de EC-PECVD, mesma utilizada neste trabalho, produz um filme com dureza média de  $12,5 \pm 0,5$  GPa, sendo classificado como a-C:H duro [51].

A importante característica do baixo coeficiente de atrito pode ser ajustada utilizando hidrocarbonetos com alta razão hidrogênio/carbono [52]. Isso se deve ao fato de que o hidrogênio extra pode eliminar a possibilidade da ocorrência de ligações  $\sigma$  não preenchidas nos átomos de carbono presentes na superfície mais externa do filme de a-C:H. Se essas ligações permanecerem desocupadas após o final do processo de deposição, fortes interações de adesão devem ocorrer entre a superfície do a-C:H e o meio a que o material estará exposto, e então um maior atrito deve ser observado [53]. Estes filmes então apresentam alto teor de hidrogênio e baixo coeficiente de atrito, podendo obter ainda valores de alta dureza. Uma opção interessante é usar o gás metano como agente percursos do DLC, com razão H/C igual a 4 [52].

Estes revestimentos permitem aliar as propriedades dos sólidos lubrificantes com a elevada resistência ao desgaste, característica dos revestimentos duros, o que lhes confere propriedades tribológicas excepcionais. A Figura 13 apresenta uma síntese das propriedades tribológicas do DLC, destacando que atinge uma soma de propriedades que nenhum outro filme possui.

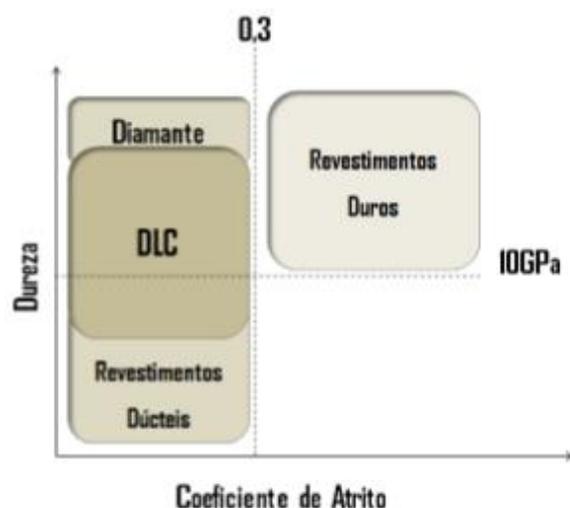


Figura 13 - Propriedades tribológicas dos revestimentos de DLC, adaptado de [36].

#### 4.2.2 DLC funcional para ferramentas de estampagem

As ferramentas de estampagem como a da Figura 14, feitas em aço AISI O1 por exemplo, têm normalmente seu fim de vida determinado por um fenômeno de desgaste chamado de *galling* (esfolamento), que é caracterizada pela adesão de pequenas regiões das peças conformadas às superfícies das ferramentas de conformação, acarretando também num aumento da rugosidade no local de contato [54]. Este evento vai danificando a ferramenta a ponto de torná-la ineficiente para seu trabalho, seja trancando durante seu ciclo ou marcando severamente a peça final, a ponto desta ser rejeitada. Enquanto isso, ferramentas revestidas com camadas cerâmicas de poucos micrômetros de espessura têm alteração no comportamento de desgaste, sendo este iniciado em danos superficiais no revestimento após um período de vida útil muito maior e sem a ocorrência do esfolamento [55]. Como resultado, há a melhora na qualidade do produto final, aumento de produtividade e redução no uso de lubrificantes [56].

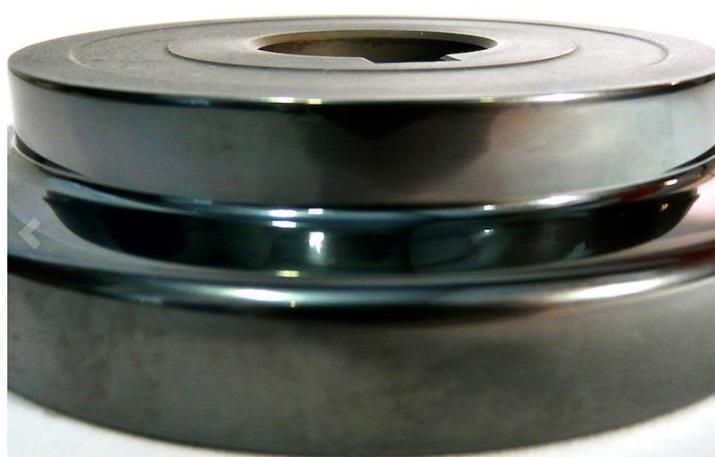


Figura 14 - Ferramenta de dobra revestida com DLC. Fonte: [goo.gl/LueDdu](http://goo.gl/LueDdu) – acessado em 07/01/2017.

O parâmetro de referência para avaliar o desempenho de uma ferramenta de estampagem normalmente é o tempo de vida dessa, como por exemplo, número de peças produzidas. Pode-se observar aumentos de 3 a mais de 100 vezes na vida útil de ferramentas revestidas comparadas com não revestidas [56]. Existem ainda casos mais extremos, onde relata-se que uma ferramenta sem revestimento produz 5 peças de alumínio estampado, enquanto a revestida com DLC fabrica 5000 [46].

#### 4.2.3 DLC para eficiência energética

Devido às suas propriedades de elevada resistência ao desgaste e ultrabaixos coeficientes de atrito, o revestimento de DLC apresenta um alto potencial para aplicações em eficiência energética. O coeficiente de atrito costuma variar entre 0,007 e 0,4 no vácuo e entre 0,05 e 1 em ambientes semelhantes ao ar [57]. Este comportamento pode ser explicado por três mecanismos: a formação de um filme de escala manométrica de grafita na superfície mais externa, transferência do filme rico em carbono para a contra-peça e pela formação de cadeias de hidrocarbonetos [58]. Resultados ainda melhores são obtidos no DLC hidrogenado, onde a quantidade extra deste elemento elimina a possibilidade de ocorrência de ligações  $\sigma$  não preenchidas nos átomos de carbono superficiais. Estas ligações, caso permaneçam desocupadas após o processo de deposição, pode gerar fortes interações de adesão com o meio, e então um maior atrito deve ser observado [59].

Essas características permitem que ocorra a redução das perdas de energia por atrito nos sistemas gerando um aumento na eficiência energética no uso de combustíveis e, conseqüentemente, a diminuição da emissão de poluentes. Além disso soma-se o fato da diminuição do desgaste de peças. Testes em anéis do pistão revestidos com a-C:H:Me depositado por PVD indicaram uma redução drástica no efeito de desgaste nessas peças, como observa-se na Figura 15.

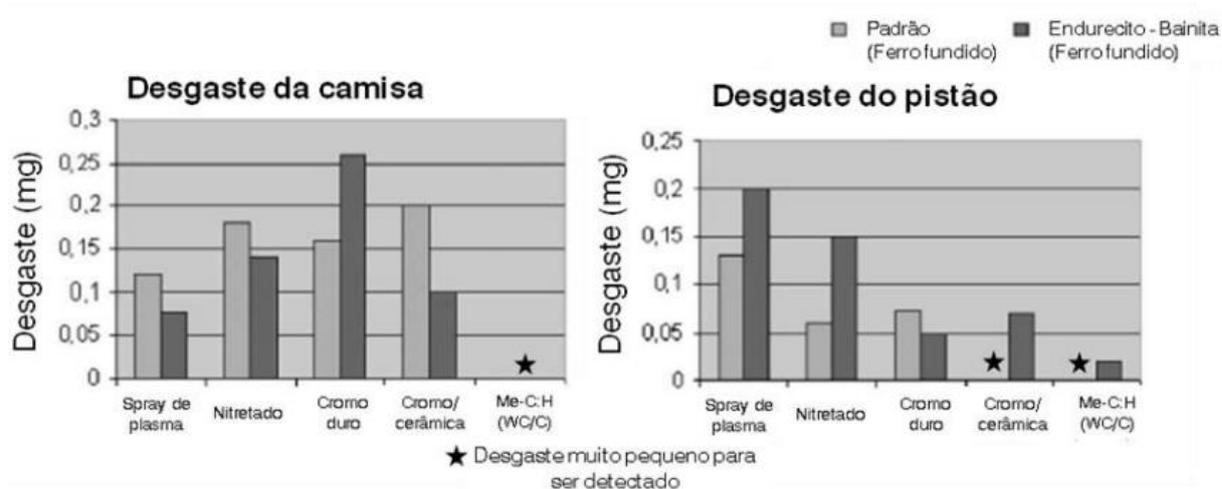


Figura 15 - Resultado para testes de desgaste em camisa e pistão com diversos tratamentos superficiais. Adaptado de [60].

### 4.3 ADESÃO FILME/SUBSTRATO

A adesão é definida pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM – *American Society for Testing and Materials*), pela ASTM STP640 como sendo o estado em que duas superfícies são mantidas juntas através de forças interfaciais [61]. A força de adesão de um filme fino sobre um substrato é dada pela energia necessária para separá-los [16]. A falha ocorre de maneira espontânea quando a tensão interna causa o deslocamento imediato do filme ou de maneira induzida em campo, quando esta energia for menor que a necessária para determinada aplicação. Em ambos os casos, o substrato fica exposto, podendo resultar em reprovação imediata da peça e até numa falha catastrófica em todo o sistema.

A relativa baixa adesão é a maior desvantagem dos filmes de carbono amorfo [62]. Na maioria das aplicações, a espessura do filme de DLC deve ser maior do que 1  $\mu\text{m}$  porém, acima dessa espessura as tensões compressivas do filme são tão altas que causam deslocamento, impedindo o desempenho satisfatório do filme e até mesmo a sua aplicação na peça [4]. Este comportamento reduz o potencial destes filmes para aplicações comerciais e limita a espessura máxima do filme, a fim de prevenir falhas adesivas e delaminação. Além disso, torna a obtenção do filme complexa e onerosa, reduzindo seu potencial para aplicações industriais. Pode-se explicar baixa adesão pelo seu comportamento físico e químico.

#### 4.3.1 Interpretação física da baixa adesão

A energia de chegada dos íons é responsável por uma série de propriedades do filme de DLC. Por um lado, energias de implantação na faixa de 100 eV são necessárias para atingir uma elevada dureza. Por outro, como a relação da dureza e das tensões compressivas tendem a ser proporcionais e como a adesão ao substrato é inversamente proporcional à tensão compressiva, o deslocamento do DLC sobre aços é inevitável [63]. Além disso, ao término da formação do filme, na etapa de resfriamento, os coeficientes de expansão térmica do filme ( $2,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e das ligas ferrosas ( $11,7 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) causam distorções assimétricas na interface DLC/aço resultando na baixa adesão e deslocamento espontâneo. Este motivo também gera pesquisas no sentido de baixar a temperatura de processo, algo que pode tornar o processo mais simples, rápido e barato [64].

#### 4.3.2 Interpretação química da baixa adesão

Para que os filmes crescidos tenham adequada adesão, é fundamental que haja reatividade química ou solubilidade entre o filme formado e seu substrato. A falta dessa reatividade ocasionará numa descontinuidade abrupta na interface filme/substrato em termos de composição e estrutura química, resultando em baixa adesão [53]. Nesse sentido, a elevada estabilidade das ligações C-C quando

comparadas às ligações C-Fe, reduzem a afinidade química do filme com diversos substratos, entre eles os aços [65], de forma que apenas ligações C-Fe fracas e/ou uma baixa densidade destas ligações químicas C-Fe devem ocorrer quando o DLC é depositado diretamente sobre aço. Resultados interessantes são obtidos na deposição do DLC sobre silício puro, onde formam-se fortes ligações covalentes entre os dois elementos.

Compreende-se então que três fatores devem ser alcançados para garantir melhorias no desempenho do revestimento: alta densidade de ligações covalentes (fortes), baixa tensão residual interfacial e baixa tensão residual interna total [66].

#### **4.4 MECANISMOS PARA MELHORAR A ADESÃO DO DLC SOBRE AÇOS**

Existem diversos meios estudados para aumentar a adesão de filmes de a-C:H sobre ligas metálicas. Dentre eles, podemos citar como exemplos a nitretação e carbonitretação [67], ativação superficial por bombardeamento químico [68], formação de intercamada [9], dopagem do revestimento [69] e variações da temperatura [70], além da hidrogenação do substrato e do revestimento [71]. Com o intuito de manter um procedimento simples, o foco será na intercamada, dopagem e hidrogenação, que serão detalhados a seguir.

##### **4.4.1 Intercamada**

Vários estudos tratam da formação de intercamadas contendo elementos metálicos com o objetivo de melhorar a adesão do DLC, onde são aplicadas camadas de elementos metálicos de cromo, titânio, alumínio, cobre, molibdênio mediante tecnologias PVD [72] [73]. Uma alternativa mais simples é a deposição de silício, pois este é facilmente encontrado em compostos na forma de líquido ou vapor, possibilitando a deposição por tecnologias PECVD [9] [73], mesma técnica proposta para a da deposição do DLC, ao contrário da aplicação dos outros materiais que necessitam de evaporação de alvos puros em equipamentos híbridos. Além dessa facilidade, a intercamada de silício permite formar um gradiente de tensões térmicas e possui boa interação com os elementos metálicos do material base e com o carbono do DLC, podendo formar fortes ligações químicas [4]. Desta forma a adesão é melhorada pela maior afinidade química das interfaces e pelo relaxamento das tensões compressivas e interfaciais [74]. A Figura 16 apresenta um esquema da posição da intercamada e suas possíveis ligações com o substrato e com o filme de carbono.

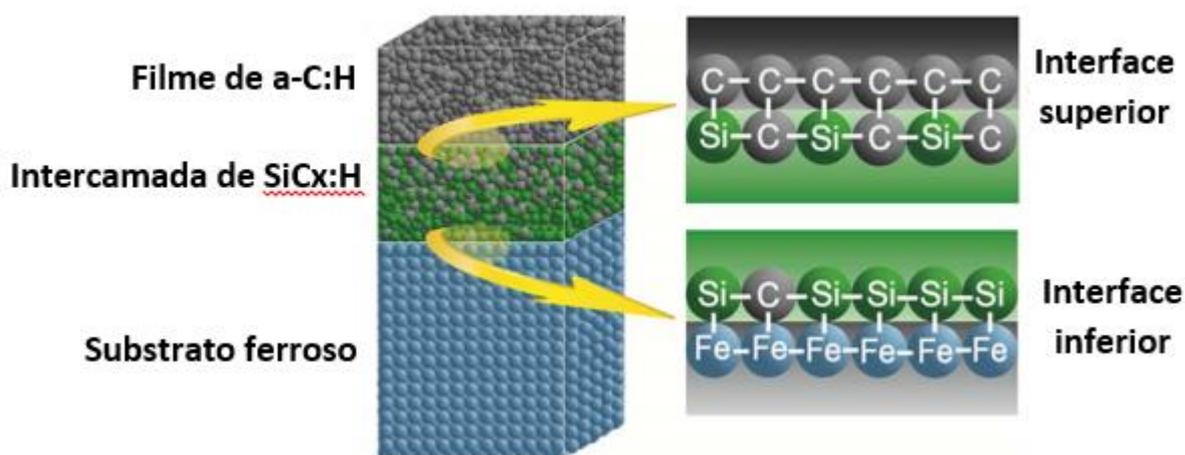


Figura 16 - Intercamada de Si sobre aço. Adaptado de [9].

A obtenção de uma intercamada de silício pode ocorrer com diferentes precursores. Destaca-se o silano ( $\text{SiH}_4$ ) que é comumente utilizado por ser um gás à temperatura ambiente, porém altamente inflamável [75]. Outras opções são moléculas organo-silício, como o tetrametilsilano (TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) e o hexametildisiloxano (HMDSO,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ ), ambos líquidos nas condições normais de pressão e temperatura, mas facilmente vaporizados pelo aumento da temperatura ou diminuição da pressão [76]. A Figura 17 apresenta a estrutura química de alguns compostos a base de silício.

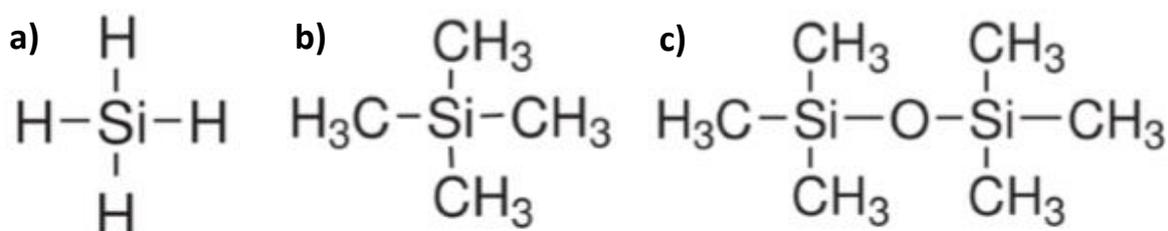


Figura 17 - Estrutura química de alguns compostos a base de silício [76]. A) Silano, b) TMS, c) HMDSO.

#### 4.4.2 Dependência com a temperatura

Estudos recentes realizados pelo grupo indicam que, utilizando TMS como precursor de silício, a deposição da intercamada a baixas temperaturas, entre  $100^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  gera a formação de  $\text{Si-O-C}$  e  $\text{SiO}_n$  na sua interface mais externa, prejudicando a adesão em virtude de o oxigênio agir como passivador de ligações terminais diminuindo a quantidade de interações entre as camadas. Este efeito é revertido com o aumento da temperatura para 300 até  $500^\circ\text{C}$ , quando as ligações  $\text{Si-O}$  são substituídas por ligações  $\text{Si-C}$  beneficiando a adesão da camada mais externa ( $\text{Si-DLC}$ ) e inclusive da mais interna (aço-Si) pela purificação da composição química da intercamada, permitindo a adesão do ponto de vista químico [9] [51].

A Figura 18 apresenta a evolução da camada com diferentes temperaturas de deposição da intercamada, utilizando HMDSO como precursor de silício [77]. Novamente percebeu-se a retirada de H e O das interfaces, ocasionando uma reestruturação físico-química no filme aumentando o número de ligações do tipo Si-Si, Si-C e C-C e favorecendo a adesão do filme.

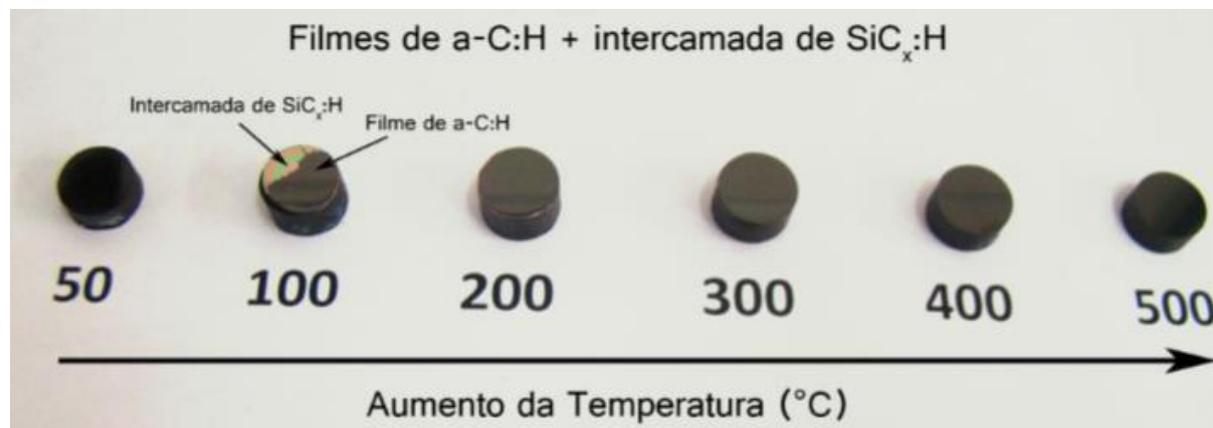


Figura 18 - Imagem superficial de amostras de 4140 revestidas com DLC à diferentes temperaturas de formação da intercamada [51]. A amostra a 50°C possui irregularidades e variação de cor enquanto a amostra a 200°C apresenta deslocamento nas bordas.

#### 4.4.3 Dopagem do DLC

A dopagem pode ser feita através de elementos leves ou metálicos, influenciando de modo diverso as propriedades. Por exemplo, para diminuir as tensões internas e melhorar a adesão são geralmente usados elementos como N, Si ou elementos metálicos; para modificar a energia superficial, N, F, O e Si, enquanto que para melhorar a biocompatibilidade, são geralmente dopados com Ti, Si e Ca [8]. A dopagem com silício tem despertado interesse dos pesquisadores por demonstrar grande potencial para resolver alguns dos maiores problemas de filmes puros de DLC, como a elevada tensão interna residual de natureza compressiva. Além disso, esses filmes podem apresentar também elevada taxa de deposição, boa adesão, elevada dureza, melhor estabilidade térmica e baixo coeficiente de atrito [78]. A Figura 19 apresenta um modelo do comportamento do filme dopado.

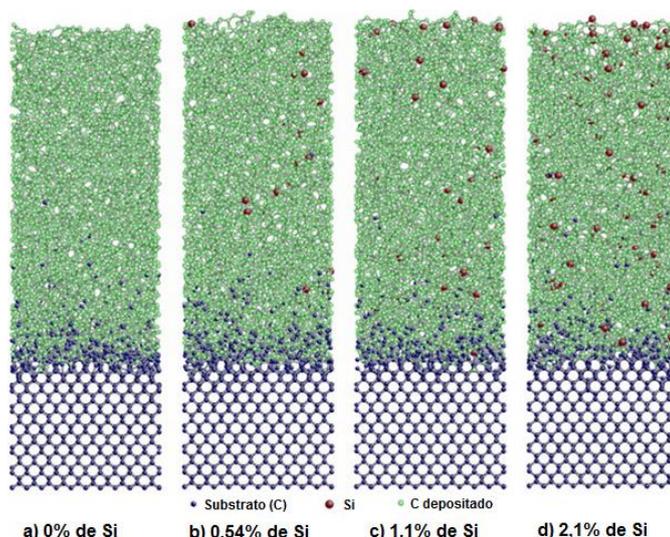


Figura 19 - Substrato com deposição de carbono (verde) dopado com silício (vermelho) em diferentes proporções [79].

As propriedades de atrito, tais como coeficiente de atrito e a taxa de desgaste são gradativamente diminuídas quando se dopam filmes de DLC com W ou Si em comparação a filmes não dopados [80], o que gera uma relação de compromisso.

#### 4.4.4 Hidrogenação

Como opção de manter baixas temperaturas de processo estuda-se a ação de plasma de hidrogênio numa etapa chamada de hidrogenação, após a formação da intercamada e antes da deposição do DLC. Esta etapa com hidrogênio atua como um limpador químico, retirando o oxigênio superficial de forma que o carbono do DLC possa se ligar diretamente com o silício da intercamada. Com essa etapa pode-se obter filmes de boa qualidade a 120°C [71]. A Figura 20 apresenta o resultado para amostras depositadas em condições semelhantes, porém com e sem a etapa de hidrogenação. Além dessa etapa garantir a adesão do filme, a adesão da camada depositada a 80°C com hidrogenação foi o mesmo que o registrado a 300°C na série sem a limpeza com hidrogênio.

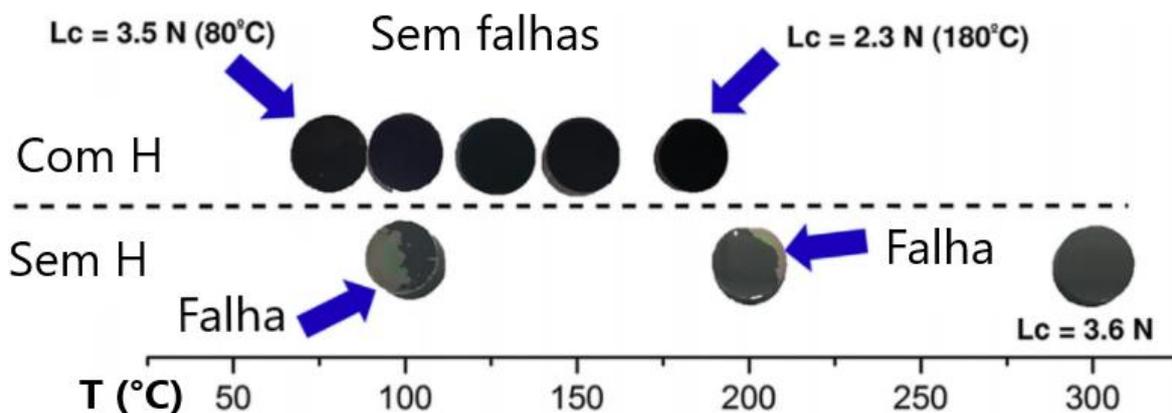


Figura 20 - Amostras com deposição de DLC com a etapa intermediária de hidrogenação (acima do tracejado) e sem hidrogenação (abaixo) [70].

## 5. OBJETIVOS

Apesar de diversos autores relatarem as melhorias nas qualidades dos filmes em função da formação da intercamada ou da dopagem do filme, até o momento faltam estudos que relatem as qualidades finais de um filme que utilize uma combinação de arquiteturas, num conjunto “metal base - intercamada Si - DLC:Si (dopagem) - DLC” com e sem hidrogenação nas interfaces. Outros fatores para otimização da intercamada também não são conhecidos, como por exemplo a melhor tensão elétrica do plasma para formação desta. Também não estão claros todos os benefícios que o hidrogênio pode causar ao filme. Além disso, a possibilidade de aplicar este revestimento de destacadas propriedades num equipamento simples, a baixa temperatura e num único processo de PECVD, levam a abrir um leque de novas aplicações que antes eram inviáveis pelo custo do tratamento ou por questões técnicas.

Este trabalho tem por objetivo compreender o efeito do silício na adesão do DLC sobre diferentes aços usando diferentes arquiteturas e receitas de intercamadas contendo Si, dopagem do DLC com Si e hidrogenação intermediária e ainda uma posterior otimização da intercamada para, por fim, aplicar industrialmente o melhor resultado e compará-lo com modelos de adesão.

Os objetivos específicos são:

- a) Depositar filmes de DLC em diferentes arquiteturas intercamada/dopagem, variando as etapas de hidrogenação nas interfaces sobre um substrato de aço através do processo de deposição química a vapor assistida por plasma pulsado de corrente contínua com confinamento eletrostático (EC-PECVD);
- b) Caracterizar o sistema e estudar a estrutura química presente a partir de um estudo sistemático da estrutura físico-química das intercamadas e do filme de DLC;
- c) Otimizar a melhor arquitetura obtida variando a tensão elétrica do plasma de formação da intercamada de Si e repetir as análises;
- d) Correlacionar os resultados químicos com os resultados de carga crítica de delaminação do filme de DLC nos materiais estudados;
- e) Aplicar industrialmente o melhor revestimento obtido e avaliar o tempo de vida e falhas em testes de campo.

## 6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta a metodologia empregada na confecção das amostras, no processo de deposição dos filmes e na caracterização destes. Duas séries principais serão tratadas nesse trabalho, sendo nominadas de Série #A (dopagem com Silício em diferentes arquiteturas) e Série #B (deposição da intercamada com

diferentes tensões). A partir de cada uma delas irão haver variações formando amostras que podem ir de #0 a #6. Na sequência será apresentado o detalhamento.

## 6.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram produzidas a partir de barras laminadas de aço AISI O1 e AISI 4140, fornecidos pela empresa *Favorit Aços Especiais*, em Caxias do Sul. As composições químicas foram informadas pelo fornecedor e verificadas através de análise de composição química de materiais por espectrometria de emissão óptica (LAMET, UCS), sendo encontradas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Composição química do aço AISI O1

	AISI	C	Mn	P máx.	S máx.	Si máx.	Cr	W	V máx
Norma	O1	0,85 – 1,00	1,00 – 1,40	0,030	0,030	0,50	0,40 – 0,60	0,40 – 0,60	0,30
Análise	O1	0,86	1,10	0,02	0,014	0,20	0,48	0,58	0,24

Tabela 3 - Composição química do aço AISI 4140

	AISI	C	Mn	P máx.	S máx.	Si	Cr	Mo
Norma	4141	0,38 – 0,43	0,75 – 1,00	0,030	0,040	0,15 – 0,35	0,8 – 1,10	0,15 – 0,25
Análise	4140	0,38	0,85	0,010	0,019	0,18	0,85	0,17

As amostras foram preparadas em formato de discos com 13 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Os discos de AISI O1 foram temperados a 820°C e revenidas três vezes, sendo o último a 200°C, obtendo-se uma dureza de 60 HRc. As amostras de AISI 4140 permaneceram no seu estado normalizado, com dureza de 28 HRc. A empresa *Matrizes Valmasser*, com sede em Caxias do Sul e parceira deste projeto, foi responsável pela etapa de corte, retífica e tratamento térmico das amostras. Após, todas as amostras foram lixadas e polidas em diversas granulometrias e, para o acabamento, feltro para polimento com pasta abrasiva diamantada de granulometrias de 9 e de 3 µm. Em seguida foram armazenadas em algodão na presença de óleo, para evitar a oxidação da superfície pela umidade do ar. Antes de serem colocadas no reator, as amostras passaram por etapas de limpeza em acetona PA e limpas por meio de ultrassom durante 30 minutos. Na câmara, foram aquecidas em plasma de argônio até chegarem a 120°C (série #A) ou 150°C (série #B) e depois por mais 30 minutos, onde teve início a deposição do filme de DLC.

As deposições foram realizadas pela técnica PECVD por confinamento eletrostático, num equipamento presente no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTT II) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A Figura 21 apresenta uma imagem deste equipamento, que é composto por uma câmara de deposição (ao centro da imagem); uma fonte de tensão DC pulsada (à esquerda); um

sistema de evaporação de líquidos (à direita, conectado diretamente à câmara); e os gases de processo (à direita).

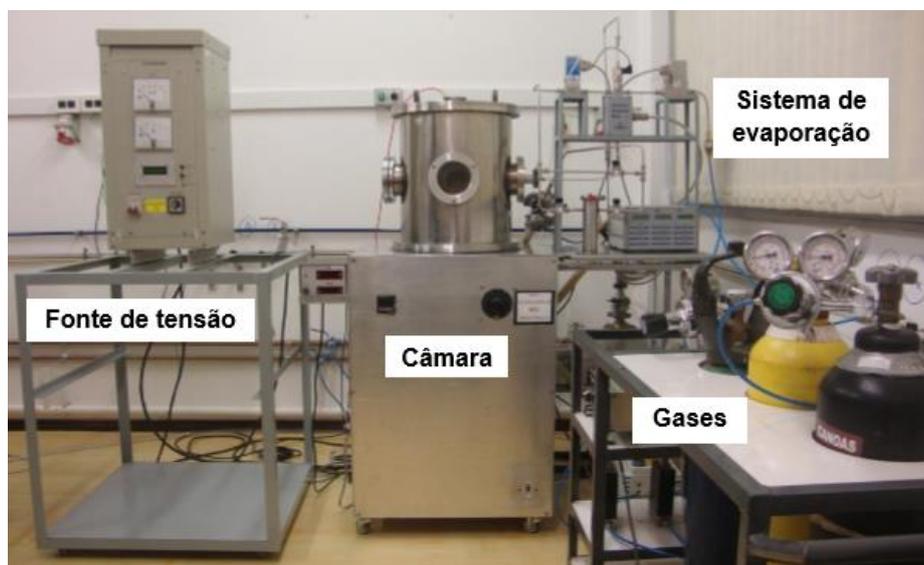


Figura 21 - Equipamento de deposições por PECVD do LESTT-UCS.

A câmara de deposições é constituída em aço inoxidável 304, assim como o porta amostras aquecido, ambos construídos pelo grupo. A câmara de confinamento eletrostático é construída com barras de aço inoxidável 304 e inserida no interior da câmara antes dos tratamentos. Estas barras, que se alternam entre catódicas e anódicas, ficam dispostas ao redor do porta amostras. No interior do porta amostras, além da resistência aquecedora de 350 W há um termopar tipo J para medição de temperatura. O bombeamento a vácuo é realizado através de uma bomba do tipo Roots, modelo 250 A/AM da *Pfeiffer Vacuum*, e de uma bomba mecânica de palhetas rotativas, modelo E2M18 da *Edwards Vacuum*. A pressão no interior do equipamento é medida por um sensor ativo tipo Pirani, modelo AGP100-XM da *Edwards Vacuum*. A pressão de base foi de 1,5 Pa para todas as deposições realizadas neste trabalho.

Os gases de processo são inseridos no interior da câmara através de controladores de fluxo e MFC's da *MKS*. Foram utilizados os seguintes gases: argônio (Ar) com pureza de 99,9992%; e acetileno com pureza mínima de 99,6%, ambos da *Air Products*. O líquido de processo (hexametildisiloxano - HMDSO,  $C_6H_{18}OSi_2$ ) foi evaporado em um sistema de evaporação de líquidos da *Bronkhorst HIGH-TECH*, que é composto por: um controlador de vazão de líquido; um controlador de fluxo do gás de transporte (Ar); uma unidade de evaporação, que por sua vez é composta por um dispositivo de aquecimento com temperatura controlada e por um sistema de mistura do vapor formado e do gás de transporte; e uma unidade de leitura e controle da vazão de líquido, do fluxo de gás e da temperatura de aquecimento. O HMDSO utilizado foi adquirido em forma líquida na empresa *Merck* (para as amostras A0, A1, A2, A3, A4 e A6) e na empresa *Sigma-Aldrich* (para a amostra A5, B1, B2, B3, B4 e B5) e inserido em

um reservatório localizado próximo ao sistema de evaporação de líquidos. A Tabela 4 apresenta algumas características dos líquidos, evidenciando que não são idênticos.

Tabela 4 - Características do HMDSO das marcas Sigma-Aldrich e Merck

<b>Característica</b>	<b>Sigma-Aldrich</b>	<b>Merck</b>
Ponto de Fusão (°C)	-68	-59
Ponto de Ebulição (°C)	100	101
Ponto de Fulgor (°C)	4	0,6
Pressão de Vapor (hPa em 20°C)	20	44
Pureza (%)	99,3	99,7
Massa Molar (g/mol)	162,38	162,38
Densidade (g/cm <sup>3</sup> em 25°C)	0,76	0,76
Temperatura de Ignição (°C)	340	340

A diferença de potencial é estabelecida na câmara de processo aterrando-se a carcaça da câmara (ânodo) em um potencial de 0 V e conectando-se o porta amostras (cátodo) a uma fonte de tensão DC pulsada, modelo 041000-P da CVDVale. A fonte possui uma tensão de saída ajustável de 0 a -1000 V e corrente de intensidade ajustável de 0 a 4 A. A frequência de operação é ajustável de 1 a 20 kHz e a duração do pulso pode ser ajustada de 5 a 70% do período total de operação da frequência utilizada. O pulso positivo tem valor fixo em + 30 V. Para todas as deposições realizadas neste trabalho, a diferença de potencial foi mantida por esta fonte de tensão operando com uma frequência de 10 kHz, duração do pulso de 40% e pulso positivo ligado.

## 6.2 CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

### 6.2.1 Série #A – Dopagem com silício em diferentes arquiteturas

A Série #A tem como objetivo avaliar o comportamento do DLC dopado com silício em diferentes proporções, além da influência de uma etapa de hidrogenação em diferentes momentos durante a formação do filme. Cada ciclo de deposição (formando as amostras de A0 a A6) foi constituído entre quatro a seis etapas. As duas primeiras etapas foram idênticas em cada batelada: o tratamento prévio com plasma de Ar+ (*etching*) e a formação da intercamada de silício. As etapas seguintes, para formação do filme de a-C:H, foram variando em função da hidrogenação ou não e da dopagem do DLC com silício na presença ou não de hidrogênio. Foram utilizadas quatro amostras em cada batelada, com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade do processo e dos resultados, além de realizar todos os ensaios desejados. Todos os processos da Série #A foram realizados a temperatura constante de 120°C.

Cada uma das etapas será descrita individualmente a seguir. A primeira constituiu no tratamento prévio de *etching* com argônio, necessária para a remoção de óxidos superficiais e para melhorar a limpeza da superfície e a adesão dos

revestimentos. Os parâmetros de processo foram idênticos para cada batelada, e estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições experimentais de processo para o etching

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de trabalho (Pa)	11
Fluxo de Ar (sccm)	300
Temperatura inicial média (°C)	23
Temperatura final (°C)	120
Tempo de tratamento (min)	30
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-500
Corrente (A)	0,1
Etapa presente nas amostras	A0, A1, A2, A3, A4, A5 e A6

A segunda etapa constituiu-se na deposição da intercamada de silício, pelo sistema de evaporação. Todos os parâmetros desta etapa foram idênticos para as bateladas e a temperatura se manteve estável até o final de todos os processos. A Tabela 6 apresenta as condições detalhadas.

Tabela 6 - Condições experimentais para a deposição da intercamada de Si

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de Trabalho (Pa)	25
Fluxo de Ar (sccm)	30
Taxa mássica de HMDSO (g h <sup>-1</sup> )	6
Tempo de tratamento (min)	10
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-500
Corrente (A)	0,07
Etapa presente nas amostras	A0, A1, A2, A3, A4, A5 e A6

As etapas seguintes também são fixas, e a diferença está em se elas são aplicadas e em qual momento ocorrem. Serão detalhadas as etapas de hidrogenação (plasma de H<sub>2</sub>), dopagem do DLC com silício (DLC:Si), dopagem do DLC com silício na presença de hidrogênio (DLC:Si+H<sub>2</sub>) e por fim a formação do filme de DLC puro (que também é idêntico e ocorre em todas as amostras).

A etapa de hidrogenação consiste em formar plasma apenas com o gás hidrogênio. Quando ocorreu, essa etapa foi idêntica em todos os processos e seu detalhamento está na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições experimentais para a etapa de hidrogenação

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de Trabalho (Pa)	22
Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	330
Tempo de tratamento (min)	6
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1
Etapa presente nas amostras	A0, A2, A3, A4 (2x), A5 (2x) e A6 (2x)

A dopagem do DLC com silício sem hidrogênio, quando ocorreu, seguiu as condições abordadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições experimentais para a etapa de DLC:Si

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de Trabalho (Pa)	26
Fluxo de Ar (sccm)	15
Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	40
Taxa mássica de HMDSO (g h <sup>-1</sup> )	6
Tempo (min)	20
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1
Etapa presente nas amostras	A1, A2, A3, A4

Uma variação deste processo de dopagem do DLC com silício foi a inclusão de hidrogênio em diferentes proporções. Esta etapa é descrita na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições experimentais para a etapa de DLC:Si/H<sub>2</sub>

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de Trabalho (Pa)	36 ou 38
Fluxo de Ar (sccm)	15
Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	40
Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	15 ou 30
Taxa mássica de HMDSO (g h <sup>-1</sup> )	6
Tempo (min)	20
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1
Etapa presente nas amostras	A5 e A6

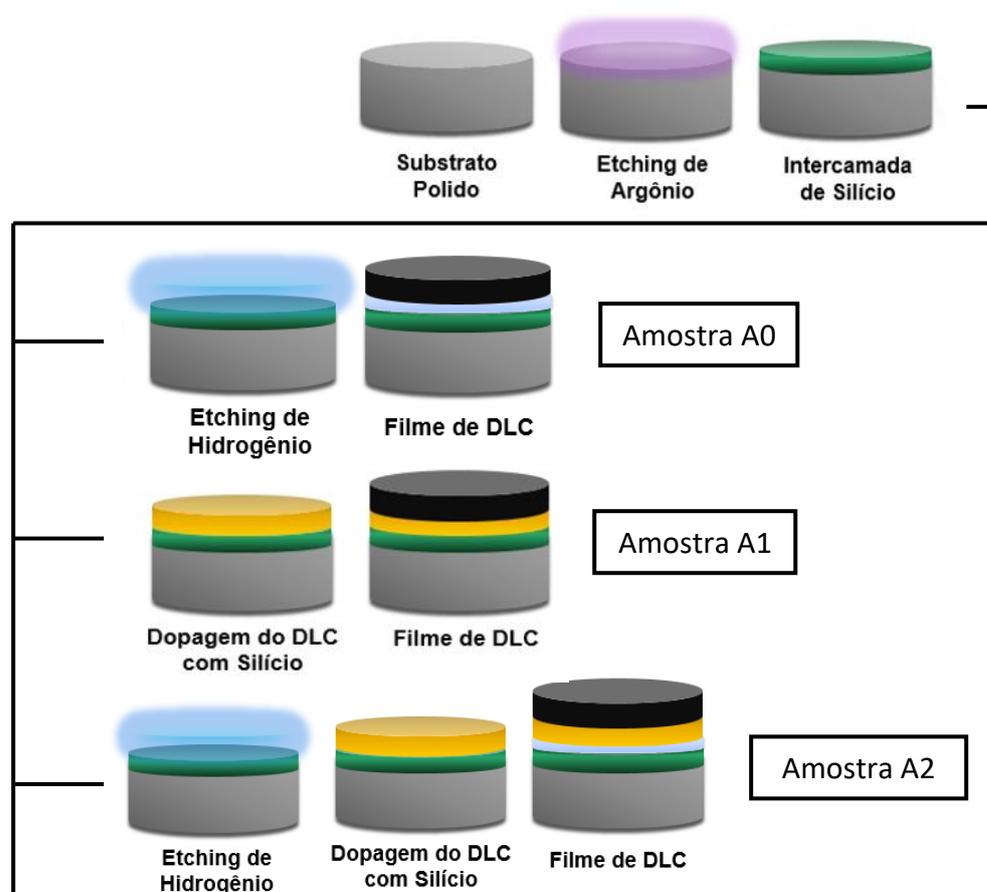
Por fim, foi realizado o processo para obtenção do DLC puro. Assim como as etapas anteriores, esta foi idêntica em todas as bateladas e os detalhes são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições experimentais para a etapa de DLC

Condição	Valor
Pressão de Trabalho (Pa)	16
Fluxo de Ar (sccm)	65
Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	18
Tempo (min)	60
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1
Etapa presente nas amostras	A0, A1, A2, A3, A4, A5 e A6

Todos esses parâmetros foram utilizados para realizar sete amostras com o resumo descrito na Figura 22.

As três primeiras etapas são idênticas para todos, constituindo na preparação da amostra, no *etching* de argônio e na intercamada de silício.



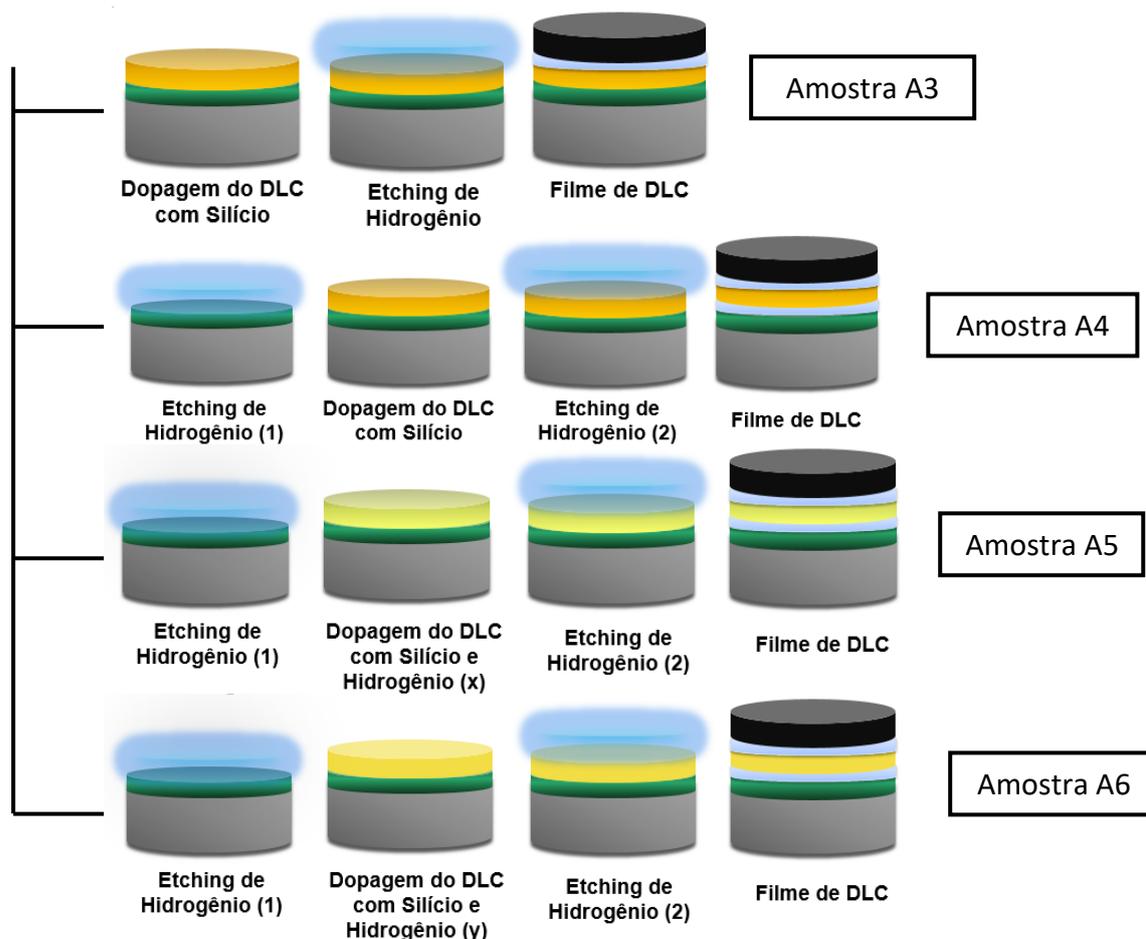


Figura 22 - Resumo dos procedimentos de deposição do revestimento de carbono amorfo.

### 6.2.2 Série #B – Diferentes tensões de deposição da intercamada

Esta série, denominada de #B, constituiu na formação do filme de DLC sobre o aço AISI 4140 em diferentes condições de tensão de deposição da intercamada. Cada ciclo de deposição constituiu inicialmente do tratamento prévio com plasma de  $Ar^+$  (*etching*), idêntico para todas as bateladas. A Tabela 11 detalha esse procedimento.

Tabela 11 - Condições experimentais de processo para o etching

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	11
Fluxo de Ar (sccm)	300
Temperatura inicial média (°C)	23
Temperatura final (°C)	150
Tempo de tratamento (min)	30
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-500
Corrente (A)	0,1

A segunda etapa constituiu na formação da intercamada de Si. Presente em todas as amostras, ela foi depositada em diferentes condições de tensão aplicada,

iniciando em 400 V (amostra B1), com incremento de 100 V até o valor de 800 V (amostra B5). A tabela 12 detalha os parâmetros dessa etapa.

Tabela 12 - Condições experimentais para a deposição da intercamada de Si

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de Trabalho (Pa)	25
Fluxo de Ar (sccm)	30
Taxa mássica de HMDSO ( $\text{g h}^{-1}$ )	6
Tempo de tratamento (min)	10
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	150
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-400 (B1), -500 (B2), -600 (B3), -700 (B4), -800 (B5)
Corrente (A)	0,07

Após a formação da intercamada de Si aguardou-se o resfriamento do sistema até  $80^{\circ}\text{C}$ . As etapas seguintes são fixas para todas as amostras, sendo primeiro a hidrogenação e em seguida a formação do filme de DLC. As Tabelas 13 e 14 detalham essas etapas.

Tabela 13 - Condições experimentais para a etapa de hidrogenação

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de Trabalho (Pa)	22
Fluxo de $\text{H}_2$ (sccm)	330
Tempo de tratamento (min)	1
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	85
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1

Tabela 14 - Condições experimentais para a etapa de DLC

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Pressão de Trabalho (Pa)	16
Fluxo de Ar (sccm)	65
Fluxo de $\text{C}_2\text{H}_2$ (sccm)	18
Tempo (min)	60
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	85
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA MODIFICADA

A caracterização superficial de todas as amostras produzidas foi realizada através das diferentes técnicas que serão brevemente descritas a seguir. O objetivo

das análises é obter informações da composição química, da estrutura físico-química e de propriedades dos filmes formados.

### **6.3.1 Análise visual e Microscopia Ótica (MO)**

Inicialmente foi feita a análise visual das amostras após o tratamento. Observou-se o comportamento do filme em relação a adesão em dois momentos: primeiro nos minutos seguintes à retirada da amostra do reator, para verificação da ocorrência de delaminação espontânea. Em seguida foi realizado o teste com fita adesiva filamentosa *3M Scotch*, novamente para verificar a aderência dos filmes que permaneceram sobre o substrato. Este teste segue a linha da norma ABNT NBR 11003, onde uma fita adesiva possui adesão mínima de 55 gf/mm no aço e resistência à tração mínima de 4,6 kgf/mm é aderida e depois retirada num movimento único, firme e contínuo [81]. Também foram analisadas as cores do filme, para verificar a correspondência com a tonalidade preta normal do DLC. Estas análises foram feitas apenas por comparação.

Análises de Microscopia Ótica (MO) foram realizadas no microscópio *Zeiss Axiomager A1m* com uma câmera *Axiocam MRc*. As imagens coletadas foram tratadas com o software *Image J*, para mensuração dos pontos de falha e sua respectiva área.

### **6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é amplamente empregada na observação e caracterização microestrutural de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos. Em filmes finos permite a visualização de diversas características do mesmo, tais como microestrutura, defeitos e espessuras de camadas. Essa visualização pode ser obtida através do alto alcance de ampliação de imagem, podendo chegar a centenas de milhares de vezes. Além disso, a técnica permite a formação de imagens com sensação de profundidade, mostrando a superfície da amostra, ou sua seção transversal, em aspecto tridimensional [82].

A área a ser analisada é irradiada por um fino e focado feixe de elétrons, que pode ser varrido pela superfície, para a obtenção de imagens, ou ficar estático, para uma microanálise. A geração de elétrons primários é realizada num canhão de elétrons, de forma que o feixe produzido seja demagnificado e colimado por um sistema de lentes eletromagnéticas para, por fim, defletir sobre a amostra. A medida que o feixe varre a área de interesse da amostra, os elétrons vão sofrendo interações com os átomos superficiais da amostra, emitindo elétrons secundários, retroespalhados e transmitidos, além de raios X, fótons, entre outros. Estes sinais são coletados por detectores específicos e a imagem é formada de acordo com a intensidade do sinal obtido em cada ponto varrido. Os sinais mais utilizados são os elétrons secundários (formam a imagem de topografia, com sensação tridimensional)

e os elétrons retroespalhados (formam imagem de contraste conforme composição química) [82]. A Figura 23 esquematiza um microscópio eletrônico de varredura.

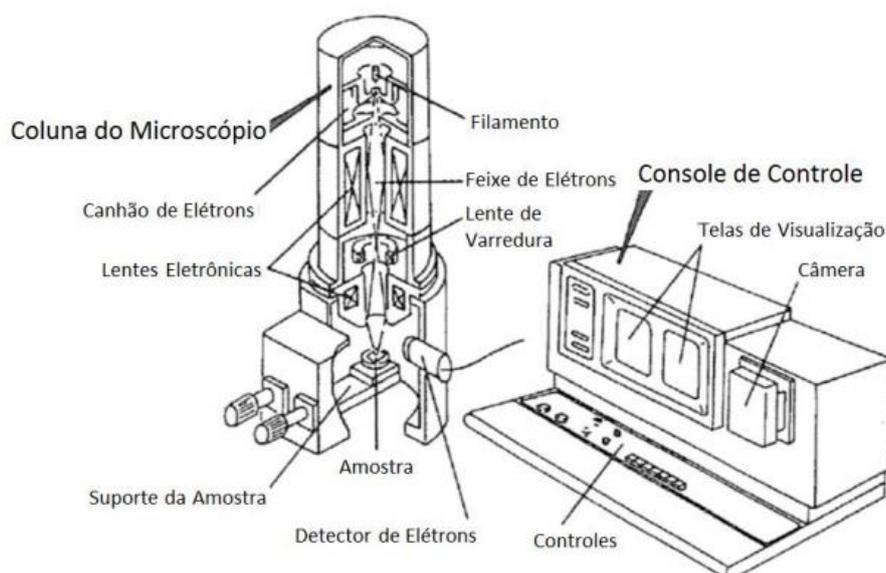


Figura 23 - Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura [82].

As análises foram realizadas num equipamento SEM-*Shimadzu SSX-550*, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMIC) da UCS. Esta técnica permitiu a avaliação da morfologia, microestrutura e espessura dos revestimentos produzidos. Foram realizadas micrografias na superfície da amostra e em seção transversal. Utilizou-se uma fonte de elétrons primários um filamento de tungstênio, modo de operação de elétrons secundários, tensão de aceleração de 15 kV, valores de *probe size* entre 1,5 e 4 e distâncias de trabalho e magnificações variadas.

### 6.3.3 Espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GDOES)

A técnica de GDOES permite uma análise da composição elementar em função da profundidade da amostra. Trata-se de uma técnica destrutiva, porém bastante rápida e útil para análise e caracterização de filmes finos, pois o sinal obtido é proveniente desde as primeiras camadas atômicas.

O princípio de funcionamento da técnica é a utilização da amostra como um cátodo, que é posicionada na ponta de um tubo de vácuo, selando o tubo por meio de um anel *o'ring*. A aplicação de uma tensão à amostra gera a abertura de um arco elétrico na superfície da mesma, levando à evaporação do material. O material evaporado, agora sob a forma iônica, leva à emissão de fótons característicos. Um detector de fótons, localizado do outro lado do tudo, identifica de qual elemento eles são provenientes e mede sua intensidade. O resultado é a análise da composição do

material (ou filme) em função da profundidade. A Figura 24 apresenta um esquema de funcionamento de um GDOES [83].

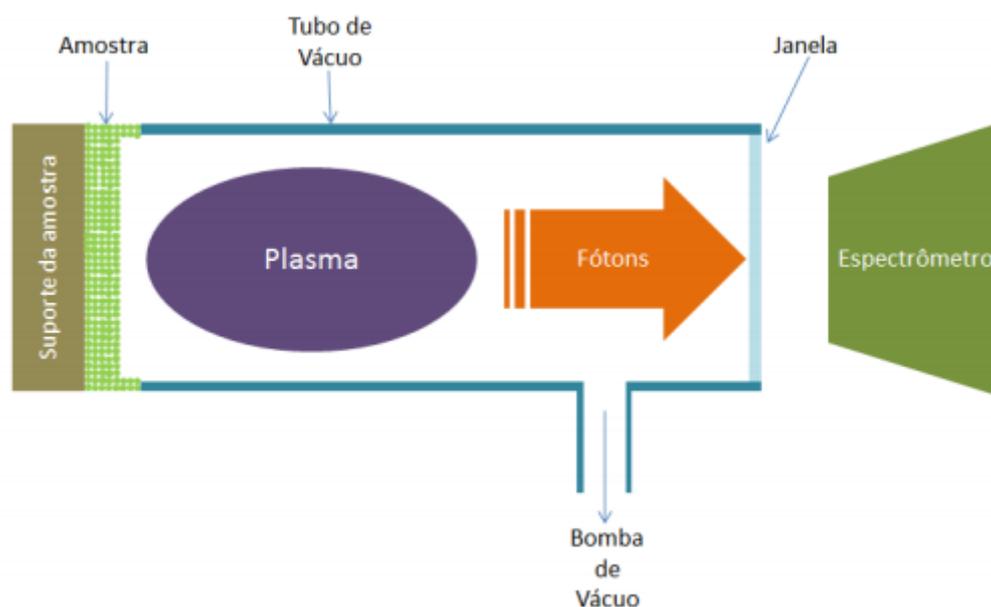


Figura 24 - Esquema de funcionamento de um GDOES [83].

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS, no equipamento *HORIBA GD-Profilier 2*. A pressão de operação foi de 650 Pa e a potência da fonte RF de 60 W. Para avaliar a espessura dos filmes utilizou-se como técnica complementar a perfilometria, onde pode-se avaliar as crateras resultantes do processo de *sputtering*. Esta análise foi realizada no mesmo laboratório com o equipamento *Intra TalySurf* da *Taylor Hobson*.

### 6.3.4 Nanodureza

A dureza dos materiais é uma de suas características mais importantes e mais estudadas ao longo dos anos. Essa propriedade mecânica pode ser entendida como a resistência de um material sólido apresenta às ações de origem mecânica atuando diretamente sobre a superfície do mesmo, ou de outro modo, a resistência que um material tem à penetração. No caso de filmes finos, a caracterização da dureza se justifica já que a mesma está diretamente relacionada à resistência mecânica dos filmes formados.

A nanodureza do material é obtida através de um ensaio de nanoindentação, que obtêm esse parâmetro de ordem nanométrica. Essa condição se faz necessária para a análise de filmes finos, de modo que a dureza do substrato não gere influência sobre a medição. A técnica consiste em penetrar uma ponta de diamante no material, controlando a carga e a profundidade de penetração. O valor de dureza é calculado a partir da curva de carga e descarga, segundo o modelo de *Oliver*

and Pharr [84], ilustrado na Figura 25. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar a amostra.

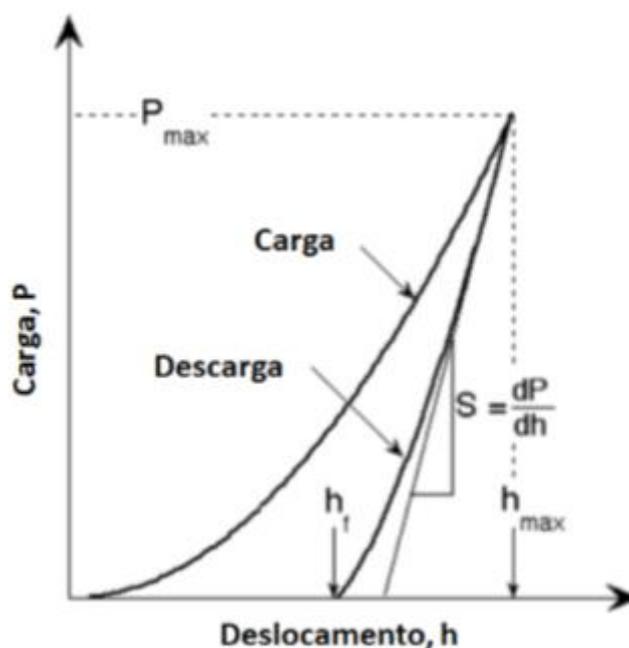


Figura 25 - Representação esquemática de uma curva de carga e descarga [84].

Este ensaio foi realizado num equipamento NanoTest 600, da *MicroMaterials*, localizado no LACASUNE, da UCS. Foram realizadas 20 indentações na profundidade de 50 nm para cada amostra. A velocidade de penetração setada foi 0,03 mN/s com taxa de carregamento de 0,06 a 0,6 mNs<sup>-1</sup>.

### 6.3.5 Esclerometria linear (*scrath test*)

O ensaio de esclerometria linear é amplamente utilizado para medição de propriedades tribológicas de revestimentos. O ensaio consiste no riscamento tangencial da superfície do material com uma ponta de diamante, com aplicação de carga gradual na direção normal à superfície do filme. Os resultados dessa análise permitem a determinação do ponto onde um tipo específico de falha ocorre no filme, e, desta forma, pode-se definir a carga crítica  $L_c$  para ocorrência da falha. As análises mais comuns incluem a determinação da  $L_c$  para deformação plástica do filme, surgimento de trincas e deslocamento total do filme. Os modos de falha podem estar relacionados tanto à adesão do filme ao substrato (como é o caso de falhas por deslocamento) como as propriedades intrínsecas do filme (como a deformação plástica ou a formação de trincas e fraturas) [85]. A Figura 26 demonstra esquematicamente o experimento, de forma que a ponta desliza pela superfície da amostra com acréscimo de carga, numa taxa definida, sobre o filme.

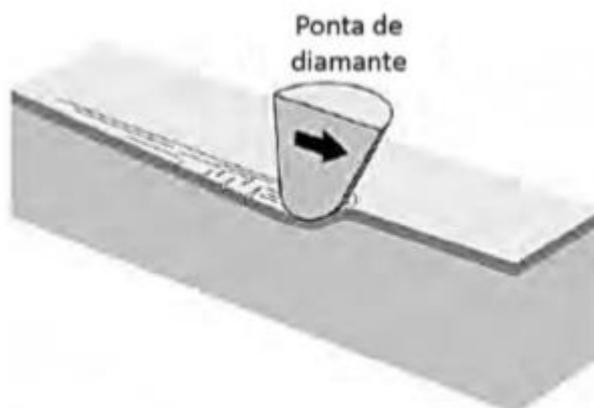


Figura 26 - Representação esquemática do ensaio de riscamento unidirecional na superfície de um material revestido por um filme fino [86].

Os ensaios foram realizados no equipamento *MicroMaterials Nano-Test 600* localizados no LACASUNE da UCS. Utilizou-se uma ponta de diamante cônica com raio final esférico de 25  $\mu\text{m}$ . Durante os primeiros 100  $\mu\text{m}$  de riscamento aplicou-se uma carga nominal de 0,01 mN, que então foi linearmente aumentada a 0,3 mN  $\text{s}^{-1}$  até alcançar o valor máximo do equipamento de 500 mN. Nessas condições a ponta deslizou numa distância total de 1800  $\mu\text{m}$  através da superfície da amostra. Durante o ensaio foram monitorados a carga normal, a profundidade de penetração da ponta, a força lateral e o coeficiente de atrito. Cinco trilhas de riscamento foram analisadas em cada amostra, e após o ensaio foram analisadas por MEV, EDE e MO.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 SÉRIE #A – DOPAGEM COM SI EM DIFERENTES ARQUITETURAS

Os resultados apresentados serão referentes às amostras A0, A1, A2, A3, A4, A5 e A6 do aço AISI O1 temperado/revenido.

#### 7.1.1 Inspeção visual e análise microestrutural por microscopia ótica (MO)

A análise visual indicou a importância da etapa de hidrogenação, sendo ela responsável pela adesão ou deslocamento espontâneo do filme. As amostras A1 (*etching*, Si, DLC:Si, DLC) e A2 (*etching*, Si, hidrogenação, DLC:Si, DLC) deslocaram imediatamente após a retirada destas do reator, enquanto a A3 (*etching*, Si, DLC:Si, hidrogenação, DLC) deslocou no decorrer dos dias. Excluindo as amostras deslocadas, as outras apresentaram a coloração preta característica do DLC, porém com pontos de deslocamento nas bordas. Esse evento não prejudica a análise do filme visto que ele permanece aderido em quase sua totalidade, porém é algo que não pode

ocorrer em aplicações industriais. A Figura 27 detalha o comportamento visual das amostras revestidas e o detalhamento do deslocamento.

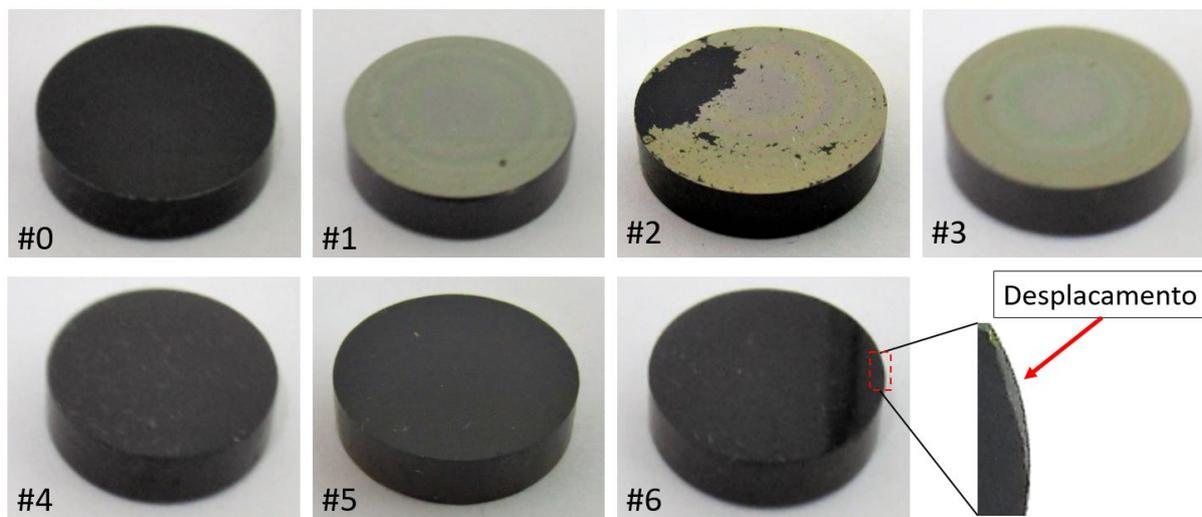


Figura 27 - Aspecto visual das amostras de AISI O1 20 dias após a deposição do filme, com detalhamento da falha apresentada na borda da amostra A6.

A coloração dourada nas amostras deslocadas indica que alguma camada ficou aderida, e análises de GDOES serão necessárias para identificar a espessura e os compostos presentes nela. Nota-se a importância da hidrogenação percebendo que a amostra A0 teve aderência do filme enquanto a amostra A1 (amostra idêntica, porém sem hidrogenação) deslocou instantaneamente. Além disso, essa etapa com plasma de  $H_2$  deve ser realizada após a formação da intercâmara e também antes da formação do filme de DLC, caso das amostras A4, A5 e A6, onde também houve adesão. Corrobora-se isso ao fato de que a amostra A3, idêntica à A4, porém com apenas uma hidrogenação, apresentou desprendimento do filme. Esta etapa de hidrogênio deve estar presente em todas as interfaces C-C para evitar a delaminação espontânea do filme.

Uma análise de adesão qualitativa do filme ao substrato metálico foi realizada com fita adesiva filamentosa *3M Scotch 893*. Nesse teste a fita é presa e pressionada à superfície do filme e em seguida removida em um único processo. Após a sua remoção a fita é examinada para verificar a presença de pontos de delaminação. Este teste foi realizado nas amostras A0, A4, A5 e A6, ou seja, as que não apresentaram delaminação espontânea, e em nenhum dos casos houve danos no filme. A Figura 28 detalha com fotos o teste para a amostra A0.

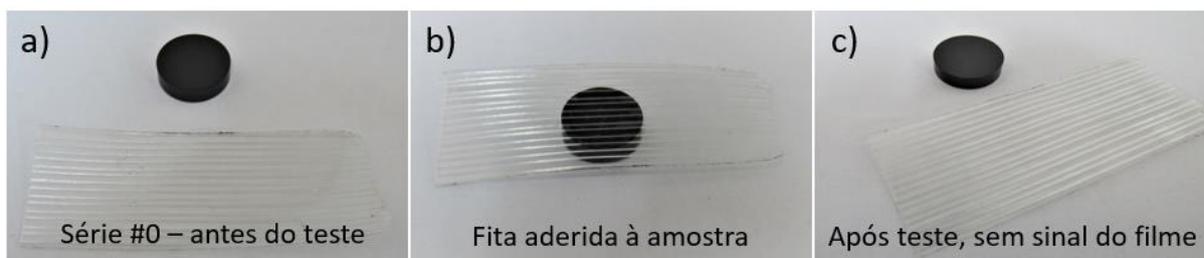
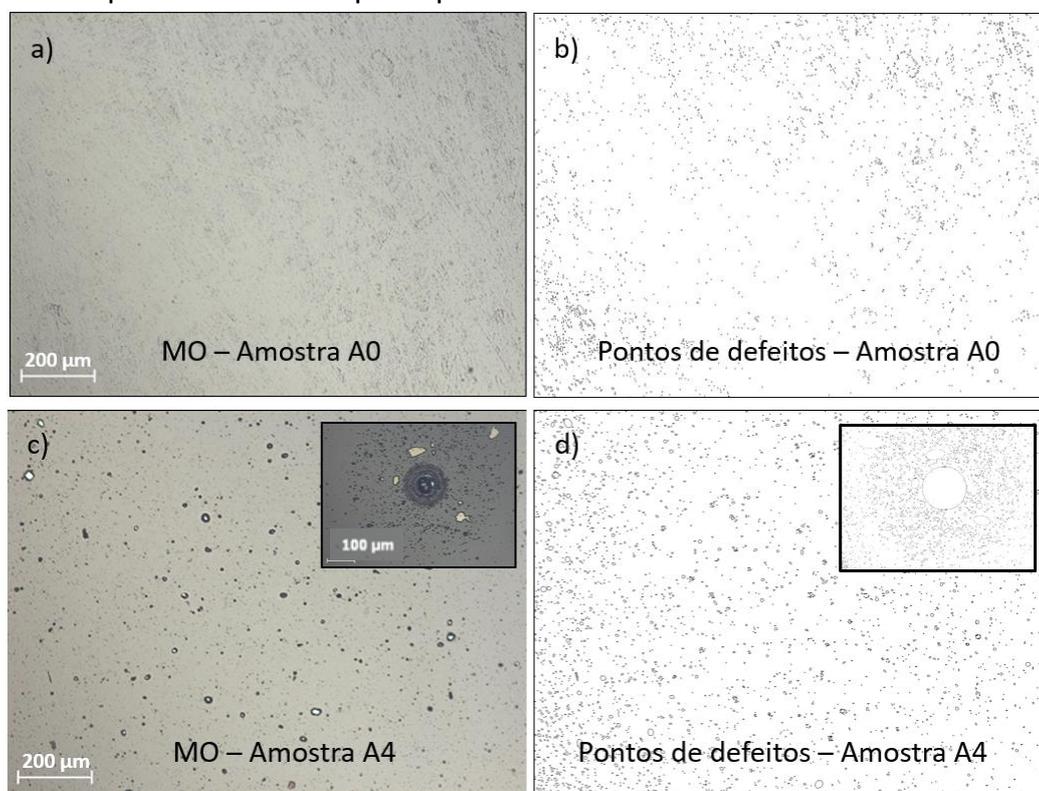


Figura 28 - Fotografias do teste da fita filamentosa 3M Scotch para a amostra A0 a) antes do teste, b) com a fita aderida à amostra e c) após a remoção da fita.

Análises de microscopia ótica revelaram a morfologia da superfície dos filmes e a Figura 29 apresenta este resultado para as amostras com DLC aderido. As amostras A0 (Figuras 29a e 29b) e A5 (Figuras 29e e 29f) apresentaram uma superfície com pontos de falhas e sem crateras, enquanto as amostras A4 (Figuras 29c e 29d) e A6 (Figuras 29g e 29h) apresentaram diversos pontos de falhas, sendo que em alguns pontos há crateras acompanhadas por uma região com deposição do filme deslocado. Este comportamento aparenta ser prejudicial ao filme, podendo levar a uma baixa adesão ou atuar como nucleador de falhas. Apesar disso, mais ensaios devem ser realizados para entender melhor o ocorrido e suas consequências para as propriedades dos filmes. A densidade de defeitos foi avaliada para quantificar as observações visuais e analisar a possível relação entre os defeitos observados e as propriedades do filme. Vale ressaltar que foram avaliadas diversas regiões diferentes das amostras A0, A4, A5 e A6 e o comportamento se repetiu para cada amostra.



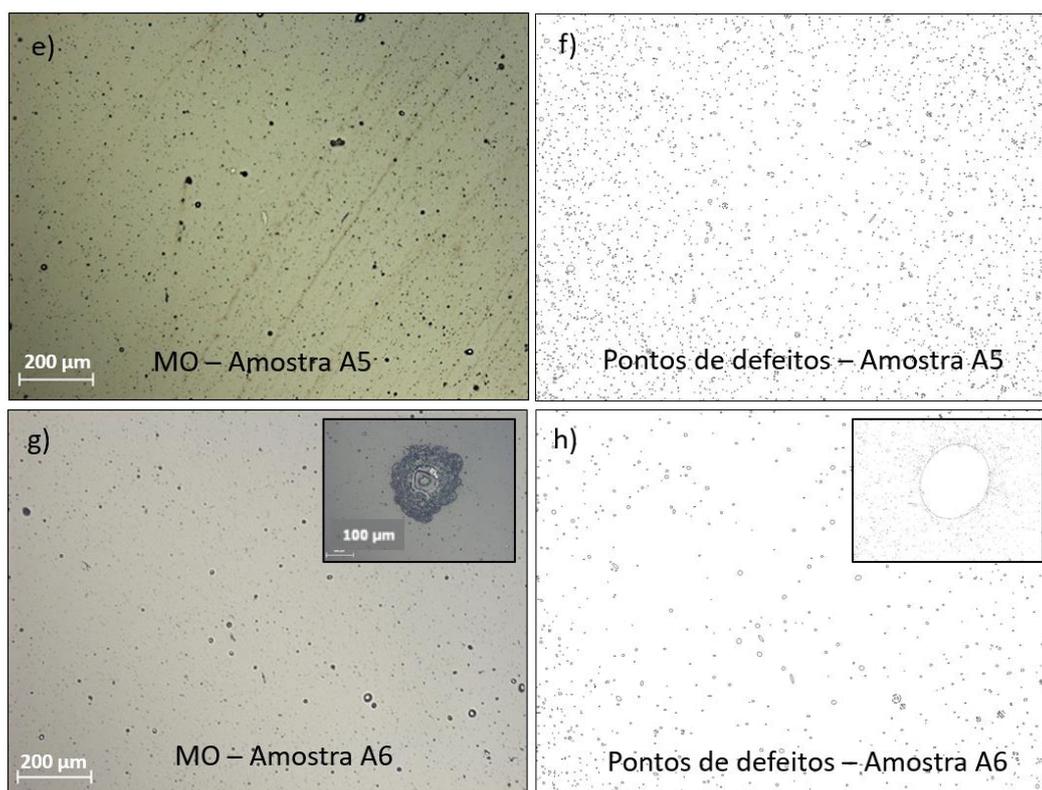


Figura 29 - Microscopia ótica e defeitos respectivamente das amostras a) e b) A0, c) e d) A4, e) e f) A5 e g) e h) A6 – Aumento de 100x e 200x nos detalhes.

A Tabela 15 detalha o número de defeitos, a média dos tamanhos e a razão da área de defeitos pela área total da região analisada em cinco pontos diferentes. Este comportamento é avaliado numa região da superfície com aumento de 100x no MO para as amostras onde o filme ficou aderido (amostras A0, A4, A5 e A6 na tabela abaixo). Nas amostras A4 e A6, onde percebeu-se a presença de crateras, analisou-se essa região específica com aumento de 200x, para um detalhamento dessa ocorrência. Esses dados estão descritos como A4-C, que corresponde à região de uma cratera da amostra A4, e A6-C, região de uma cratera da amostra A6.

Tabela 15 - Densidade de defeitos nas amostras, com visualização superficial e nas crateras

Amostra	Região analisada	Número de defeitos	Média dos tamanhos ( $\mu\text{m}$ )	Razão (%) ( $A_{\text{defeitos}}/A_{\text{total}}$ )
A0	Superfície	1469	8,6	0,37
A4	Superfície	2943	11,2	2,09
A5	Superfície	3338	10,8	1,29
A6	Superfície	858	15,4	0,84
A4-C	Cratera	1864	30,2	14,30
A6-C	Cratera	1445	44,7	16,40

O acréscimo da etapa de DLC:Si, comparando as amostras A0 e A4, resultou numa superfície mais irregular, com criação e abertura dos pontos de defeito e

crateras. Já o acréscimo de hidrogênio nesta etapa de dopagem, resultando nas amostras A5 e A6, alterou este comportamento. Por um lado, a amostra com dopagem e a inclusão de hidrogênio em menor quantidade aumentou o número de defeitos, porém deixando-os menores que na amostra A4. Por outro, a maior quantidade deste gás, amostra A6, mesmo apresentando a ocorrência de crateras, resultou na superfície com a menor quantidade de defeitos, ainda que maiores. Este efeito se repete inclusive para as crateras, onde comparando a amostra A4 e A6, a segunda, com a inclusão do hidrogênio, formou uma cratera com menor quantidade de falhas, porém com maior tamanho.

### **7.1.2 Rugosidades das superfícies de DLC**

Em seguida foram avaliadas as rugosidades das amostras onde as médias de  $R_a$ ,  $R_t$  e  $R_z$  foram calculadas e plotadas no gráfico da Figura 30 a partir de 5 pontos em cada amostra. Podemos perceber que a menor rugosidade foi encontrada na amostra preparada antes de entrar no reator, ou seja, independente do tratamento realizado, houve incremento na rugosidade. Esse resultado pode ser em função das falhas e crateras observadas anteriormente. Em função do deslocamento das amostras A1, A2 e A3, elas não foram analisadas nesta etapa.

A amostra A0, única sem a dopagem do DLC com silício, foi a amostra aderida que teve o menor acréscimo de rugosidade. Neste sentido, a etapa de dopagem do DLC com silício, presente em todas as amostras seguintes, resultou num aumento de rugosidade da amostra. Percebe-se uma tendência senoidal entre as amostras dopadas, sendo que enquanto as amostras A4 e A6 apresentam valores semelhantes, a amostra A5 (semelhante à A6, porém com menos hidrogênio na etapa de dopagem) mostra uma rugosidade menor, resultando numa variação de 250% entre o menor e o maior valor de rugosidade  $R_a$  (amostra St - apenas polida e sem tratamento -, e amostra A5), 3800% para  $R_t$  (St e A6) e 4300% para  $R_z$  (St e A6). Supõe-se que dois fatores principais devem controlar a rugosidade das amostras. Primeiro, a formação da camada dopada e a influência do hidrogênio nesta, pois a dopagem foi responsável por aumentar a rugosidade enquanto a adição da menor quantidade de hidrogênio diminuiu este comportamento. Além disso, parece haver relação entre o tamanho médio das falhas, onde a amostra sem tratamento (St) e conseqüentemente sem falhas apresenta a menor rugosidade, seguida pelas amostras A0 e A5, que apresentaram o menor tamanho médio das falhas, como apresentado na Tabela 15.

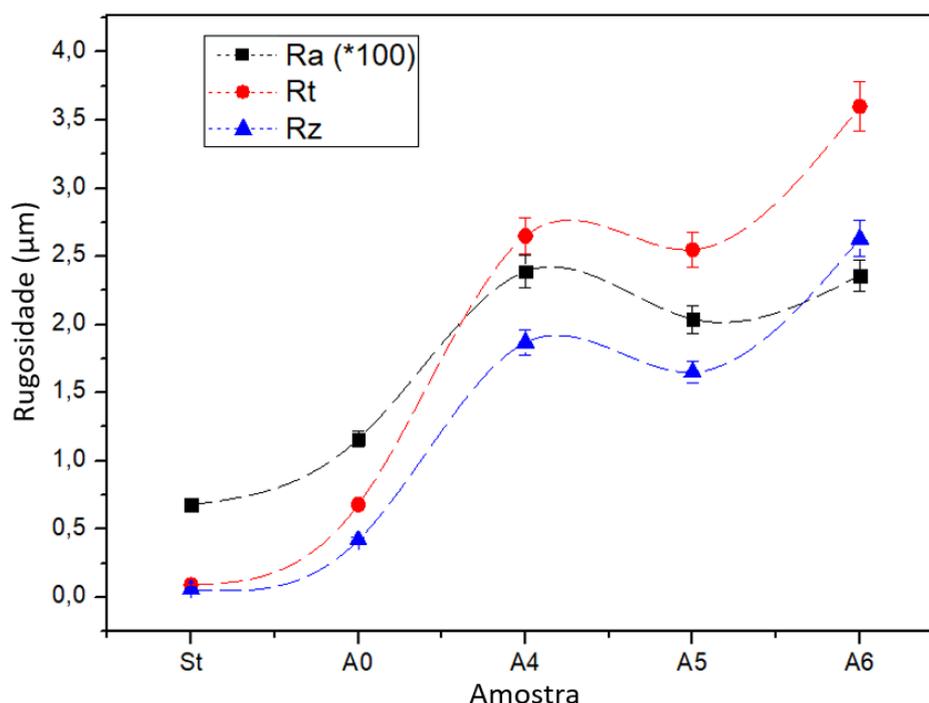


Figura 30 – Rugosidade apresentadas nas amostras da série #A.

Vale ressaltar que não se percebe uma relação entre o número de defeitos ou a razão dos defeitos com a rugosidade. Isso fica claro analisando a amostra A6, que apresenta o menor número de defeitos e a menor razão de área com defeitos, porém possui a maior rugosidade das amostras dessa série. Este fato pode ser explicado em função de que, apesar do número de defeitos parecer elevado, a razão da área com defeitos é baixa (entre 0,3 e 2%) enquanto que a análise de rugosidade compreende uma área muito pequena da amostra. É provável que, mesmo que o sensor passe por algum defeito, a alteração de valores causada por este seja diluída nos cálculos de média da rugosidade. Neste sentido entendemos que com os parâmetros e técnicas utilizadas, o valor da rugosidade não tem conexão com número de defeitos das amostras.

### 7.1.3 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises de MEV foram realizadas nas amostras onde o DLC ficou aderido (amostras A0, A4, A5 e A6), para verificação das espessuras das camadas formadas e do comportamento físico do filme. Inicialmente, a Figura 31 apresenta a seção transversal da amostra da amostra A0. Percebe-se claramente a divisão das camadas acima do substrato sendo a primeira a intercamada de Si, de  $1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , e sobre esta a de DLC, com  $2,41 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . As camadas estão bem aderidas, sem sinais de deslocamento nas interfaces.

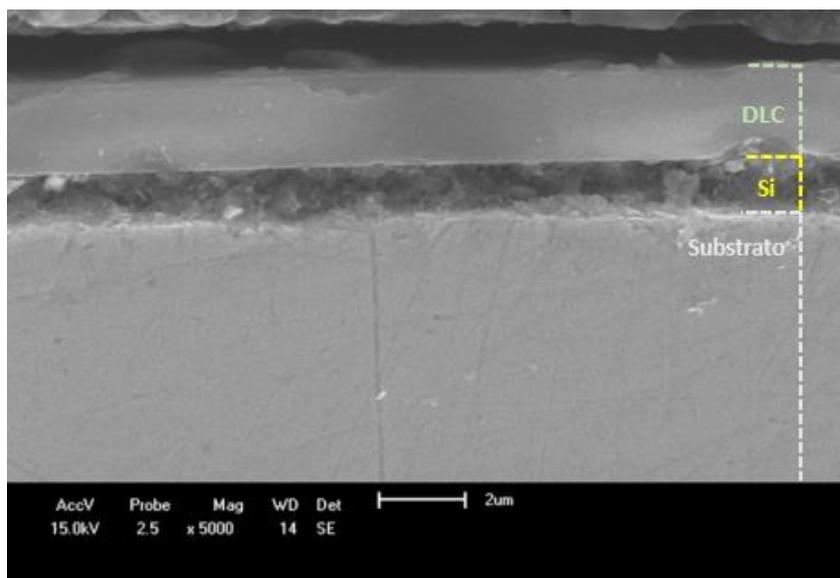


Figura 31 - Micrografia em seção transversal da amostra A0, processo com intercâmara, hidrogenação e filme a:C-H.

A adição da etapa de dopagem do DLC (ou seja, DLC:Si) após a formação da intercâmara de Si, amostra A4, forma uma camada única com a mistura destas duas, ou seja, sem uma interface definida. A Figura 32 apresenta este resultado, demonstrando uma camada de  $3,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$  para esta zona de intercâmara + dopagem e  $2,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$  de DLC acima. Novamente há boa adesão, sem pontos de falhas nas interfaces das camadas. Em relação à amostra A0, percebemos a maior espessura nessa camada intermediária, justamente em função do acréscimo camada com dopagem.

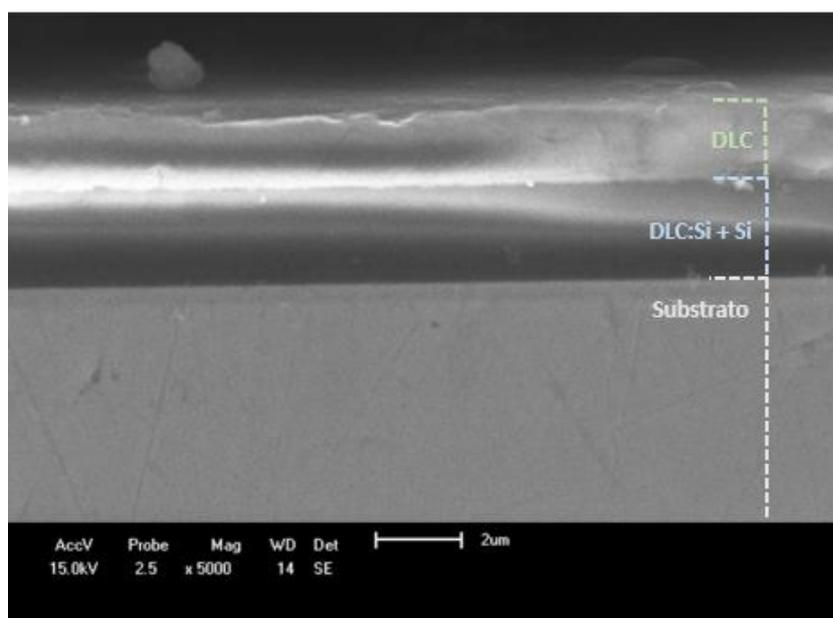


Figura 32 - Micrografia em seção transversal da amostra A4: intercâmara, hidrogenação, dopagem, hidrogenação e filme a:C-H.

A Figura 33 apresenta a seção transversal da amostra A5, diferente da anterior pela presença de hidrogênio na etapa de dopagem e pela inclusão do líquido de HMDSO fornecido por outro fabricante. Percebe-se inicialmente a presença da interface em todas as etapas, ou seja, não houve a mistura entre as zonas de intercamada e de dopagem visto na amostra A4. A medição das espessuras indicou que a intercamada de Si possui  $1,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , a dopagem de DLC:Si/H<sub>2</sub> tem  $1,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , enquanto o filme de DLC possui  $1,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Apesar de visualmente o filme ter ficado aderido, nota-se a presença de falhas em todas as interfaces, fator que poderá causar o deslocamento ou falhas prematuras no filme. Parte deste resultado pode ser em função do novo líquido, que é o precursor do silício presente na intercamada e na dopagem.

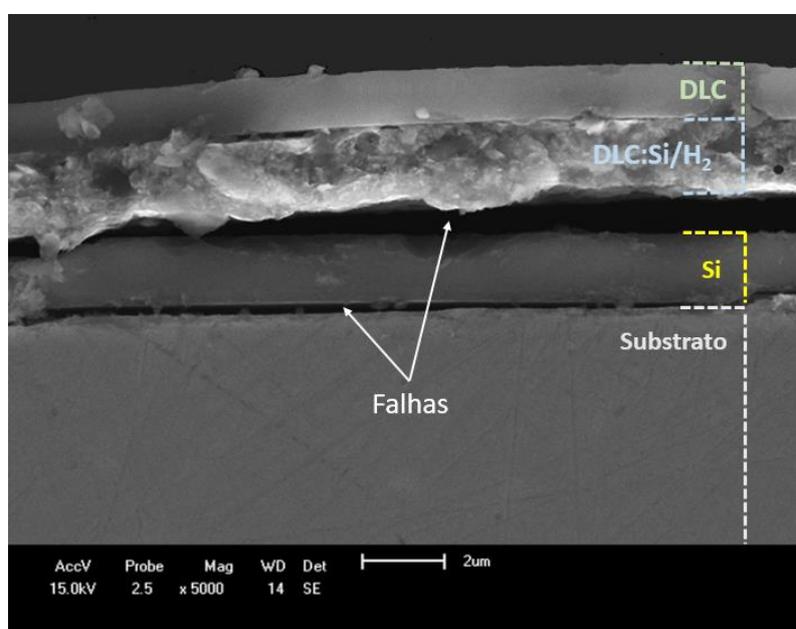


Figura 33 - Micrografia em seção transversal da amostra A5: intercamada, hidrogenação, dopagem com hidrogênio, hidrogenação e filme a:C-H.

Na amostra A6 foi adicionada uma quantidade maior de hidrogênio na mistura responsável pela formação da zona de dopagem, e a Figura 34 apresenta a seção transversal do filme formado. Percebe-se que, assim como na amostra da amostra A4, houve a mistura entre as camadas intermediárias, não sendo possível distinguir entre elas. Esta região, de DLC:Si/H<sub>2</sub> + Si, possui espessura de  $2,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , enquanto a de DLC tem espessura de  $1,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . As camadas aparentam possuir boa aderência e sem presença de falhas.

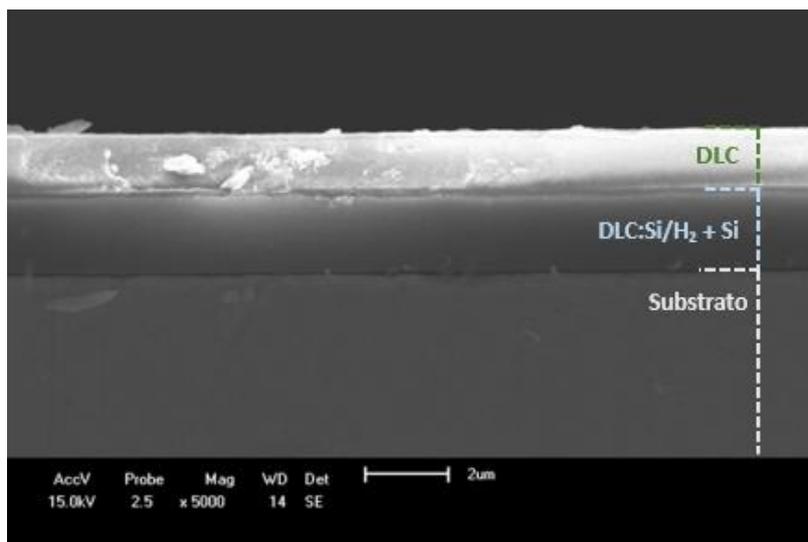


Figura 34 - Micrografia em seção transversal da amostra A6: intercamada, hidrogenação, dopagem com hidrogênio, hidrogenação e filme a:C-H.

A tabela 16 detalha as espessuras das camadas observadas por MEV, em seção transversal. Nota-se que, em função da etapa de dopagem, a espessura do filme de DLC é reduzida. Além disso, a adição de hidrogênio nesta etapa reduz ainda mais a espessura do filme mais superior. Comparando apenas as amostras A4 e A6, pode-se supor que a inclusão de hidrogênio na dopagem resultou numa queda na sua espessura. Já a amostra da amostra A5, em função da mudança do líquido HMDSO, fica invalidada para comparações.

Tabela 16 - Espessuras das camadas observadas por MEV

Amostra	DLC ( $\mu\text{m}$ )	DLC:Si + Si ( $\mu\text{m}$ )	Si ( $\mu\text{m}$ )
A0	$2,4 \pm 0,2$	-	$1,5 \pm 0,2$
A4	$2,0 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	-
A5	$1,7 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,4$	-
A6	$1,6 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	-

Confrontando com Cemin e colaboradores [77] que elaboraram uma amostra semelhante, porém com temperatura de deposição do DLC  $40^{\circ}\text{C}$  inferior e uso de outra fonte de silício para a intercamada (TMS), percebe-se uma variação da taxa de deposição do DLC. Neste estudo citado a taxa de deposição encontrada foi estimada em cerca de  $1,8 \mu\text{m h}^{-1}$ , valor inferior à amostra A0 apresentada acima, de  $2,4 \mu\text{m h}^{-1}$ . Isso não corresponde ao pesquisado na literatura onde, apesar da utilização de parâmetros diferentes, o relatado é que a taxa de deposição do DLC decresce com o aumento de temperatura [87]. A alteração dos parâmetros e a técnica de deposição podem ser responsáveis por essa mudança de comportamento, provocando um aumento da espessura da camada de DLC em função do aumento de temperatura do processo. Além disso, como foi demonstrado, as etapas anteriores à de formação do

DLC também são responsáveis pela sua espessura final, e a mudança entre os líquidos TMS para HMDSO pode ter provocado interações diferentes resultando num aumento da espessura do filme.

#### **7.1.4 Perfil químico qualitativo em profundidade**

A avaliação da composição química elementar do sistema em função da profundidade foi realizada por análises de GDOES para todas as amostras, sendo que, para facilitar o entendimento, dividimos os resultados entre as amostras sem e com adesão.

##### *7.1.4.1 Amostras sem adesão*

A Figura 35 apresenta o perfil de GDOES da amostra A1, sendo que representa também a amostra A2, ambas que apresentaram deslocamento instantâneo e perfis químicos semelhantes.

A região mais externa exibe uma região com a presença de carbono, hidrogênio, silício e oxigênio, elementos químicos esperados para a formação da camada de DLC:Si e da intercamada de Si. A ausência de uma camada mais externa sem a presença de silício indica que a zona de DLC pura foi totalmente deslocada. Apesar da camada dopada permanecer aderida, a falta de hidrogenação em todas as interfaces ocasiona no deslocamento do DLC. Após ela há o sinal relativo ao ferro, referente ao substrato e, portanto, final da camada depositada. Fica claro que há o desprendimento apenas do DLC e que a etapa de hidrogenação deve ser imediatamente antes da formação de qualquer etapa com carbono. O oxigênio presente em todo o filme, além de estar presente no precursor de silício, pode estar relacionado com as purezas do gás  $C_2H_2$ , com moléculas de vapor d'água absorvidas na parede da câmara e no sistema de injeção de líquidos e com a absorção de moléculas de vapor d'água pela superfície do filme. Algumas opções para se diminuir a contaminação por oxigênio são atingir níveis de vácuo mais baixos alterando o sistema de bombeamento ou realizar o aquecimento das paredes da câmara e purgas no sistema antes de cada deposição.

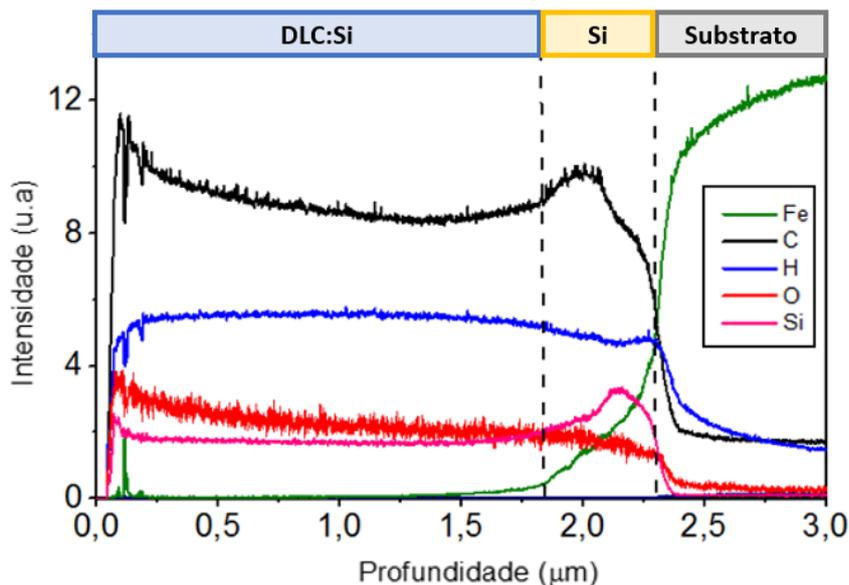


Figura 35 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A1).

#### 7.1.4.2 Amostras com adesão

A amostra da amostra A0, apresentada na Figura 36, será usada para comparação, pois é a única sem a camada de DLC dopado. Nesta amostra fica clara a relação das etapas de tratamento com o perfil químico do filme formado sobre a amostra. Partindo da superfície do filme há a presença de carbono e hidrogênio, ou seja, DLC, até o ponto onde o sinal de silício é observado, marcando o início da intercamada. Diferente do filme de DLC, esta região não é homogênea e apresenta dois comportamentos, sendo o primeiro mais próximo da interface DLC-Si, com o sinal de Si e H mais baixos, enquanto o segundo é mais próximo à interface Si-Fe, com um aumento destes sinais. Esta diferença é em função da hidrogenação (*etching* de hidrogênio) realizado sobre a intercamada e que altera a composição da parte mais superior deste filme. Com o final do sinal de silício e carbono tem-se a presença de ferro, ponto onde finaliza o filme fino e inicia o substrato metálico.

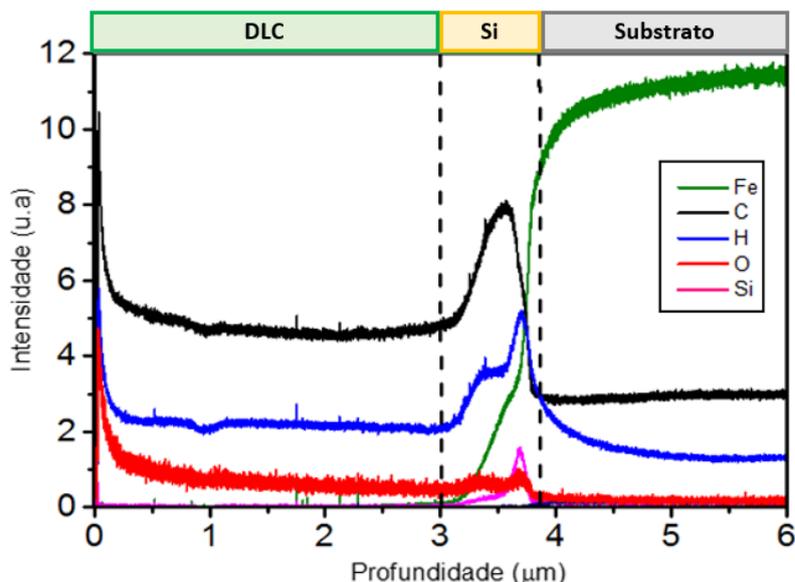


Figura 36 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A0).

As amostras seguintes apresentam a camada dopada de DLC:Si (sem a presença de hidrogênio nas amostras A3 e A4, e com hidrogênio nas amostras A5 e A6) e será apresentado também o gráfico correspondente à amostra A3 antes do deslocamento, que ocorreu após 20 dias. Pode-se perceber entre as amostras A3 e A4, apresentadas na Figura 37 e Figura 38, respectivamente, uma nova região caracterizada pela combinação de carbono, silício e hidrogênio, elementos esperados para o camada de DLC:Si.

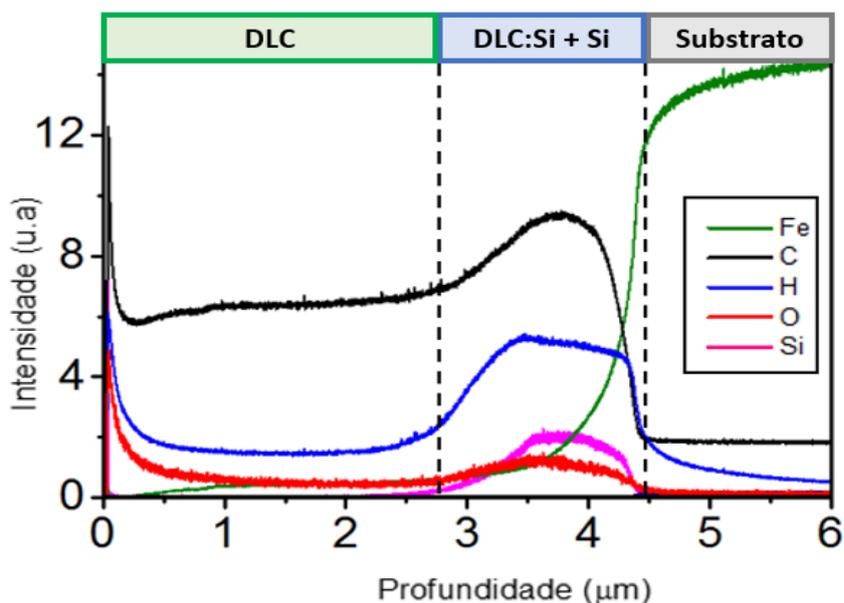


Figura 37 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A3).

A diferença entre as amostras A3 e A4 está na hidrogenação, sendo que na segunda ela ocorre antes e depois da formação do filme de DLC:Si, enquanto na primeira ocorre apenas depois. As duas etapas de hidrogenação presentes na amostra

A4 aparecem como fator determinante na adesão do filme, ao contrário da amostra anterior. A Figura 38 detalha o detalhamento da análise para a amostra da amostra A4.

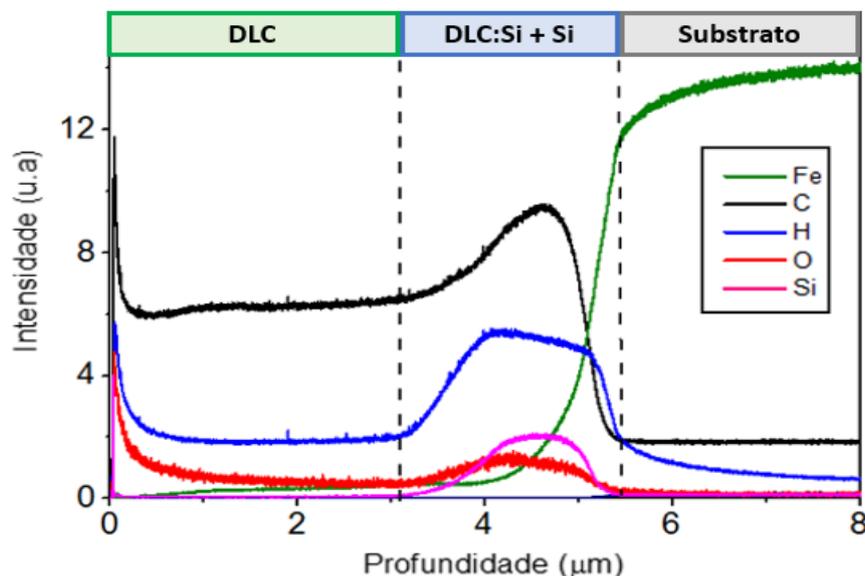


Figura 38 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A4).

O perfil químico obtido por GDOES da amostra A5 é representado pela Figura 39, com hidrogênio presente também na etapa de dopagem. Como citado anteriormente, esta amostra foi realizada com reagente quimicamente idêntico (HMDSO), porém de fabricante diferente, resultando num comportamento atípico do perfil, quando comparado às outras amostras. Nota-se um sinal mais baixo de hidrogênio e silício.

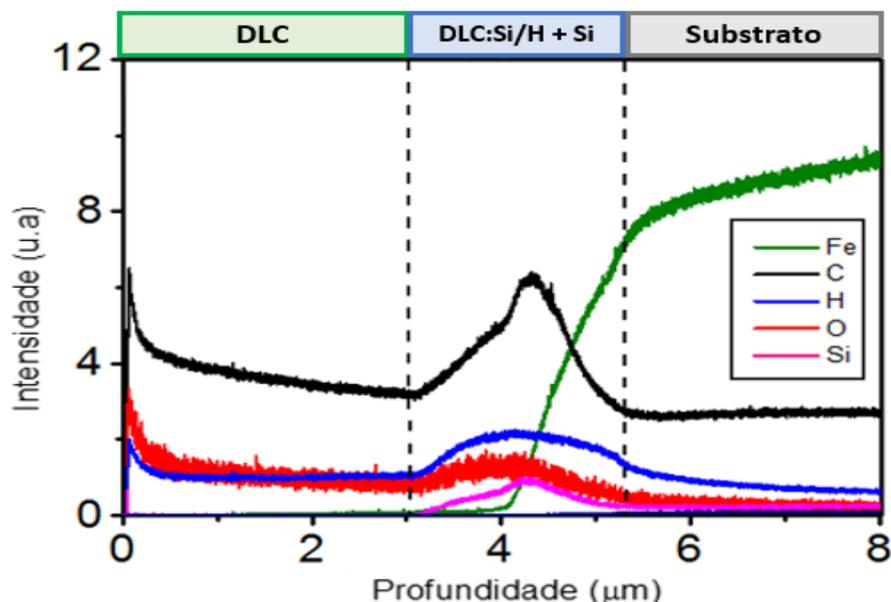


Figura 39 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A5).

A análise de GDOES de uma amostra da amostra A6, com parâmetros semelhantes à amostra anterior, porém com a inclusão do dobro de hidrogênio

durante a etapa de dopagem, está apresentada na Figura 40. Assim como nas outras amostras há primeiro o sinal de carbono e hidrogênio referentes ao DLC, seguidos por uma segunda etapa onde há a inclusão de silício, característica da zona dopada e intercâmara. Em seguida há o sinal de ferro, característica do substrato metálico. Este gráfico é semelhante ao apresentado para a amostra A4 (entre as amostras, a única diferença é que esta teve a inclusão de hidrogênio durante a dopagem) e percebe-se justamente que o sinal de hidrogênio aparece maior.

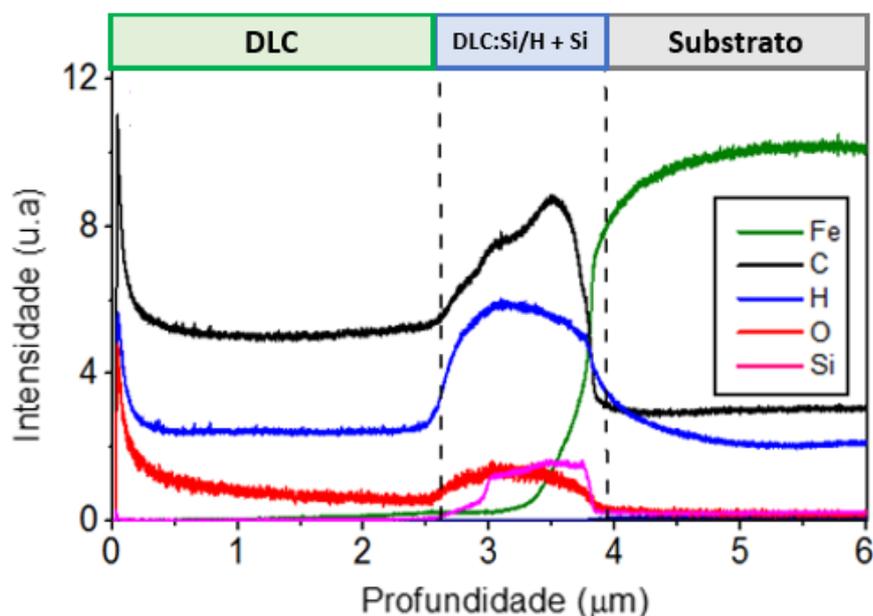


Figura 40 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra A6).

De modo geral podemos perceber que a amostra A0, única sem a etapa de DLC dopado com silício, apresenta uma interface bem definida entre o DLC e a intercâmara de silício, sendo que o filme de carbono amorfo apresentou a maior espessura de todas as amostras. Nas seguintes, assim como observado por microscopia eletrônica, não pode-se distinguir a interface entre a camada de DLC:Si e a intercâmara de Si. As amostras A1 e A2 apresentaram deslocamento imediato do DLC, enquanto a zona dopada permaneceu aderida. A amostra A3 também deslocou, mas apenas após essa análise.

#### 7.1.4.3 Avaliação das razões dos elementos

Sendo as áreas abaixo das curvas de GDOES proporcionais às concentrações dos elementos da amostra, podem-se calcular os conteúdos relativos de C, H, O e Si nas camadas e comparar as razões Si/C, C/H, Si/O entre as amostras. As análises foram realizadas com a amostra A3 ainda contando com o filme de DLC aderido. A Figura 41 apresenta as razões de Si/C, Si/O e C/H na primeira etapa do revestimento, compreendida pelas zonas da intercâmara de Si e da região de DLC:Si.

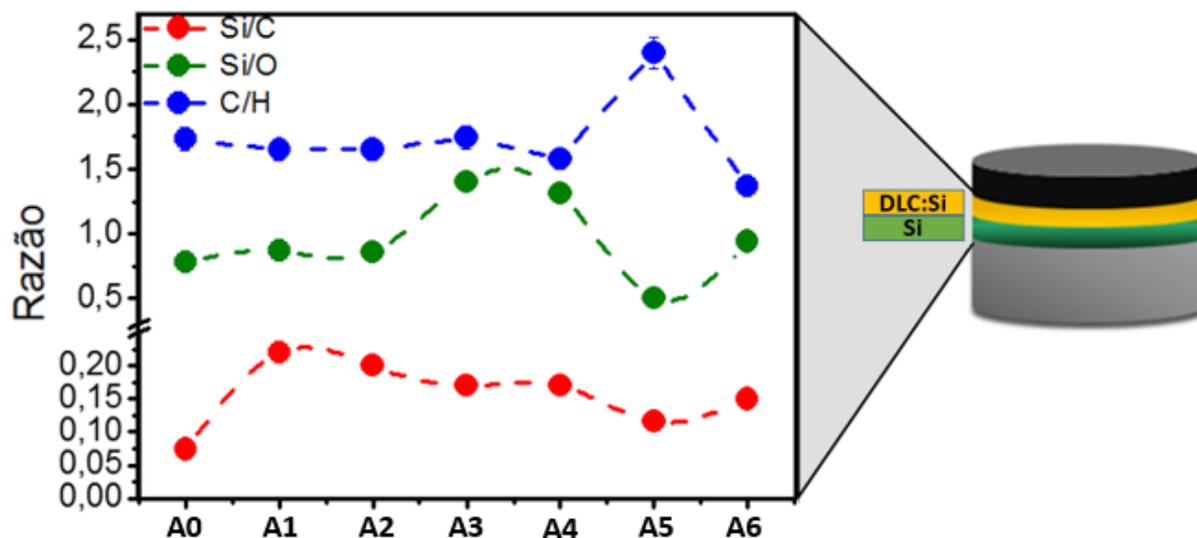


Figura 41 - Razões de Si/C, Si/O e C/H na intercamada e zona dopada, com detalhamento da região analisada.

A razão Si/C na região da dopagem (DLC:Si) e da intercamada (Si) apresenta uma tendência de queda a partir da amostra A1 até A6, ou seja, há uma maior quantidade de carbono com relação ao silício. Supõe-se que o hidrogênio presente em maior quantidade (seja por estar em mais etapas de hidrogenação ou por estar incluído também na etapa de dopagem) haja como um limpador químico eliminando preferencialmente o silício e conseqüentemente diminuindo essa razão. Apesar de esperar que a amostra A0 apresentasse a maior razão por não possuir a etapa de dopagem (que também possui acetileno –  $C_2H_2$ ), esta amostra apresentou a menor relação. Percebe-se comparando os gráficos de GDOES (Figura 36 e 37, por exemplo) que o sinal de silício para a amostra A0 é bem inferior, e entendemos que o processo de dopagem pode ser responsável por aumentar especialmente a concentração de silício, conseqüentemente aumentando a razão das outras amostras, ou seja, a etapa de dopagem favoreceu a adesão do silício em relação ao carbono nessa região. Em Cemin et al [9], onde variou-se a temperatura para a formação da intercamada utilizando TMS e Petry et al [75], onde também se variou a temperatura, porém utilizando HMDSO para a formação da intercamada, ambos sem a etapa de dopagem, verificou-se que baixas razões de Si/C são formadas a partir do aumento da temperatura (especialmente acima de  $300^\circ C$ ), tendo como resultado prático a adesão do filme. Este comportamento é semelhante ao observado nas amostras deste trabalho, onde, apesar de não alterarmos a temperatura, a dopagem (sem e com hidrogênio) reduziu a razão Si/C e garantiu a adesão do DLC nas amostras A4, A5 e A6, além da amostra A0. A amostra A3, apesar de possuir razão idêntica a A4, não possui as hidrogenações necessárias para que o DLC fique aderido.

Nota-se também uma relação da razão Si/C com a razão C/H, onde os pontos que representaram uma maior razão C/H representam também uma queda na relação

entre Si/C. Neste sentido há mais carbono presente nessa região e/ou menos silício e hidrogênio. Aqui percebe-se que a amostra A5 apresentou um comportamento destoante, sendo que enquanto havia certa tendência de queda na razão C/H, ou seja, uma maior quantidade de hidrogênio presente no filme, nesta amostra houve um máximo de carbono em detrimento ao hidrogênio, mesmo sendo a segunda amostra com maior presença deste elemento, atrás apenas da amostra A6. A relação entre Si/O apresenta uma maior razão nas amostras A3 e A4, ou seja, menos oxigênio presente nestes filmes. Novamente a amostra A5 apresentou um comportamento diferente, com a maior presença de oxigênio em relação ao silício. Nesse sentido, esta amostra apresenta a menor quantidade de hidrogênio (razão C/H) e maior quantidade de oxigênio (razão Si/O). As hidrogenações presentes nas amostras A3 e A4 parecem reduzir a quantidade de oxigênio, porém este comportamento não está presente nas amostras seguintes, talvez em função da dopagem também ter a presença deste gás, único parâmetro alterado.

A Figura 42 apresenta as razões de C/H na região do filme de DLC para as amostras A0, A3, A4, A5 e A6, nas quais o DLC ficou aderido, sendo que somente após essa análise houve deslocamento na amostra da amostra A3.

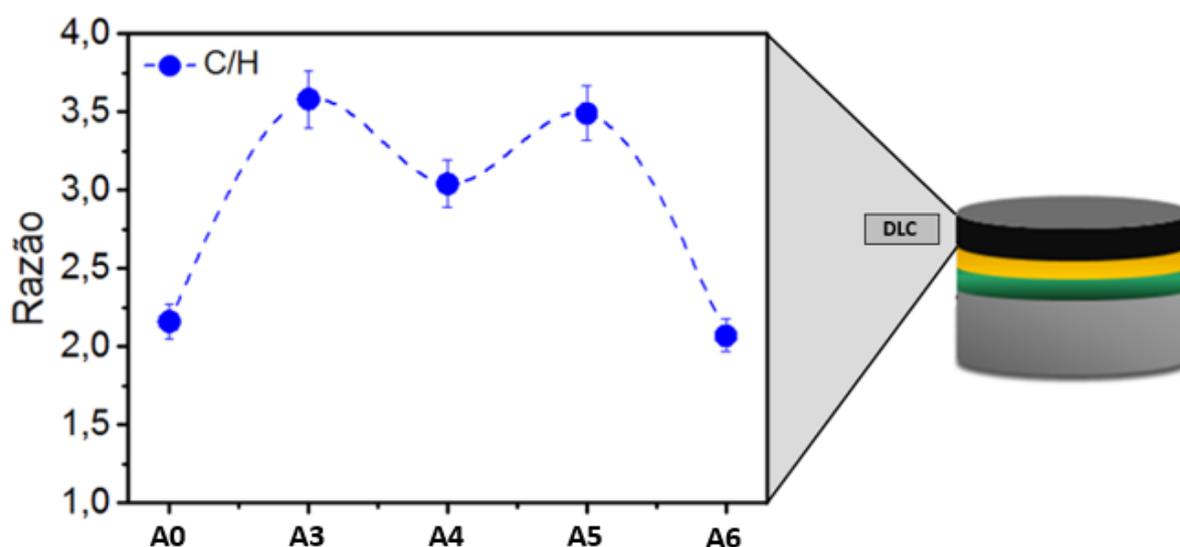


Figura 42 - Razões de C/H na região do filme de DLC, com detalhamento da região analisada.

Nessas amostras o filme de DLC puro apresenta um comportamento sem padrão definido, sendo que as amostras A0 e A6 possuem a razão C/H muito semelhante, com a maior quantidade de hidrogênio em relação ao carbono, enquanto as outras amostras apresentam uma menor quantidade deste elemento no filme. Excluindo a amostra A5 cria-se uma tendência, onde a dopagem aumenta a razão e ela vai diminuindo em função da inclusão de hidrogênio durante as etapas. Avaliando o gráfico de GDOES pode-se perceber que a variação está na intensidade do hidrogênio, que é mais alta nas amostras A0 e A6, resultando neste comportamento apresentado acima. Nesse sentido a etapa de dopagem parece diminuir a quantidade de hidrogênio

no filme de DLC (há mais carbono em relação ao hidrogênio) e a inclusão de duas hidrogenações (amostra A4) e inclusão de hidrogênio na dopagem (amostra A6) aumentam o teor de hidrogênio deixando-o semelhante à amostra inicial sem dopagem.

### 7.1.5 Propriedades mecânicas: Nanodureza

Os resultados de nanodureza são apresentados na Figura 43, sendo que os ensaios foram realizados nas amostras onde o DLC ficou aderido. A amostra da amostra A0, única sem dopagem, apresentou o maior valor de dureza, chegando a  $12,5 \pm 0,5$  GPa, valor idêntico ao obtido em trabalhos anteriores onde foram utilizados os mesmos parâmetros para a deposição do DLC, já reportado anteriormente. Percebe-se uma queda na dureza até 10,5 GPa nas amostras A4 e A5, enquanto uma maior adição de hidrogênio na zona dopada, amostra A6, resultou num leve aumento de dureza, chegando a 11 GPa.

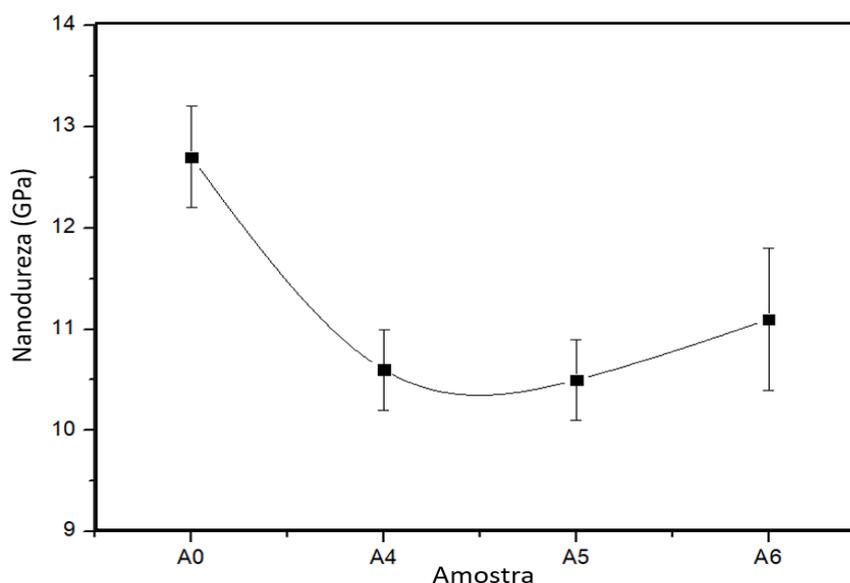


Figura 43 - Nanodureza das amostras com DLC aderido.

A nanodureza pode estar relacionada com dois fatores principais. Primeiro pela simples formação da camada dopada, que por si só é responsável por baixar a dureza do filme. Além disso, pode-se relacionar a dureza com a razão da área de defeitos pela área total, ou seja, na relação da quantidade de defeitos e de seus tamanhos, onde, como mostrado na Tabela 12, a amostra A0 apresenta o melhor resultado, seguido pela A6. Novamente, uma otimização do processo e possível eliminação dos defeitos e crateras pode significar num considerável aumento de dureza do filme, mesmo contando com a presença da camada de DLC:Si. Podemos assumir também que o filme de DLC produzido pela técnica de EC-PECVD nas condições seguidas pela amostra A0 – como já mencionado, replicada de trabalhos anteriores do grupo – sem a inclusão de Si em qualquer etapa, possui um valor de dureza constante

dentro da dispersão experimental, devido às condições de deposição do DLC que são sempre iguais.

### 7.1.6 Nanoesclerometria linear

As amostras onde o filme de a-C:H ficou aderido, foram submetidas ao ensaio de nanoesclerometria linear, com o objetivo de avaliar quantitativamente a adesão das diversas arquiteturas do filme sobre o aço AISI O1. A Figura 44 apresenta um esquema detalhando o resultado da amostra A4, onde 44a corresponde ao gráfico da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento e 44b apresenta uma imagem de MO da superfície riscada desta amostra na mesma escala da Figura 44a.

Avaliando o gráfico, pode-se perceber que, para essa amostra, enquanto a força normal é aplicada linearmente (de 0 a 500 mN – carga máxima do equipamento), a força lateral aumenta sensivelmente, seguindo um comportamento típico para o processo de deformação plástica, até o ponto onde sofre uma abrupta variação na força lateral. Este ponto corresponde a uma força normal ( $L_c$ ) aplicada de cerca de 450 mN e é seguido pela delaminação do filme até o final da distância de riscamento.

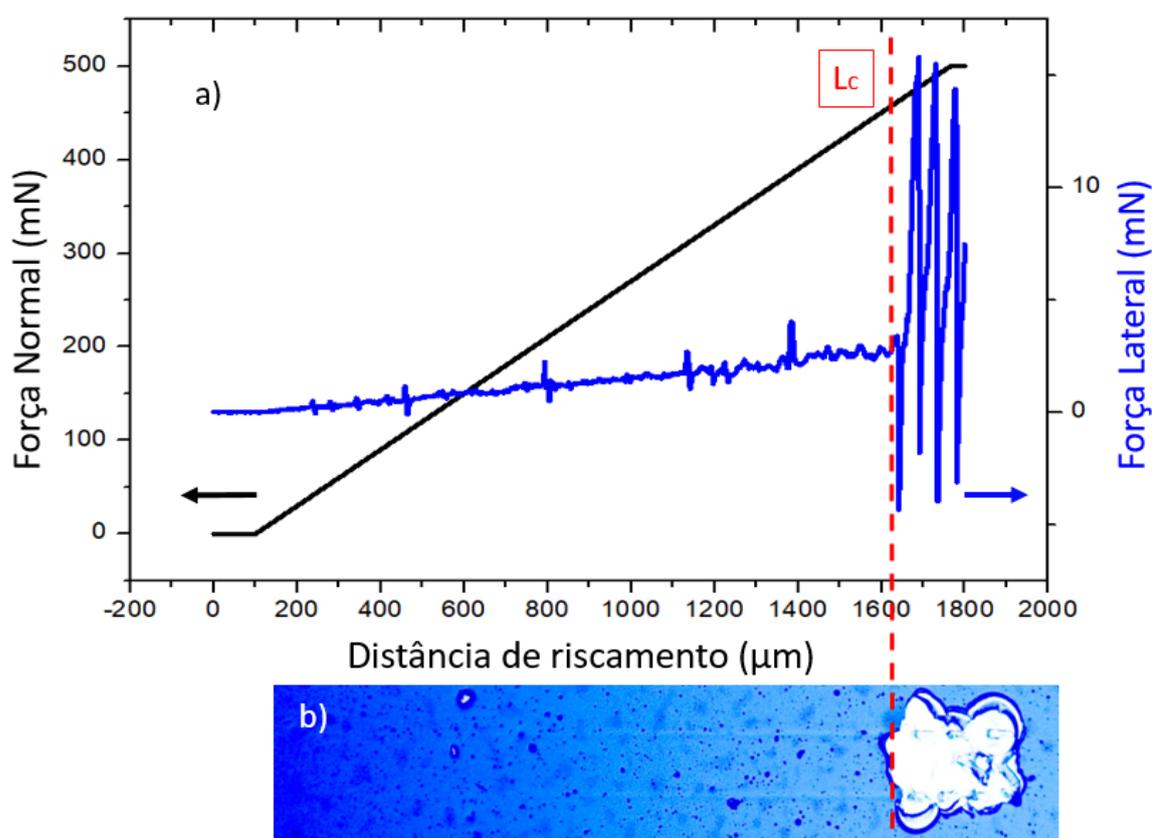


Figura 44 - Resultado do ensaio de esclerometria linear na amostra A4 onde: a) Comportamento da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento e b) imagem de MO da trilha de riscamento.

A Figura 45 apresenta um gráfico com a  $L_c$  para deslocamento das diferentes arquiteturas de intercamada/dopagem presentes na série #A. A amostra A0, sem dopagem, não apresentou deslocamento até a aplicação da carga máxima do equipamento.

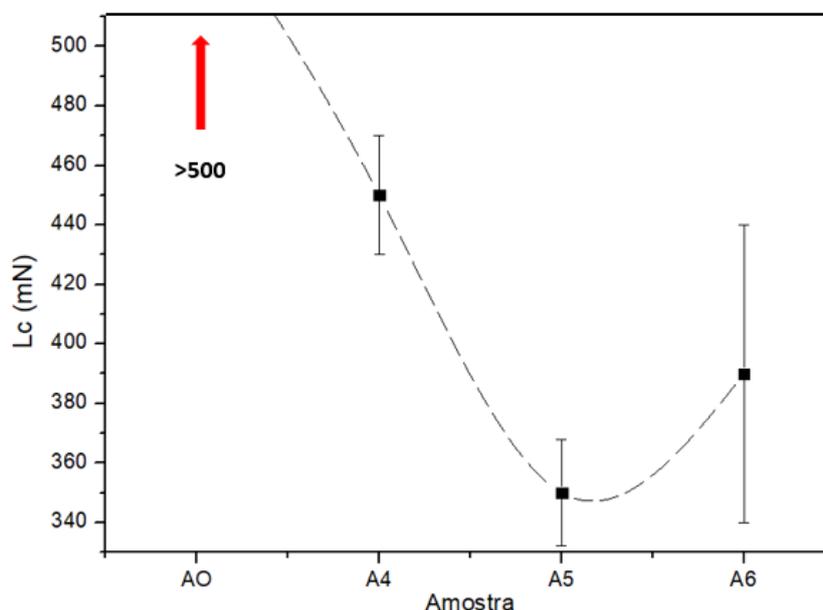


Figura 45 - Carga crítica de deslocamento para os revestimentos da série #A, com detalhe para a amostra A0 onde não houve deslocamento do filme.

A carga crítica de deslocamento é amplamente usada para avaliar a força de adesão de filmes finos depositados sobre substratos, e um menor valor indica que a adesão foi prejudicada. Neste caso percebemos que o melhor resultado foi na amostra A0, única sem a etapa de dopagem.

## 7.2 SÉRIE #B – DIFERENTES TENSÕES DE DEPOSIÇÃO DA INTERCAMADA

A elaboração da Série #B foi arquitetada a partir do conhecimento gerado a partir da análise da Série #A e dos avanços obtidos pelo grupo de pesquisa neste intervalo de tempo. Inicialmente, seguindo o estudado neste trabalho, foi verificado que a inclusão da camada dopada não surtiu efeitos positivos, piorando a adesão do filme. Apesar de diversos artigos relatarem o contrário, a utilização desta técnica de revestimento determinou a piora de diversas propriedades do filme dopado, demonstrando a grande dependência das propriedades do filme em função da dopagem de Si. Por outro lado, a hidrogenação se mostrou eficiente e necessária antes de cada deposição de filmes de carbono, permitindo a adesão, ao menos parcial, do filme. Estudos ainda não publicados indicam que um minuto deste tratamento já é suficiente para a eliminação dos átomos mais superficiais de silício, enquanto os de carbono são preservados. Essa mudança na estrutura química superficial favorece a

ligação dos átomos de carbono do filme de carbono amorfo com os átomos de carbono da intercamada, aumentando a adesão do sistema.

Outra melhoria foi em relação às temperaturas de tratamento. Neste caso, encontraram-se melhores resultados trabalhando na temperatura de 150°C durante a formação da intercamada de Si e aguardando o resfriamento do sistema até 85°C para a etapa de hidrogenação e a formação do DLC [88]. Esses parâmetros, em trabalhos recentemente publicados, garantiram as melhores propriedades tribológicas até o momento. Mais do que isso, permitem a aplicação do revestimento em qualquer tipo de peças de aço, com tratamento térmico ou não, diminuindo também os custos do processo industrial.

Todas essas ações, porém, não foram suficientes para gerar adesão completa do filme numa geometria simples como as das amostras, de forma que, em função do tempo, ao menos as bordas destas sempre apresentavam delaminação. Nesse sentido concentramos o estudo à formação da intercamada de Si, especialmente na tensão do plasma de deposição da intercamada.

Os resultados apresentados a seguir são referentes às amostras B1, B2, B3, B4 e B5 do aço AISI 4140 normalizado, onde variou-se a tensão de formação da intercamada, a partir de 400 V, com incremento de 100 V a cada amostra.

### **7.2.1 Inspeção visual e análise microestrutural por microscopia ótica (MO)**

A análise de microscopia ótica tem por objetivo avaliar a superfície das amostras e seus pontos de defeitos superficiais. A Figura 46 apresenta imagens superficiais das amostras de B1 a B5, onde variou-se a tensão durante a formação da intercamada, entre 400 V e 800 V. Percebe-se que aplicando tensões mais baixas na formação da camada de Si, houve uma maior região de deslocamento, como a amostra B1, com formação de intercamada a 400 V. Apenas utilizando a tensão igual ou superior a 600 V houve adesão completa do filme sobre o substrato. Nesse sentido percebe-se a importância desta variável por dois pontos principais. Primeiro, entende-se que essa melhor adesão em toda a superfície da amostra indica melhores propriedades do filme. Além disso, mesmo que a parte aderida tenha boas propriedades, imaginando a aplicação desta receita sobre peças complexas da indústria, não se pode permitir regiões de falhas ou delaminação espontânea em nenhum ponto.



Figura 46 - Aspecto visual das amostras após a deposição de intercamadas contendo Si em diferentes tensões e posterior filme de DLC.

O teste de adesão utilizando fita adesiva filamentosa 3M Scotch 893 não acusou novas regiões de deslocamento nas amostras. Entende-se que esse tipo de delaminação é causada principalmente por uma deterioração do filme e, à medida que vai ocorrendo, o filme delamina. Nesse sentido a aplicação de uma força de tração (retirada da fita adesiva) não é suficiente para romper as ligações das interfaces, sendo que essa quebra ocorre apenas quando a degradação é tão alta a ponto das tensões internas do filme causarem a sua delaminação.

Para a determinação da quantidade de pontos de defeitos na superfície do filme, foram realizadas análises de microscopia ótica (MO). A Figura 47 demonstra esses pontos de falha após o tratamento da imagem. Para a confecção da média do número de defeitos e da área dos defeitos esta análise foi realizada em cinco pontos diferentes das amostras, com aumento de 100x na visualização.

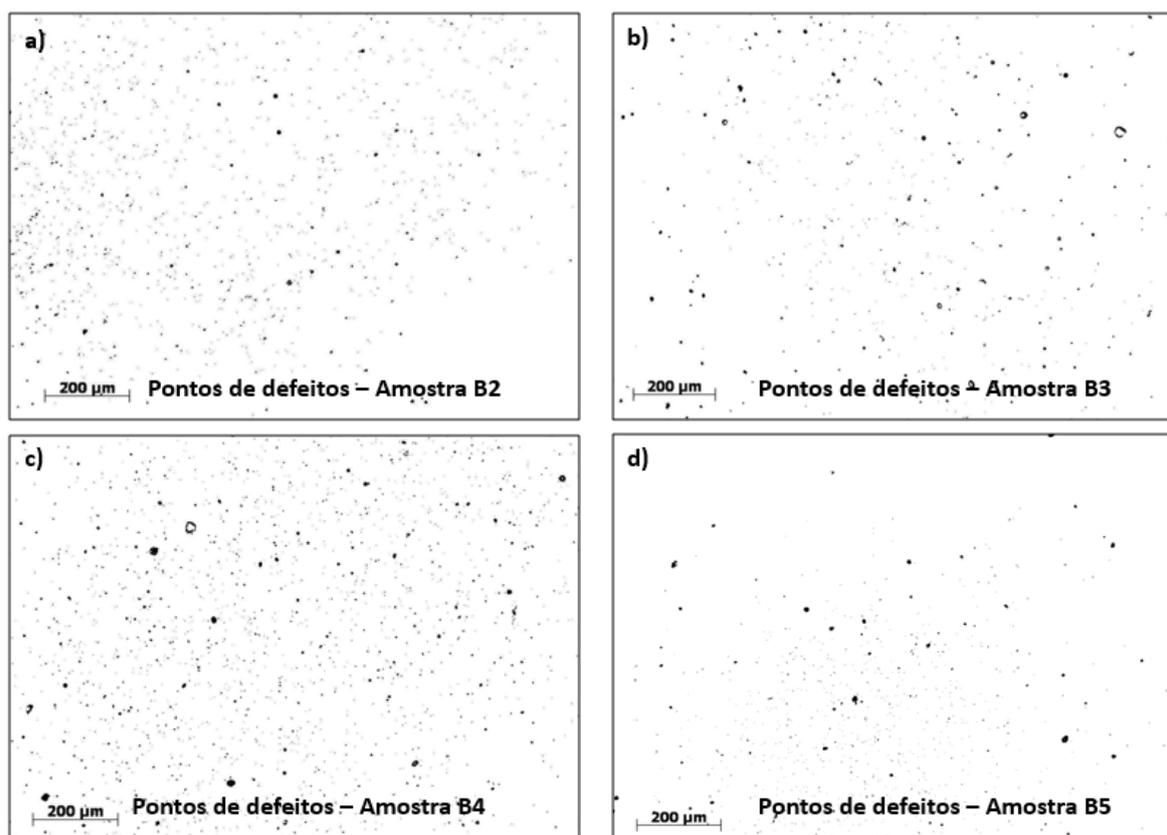


Figura 47 - Defeitos superficiais por MO para as amostras a) B2, b) B3, c) B4 e d) B5.

Percebe-se que, diferente das amostras da série anterior, nestas não houve a presença das “crateras” na superfície. Supõe-se que a maior quantidade de silício da série #A (por estar presente na etapa de dopagem e na intercamada) pode ser a responsável por esse tipo de falha. A Tabela 17 quantifica o número de defeitos, a média dos tamanhos e a razão entre a área de defeitos e a área analisada.

Tabela 17 - Densidade de defeitos nas amostras da série #B

Série	Número de defeitos	Média dos tamanhos ( $\mu\text{m}$ )	Razão (%) ( $A_{\text{defeitos}}/A_{\text{total}}$ )
B1 (400 V)		Deslocamento completo	
B2 (500 V)	1219	5	0,41
B3 (600 V)	680	10,7	0,49
B4 (700 V)	1968	3,1	0,40
B5 (800 V)	821	6	0,33

A partir dessa análise observamos uma relação entre o número de defeitos e a média dos tamanhos destes. A amostra B4 por exemplo, possui a maior quantidade de defeitos, porém estes são os menores. Já o oposto ocorre na amostra B3, onde há a menor quantidade de defeitos, porém maiores. Avaliando a razão entre os defeitos e a área total da amostra, se percebe certa estabilidade entre as três primeiras, enquanto a amostra B5 possui uma razão inferior, indicando uma menor área de

defeitos totais. É importante observar que todos os valores são inferiores às amostras da série #A(4 à 6), com a presença de dopagem. Entretanto, a quantidade de defeitos e a razão  $A_{\text{defeitos}}/A_{\text{total}}$  das amostras B2 a B5 são similares à amostra A0 (vide Tabela 15), onde só a intercamada contendo Si foi depositada. Neste sentido fica claro mais uma vez que a dopagem prejudicou a qualidade superficial das amostras.

### 7.2.2 Rugosidade das superfícies de DLC

A média das rugosidades Ra, Rt e Rz das amostras foram calculadas e plotadas no gráfico da Figura 46 a partir de 5 pontos em cada amostra, com exceção da amostra B1 (intercamada a 400 V), onde houve deslocamento espontâneo. Também foi realizada a medição de uma amostra polida de AISI 4140 sem filme depositado, identificada como St.

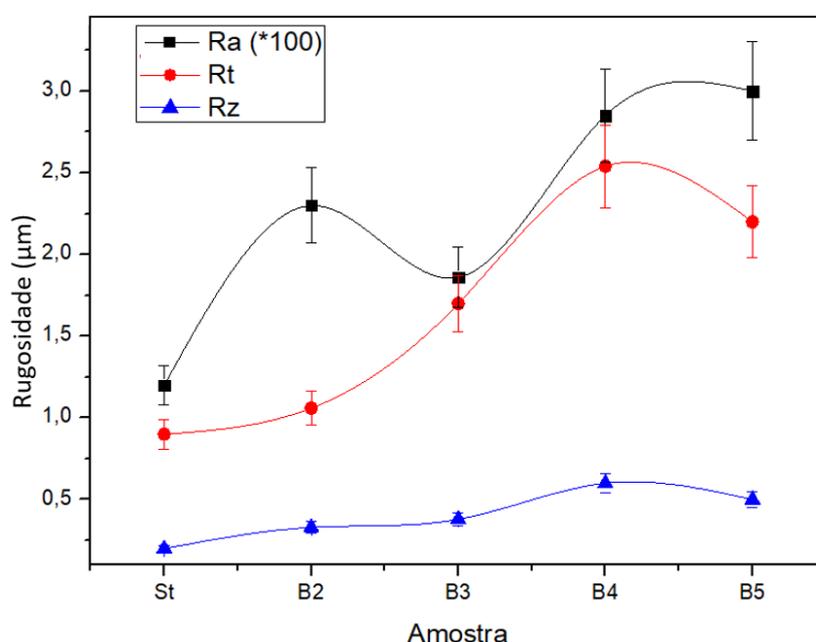


Figura 48 - Rugosidade apresentadas nas amostras da série #B.

Apesar de haver um incremento de rugosidade quando comparamos as amostras com a St, pode-se perceber uma variação bem menor entre as rugosidades desta série quando comparadas com a série #A com dopagem (amostra 4 à 6). Nesta, Ra apresenta uma variação de 57% (entre as amostras St e B5), Rt de 64% (entre St e B4) e Rz de 66% (entre St e B4). Percebe-se que o fato da formação do filme de DLC sobre a amostra já é responsável pelo aumento da rugosidade. Além disso, o aumento da tensão do plasma na intercamada aumenta ainda mais os valores, como visto nas amostras B4 e B5. Tensões mais elevadas, especialmente acima de 700 V, deixam os íons com maior energia, podendo causar um efeito de *sputtering* e aumentando a rugosidade do filme como um todo.

### 7.2.3 Análise microestrutural por microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Análises de MEV foram realizadas nas amostras onde o DLC ficou aderido (B2, B3, B4 e B5), para verificação das espessuras das camadas formadas e do comportamento físico do filme. A Figura 49 apresenta a ampliação em 5000 vezes da seção transversal da amostra da amostra B2, onde foi aplicada tensão de 500 V para deposição da intercamada. Pode-se perceber uma clara divisão entre as camadas formadas, sendo que, a partir do substrato metálico temos a intercamada de Si, com aproximadamente  $1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , e cima dela a camada de DLC com aproximadamente  $3,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Uma falha na interface Si-DLC está presente em toda a extensão da amostra e acreditamos que ela ocorreu durante a etapa de preparação da amostra para análise no MEV.

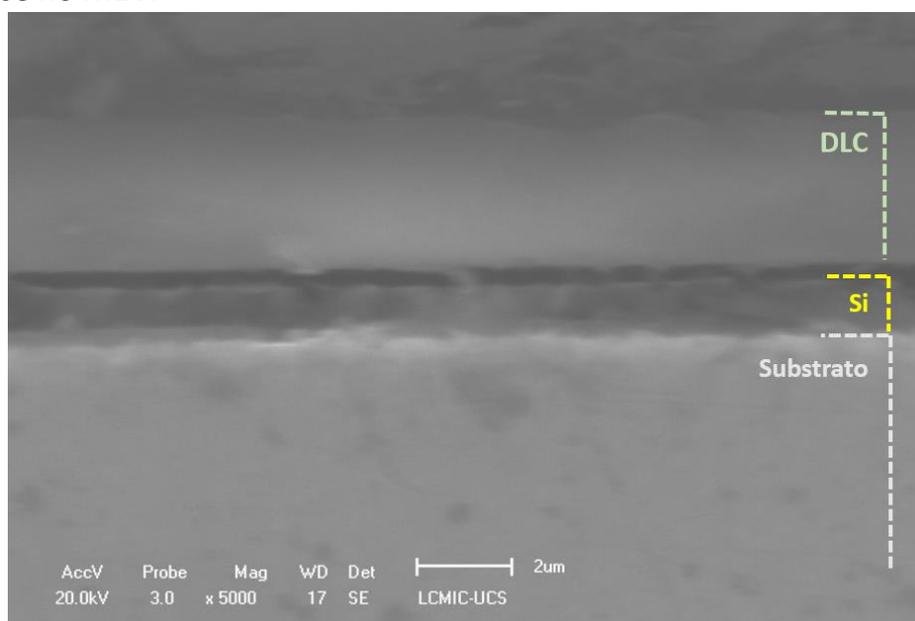


Figura 49 - Micrografia em seção transversal da amostra B2.

A Figura 50 apresenta a imagem em secção transversal da amostra B3, onde foi aplicada uma tensão de 600 V para a deposição da intercamada de Si. Nesta amostra a intercamada apresentou uma espessura de  $0,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , enquanto a camada superior, de DLC,  $2,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Há uma falha semelhante à apresentada na amostra anterior, uma quebra na interface Si-DLC que está presente em toda a seção transversal analisada.

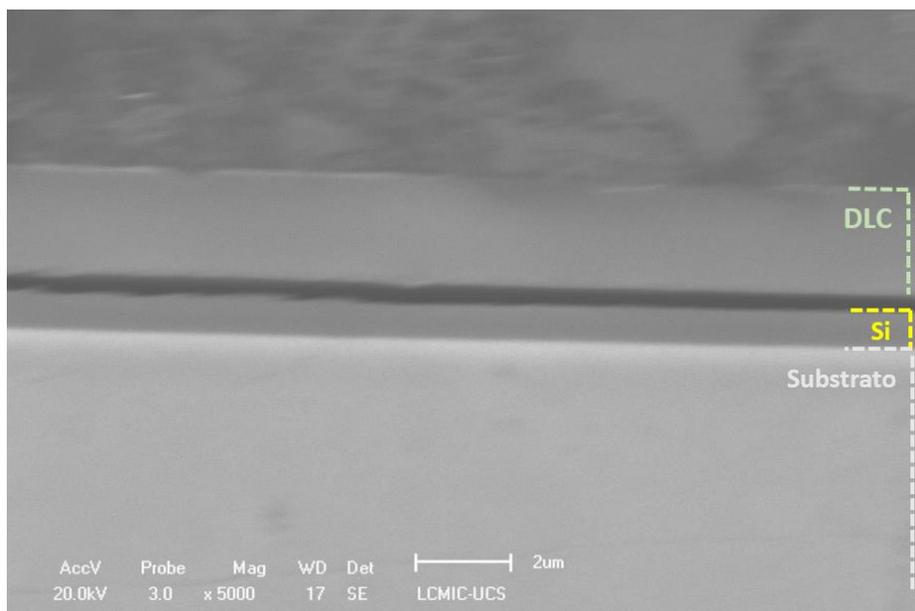


Figura 50 - Micrografia em seção transversal da amostra B3.

A Figura 51 apresenta a micrografia em seção transversal da amostra B4, onde foi aplicada uma tensão de 700 V para a deposição da intercamada. Nesta amostra verificamos uma maior espessura nesta região, de  $1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , enquanto o DLC possui  $2,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Neste caso não ocorreu a falha citada anteriormente, e ambas interfaces estão bem aderidas.

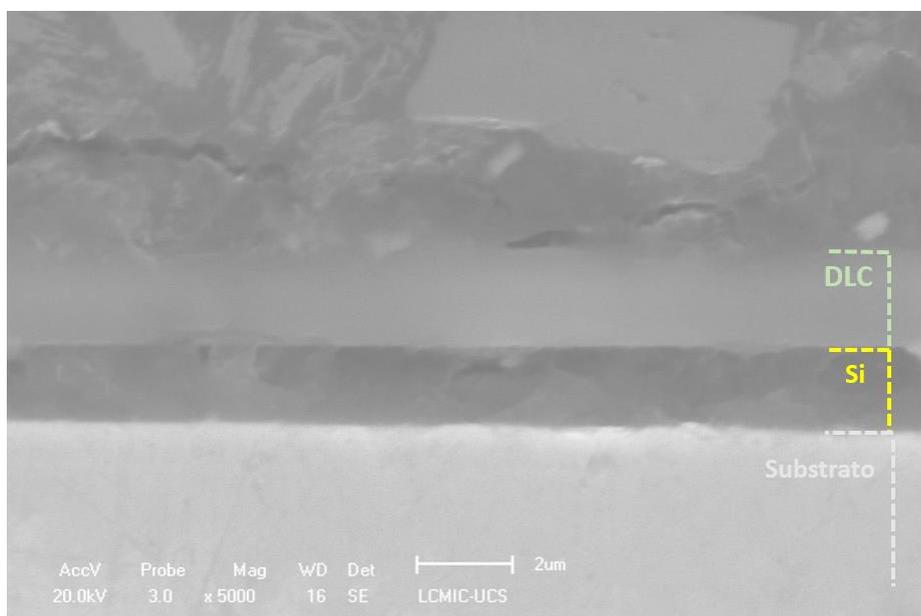


Figura 51 - Micrografia em seção transversal da amostra B4.

Por fim, a imagem da seção transversal da amostra B5, com deposição da intercamada a 800 V, é apresentada na Figura 52. A espessura da intercamada é  $0,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$  e a de DLC  $3,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . Como no caso das amostras B2 e B3, esta amostra também apresentou uma falha entre as interfaces Si-DLC.

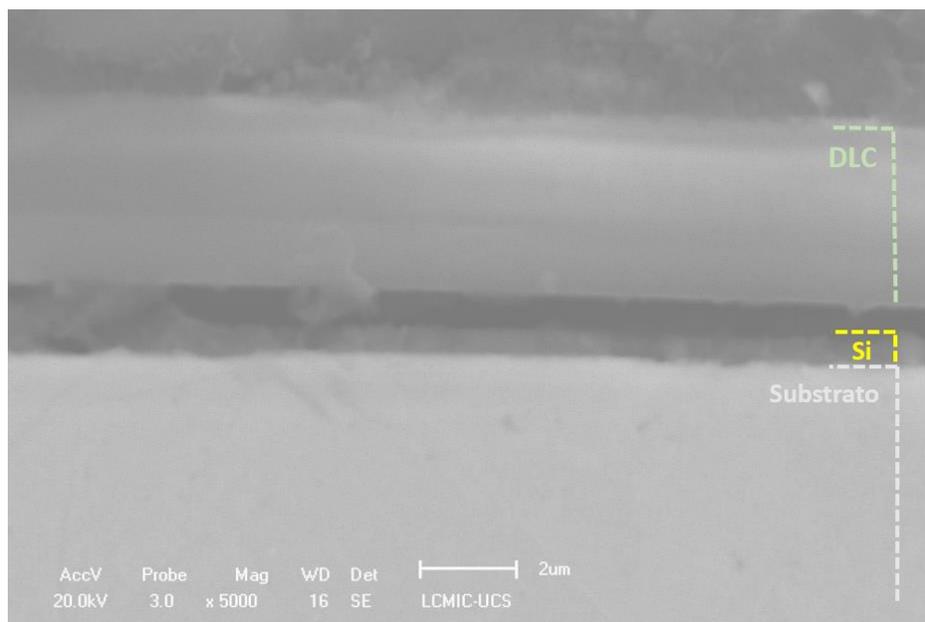


Figura 52 - Micrografia em seção transversal da amostra B5.

A Figura 53 detalha a relação das espessuras da intercamada e do DLC em função do aumento da tensão para deposição da intercamada. As diferentes tensões para a formação da intercamada de Si não foram responsáveis por uma alteração da espessura dessa região. Por mais que haja uma alteração das espessuras médias entre as amostras, percebe-se que elas ficam dentro da margem de erro de  $0,2 \mu\text{m}$ , em valor médio próximo a  $1 \mu\text{m}$ . Comparando com uma amostra similar da série anterior, a A0 apresentou uma espessura de Si maior, com  $1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Porém há uma diferença entre as temperaturas usadas, sendo que na série #A usou-se  $120^\circ\text{C}$  e nesta  $150^\circ\text{C}$ . Como já citado anteriormente, maiores temperaturas de processo diminuem as espessuras das camadas, então o resultado apresentado está coerente. Já o inverso acontece na camada de DLC, onde na série #A ela também foi depositada a  $120^\circ\text{C}$ , enquanto na #B a  $80^\circ\text{C}$ . Esta alteração permitiu o aumento na espessura do filme (comparando as amostras similares A0 e B1 – ambas com 500 V na intercamada e apenas diferentes temperaturas de processamento), também esperado. Entre as amostras da série #B houve uma pequena queda na espessura da camada de DLC em função do aumento tensão aplicada na intercamada até a amostra B5, de 800 V, que inverteu esse comportamento e apresentou a maior espessura analisada.

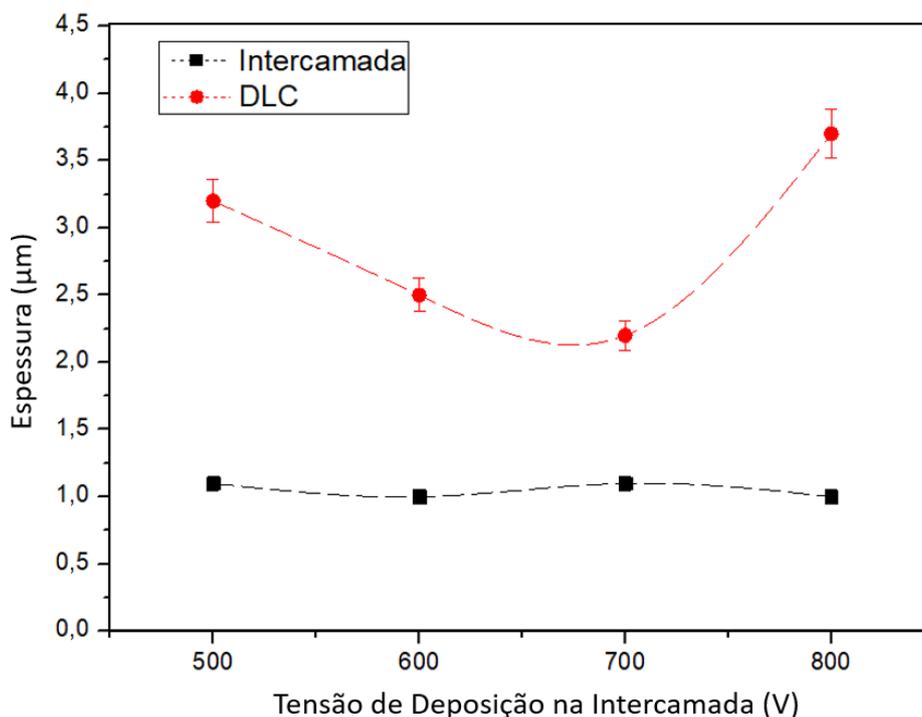


Figura 53 - Relação da espessura das camadas em função da aplicação de diferentes tensões para a deposição da intercamada.

#### 7.2.4 Perfil químico qualitativo em profundidade

Ensaio de GDOES foram realizados nas amostras para a verificação da composição química elementar do sistema em função da profundidade os gráficos foram ajustados em função das medidas das espessuras das camadas realizados por MEV. A exceção foi a amostra B1, que foi analisada enquanto ainda havia filme aderido, porém ele deslocou antes da avaliação da espessura. A Figura 54 apresenta este perfil de GDOES. Pode-se perceber que após o término do sinal de Fe (linha verde) se tem a presença do Si (linha rosa) indicando a presença da intercamada. Ao final desta temos a presença apenas do C presente no filme de DLC. O fraco sinal de Si na intercamada pode ser associada a uma baixa concentração deste elemento (quando comparado aos outros presentes), sendo o fator responsável por prejudicar a adesão e causar o deslocamento espontâneo do filme. Como não se pode avaliar as espessuras das camadas, o gráfico não pode ser ajustado e está apresentado em sua forma bruta, com a intensidade em função do tempo de análise.

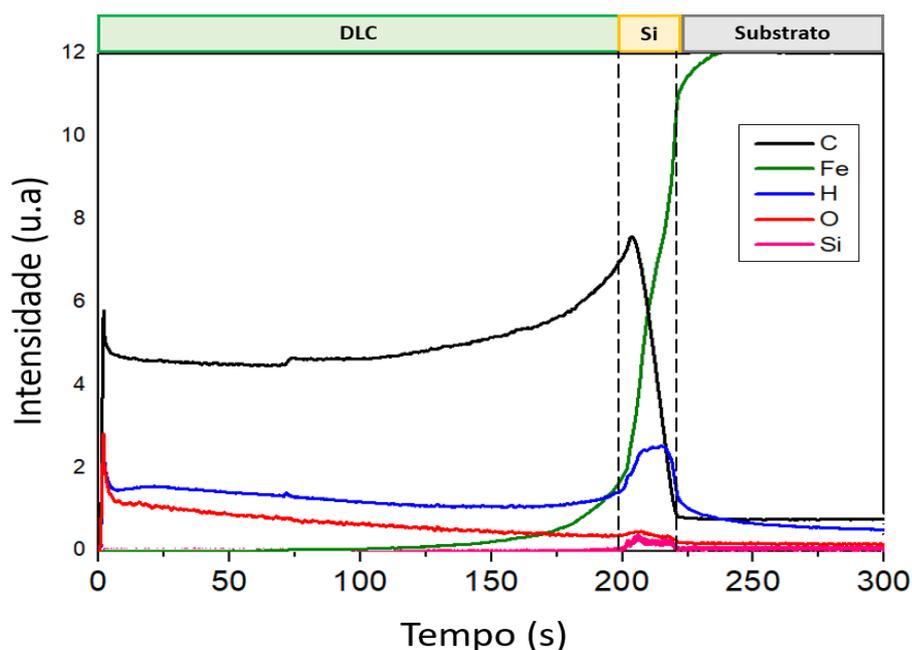


Figura 54 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função do tempo (amostra B1) - Não houve ajuste do eixo x pois ocorreu o deslocamento do filme.

A Figura 55 apresenta o GDOES para a amostra B2, com aplicação de 500 V para deposição da intercamada. Percebe-se novamente a divisão das camadas, sendo a mais superficial de DLC, seguida pela intercamada de Si e finalizando no substrato. O pico de Si fica mais aparente que na amostra anterior, porém também numa concentração bem menor que os outros elementos. Apesar dessa maior concentração que a anterior, ela não foi suficiente para garantir a adesão, de forma que as bordas da amostra apresentaram deslocamento.

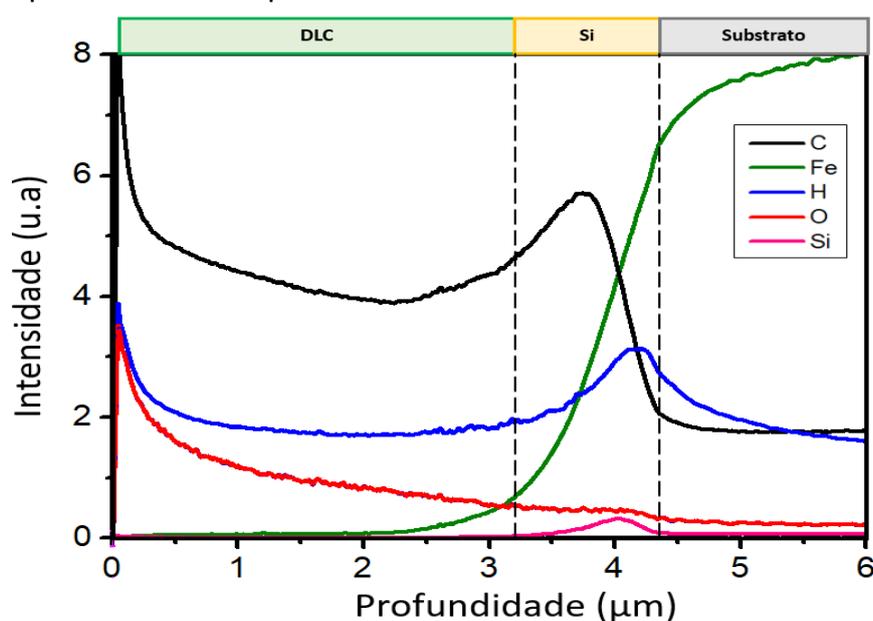


Figura 55 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B2).

A análise de GDOES da amostra B3 está representada na Figura 56. Esta amostra apresenta um resultado semelhante à anterior.

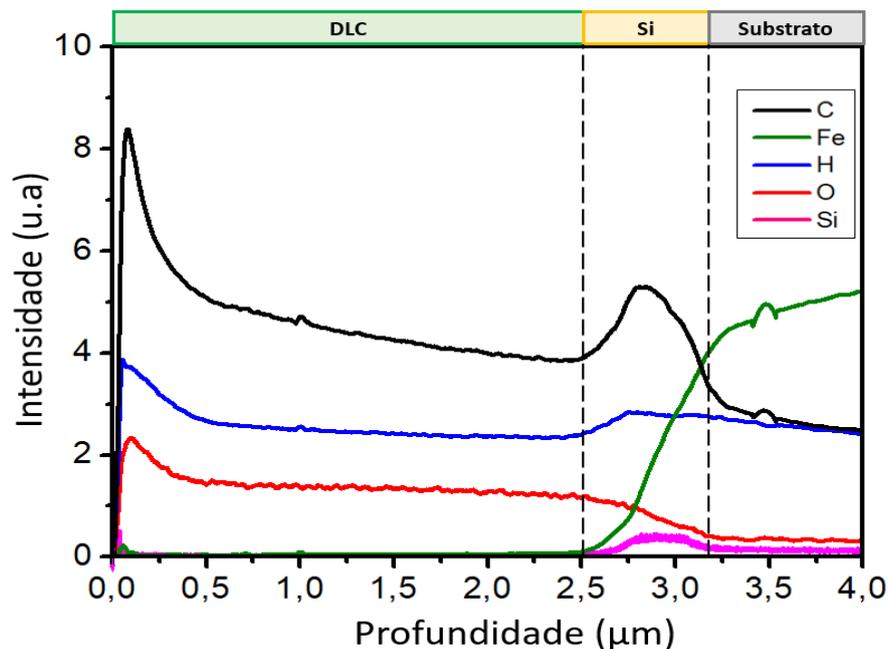


Figura 56 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B3).

A Figura 57 apresenta o GDOES da amostra B4, onde se depositou uma intercâmara a 700 V. Aqui se percebe um pico mais claro de Si, com maior intensidade, que inicia em aproximadamente 2,1  $\mu\text{m}$  e permanece até 3,2  $\mu\text{m}$ .

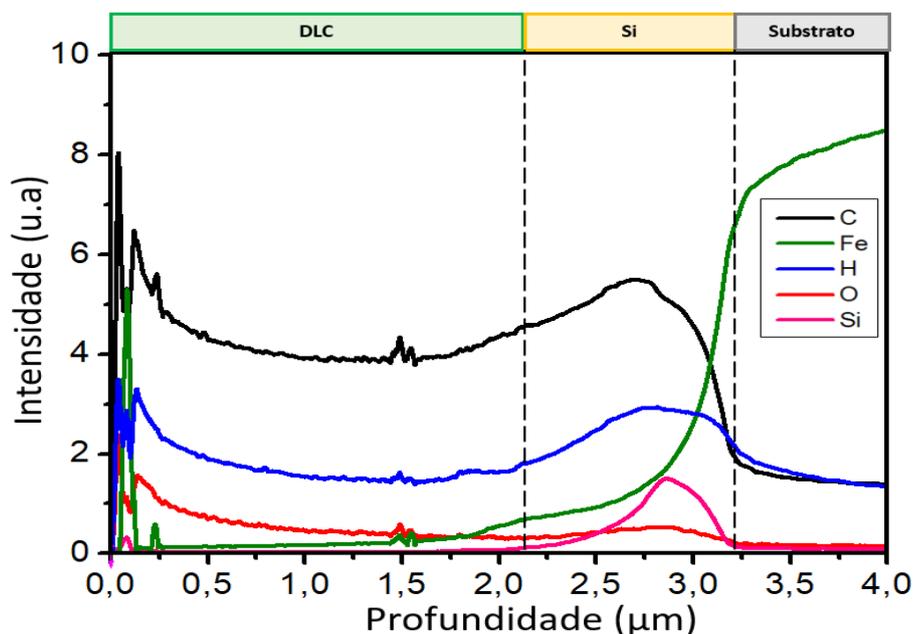


Figura 57 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B4).

Por fim, a Figura 58 apresenta o GDOES para a amostra B5, com deposição da intercamada a 800 V. Esta é mais semelhante à anterior, com um sinal mais marcante de Si. Além disso, outro diferencial desta amostra é a maior espessura do DLC.

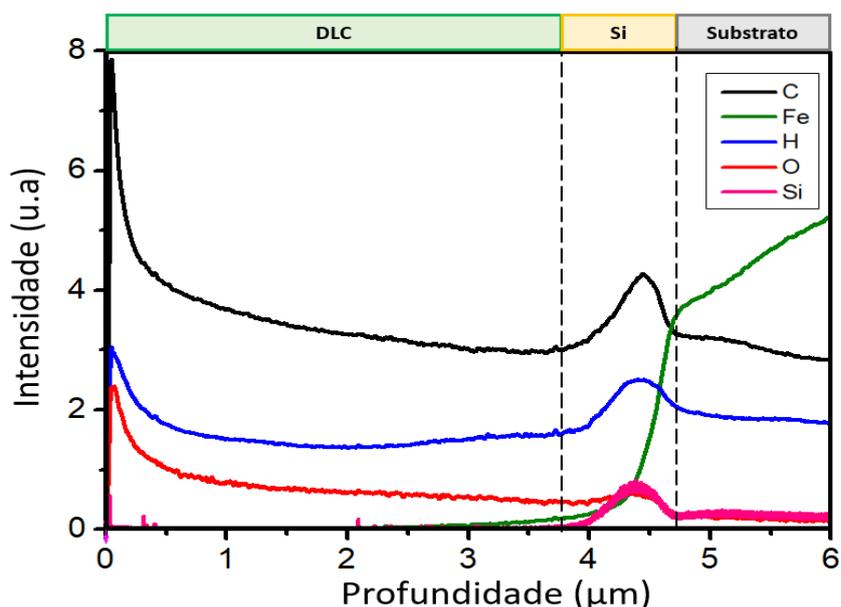


Figura 58 - Perfil qualitativo de elementos químicos em função da profundidade (amostra B5).

### 7.2.5 Avaliação das razões dos elementos

Assim como na série anterior (#A), nesta também foi avaliada a razão dos elementos presentes em cada camada formada. A Figura 59 apresenta as razões de Si/C, Si/O e C/H presentes na intercamada em função das diferentes tensões de deposição.

Percebe-se claramente uma mudança dos elementos presentes na intercamada em função do aumento da tensão de deposição. Nas séries onde houve adesão completa (600 V ou mais) há uma razão maior na relação Si/C, ou seja, há mais silício em relação ao carbono. A relação Si/O também apresentou aumento, de forma que há um aumento da quantidade de silício em relação ao oxigênio. Por último, a relação de C/H apresentou-se relativamente estável, especialmente nas amostras onde houve aderência completa.

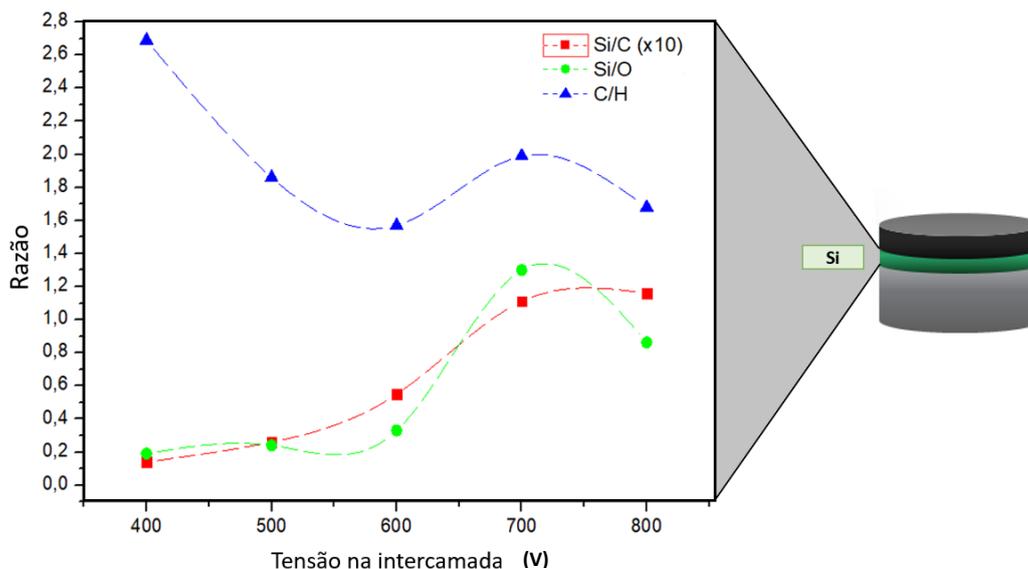


Figura 59 - Razões de Si/C, Si/O e C/H na intercamada em função da tensão aplicada para sua formação, com detalhamento da região analisada.

Neste sentido a aplicação da maior tensão para a formação da intercamada favoreceu a deposição de Si e permitiu se evitasse a delaminação espontânea do filme. Entende-se que a menor contaminação desta região por oxigênio pode ser um fator fundamental para a melhoria das propriedades tribológicas do filme e que a intercamada rica em silício e com carbono suficiente para, após a hidrogenação, realizar ligações mais fortes com o DLC, podem ser os fatores responsáveis pela adesão do filme.

As razões de C/H e C/O na camada de DLC estão presentes na Figura 60. Vale remarcar que essa camada foi depositada sempre com os mesmos parâmetros, porém a variação dos parâmetros para a formação da etapa anterior gerou alterações na etapa final.

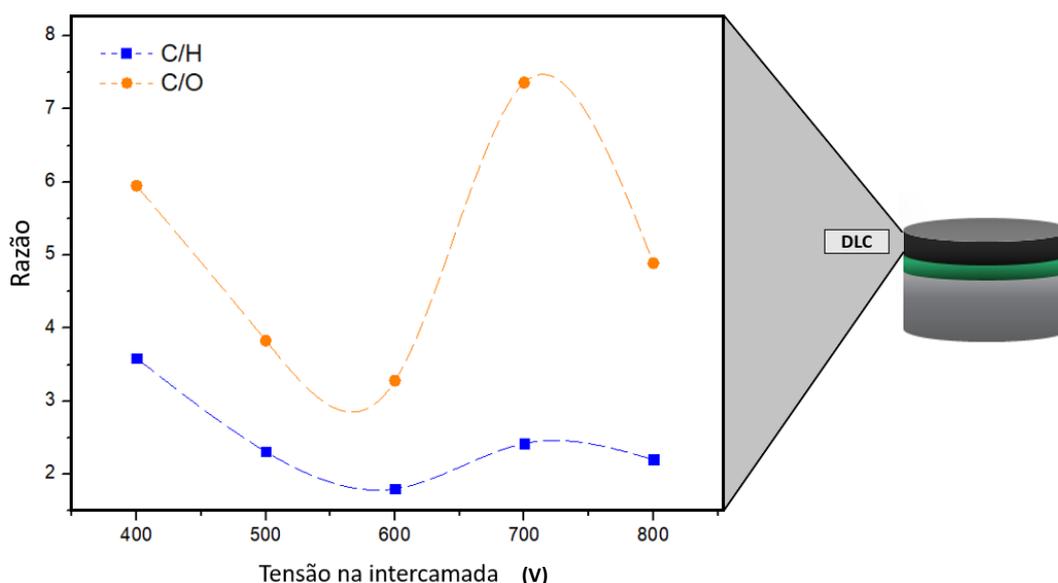


Figura 60 - Razões de C/H e C/O na região do filme de DLC em função da tensão aplicada na intercamada, com detalhamento da região analisada.

Em função da adesão completa ( $\geq 600$  V), o filme de DLC também apresentou menores teores de oxigênio e hidrogênio em relação ao carbono, ou seja, uma maior relação entre os compostos. Este comportamento é desejável, especialmente a eliminação de oxigênio, permitindo uma maior quantidade de ligações C-C e favorecendo as propriedades tribológicas do filme.

### 7.2.6 Nanoesclerometria linear

Com o objetivo de avaliar quantitativamente a adesão dos filmes, as amostras da série #B onde o filme de a-C:H ficou aderido foram submetidas ao ensaio de nanoesclerometria linear. A Figura 61 apresenta um esquema detalhando o resultado da amostra B3, onde 61a corresponde ao gráfico da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento e 61b apresenta uma imagem de MO da superfície riscada desta amostra na mesma escala da Fig. 61a. Neste caso, pode-se perceber o início do deslocamento com a aplicação de uma força normal ( $L_c$ ) de 300 mN.

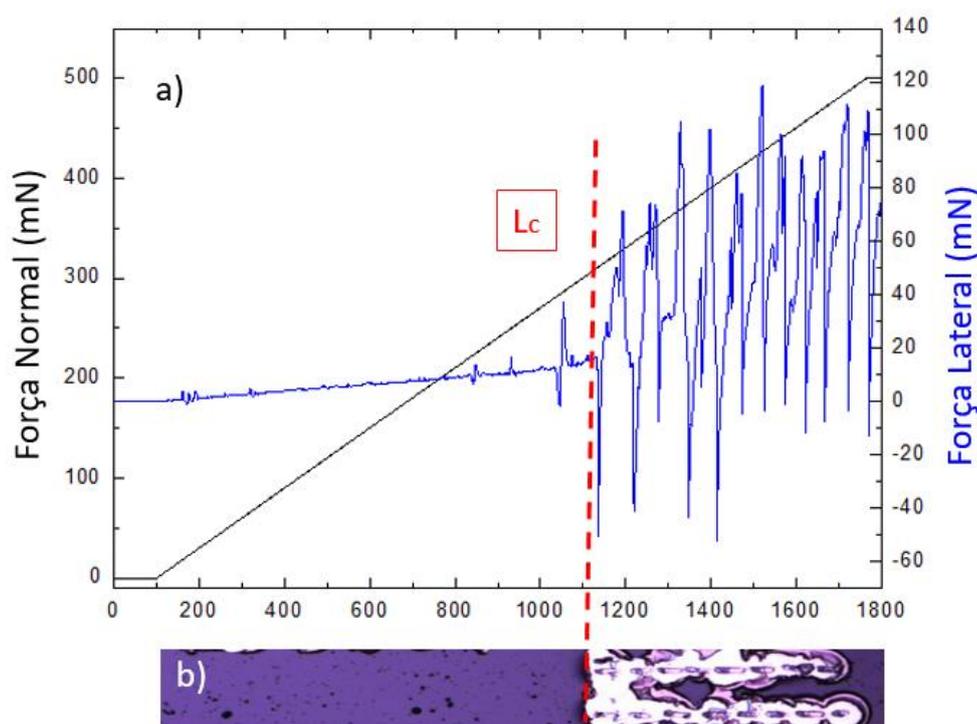


Figura 61 - Resultado do ensaio de esclerometria linear na amostra B3 onde: a) Comportamento da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento e b) imagem de MO da trilha de riscamento.

O resultado de todas as análises é apresentado na Figura 62. Duas delas (B2 e B5) não apresentaram deslocamento mesmo com a aplicação da carga máxima do equipamento de 500 mN, então seu ponto está sem barra de erro e há uma flecha indicando que sua  $L_c$  é maior a 500 mN. Entre esses resultados, nas amostras onde a

intercamada foi formada com 600 V (B3) e 700 V (B4) houve deslocamento em cargas próximas a 330 mN. As medições ocorreram sempre nas áreas centrais das amostras para a posição de medição não ser uma variável.

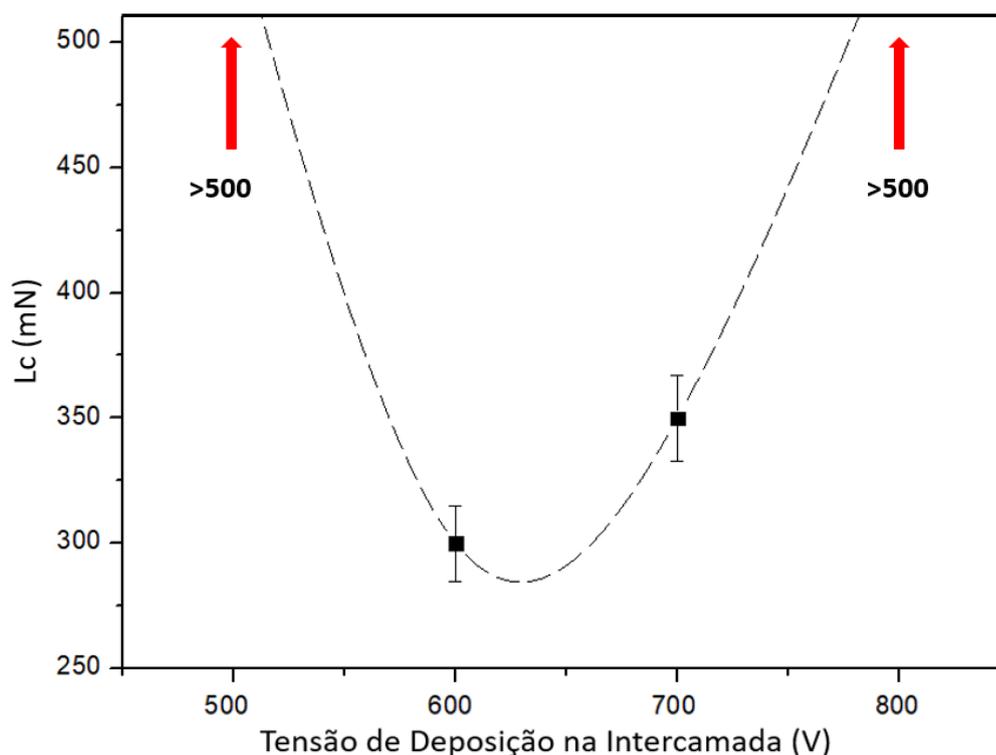


Figura 62 - Carga crítica de deslocamento para os revestimentos da série #B, com detalhe para as amostras B2 e B5 onde não houve deslocamento do filme.

Fica claro a forte influência das propriedades da intercamada na força de adesão de todo o filme. O incremento da tensão de deposição da intercamada foi responsável, primeiro, por garantir a adesão completa do filme sobre as amostras (sem falhas nas bordas) e, segundo, por atingir uma força de adesão acima do nosso limite de medição. Entendemos que a tensão de 500 V foi suficiente apenas para conseguir uma boa adesão de forma localizada, no centro da amostra, porém somente com a aplicação de um plasma a 800 V se conseguiu garantir a adesão em toda a amostra com o valor máximo de carga. A explicação pode vir de um detalhamento das tensões localizadas em cada ponto da amostra, porém é um fator que foge do objetivo deste trabalho neste momento.

## 8. APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Nestes últimos 4 anos, a Plasmar Tecnologia construiu um equipamento industrial de deposição de revestimentos DLC pela inédita tecnologia de confinamento eletrostático [11]. O reator foi financiado por um projeto misto de recursos públicos dentro do Edital TECNOVA (FAPERGS/FINEP/FIERGS) 16/2013 e recursos próprios da

Plasmar. O mesmo encontra-se operacional e executando testes diversos no intuito de otimizar o processo e desenvolver aplicações.

Como já discutido previamente dentro do contexto do trabalho, a redução ou eliminação das forças de atrito de duas superfícies em movimento relativo diminui as perdas energéticas em sistemas mecânicos como motores a combustão, atendendo ao paradigma atual da eficiência energética. Calcula-se que uma redução de 10% no atrito num motor possa gerar uma economia de aproximadamente 2% no consumo de combustível [89]. Neste sentido, o revestimento de DLC surge como opção e já é usado em diferentes partes dos motores.

Dentro das aplicações mecânicas, o motor de três cilindros e um litro do VW Up!, por exemplo, passou por uma total reformulação, incluindo a aplicação de um revestimento de DLC no pino de pistão, com o objetivo da redução de atrito. Como resultado se tem um motor com 61,5% mais torque e 28% mais potência, além de menor consumo, quando comparado a similares [90].

O pino de pistão é um elemento de ligação entre o pistão e a biela e é um dos componentes atualmente revestidos com DLC, pois é sujeito a cargas extremamente altas em direções alternadas. Este conjunto tem o trabalho de transmitir o movimento gerado pela combustão ao virabrequim. Ele está presente em todos os motores (um em cada cilindro). A Figura 63 esquematiza a localização destes componentes num motor.

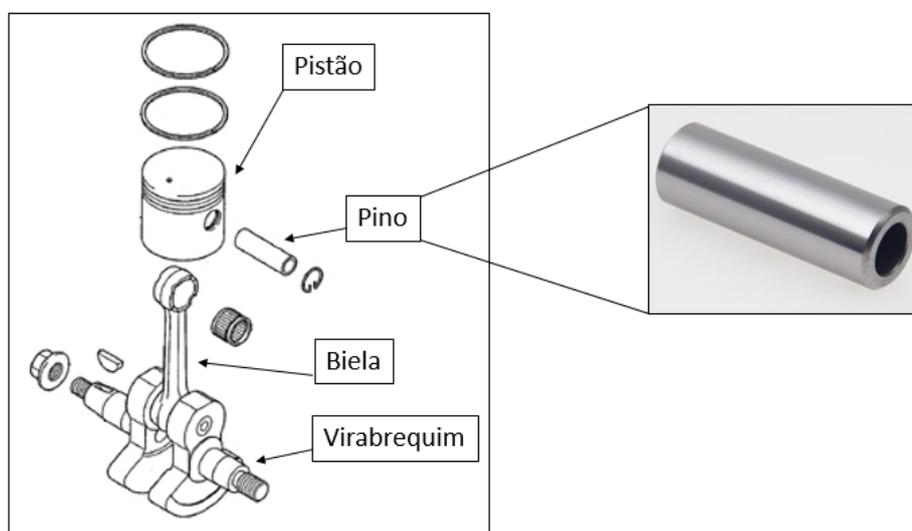


Figura 63 - Esquema da parte interna de um motor de automóvel, com detalhamento do pino do pistão.

Este elemento é amplamente fabricado tanto na produção de carros novos quanto para o mercado de reposição. Especialmente para itens de reposição, há diversos fabricantes em diferentes localidades procurando produzir itens mais próximos possíveis dos originais. Um destes fabricantes enviou amostras para a deposição de DLC no equipamento industrial da Plasmar Tecnologia e, apesar de não fornecer detalhes sobre os testes realizados, aprovaram as amostras e enviaram um

novo lote de peças. A Figura 64 apresenta a imagem do equipamento industrial e as amostras antes e depois da aplicação do revestimento.



Figura 64 - a) Equipamento industrial presente na Plasmar Tecnologia e detalhe do pino do pistão b) antes e c) depois da deposição do revestimento.

A receita para a deposição do DLC a nível industrial (deposição com carga completa) está sendo desenvolvida devido ao aumento de escala (do laboratório ao reator industrial) e considera fluxos, área ionizada e confinamento.

## 9. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho de pesquisa possibilitaram promover a otimização da adesão de filmes de DLC sobre ligas metálicas a partir de intercamadas contendo silício, que foram depositadas em diferentes condições de processo. Mais especificamente, foi possível determinar que, pela técnica de deposição utilizada, a dopagem do filme de DLC com silício com ou sem hidrogênio prejudicou a adesão do filme de DLC, enquanto que a aplicação de uma maior tensão elétrica do plasma na formação de uma intercamada simples contendo Si garantiu adesão total e carga crítica de delaminação maior a 500 mN, sem deslocamento espontâneo nas bordas das amostras.

Inicialmente foi elaborada uma série de amostras (denominada série #A), onde se avaliou diferentes arquiteturas de intercamadas/zona de dopagem com silício, antes da aplicação do DLC puro. Outras variações foram a presença ou não de hidrogenações (plasma de hidrogênio) e inclusão de hidrogênio na etapa de dopagem. Na segunda série (série #B) analisou-se o comportamento do filme em função de diferentes tensões elétricas no plasma de deposição da intercamada.

A série #A permite concluir que a amostra sem dopagem (A0) apresenta a menor área de defeitos superficiais, enquanto a dopagem piorou a qualidade superficial do filme. Além disso, o plasma de hidrogênio é essencial entre cada camada e sua ausência causa deslocamento imediato do filme. A inclusão de hidrogênio reverte esse quadro com a amostra A6 que apresenta o menor número de defeitos, porém maiores em tamanho. A camada dopada fundiu-se com a intercamada de silício, não sendo possível distingui-las por MEV ou GDOES. A baixa razão Si/C na intercamada/zona dopada é um dos fatores chaves para garantir a adesão, e houve uma tendência de queda nas amostras dopadas (A1 em diante) quanto maior a participação de hidrogênio (mais hidrogenações ou inclusão na dopagem). Apesar disso a amostra A0, sem dopagem, apresentou a menor razão, seguida pela amostra com a maior presença de hidrogênio, a A6. Em relação às propriedades mecânicas houve um comportamento semelhante, com a amostra A0 apresentando o valor mais alto de nanodureza, de 12,5 GPa e a carga crítica ( $L_c$ ) > 500 mN. A inclusão da dopagem piora as propriedades mecânicas do filme, gerando queda na dureza, com aumento em função do incremento de hidrogênio, e queda na carga crítica de deslocamento. Nota-se uma correlação entre a baixa razão Si/C e alta  $L_c$ , gerando boa adesão. Nesse sentido, apesar da amostra A6 demonstrar uma tendência de melhora entre as amostras com dopagem, os resultados determinaram que a amostra A0 possui as melhores propriedades.

Assumindo que o melhor resultado da série #A foi para o filme de arquitetura mais simples desenvolveu-se a série #B, onde foram aplicadas diferentes tensões elétricas no plasma de formação da intercamada, com o objetivo de melhorar

as propriedades do filme e diminuir/eliminar as falhas e deslocamento nas bordas das amostras. Inicialmente pode-se perceber que para tensões elétricas acima de 600 V, o deslocamento nas bordas (presente em todas as amostras anteriores da série #A) parou de ocorrer. Por mais que a tensão elétrica total aplicada no sistema seja de 500 V por exemplo, a tensão localizada, se pudesse ser medida nas bordas, seria diferente. Essa diferença pode causar diversas alterações físico-químicas na formação da intercamada, desde diferentes espessuras até ligações químicas e força de adesão localizada. Neste sistema sem dopagem houve baixo número de defeitos superficiais e pequena área superficial de defeitos, com valores estáveis e semelhantes à amostra A0. As amostras apresentaram incremento de rugosidade em função do aumento da tensão elétrica, especialmente em função do efeito de *sputtering*, porém a espessura da camada de silício (na região central da amostra) não sofreu alterações significativas. A razão Si/C na intercamada (quando baixa, considerada a chave para a adesão) aumentou com a aplicação de tensões elétricas mais elevadas, sendo que em 800 V obteve-se a maior razão, sem deslocamento. Assim, não só a razão Si/C determina adesão, como também as diferentes espécies químicas geradas em alta tensão elétrica e não estudadas no presente trabalho. Duas amostras desta série apresentaram carga crítica de deslocamento  $L_c > 500$  mN, sendo que a primeira (B2), como em todas as amostras da série #A, apresentou deslocamento nas bordas. Com o incremento da tensão elétrica e a adesão completa (amostra B3 em diante), houve uma queda na  $L_c$  que logo superou novamente os 500 mN na amostra B5, com a intercamada formada a 800 V. Neste contexto a arquitetura de camadas mais simples com o máximo de tensão para a formação da intercamada permite a formação de um filme sem delaminação nas bordas, com a menor razão de defeitos superficiais e com carga crítica superior a 500 mN.

A partir desse estudo entendemos que diversos fatores são responsáveis pela adesão completa com o valor máximo de carga crítica suportada pelo filme. A relação Si/C na intercamada, a hidrogenação, as temperaturas, a tensão elétrica do plasma na formação da intercamada e possivelmente, mas ainda não estudado, a geometria do confinamento eletrostático e as espécies química resultantes, especialmente quando tratamos de um equipamento em grande escala para revestimento de peças complexas.

Mesmo que outras descobertas precisem ser alcançadas, o conhecimento gerado pela pesquisa desenvolvida nesta tese viabilizou a determinação dos parâmetros iniciais para a deposição de um filme de DLC bem aderido (receita padrão replicada do laboratório ao reator industrial), sendo assim determinantes para obtenção de um revestimento de DLC para aplicações industriais em grande escala e baixo custo de produção, em particular em um pino de pistão, abrindo novos segmentos de mercado para a empresa Plasmar Tecnologia.

## 10. PERSPECTIVAS FUTURAS E APLICAÇÕES

Com a intenção de complementar o entendimento gerado neste trabalho de pesquisa, sugere-se uma avaliação mais completa da variação da tensão elétrica nas bordas e ainda das espécies química envolvidas. Pode-se utilizar análises de modelagem para estimar a tensão e temperatura em cada ponto da amostra, verificando a diferença entre as regiões centrais e as bordas para, com isso, fortalecer a explicação para a delaminação preferencial dessa segunda região.

Novos estudos devem ser realizados para compreender e otimizar o confinamento do plasma pelo modelo EC-PECVD em grandes volumes. Verificou-se que o modelo atual, apenas replicado do laboratório para o equipamento industrial, não oferece o confinamento adequado e não permite a utilização de toda a capacidade do equipamento, assim como não permite a aplicação do revestimento em peças com geometria complexa.

O diagnóstico do plasma de confinamento eletrostático via espectroscopia óptica pode trazer informação relevante da química do plasma e das espécies depositadas na intercamada visando ao entendimento do aumento da adesão do filme de DLC.

Após esses avanços, sugere-se estudos referentes à simplificação dos parâmetros para deposição do DLC. Indica-se atenção especial à temperatura, principal fator encarecedor do revestimento em função da maior energia e tempos gastos.

Por fim, realizando os avanços mencionados acima, o desenvolvimento do revestimento de DLC aplicado pela técnica de EC-PECVD em escada industrial estará apto a ser aplicado pela Plasmar Tecnologia em peças metálicas de diversas geometrias, e sugere-se um trabalho de divulgação e captação de clientes.

## 11. PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES EM EVENTOS

### **Artigos publicados:**

1. MILSCHI, L. ; BELAHSEN, I. ; LAIN, G. C. ; **TOMIELLO, S. S.** ; BOEIRA, C. D. ; BIM, L. T. ; CEMIN, F. ; MENEZES, C. M. ; PEROTTI, B. L. ; CATAFESTA, J. ; FIGUEROA, C. A. *Optical and tribological properties of decorative titanium carbonitride coatings. Surface Engineering*, v. 34, p. 562-568, 2018.
2. LAIN, G. C. ; CEMIN, F. ; MENEZES, C. M. ; AGUZZOLI, C. ; BAUMVOL, I. J. R. ; **TOMIELLO, S. S.** ; FIGUEROA, C. A. *Bias influence on titanium interlayer for titanium nitride films. Surface Engineering*, v. 32, p. 279-283, 2016.

### **Artigo em redação:**

1. **TOMIELLO, S.S.** ; PEROTTI, B. L. ; PIROLI, V. ; BOEIRA, C. D. ; LEIDENS, L. M. ; MICHELS, A. F. ; FIGUEROA, C. A. *Different interlayer/doped film architectures prompting DLC adhesion on steel. A ser submetido à Surface & Coatings Technology (2018).*

### **Apresentações em conferências:**

1. **Tomiello, S. S.** et al. *Different interlayer/doped film architectures prompting DLC adhesion on steel.* In: *XVII Brazilian MRS Meeting – XVII Encontro da SBPMat*, 2018, Natal –RN.
2. **Tomiello, S. S.** et al. *On the understanding of hydrogen etching role in the adhesion of DLC films on steel, using silicon-containing interlayers and Si-DLC doping.* In: *XVI Brazilian MRS Meeting – XVI Encontro da SBPMat*, 2017, Gramado – RS.

## Referências

1. BRAND, J.; GADOW, R.; KILLINGER, A. Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components. **Surface and Coatings Technology**, p. 180-181, 2004.
2. BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications.. **Surface and Coatings Technology**, 242, 2014. 214-225.
3. JUNQUEIRA, R. M. et al. Mechanical properties of interference thin films on colored stainless steel evaluated by depth- sensing nanoindentation. **Surface and Coatings Technology**, 201, 2006. 2431-2437.
4. DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Springer, 2008.
5. NIR, D.; . Energu dependence of the stress in diamond-like carbon films. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 4, p. 2954-2955, 1986.
6. WEI, C.; WANG, Y. S.; TAI, F. C. The role of metal interlayer on thermal stress, film structure, wettability and hydrogen content for diamond like carbon films on different substrate. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 407-412, 2009.
7. CAPOTE, G.; AL, E. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 4011-4017, 2008.
8. SÁNCHEZ-LOPEZ, J. C.; FÉRNANDEZ, A.; . Doping and alloying effects on dlc coatings. Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications. **Springer**, p. 311-338, 2008.
9. CEMIN, C.; AL, E. The influence of different silicone adhesion interlayers on the tribological behaviour of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 283, p. 115-121, 2015.
10. PAPAKONSTANTINO, P.; AL, E. The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films. **Diamond Related Materials**, v. 11, p. 1074-1080, 2002.
11. FERNANDES, M. V.; FIGUEROA, C. A.; **Plasma reactor comprises pulsed tension that generates and maintains high to low pressure glow, where system comprises multiple anode and multiple cathode**. BR102013029996-A2, 2016.
12. CHIAVERINI, V. **Aços-Carbono e aços-liga**. [S.l.]: ABM, 1971.
13. ELETRIC POWER RESEARCH INSTITUTE. **Carbon Steel Handbook**. 1ª. ed. Califórnia: [s.n.], 2006. 172 p.
14. NAYAR, A. **The steel handbook**. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2009.
15. BRINGAS, J. E. **Handbook of Comparative World Steel Standards**. 3ª. ed. West Conshohocken: [s.n.], 2004.

16. HOLMEBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26, n. 7, p. 787-795, 2000.
17. STACHOWIAK, G.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. 2. ed. [S.l.]: Boston, 2001. 744 p.
18. TICHI, J.; MEYER, D. Review of solid mechanics in tribology. **International Journal of Solid and Structures**, v. 37, p. 391-400, 2000.
19. CRISTINO, V. A. M.; AL, E. Surface roughness and material strength of tribo-pairs in ring compression tests. **Tribology International**, v. 44, p. 134-143, 2011.
20. AGOSTINHO, O. L.; AL, E. **Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de dimensões**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.
21. CZICHOS, H. **Tribology: a systems approach to the science and technology of friction, lubrication, and wear**. Amsterdam: Elsevier, 2009.
22. HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. London: Crc Press, 1992.
23. PETERSON, M. B. Galling wear of metals. **Wear of Materials**, v. 5, p. 293-301, 1985.
24. ASTM G 40. **Standard terminology relating to wear and erosion**. West Conshohocken: ASTM International, 2005.
25. HOKKIRIGAWA, K.; KATO, K.; LI, Z. Z. The effect of hardness on the transition of the abrasive wear mechanism on steels. **Wear**, v. 123, p. 241-251, 1998.
26. HOLMBERG, K.; ET AL, . Global energy consumption due to friction in trucks and buses. **Tribology International**, v. 78, p. 94-114, 2014.
27. HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDENIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221-234, 2012.
28. GROUPE RENAULT. Novos motores 1.0 SCE e 1.6 SCE proporcionam mais economia e prazer ao dirigir, 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/sTZSj6>>. Acesso em: 27 mar. 2018.
29. OHRING, M. **Materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 2001.
30. FREY, H.; KHAN, H. **Handbook of thin-films technology**. Berlin: Springer, 2016.
31. TAKAMI, A. Filmes finos: métodos de deposição. Disponível em: <[goo.glk8rlyn](http://goo.glk8rlyn)>. Acesso em: 20 jan. 2017.
32. HULTMAN, L.; SUNDGREN, J. E. **Handbook os hard coatings - Deposition technologies, properties and applications**. New Jersey: Bunsaw, 2001.
33. DONNET, C.; ERDEMIR, A. Solid lubricant coatings: recent developments and future trends. **Tribology Letters**, v. 17, p. 387-397, 2004.

34. FONTAINE, L.; DONNET, C.; ERDENIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications**. [S.l.]: Springer, 2008.
35. MIYOSHI, K. Durability evaluation of selected solid lubricating films. **Wear**, v. 252, p. 1061-1065, 2004.
36. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering**, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.
37. PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD): Principles, technology and applications**. [S.l.]: William Andrew Publishing, 1999.
38. MARTIN, P. M. **Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, applications and technology**. Los Angeles: William Andrew Publishing, 2009.
39. DUFRÉNE, S. M.; AL, E. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement. *Surface and Coatings Technology*. **Surface and Coating Technology**, v. 258, p. 219-224, 2014.
40. DUFRÉNE, S. M.; AL, E. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition enhanced by electrostatic confinement: structure, properties, and modeling. **Materials Science and Processing**, v. 117, p. 1217-1225, 2014.
41. GALLO, S. C.; AL, E. Electrostatically confined plasma in segmented hollow cathode geometries for surface engineering. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, p. 3028-3032, 2011.
42. ARSLANBEKOV, R.; ET AL. Cage discharge: Theory and experiment. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 24, p. 1079-1094, 1996.
43. MCWILLIAMS, A. **Physical vapour deposition (PVD): Global Markets**. [S.l.]. 2014.
44. BERGMANN, E. **Decorative coatings: history, application requirements, nanocomposite innovations**. Mikkeli International Industrial Coating Seminar. 2010.
45. JUNQUEIRA, R. M. R. **Caracterização de filmes finos de coloração por interferência de aços inoxidáveis**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 99. 2004.
46. AISENBERG, S.; CHABOT, R. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 8, p. 2953-2958, 1971.
47. APLICAÇÕES DE FILMES DLC. Disponível em: <[goo.gl/fytlyl](http://goo.gl/fytlyl)>. Acesso em: 10 jan. 2009.
48. APLICAÇÕES DE FILMES DLC. Disponível em: <[goo.gl/otwhm](http://goo.gl/otwhm)>. Acesso em: 10 jan. 2009.
49. GOPALAKRISHNAN, B.; SUBRAMANYAM, S. V. Many phases of carbon. **Resonance**, v. 7, p. 10-19, 2002.
50. NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A. A perspective on the optimization of hard carbon and related coatings for engineering applications. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6619-6653, 2007.

51. PETRY, E. R. **Efeito da temperatura na estrutura físico-química de intercamadas depositadas a partir de HMDSO para adesão de dlc em aço**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 71. 2016.
52. ERDENIR, A.; AL, E. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 632-637, 2000.
53. ERDEMIR, A. Genesis of superlow friction and wear in diamond-like carbon films. **Tribology International**, v. 37, p. 1005-1012, 2004.
54. SCHEDIN, E. Galling mechanisms on sheet forming operations. **Wear**, v. 179, p. 123-128, 1994.
55. MENDES, M. A.; AL, E. Laboratory and field analysis on the tribological behavior of coated and uncoated forming tools. **International Journal of Material Forming**, v. 1, p. 1247-1250, 2008.
56. VETTER, J.; AL, E. Hard coatings for lubrication reduction in metal forming. **Surface and Coatings Technology**, v. 86, p. 739-747, 1996.
57. PALM, J.; THOLLANDER, P. An interdisciplinary perspective on industrial energy efficiency. **Applied Energy**, v. 87, p. 3255-3261, 2010.
58. DONNET, C.; ET AL. Friction control of diamond-like carbon coatings. **Surface and Coatings Technology**, p. 456-462, 1997.
59. ERDEMIR, A.; ET AL. Genesis of superlow friction and wear in diamond-like carbon films. **Tribology International**, v. 37, p. 1005-1012, 2004.
60. GAHLIN, R.; LARSSON, M.; HEDENQVIST, P. . Me-C:H coatings in motor vehicles. **Wear**, v. 249, 2001.
61. ASTM STP640. **Adhesion measurement of thin films, thick films, and bulk coating**. West Conshohocken: [s.n.], 1970. 401 p.
62. GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 428-434, 1999.
63. DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v. 226, p. 30-34, 1993.
64. CHEN, H.; AL, E. Growth of diamond films on stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 212, p. 169-172, 1992.
65. LEE, K.; AL, E. Design of W buffer layer for adhesion improvement od DLC films on tool steels. **Thin Solid Films**, v. 377, p. 261-268, 2000.
66. NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A. A perspective on the optimization of hard carbon and related coatings for engineering applications. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6619-6653, 2007.
67. SILVA, V. M.; AL, E. Surface modification of 6150 steel substrates for the deposition of thick and adherent diamond-like carbon coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 3703-3707, 2011.

68. MOSANER, P.; AL, E. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films: reducing internal stress by thermal annealing. **Applied Surface Science**, v. 208, p. 561-565, 2003.
69. GUO, T.; AL, E. Microstructure and mechanical properties of Ti/Al co-doped DLC films: Dependence on sputtering current, source gas, and substrate bias. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 51-59, 2017.
70. SALAH, N.; AL, E. Tribological behavior of diamond-like carbon thin films deposited by the pulse laser technique at different substrate temperatures. **Tribology International**, v. 103, p. 274-280, 2016.
71. CRESPI, A. E.; ET AL. Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature. **Vacuum**, v. 144, p. 243-246, 2017.
72. CHEN, C. C.; HONG, F. C. N. Interfacial studies for improving the adhesion of Diamond-like carbon films on steel. **Applied Surface Science**, v. 243, p. 296-303, 2005.
73. BENTZON, M. D. Metallic interlayers between steel and diamond-like carbon. **Surface and Coatings Technology**, v. 68, p. 651-655, 1994.
74. NOTHE, M.; AL, E. Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers. **Applied Surface Science**, v. 179, p. 122-128, 2001.
75. AZZI, M.; AL, E. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers. **Surface and Coating Technology**, v. 204, p. 2986-994, 2010.
76. SIGMA-ALDRICH. Tetramethylsilane. Disponível em: <goo.go/sp3nlx>. Acesso em: 17 jan. 2017.
77. CEMIN, F.; AL, E. Identification of the chemical bonding promoting adhesion of ac:h thin films on ferrous alloy intermediated by a six:h buffer layer. **Applied Materials and Interfaces**, v. 7, p. 15909-15917, 2015.
78. DAMASCENO, J. C. Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates. **Surface and Coatings Technology**, v. 133-134, p. 247-252, 2000.
79. LI, X. W.; AL, E. Stress reduction of Diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. 190-193, 2013.
80. VERGUDUSAMY, B.; AL, E. Friction properties of DLC/DLC contacts in base oil. **Tribology International**, v. 44, p. 922-932, 2011.
81. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT 11003 - Tintas - Determinação de aderência**. [S.l.]. 2009.
82. GOLDSTEIN, J. I.; ET AL. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 3ª. ed. New York: Plenum Publishers, 2003.
83. VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. **Surface Analysis: The principal techniques**. 3ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.

84. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 1564-1583, 1992.
85. ZHANG, T. H.; AL, E. Substrate effects of the micro/nanomechanical properties of TiN coatings. **Tribology Letter**, v. 17, p. 911-916, 2001.
86. HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.; . **Coating Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering**. [S.l.]: Elsevier, 2009.
87. GAGO, R.; AL, E. Effect of the substrate temperature on the deposition of hydrogenated amorphous carbon by PACVD at 35 kHz. **Thin Solid Films**, v. 338, p. 88-92, 1999.
88. CRESPI, A. E. et al. Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature. **Vacuum**, v. 144, p. 243 - 246, 2017.
89. BASSHUYSEN, V. R.; SCHÄFER, F. Internal Combustion Engines Handbook. **SAE International**, Warrendale, p. 118 - 122, 2004.
90. EQUIPE MECÂNICA ONLINE. Motor VW TSI usa pacote tecnológico desenvolvido pelo Centro Tecnológico MAHLE. **Portal Mecânica Online**, 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/Aeuit2>>. Acesso em: 16 abr. 2018.
91. CONSTANTINI, R.; MIREMAD, B. Performance of hard coating, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications. **Surface and Coatings Technology**, 120-121, 1999. 728-733.