



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/01.22.11.07-TDI

## OTIMIZAÇÃO DA ADERÊNCIA DE FILMES DE DLC CRESCIDOS SOBRE AÇOS DE APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Patrícia Cristiane Santana da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 16 de janeiro de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3SK6K78>>

INPE  
São José dos Campos  
2019

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**

### **Presidente:**

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

### **Membros:**

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Murilo Luiz Silva Gino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/01.22.11.07-TDI

## **OTIMIZAÇÃO DA ADERÊNCIA DE FILMES DE DLC CRESCIDOS SOBRE AÇOS DE APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

Patrícia Cristiane Santana da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 16 de janeiro de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3SK6K78>>

INPE  
São José dos Campos  
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Silva, Patrícia Cristiane Santana da.

Si38o Otimização da aderência de filmes de DLC crescidos sobre aços de aplicação industrial / Patrícia Cristiane Santana da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2019.

xxx + 125 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/01.22.11.07-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. DLC. 2. Aderência. 3. PECVD. 4. Cátodo adicional. 5. a-Si:H. I.Título.

CDU 620.1:67-034.14

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Patricia Cristiane Santana da Silva**

Título: "OTIMIZAÇÃO DA ADERÊNCIA DE FILMES DE DLC CRESCIDOS SOBRE AÇOS DE APLICAÇÃO INDUSTRIAL"

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

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi

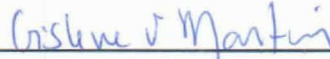


Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

( ) Participação por Vídeo - Conferência

( ) Aprovado ( ) Reprovado

Dra. Gislene Valdete Martins



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

( ) Participação por Vídeo - Conferência

(X) Aprovado ( ) Reprovado

Dr. João Paulo Barros Machado



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

( ) Participação por Vídeo - Conferência

(X) Aprovado ( ) Reprovado

Dr. Marco Antonio Ramirez Ramos



Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

( ) Participação por Vídeo - Conferência

(X) Aprovado ( ) Reprovado

Dr. André Contin



Convidado(a) / UFG / Aparecida de Goiás - GO

( ) Participação por Vídeo - Conferência

(X) Aprovado ( ) Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

São José dos Campos, 16 de janeiro de 2019



*“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém”*

Dalai Lama





À minha família.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (atual LABAS), pela oportunidade de realização dos estudos e utilização de suas instalações.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro, relacionado ao processo 2013/25539-0, que tornou esse trabalho possível.

Ao Instituto de Estudos Avançados (IEAv), pela oportunidade de utilização de suas instalações.

Ao grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE).

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo (IFSP), pela possibilidade de dedicar algum tempo da jornada de trabalho à conclusão da tese.

Ao meu orientador, prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, por todo apoio, suporte, conhecimento compartilhado, orientação, discussões e sugestões.

Ao prof. Dr. Getúlio de Vasconcelos e ao René Martin Volu, pela presteza e colaboração na utilização dos equipamentos do IEAv.

Aos amigos e colegas do LAS, pelo companheirismo, discussões e enriquecimento do cotidiano.

Aos amigos de fora do INPE, pela amizade, apoio e paciência.

À minha família, sempre.



## RESUMO

Diferentes interfaces e tratamentos superficiais foram estudados com o objetivo de superar a dificuldade de obtenção de filmes de Carbono tipo Diamante (DLC) aderentes sobre aços, ocasionada principalmente devido às diferenças nas propriedades mecânicas e térmicas destes materiais. Foram utilizados aços com composições químicas e estruturas cristalinas distintas: AISI 1020, AISI 316, AISI 4340, AISI M2. Após modificações na técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) com fonte DC pulsada através da introdução de um catodo adicional, diferentes variedades amorfas foram estudadas. Os filmes e os substratos foram caracterizados por meio de Espectroscopia de Espalhamento Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, Indentação Rockwell C e Difração de Raios X. A superfície dos aços foi modificada, por meio de carbonitretação, resultando em uma camada de a-CN:H (nitreto de carbono amorfo hidrogenado) sobre a superfície. Constatou-se que temperaturas e pressões mais baixas favorecem a obtenção de filmes mais aderentes. Isto foi constatado tanto para o filme de a-C:H (carbono amorfo hidrogenado, DLC) crescido direto sobre camada de a-CN:H quanto para o revestimento obtido no conjunto DLC – a-Si:H – a-CN:H. A aderência foi estudada a partir do crescimento de interfaces de a-Si:H (silício amorfo hidrogenado). Observou-se um comportamento de diminuição da aderência em função do aumento da tensão de descarga durante a deposição de a-Si:H. Este padrão foi observado tanto na aderência do próprio filme de a-Si:H sobre o aço, quanto na aderência do conjunto a-C:H – a-Si:H. Também se analisou a influência da variação da tensão de descarga na estrutura dos filmes de a-C:H, além do reflexo dessa variação na aderência. Verificou-se que a variação na tensão de descarga durante a deposição filme de a-C:H possui relação direta com a aderência do filme, ainda que a interface de a-Si:H tenha sido depositada em parâmetros fixos. Isto forneceu um indicativo de que a aderência de filmes de a-C:H, depositados por meio de PECVD com sistema de catodo adicional, está diretamente relacionada com a criação de um estado de deposição menos energético, em condições nas quais a intensa interação dos elementos reativos do plasma não acarrete em aumento de temperatura. Foi constatado que, embora aumente a taxa de deposição dos filmes, o aumento da tensão de deposição produz filmes de a-C:H com maior aspecto gráfitico. A partir do estudo, foram produzidos filmes com alta aderência em todos substratos, utilizando tensão de deposição de -750 V. A qualidade da interface formada foi evidenciada a partir do crescimento de filmes espessos de a-C:H sobre os aços. A influência da dureza do substrato na aderência do filme foi avaliada por meio do tratamento térmico do aço AISI 420, adicionado ao estudo para este fim. Constatou-se que o endurecimento da superfície a partir da mudança de fase não promove aumento da aderência do revestimento. Adicionalmente, filmes de SiC (carbeto de silício) foram produzidos através da técnica de laser cladding, e pela primeira vez, foram aplicados como interface para a promoção de aderência de filmes de DLC, embora o mecanismo de seu crescimento não seja difusional. A camada de SiC obtida por laser cladding pura ou combinada com o filme de a-Si:H foi capaz de promover boa aderência aos aços AISI 316 e AISI 4340, abrindo um novo campo de estudo.

Palavras-chave: DLC, Aderência, PECVD, Catodo Adicional, a-Si:H, a-C:H, Laser Cladding.



# ADHESION OPTIMIZATION OF DLC FILMS GROWN ON STEELS OF INDUSTRIAL APPLICATION

## ABSTRACT

Different interlayers and surface treatments were studied in order to overcome the difficult to obtain adherent Diamond-like Carbon (DLC) films over steel substrates, which is caused by mismatch of mechanical and thermal properties between Diamond-Like Carbon (DLC) films and steel. In this study, it was used some types of steel with different chemical compositions and crystalline structures: AISI 1020, AISI 316, AISI 4340, AISI M2. After modifications in the pulsed DC PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) technique through the addition of a cathode, different amorphous varieties were studied. Films and substrates were characterized by Raman Scattering Spectroscopy, Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, Rockwell Indentation and X-Ray Diffraction. Steel surfaces was modified by carbonitriding process, resulting in a-CN:H (hydrogenated amorphous carbon nitride) composed surface. It was observed that lower temperatures and lower pressure contributes to enhance films adhesion. This behavior was observed for both a-C:H film (hydrogenated amorphous carbon, DLC) grown directly on a-CN:H layer and for the coating obtained on the DLC-grown on a-Si:H deposited on a-CN:H. Adhesion was studied by using an a-Si:H (hydrogenated amorphous silicon) interlayer. A decrease in adhesion behavior was observed as a function of the increase in bias voltage during a-Si:H deposition. This result was observed for both a-Si:H and a-C:H grown over a-Si:H adhesion on substrate. The influence of the bias voltage on the a-C:H structure and adhesion on steel samples was also analyzed. It can be observed that bias voltage variation during a-C:H growth causes changes on film adhesion, even though a-Si:H interlayer has been grown in fixed parameters. This provided an indication that the adhesion of a-C:H films deposited by PECVD by using it with an additional cathode system is directly related to the creation of a less energetic deposition state in which the intense interaction of plasma reactive elements does not cause an increase in temperature. It was observed that, although the deposition rate of the films increases, the increase in the deposition tension produces films of a-C:H with greater graphitic aspect in its structure.. From this study, films with high adhesion were produced in all used steels samples, with deposition -750V bias voltage The growth of thicker DLC films over steel evidenced the quality of silicon interlayer. Substrate hardness influence on films adhesion was evaluated through the heat treatment of AISI 420 steel, which was added to the study for this purpose. It has been found that hardening of the surface from the phase change through HT does not increase coatings adhesion. In addition, SiC films (silicon carbide) were produced by using laser cladding technique, and for the first time, they were applied as an interlayer adhesion in DLC film, although DLC growth mechanism is not a diffusional process. The SiC layer obtained by using laser cladding, and its combination with a-Si:H film was able to promote good adhesion to AISI 316 and AISI 4340 steels, starting a new field of study.

Keywords: DLC, Adhesion, PECVD, Additional Cathode, a-Si:H, a-C:H, Laser Cladding.





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – (a) Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono, (b) distribuição espacial dos orbitais de valência s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub> .....	6
Figura 2.2 – Representação esquemática das três hibridizações do carbono.....	7
Figura 2.3 – Representação dos aglomerados de hibridização sp <sup>2</sup> em filmes de DLC..	8
Figura 2.4 – Diagrama de fases ternário do carbono amorfo .....	9
Figura 2.5 – Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD .....	12
Figura 2.6 – Esquema do processo de densificação por subimplantação .....	14
Figura 2.7 – Processo básico de subimplantação: penetração direta, relaxação da região densificada e penetração indireta, ou por colisão com recuo. ....	15
Figura 2.9 – Princípio do teste de indentação VDI 3198 .....	21
Figura 2.10 - Comparação entre espectros Raman de diferentes materiais carbonosos.	23
Figura 2.11 – Aumento da fotoluminescência em função do aumento da %H.....	24
Figura 3.1 – Sistema de deposição.....	29
Figura 3.2 – Representação esquemática do reator PECVD com fonte DC pulsada e catodo adicional.....	30
Figura 3.3 – Forma dos pulsos na fonte de corrente DC-pulsada modificada .....	31
Figura 3.4 – Representação esquemática do reator PECVD com catodo adicional ....	31
Figura 3.5 – Imagem do sistema de deposição com catodo adicional.....	32
Figura 3.6 – Representação esquemática dos filmes de DLC crescidos sobre a superfície carbonitretada .....	33
Figura 3.7 – Parâmetros de crescimento do filme DLC sobre superfície carbonitretada.	34
Figura 3.8 – Representação esquemática dos filmes de DLC crescidos sobre filme de a-Si:H depositado sobre superfície carbonitretada.....	34
Figura 3.9 – Parâmetros de crescimento do filme DLC sobre a-Si:H depositado sobre superfície carbonitretada: Condição 1.....	35
Figura 3.10 – Parâmetros de crescimento do filme DLC sobre a-Si:H depositado sobre superfície carbonitretada: Condição 2.....	36
Figura 3.11 – Parâmetros de crescimento dos filmes de a-Si:H.....	37

Figura 3.12 – Parâmetros de crescimento dos filmes de DLC sobre a-Si:H crescidos com variação na tensão.....	38
Figura 3.13 – Parâmetros de crescimento dos filmes de DLC sobre a-Si:H crescidos com variação na pressão.....	39
Figura 3.14 – Representação do processo de laser cladding.....	39
Figura 3.15 – Representação esquemática dos filmes de DLC crescidos sobre a camada de SiC.....	41
Figura 3.16 – Sequência de etapas da produção de amostras de DLC sobre o mesmo aço com diferentes durezas a partir de têmpera. ....	42
Figura 4.1 – Porcentagem de carbono na composição dos aços.....	46
Figura 4.2 – Perfil de rugosidade do aço após polimento.....	47
Figura 4.3 – Espectro de difração de raios X do aço AISI 316.....	48
Figura 4.4 – Espectro de difração de raios X do aço AISI 1020.....	49
Figura 4.5 – Espectro de difração de raios X do aço AISI 4340.....	49
Figura 4.6 – Espectro de difração de raios X do aço AISI M2.....	50
Figura 4.7 – Espectros Raman para os filmes de DLC crescidos sobre os aços AISI M2, 316, 1020 e 4340.....	51
Figura 4.8 – Espectro Raman ajustado por funções gaussianas.....	52
Figura 4.9 – Posição das Bandas D e G dos filmes de DLC crescidos sobre os diferentes aços.....	53
Figura 4.10 – Razão $I_D/I_G$ para a banda G dos filmes de DLC crescidos sobre os diferentes aços.....	54
Figura 4.11 – Largura à meia altura (FWHM) para a banda G dos filmes de DLC crescidos sobre os diferentes aços.....	55
Figura 5.1 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras de DLC sobre a-Si:H depositado em superfície carbonitretada.a 430°C.....	57
Figura 5.2 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras de DLC sobre a-Si:H depositado em superfície carbonitretada.a 350°C.....	59
Figura 5.3 – Imagem da seção transversal e da análise de EDS do revestimento de DLC crescido sobre interface de silício após processo de carbonitretação.....	60
Figura 5.4 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nos aços após carbonitretação.....	61
Figura 5.5 – Imagem da seção transversal e da análise de EDS do revestimento de DLC crescido após processo de carbonitretação.....	62

Figura 6.1 – Espectros Raman dos filmes de a-Si:H com variação na tensão de -1 a -12 kV .....	64
Figura 6.2 – Ajuste do espectro Raman para o filme de a-Si:H.....	65
Figura 6.3 – Espessura dos filmes de silício em função da tensão de polarização .....	66
Figura 6.4 – Taxa de deposição dos filmes de a-Si:H em função da tensão de descarga.....	67
Figura 6.5 – Dureza dos filmes de a-Si:H em função da tensão na interface .....	69
Figura 6.6 –Carga aplicada (mN) em função da profundidade de indentação (nm) para filme de a-Si:H. ....	70
Figura 6.7 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme a-Si:H crescido sobre o aço AISI 316. ....	71
Figura 6.8 – Espectros Raman para os filmes de DLC crescidos sobre o aço AISI 316 com variação na tensão de -1 a -12 kV.....	73
Figura 6.9 – Espectros Raman para os filmes crescidos a -1 e -12 kV .....	74
Figura 6.10 – Posição das bandas D e G do espectro Raman em função da tensão de deposição dos filmes de DLC .....	75
Figura 6.11 – FWHM da banda G do espectro Raman em função da tensão de deposição dos filmes de DLC .....	75
Figura 6.12 – Razão entre as intensidades D e G ( $I_D/I_G$ )do espectro Raman em função da tensão de deposição dos filmes de DLC .....	76
Figura 6.13 – Espessura dos filmes de DLC em função da tensão de polarização .....	77
Figura 6.14 – Espessura da camada de a-Si:H.....	78
Figura 6.15 – Taxa de deposição dos filmes de a-C:H em função da tensão de descarga.....	78
Figura 6.16 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC crescido a partir de diferentes tensões de descarga sobre aço AISI 316.	80
Figura 6.16 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC crescido a partir de diferentes tensões de descarga. (continuação) .....	81
Figura 6.17 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V sobre os diferentes aços.	83
Figura 6.18 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -6 kV sobre os diferentes aços.	84

Figura 6.19 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -12 kV sobre os diferentes aços.

85

Figura 6.20 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V e pressão de  $3 \times 10^{-3}$  Torr

Figura 6.21 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V e pressão de  $1,5 \times 10^{-2}$  Torr sobre os diferentes aços..... 88

Figura 6.22 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V e pressão de  $4,5 \times 10^{-2}$  Torr sobre os diferentes aços..... 89

Figura 6.23 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC crescido em 3 horas ..... 91

Figura 6.24 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC crescido em 4,5 horas ..... 92

Figura 6.25 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, em aço com e sem tratamento térmico com interface a -0,75 kV..... 94

Figura 6.26 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, em aço com e sem tratamento térmico com interface a -6 kV..... 95

Figura 7.1 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI 316..... 98

Figura 7.2 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre 1020..... 98

Figura 7.3 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre 4340..... 99

Figura 7.4 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre M2 ..... 99

Figura 7.5 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC..... 100

Figura 7.6 – Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI 316 ..... 101

Figura 7.7 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI1020 ..... 102

Figura 7.8 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI 4340 .....	102
Figura 7.9 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre M2.....	103
Figura 7.10 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC .....	104
Figura 7.11 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI 316 .....	105
Figura 7.12 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI 1020 .....	106
Figura 7.13 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI 4340 .....	106
Figura 7.14 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI M2 .....	107
Figura 7.15 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC .....	108



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados no laser cladding .....	40
Tabela 4.1 – Composições químicas dos aços utilizados (% em massa).....	45
Tabela 4.2 – Dureza dos aços utilizados.....	46
Tabela 7.1 – Comparativo entre taxas de deposição de acordo com técnica, pressão e temperatura utilizados.....	68
Tabela 6.1 – Dureza do aço AISI 420 em função do tratamento térmico .....	93





## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço ( <i>American Iron and Steel Institute</i> )
ASPN	Nitretação por Plasma em Tela Ativa ( <i>Active Screen Plasma Nitriding</i> )
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais ( <i>American Society for Testing and Materials</i> )
CMS	Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DC	Corrente contínua ( <i>Direct current</i> )
DIMARE	Diamantes e Materiais Relacionados
DLC	Carbono tipo diamante ( <i>Diamond-like carbon</i> )
DLCH	Carbono amorfo tipo diamante hidrogenado ( <i>Diamond-like a-C:H</i> )
ECR	Ressonância Ciclotrônica do Elétron ( <i>Electron Cyclotron Resonance</i> )
ECWR	Ressonância de Onda Elétron Ciclotrônica ( <i>Electron Cyclotron Wave Resonance</i> )
ERE	Elétrons retroespalhados
ES	Elétrons secundários
ETE	Engenharia e Tecnologia Espaciais
FCVA	Arco catódico filtrado em vácuo ( <i>Filtered Cathodic Vacuum Arc</i> )
FWHM	Largura à meia altura ( <i>Full width at half maximum</i> )
GLCH	Carbono amorfo tipo grafite ( <i>Graphite-like a-C:H</i> )
IBAD	Deposição Assistida por Feixe de Íons ( <i>Ion Beam-Assisted Deposition</i> )
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
MSIBD	Detector de Massa Seleccionada num Feixe de Íons ( <i>Mass-Separated Ion Beam Deposition</i> )
PECVD	Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma ( <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> )

PLCH	Carbono amorfo tipo polímero hidrogenado ( <i>Polymer-like a-C:H</i> )
PLD	Deposição por laser pulsado ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> )
PVD	Deposição Física na Fase Vapor ( <i>Physical Vapor Deposition</i> )
RF	Radiofrequência ( <i>Radio frequency</i> )
RH	Umidade relativa ( <i>Relative humidity</i> )
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>
TRIM	<i>Transport of Ions in Matter</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu\text{m}$	Micrometro
1s, 2s, 2p	Níveis e subníveis de energia
A	Ampère
Å	Angstrom
a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
a-CN:H	Nitreto de carbono amorfo hidrogenado
a-Si:H	Silício amorfo hidrogenado
a-SiC:H	Carbeto de silício amorfo hidrogenado
Ar	Argônio
C	Carbono
$\text{C}_2\text{H}_2$	Acetileno
$\text{CH}_4$	Metano
Cr	Cromo
CrN	Nitreto de cromo
$d$	Deslocamento total (m)
$E_{2g}$	Primeira ordem de simetria
$E_p$	Energia limiar de penetração
$E_s$	Módulo de Young
eV	Eletronvolt
GPa	Giga Pascal
H	Hidrogênio
h	Hora
h e $h_0$	Raios de curvatura final e inicial do filme/substrato
Hz	Hertz
kV	Quilovolt
L	Comprimento
L	Litro
min	Minuto
mm	Milímetro
Mn	Manganês

Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
N	Newton
Ni	Níquel
NL	Carga normal aplicada no desgaste (N)
nm	Nanometro
°C	Grau Celsius
Pa	Pascal
px, py, pz	Orbitais
s	Segundo
sccm	Centímetro cúbico por minuto ( <i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i> )
Si	Silício
SiH <sub>4</sub>	Silano
sp, sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>	Hibridizações
T	Espessura do filme
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
Ti	Titânio
TiAlN	Nitreto de titânio e alumínio
TiCN	Carbonitreto de titânio
TiN	Nitreto de titânio
t <sub>s</sub>	Espessura do substrato
V	Vanádio
V	Volt
V	Volume perdido no desgaste (mm <sup>3</sup> )
W	Tungstênio
W	Watt
WR	Taxa de desgaste (mm <sup>3</sup> /N.m)
v	Coeficiente de Poisson
σ, π	Ligações do carbono

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Filmes de DLC.....	5
2.2 Deposição de filmes a-C:H por PECVD .....	11
2.3 Mecanismo de subimplantação iônica .....	13
2.4 Laser Cladding .....	15
2.5 Carbonitretação .....	17
2.6 Propriedades tribológicas e aderência dos filmes de DLC .....	18
2.6.1 Aderência.....	18
2.6.2 Aderência por Indentação Rockwell .....	21
2.7 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	22
2.8 Perfilometria Óptica .....	25
2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	25
2.10 Difratomia de Raios X.....	26
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>27</b>
3.1 Preparação dos substratos .....	28
3.2 Sistema de deposição via PECVD com DC pulsada com catodo adicional.....	28
3.3 Deposição de DLC sobre superfície carbonitretada .....	33
3.4 Deposição de DLC sobre a-Si:H crescido em superfície carbonitretada .....	34
3.5 Estudo da camada intermediária de a-Si:H.....	36
3.6 Deposição de filmes de DLC com variação na tensão .....	37
3.7 Preparação de amostras: Aço – a-Si:H – DLC, com variação na tensão de polarização .....	38
3.8 Preparação de amostras: Aço – a-Si:H – DLC com variação na pressão de deposição .....	38
3.9 Deposição de filmes de DLC sobre filme de SiC depositado por laser cladding...	39
3.10 Estudo do efeito da dureza do substrato na aderência de filmes de DLC .....	41
3.11 Estudo do tempo de crescimento dos filmes de DLC .....	42
3.12 Caracterização dos filmes.....	43

3.13 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	43
3.14 Perfilometria óptica .....	43
3.15 Difractometria de raios X .....	43
3.16 Indentação Rockwell C .....	43
3.17 Nanoindentação.....	44
<b>4 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO FILME DE DLC .....</b>	<b>45</b>
4.1 Caracterização do substrato .....	45
4.1.1 Composição química.....	45
4.1.2 Dureza dos aços .....	46
4.1.3 Rugosidade do substrato .....	47
4.1.4 Caracterização estrutural .....	47
4.2 Estudo da influência do substrato nas propriedades estruturais do filme de DLC	50
4.2.1 Espectroscopia Raman .....	51
<b>5 ESTUDO DA CARBONITRETAÇÃO COMO MECANISMO DE PROMOÇÃO DE ADERÊNCIA DO DLC NOS DIFERENTES AÇOS.....</b>	<b>56</b>
5.1 Carbonitretação da superfície e deposição de filmes de a-Si:H .....	56
5.1.1 Carbonitretação a 430°C seguida de deposição de a-Si:H.....	56
5.1.2 Carbonitretação a 350°C seguida de deposição de a-Si:H.....	58
5.2 Carbonitretação da superfície .....	60
5.2.1 Carbonitretação a 350°C.....	60
<b>6 ESTUDO DA ADERÊNCIA A PARTIR DO CRESCIMENTO DE INTERFACE DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO .....</b>	<b>63</b>
6.1 Caracterização do filme a-Si:H .....	63
6.1.1 Espectroscopia Raman dos filmes a-Si:H.....	63
6.1.2 Espessura e taxa de crescimento .....	65
6.1.3 Dureza .....	69
6.1.4 Aderência.....	70
6.2 Análise da influência da tensão de descarga nos filmes de DLC crescidos sobre a-Si:H .....	72
6.2.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	72
6.2.2 Espessura e taxa de crescimento .....	76
6.2.3 Aderência.....	79
6.3 Crescimento de filmes de a-Si:H com variação na tensão de polarização. ....	81
6.4 Crescimento de filmes de a-Si:H com variação na pressão de polarização. ....	86

6.5	Estudo da aderência em função da espessura do filme de DLC .....	90
6.6	Influência da dureza do substrato na aderência de filmes de DLC com interface de a-Si:H .....	93
<b>7</b>	<b>ESTUDO DA ADERÊNCIA DO A PARTIR DO CRESCIMENTO DE INTERFACE DE CARBETO DE SILÍCIO POR LASER CLADDING .....</b>	<b>97</b>
7.1	Aderência do filme de DLC depositado sobre 1 camadas de SiC .....	97
7.2	Aderência do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camadas de SiC..	101
7.3	Aderência do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC..	105
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>109</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>123</b>





## 1 INTRODUÇÃO

A ampla diversidade de estruturas alotrópicas formadas pelo carbono dá origem a uma série de materiais com propriedades físico-químicas muito peculiares. Isto se deve à capacidade do átomo de formar ligações químicas em três estados eletrônicos híbridos diferentes,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . O DLC (carbono tipo diamante, do inglês Diamond-like carbon) é uma forma metaestável do carbono amorfo com uma fração significativa de hibridizações do tipo  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002; GRILL, 1999). O termo DLC é utilizado para designar uma variedade de filmes de carbono amorfo, podendo ser classificado em três grupos, de acordo com o teor de hidrogênio e de ligações do tipo  $sp^3$ . O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), é uma variante do DLC que contém uma pequena porcentagem de hidrogênio, e menos de 50% de ligações  $sp^3$ . Já o carbono amorfo tetraédrico (ta-C), contém mais de 70% de ligações  $sp^3$  e um teor mínimo de hidrogênio, enquanto que o carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H), pode conter até 70% de ligações  $sp^3$ , com um teor de hidrogênio entre 25 e 35%. (ROBERTSON, 2014). As propriedades do filme de DLC dependem fortemente da porcentagem de hidrogênio e da razão de carbono  $sp^3/sp^2$ , e estas dependem das técnicas e parâmetros de deposição (ROBERTSON, 2014).

O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), que pode ser obtido por PECVD (Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma), técnica utilizada neste trabalho, é reconhecido como um material promissor para diversas aplicações, devido à sua elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste e à corrosão, além de, entre outras propriedades, inércia química e biocompatibilidade. Aliada a esta combinação de propriedades físico-químicas, existe ainda a possibilidade de deposição em superfícies metálicas de diferentes geometrias e sua obtenção em larga escala, o que desperta grande interesse da comunidade científica e tecnológica na aplicação do revestimento sobre superfícies metálicas em geral, e principalmente naquelas à base de ferro (TILLMANN; DIAS; STANGIER, 2019; PENKOV et al., 2019, SHARIFAHMADIAN; MAHBOUBI, 2019.; LIU et al., 2019; PILLACA et al., 2019).

No entanto, devido à tensão compressiva residual que normalmente acompanha o crescimento dos filmes de DLC e à grande diferença existente entre o coeficiente de expansão térmica deste revestimento e dos aços em geral, se torna inviável depositar filmes de DLC diretamente sobre o substrato com elevada aderência. Desta forma, ao se alcançar melhorias significativas na aderência dos filmes de DLC sobre aços, o uso deste revestimento poderá ser expandido para as mais diversas aplicações nas indústrias automobilística, aeronáutica, aeroespacial, biomédica, metalmecânica, entre tantas outras. (TILLMANN; DIAS; STANGIER, 2019; PENKOV et al., 2019, SHARIFAHMADIAN; MAHBOUBI, 2019.; LIU et al., 2019; PILLACA et al., 2019).

Neste contexto, este trabalho apresenta os resultados do estudo de diferentes mecanismos utilizados para promover a aderência do filme de DLC sobre aços de uso recorrente na indústria, com diferentes composições químicas e estruturas cristalinas. O trabalho apresenta um aspecto inovador no caráter científico e no tecnológico ao estudar a influência dos parâmetros de deposição, considerando especialmente a utilização da técnica PECVD melhorada com um catodo adicional (TRAVA-AIROLDI et al., 2016). Outro ponto é a obtenção de interfaces de SiC por laser cladding para promover aderência do DLC sobre aços, de forma inédita.

A tese está estruturada em nove capítulos. O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica. De modo a facilitar a compreensão dos resultados, são apresentados os tópicos mais significativos sobre o filme de DLC, seu processo de deposição, aços e técnicas de caracterização.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho. As seções deste capítulo exibem os sistemas de deposição, os parâmetros empregados em cada etapa do estudo, além dos métodos de caracterização utilizados.

No Capítulo 4, é apresentada a caracterização dos aços utilizados, com relação a composição química, dureza, rugosidade e estrutura cristalina. Também são

apresentados os resultados referentes à análise da influência do substrato nas propriedades dos filmes de DLC.

No Capítulo 5, são apresentados os resultados do crescimento de DLC após carbonitretação, divididos em dois estudos comparativos: carbonitretação com e sem deposição de filme de a-Si:H (silício amorfo hidrogenado).

O Capítulo 6 apresenta os resultados referentes ao estudo da aderência dos filmes por meio da deposição de uma interface de a-Si:H. São apresentadas a caracterização da interface de a-Si:H, as análises do efeito da variação da tensão de descarga no momento da deposição do a-Si:H e do DLC na aderência e nas propriedades estruturais dos filmes. São expostos os resultados da variação da pressão durante o crescimento de a-Si:H. Neste capítulo, também é apresentada a análise da aderência do filme de DLC com diferentes tempos de deposição. Nesta seção, também é analisada a influência da modificação da superfície por meio de têmpera na aderência do filme de DLC.

No Capítulo 7, são apresentados os resultados referentes ao estudo da aderência do DLC a partir da deposição de camada de SiC por laser cladding, e da combinação da camada de SiC com camada de a-Si:H. E o Capítulo 8 apresenta as conclusões do trabalho, e o Apêndice apresenta a produção científica.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Obter filmes de DLC sobre diferentes aços com aderência elevada, por meio do estudo de formação de interfaces.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Estudar a aderência por meio de diferentes interfaces, ou modificações da superfície do substrato;

- Estudar como o catodo adicional no sistema de deposição PECVD pode contribuir para a obtenção de filmes aderentes e de boa qualidade estrutural;
- Variar os parâmetros de crescimento, como pressão, energia de bombardeio e tempo durante a deposição dos filmes, obtendo os melhores parâmetros de deposição dos filmes de DLC e interfaces sobre os aços.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Filmes de DLC

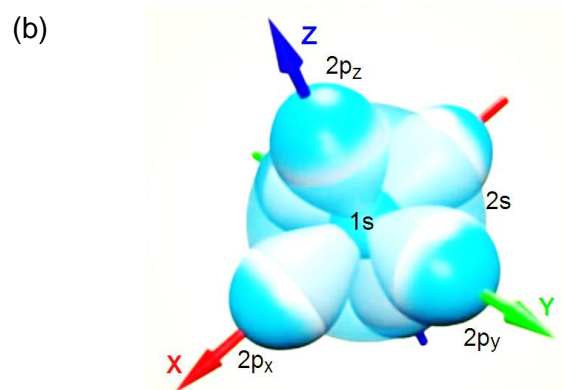
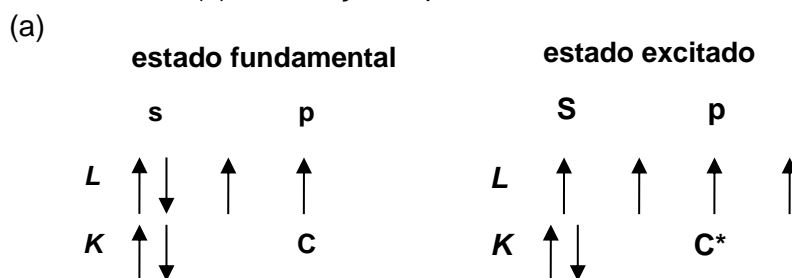
Capaz de formar uma vasta quantidade de compostos, e ligar-se em longas cadeias, o carbono é a base da química orgânica e forma diversos materiais inorgânicos. O polimorfismo do elemento permite que ele seja encontrado, ou obtido, em estruturas cristalinas distintas, como no grafite, no diamante, nos fulerenos (KROTO et al., 1985), nanotubos (IIJIMA, 1991) em folhas de grafeno (NOVOSELOV et al., 2004) e também em fases amorfas, com organização de curto alcance, como no carbono vítreo (LEWIS et al., 1963), em fibras de carbono (CANTWELL; MORTON, 1991) e no próprio carbono amorfo (a-C). Carbono tipo diamante (DLC) é o nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo, contendo uma fração significativa de ligações do tipo  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002).

Este material reúne propriedades físicas e químicas muito atraentes, como: elevada dureza mecânica, baixa fricção, elevada resistência ao desgaste, estabilidade química, transparência no visível (ROBERTSON, 2002; GRILL 1999). Toda essa ampla diversidade de estruturas formadas pelo carbono tem como consequência propriedades físico-químicas muito peculiares. E isto está diretamente relacionado com a capacidade do átomo de carbono de se apresentar em três diferentes estados eletrônicos híbridos,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , ao formar ligações químicas.

Um átomo de carbono possui seis elétrons, sendo quatro de valência. No estado fundamental, os quatro elétrons de valência se apresentam na configuração  $2s^2 2p^2$ . Um dos primeiros estados excitados corresponde à configuração  $2s^1 2p^3$ , na qual um elétron ocupa o orbital  $2s$  e os outros três, o orbital  $2p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) (Figura 2.1). Para cada conjunto de possíveis combinações lineares, dá-se o nome de hibridização. A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática das ligações hibridizadas  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  do carbono (ROBERTSON, 2002). Na configuração  $sp^3$ , como no diamante, cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital  $sp^3$  tetragonalmente direcionado, fazendo uma forte ligação  $\sigma$  com o átomo adjacente. A

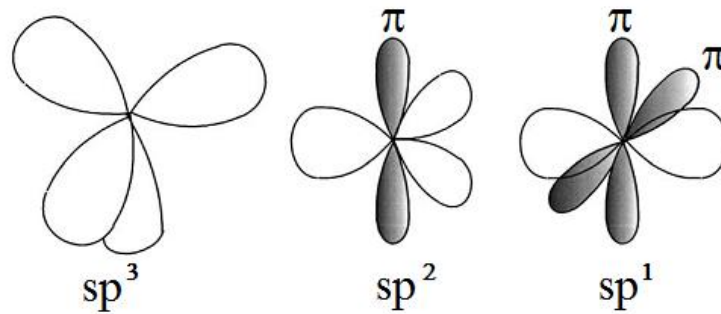
configuração típica do grafite é a  $sp^2$ , que tem número de coordenação 3. Nela, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais  $sp^2$  trigonalmente direcionados, formando ligações  $\sigma$  com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron encontra-se em um orbital  $p\pi$ , normal ao plano das ligações  $\sigma$ . Esse orbital forma ligações fracas  $\pi$  com um ou mais orbitais  $\pi$  vizinhos. Na configuração  $sp^1$ , dois elétrons de valência estão em orbitais  $\sigma$ , cada um formando ligações  $\sigma$  direcionadas ao longo do eixo  $x$  ( $\pm x$ ). Os outros dois elétrons são colocados em orbitais  $p\pi$ , direcionados nos eixos  $y$  e  $z$  (ROBERTSON, 2002).

Figura 2.1 – (a) Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono, (b) distribuição espacial dos orbitais de valência  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .



Fonte: Produção do autor.

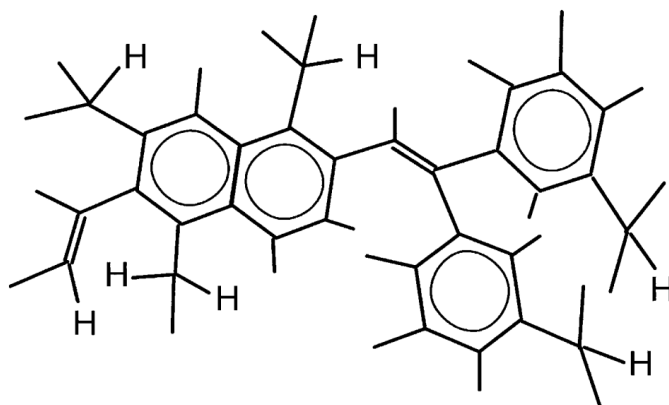
Figura 2.2 – Representação esquemática das três hibridizações do carbono.



Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

A relação entre as hibridizações do carbono influencia diretamente nas propriedades dos filmes de DLC (ROBERTSON, 2002). Estas propriedades podem ser compreendidas através do modelo proposto por Robertson e O'Reilly (1987) conhecido como modelo de aglomerados (*clusters*), que se baseia nas propriedades das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  para explicar a organização dos filmes de DLC. Segundo esse modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como pequenos aglomerados de hibridizações  $sp^2$ , anéis gráfiticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por hibridizações  $sp^3$ . O arranjo estrutural é tido como um composto bifásico, em que os aglomerados de hibridização  $sp^2$  estão imersos em uma matriz de hibridização  $sp^3$ . As dimensões desses aglomerados de hibridizações  $sp^2$  determinam a largura da banda. Dentro da estrutura amorfa dos filmes, o carbono com hibridização  $sp^2$  pode formar anéis gráfiticos/aromáticos, ou cadeia olefinas, enquanto o de hibridização  $sp^3$  forma tetraedros e ligações terminais  $-C:H-n$  ( $n = 1 - 3$ ). Na Figura 2.3 são expostas as possíveis estruturas presentes nos filmes de carbono amorfo (ROBERTSON; O'REILLY, 1987).

Figura 2.3 – Representação dos aglomerados de hibridização  $sp^2$  em filmes de DLC.



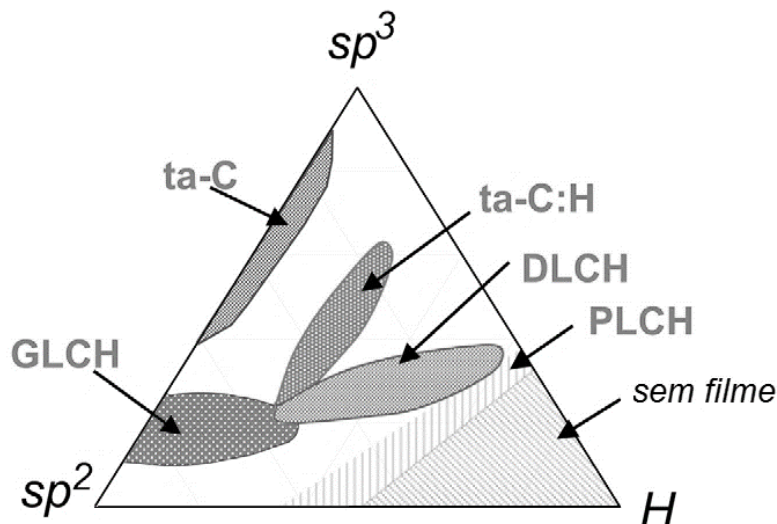
Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

A ligação  $sp^3$  confere ao revestimento muitas das propriedades do próprio diamante, como alta dureza mecânica, inércia química e a densidade. Filmes de DLC consistem não apenas de carbono amorfo, mas também de variedades de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) (ROBERTSON, 2002). Desta forma, as propriedades do filme de DLC podem ser convenientemente ajustadas alterando-se a fração  $sp^3$ , a organização de sítios  $sp^2$ , e o teor de hidrogênio, tornando-o ideal para uma variedade de diferentes aplicações (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007) Essa larga faixa de filmes de DLC com diferentes propriedades pode ser obtida, de acordo com a técnica e os parâmetros de deposição (ROBERTSON, 2002). A partir de uma grande variedade nos sistemas de deposição, várias nomenclaturas para os filmes de carbono amorfo surgiram, como a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C, carbono duro, entre outras (LIFSHITZ, 1995). Muitas vezes, filmes com propriedades completamente diferentes são chamados pelo mesmo nome, e vice-versa. Assim, torna-se necessário fazer uma identificação de cada membro da família de carbono amorfo. É conveniente exibir as composições das várias misturas amorfas em um diagrama de fases ternário C-H (Figura 2.4), como exposto pela primeira vez por Jacob e Moller (, 1993). Os parâmetros-chave para essa classificação são: o conteúdo de ligações  $sp^3$ , o cluster de ligações  $sp^2$ , a orientação da fase  $sp^2$ , a nanoestrutura da seção transversal, e o teor de



hidrogênio (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007). As classificações são dispostas a seguir.

Figura 2.4 – Diagrama de fases ternário do carbono amorfo.



Fonte: Adaptado de Casiraghi et al. (2007).

No diagrama de fases ternário do carbono amorfo, os três vértices correspondem a diamante ( $sp^3$ ), grafite ( $sp^2$ ), e carbono ligado ao hidrogênio (H), formando hidrocarbonetos. A depender do conteúdo de  $sp^3$  e hidrogênio, o DLC pode ser classificado como:

- a) ta-C (Carbono amorfo tetraédrico), que não contém H e tem um teor de ligações  $sp^3$  maior do que 60%, sendo o DLC com o máximo conteúdo de ligações  $sp^3$ . Este filme pode ser obtido por meio de técnicas que envolvam íons energéticos, como arco catódico filtrado em vácuo (FCVA – *Filtered Cathodic Vacuum Arc*), por detector de massa selecionada num feixe de íons (MSIBD – *Mass-Separated Ion Beam Deposition*) e deposição por laser pulsado (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) (FERRARI, 2004; LIFSHITZ et al., 1994; VOEVODIN, 1997; SCHWAN et al., 1996; MCKENZIE, 1996; ANDERS, 1997). O conteúdo  $sp^3$  controla a constante elástica, mas filmes com o mesmo teor dessas hibridizações, contendo diferentes agrupamentos e orientações  $sp^2$ , ou nanoestrutura

da seção transversal podem ter diferentes propriedades ópticas e eletrônicas.

b) a-C:H (carbono amorfo hidrogenado), que pode ser dividido em quatro tipos (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007):

- PLCH (carbono amorfo tipo polímero hidrogenado, *polymer-like a-C:H*), com a maior porcentagem de hidrogênio, entre 40 e 60%, e teor  $sp^3$  de até 70%. No entanto, a maioria das ligações  $sp^3$  possui terminação de ligações com hidrogênio. É um material macio e de baixa densidade. Estes filmes normalmente são depositados por Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) em baixa voltagem (CASIRAGHI, 2005).
- DLCH (carbono amorfo tipo diamante hidrogenado, *diamond-like a-C:H*), se o teor de hidrogênio está entre 20-40%. Ainda que estes filmes apresentem menor porcentagem total de ligações  $sp^3$ , eles possuem mais ligações C-C  $sp^3$  do que o tipo PLCH. Consequentemente, possuem melhores propriedades mecânicas. São geralmente depositados por PECVD, por Ressonância Ciclotrônica do Elétron (ECR), ou sputtering reativo (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007; CASIRAGHI, 2005). A técnica PECVD será utilizada neste trabalho para depositar filmes do tipo a-C:H.
- ta-C:H (carbono amorfo tetraédrico hidrogenado), que são uma classe de DLCH, cujo conteúdo  $sp^3$  pode ser aumentado a até ~70%, mantendo um teor de H fixo (25-35%). Este filme possui um teor de ligações  $sp^3$  muito maior do que no PLCH, e apresenta uma maior densidade e um módulo de Young (CASIRAGHI, 2005). São depositados por fontes de plasma de alta densidade, tais como Ressonância de Onda Elétron

Ciclotrônica (ECWR), e Fonte de Feixe de Plasma (PBS) (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007).

- GLCH (carbono amorfo tipo grafite, *graphite-like a-C:H*), com teor de H inferior a 20% e conteúdo  $sp^3$  menor que 20%, possui alto teor e muitos aglomerados de  $sp^2$ . São usualmente depositados por PECVD em alta tensão, ou magnetron sputtering (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007).

## 2.2 Deposição de filmes a-C:H por PECVD

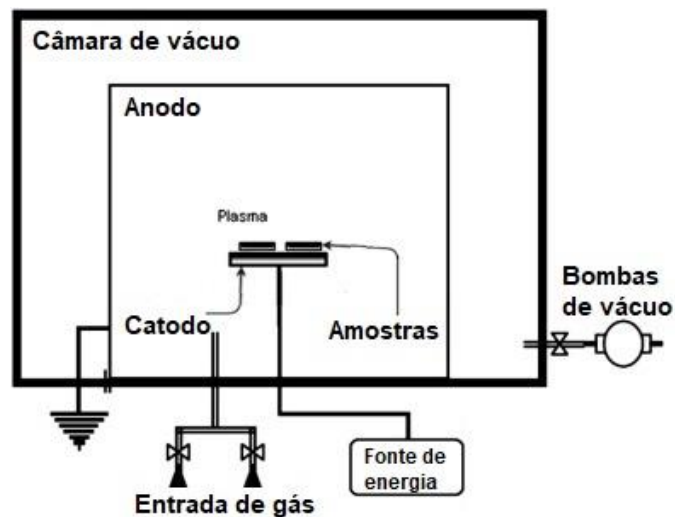
A técnica de deposição PECVD tem como princípio o crescimento de filmes utilizando o plasma frio. Este tipo de plasma é caracterizado pela falta de equilíbrio termodinâmico, sendo a temperatura dos elétrons muito maior que a temperatura dos íons. Desta forma, a energia cinética (decorrente da temperatura) dos elétrons é muito maior que a dos íons. No plasma frio, o grau de ionização é tal que o gás consiste principalmente de espécies neutras excitadas.

A câmara de deposição na técnica PECVD é formada por dois eletrodos de diferentes áreas. O menor deles, o catodo, conecta-se a uma fonte de corrente DC-pulsada ou de radio frequência, e nele é aplicada a diferença de potencial, ou tensão de polarização. O outro eletrodo (anodo) é formado pelas paredes da câmara, ou por uma placa paralela ao catodo, e é aterrado. Uma representação esquemática pode ser visualizada na Figura 2.5.

Depois da evacuação da câmara, um gás é introduzido e se torna o meio no qual a descarga é iniciada e sustentada através da fonte de corrente. Os elétrons adquirem e perdem energia rapidamente em uma sequência de colisões, até adquirirem energia suficiente para ionizar ou dissociar as moléculas do gás e produzir elétrons secundários por reações de impacto. Durante a estabilização do plasma, elétrons são perdidos nas paredes e nos eletrodos, e o fluxo se mantém através de reações com elétrons secundários e o impacto de íons positivos nos eletrodos. Durante a fase estável do plasma, o

número de elétrons gerados e perdidos fica em equilíbrio e a sua estabilidade está diretamente relacionada com a pressão, que influencia no caminho livre médio. Sendo o plasma gerado por um processo de colisões entre os elétrons livres acelerados pelo campo elétrico e os átomos/moléculas da atmosfera precursora, o mecanismo básico de deposição envolve a criação de espécies reativas, como elétrons, íons, moléculas, radicais neutros e ionizados, provocando novas ionizações. Estas espécies reativas, ativadas pela descarga, tendem a interagir com a superfície, se adsorvendo quimicamente e formando um filme.

Figura 2.5 – Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD.



Fonte: Adaptado de Capote et al. (2015).

Quando comparada a outros métodos, a deposição de filmes por meio da técnica PECVD apresenta como características principais a alta potência de aceleração dos íons, o menor custo com equipamentos e também com o crescimento dos filmes (SILVA, 2013). A fonte de descarga de radio-frequência têm sido utilizada nos laboratórios para a deposição via PECVD (MOHAMMADINIA et al., 2018). No entanto, Trava-Airoldi et al (2007a), verificaram que por meio da técnica PECVD com fonte DC pulsada, foram alcançados melhores resultados em termos de aderência, baixo coeficiente de

atrato, filmes com relativa tensão interna reduzida, alta dureza e menor custo de produção quando comparada às técnicas PECVD-RF e IBAD (PILLACA et al., 2019).

A técnica PECVD a partir de fonte DC pulsada consiste de uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma (TRAVA-AIROLDI et al., 2007b; CAPOTE et al., 2006; BONNETTI, 2006). Por meio dessa técnica, podem ser obtidos filmes do tipo a-C:H e ta-C:H. A estrutura dos filmes obtidos é composta pelos aglomerados de hibridização  $sp^2$  interconectados por carbonos com hibridização  $sp^3$ . Vários mecanismos estão envolvidos na deposição de filmes a-C:H, e a forte dependência das propriedades dos filmes de a-C:H depositados por PECVD com a tensão de polarização (bias-voltage) e a energia dos íons de bombardeamento, indicam que estes últimos possuem um papel fundamental na deposição dos filmes (CAPOTE, 2003), o que torna necessária uma descrição do processo físico de subimplantação iônica.

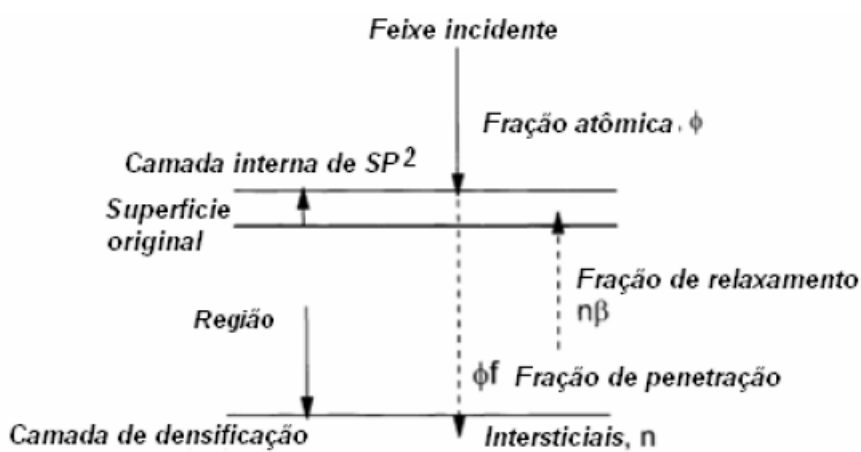
### **2.3 Mecanismo de subimplantação iônica**

O mecanismo de subimplantação iônica está associado ao bombardeamento da superfície do filme pelos íons gerados no plasma. Lifshitz et al (1995) concluíram que o crescimento de filmes sobre substrato de Ni, por meio do bombardeamento com íons de C, acontece de forma subsuperficial e nomearam o processo de subimplantação (*low energy subsurface implantation*). De acordo com os autores, as ligações  $sp^3$  são acumuladas por um deslocamento preferencial dos átomos de carbono com hibridizações  $sp^2$ . Jacob e Moller (1993) modelaram esta ideia mais detalhadamente, e concluíram que os átomos  $sp^2$  e  $sp^3$  podem ser deslocados para posições intersticiais. O aumento da fração de átomos  $sp^3$  ocorreria, então, com um deslocamento preferencial dos átomos  $sp^2$ . Esta ideia originou-se de estimativas iniciais de que a energia de deslocamento no grafite e no diamante é de 25 e 80 eV, respectivamente. Medidas diretas mais recentes da energia de deslocamento exibiram valores de 35 eV para o grafite e 37 – 47 eV para o

diamante, mostrando que a ideia de deslocamento preferencial não está correta (CAPOTE, 2003). Deve-se ressaltar ainda, que o deslocamento do grafite é completamente anisotrópico por conta da sua estrutura cristalina.

McKenzie (1993) e Davis (1993) propuseram que o papel do feixe iônico era criar uma tensão compressiva no filme, a qual estabeleceria uma fase de alta pressão, como na produção do diamante. Robertson (2002; 1987) propôs que o processo de subimplantação cria um aumento metaestável na densidade, que favorece a formação de ligações  $sp^3$ . Um crescimento subsuperficial em um volume limitado seria necessário para formar ligações do tipo  $sp^3$ . O processo de densificação por subimplantação é exposto na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Esquema do processo de densificação por subimplantação.

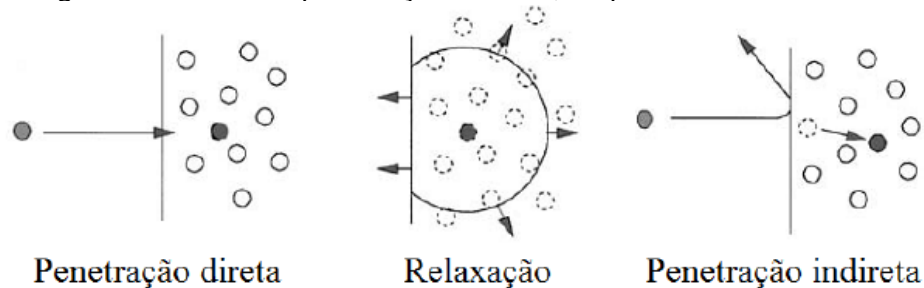


Fonte: Robertson (2002).

Os íons que não possuem energia suficientemente alta para penetrar o filme ficam na superfície, formando ligações  $sp^2$ . Os íons que apresentam energia superior à energia limiar de penetração ( $E_p$ ) podem entrar nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica local e favorecendo a formação de ligações  $sp^3$ . Já os íons com energia menor que a  $E_p$ , que não participam da densificação, contribuem para o crescimento do filme por meio de um processo de relaxação (ROBERTSON, 2002). Na Figura 2.7 são expostas as bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, a relaxação da região

densificada e a penetração indireta ou colisional com recuo (*knock-on*) dos átomos da superfície.

Figura 2.7 – Processo básico de subimplantação: penetração direta, relaxação da região densificada e penetração indireta, ou por colisão com recuo.

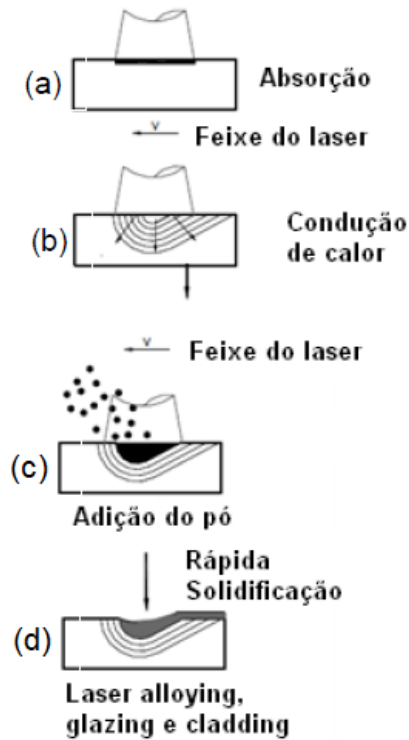


Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

## 2.4 Laser Cladding

A utilização de laser em tratamentos de superfície provoca mudanças nas propriedades térmicas, mecânicas e químicas na superfície dos materiais. Este processo se deve à elevada densidade de energia disponível no feixe de laser e também à rápida transferência de calor para o substrato. A Figura 2.8 expõe o processo de absorção de energia de um feixe de laser no ciclo térmico da produção de revestimentos via laser.

Figura 2.8 – Esquema do ciclo térmico para produção de revestimentos via laser cladding.



Fonte: Adaptada de Toyserkan (2004).

Quando um feixe de laser atinge uma superfície (a), parte do calor é absorvido e transferido para as suas camadas internas (b). A superfície do material é fundida com a irradiação do laser (ZHONG, 2010). A adição de uma camada de pó (d) sobre a poça fundida na superfície cria três diferentes produtos, que variam do tipo e da quantidade do material adicionado, que são classificados como laser alloying (liga), glazing (vidro) e cladding (revestimento) (CONTIN, 2017; ZHONG, 2010). O laser cladding é um processo no qual o feixe do laser é utilizado para fundir o pó aspergido sobre a superfície do substrato (CONTIN, 2017).

O processo de laser cladding consiste na deposição de uma camada fundida na superfície do substrato (ZHONG et al., 2002; WENG, 2015). O material a ser depositado pode ser transferido para o substrato por alimentação na forma de arame, ou na forma de pó, por injeção ou pulverização. Com a irradiação do



feixe de laser, este arame ou pó se funde e adere-se a superfície do substrato, criando por este modo, um revestimento

As etapas do processo de laser cladding são (TOYSERKAN, 2004):

- Pré-deposição por pulverização do pó sobre a superfície do substrato;
- Irradiação via laser, com densidade de energia, número de ciclos de aquecimento predefinidos;
- Fusão do pó criando-se uma interface liquido/substrato, que se move na direção do substrato;
- Mistura dos dois materiais devido ao fluxo de fluido convectivo, processo de interdifusão, mas com uma pequena diluição do substrato;
- Solidificação que se inicia na parte mais fria para a quente, ou seja, do substrato, com um gradiente positivo de temperatura, solidificação direcionada.

Durante o processo de irradiação, é comum que gases como argônio e nitrogênio sejam utilizados para proteger o substrato ou o pó da oxidação. (ZHONG, 2010).

## **2.5 Carbonitreção**

A carbonitreção à plasma é um método amplamente usado para a modificação da superfície do aço. Esta técnica tem como característica principal o aumento de resistência ao desgaste e dureza de aços em geral. Processos convencionais de carbonitreção a plasma são realizados em temperaturas entre 350° e 500°C, em reatores providos de cátodos e fontes de energia capazes de gerar tensões de polarizações em centenas de volts (500 – 1500 V) em modos pulsados ou contínuos (UEDA et al., 2004). Este processo de termodifusão envolve a absorção pela superfície do aço dos elementos nitrogênio e carbono que compõem a mistura gasosa do plasma. A profundidade de penetração da camada carbonitretada varia de acordo com os parâmetros experimentais envolvidos durante o processo. As mudanças de

fase do aço causadas por este processo podem ocorrer em camadas de dezenas a centenas de micrometros e as alterações, do ponto de vista químico, da superfície pode ser verificada através do surgimento de novas fases. Estas novas fases, em geral, correspondem às fases de nitretos ( $\gamma$  - Fe<sub>x</sub>N), óxidos de ferro (Fe<sub>x</sub>O) e carbonitretos de ferro(Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>) (FORSICH et al. 2008, SILVA, 2011).

## **2.6 Propriedades tribológicas e aderência dos filmes de DLC**

O atrito e o desgaste são características de um sistema de engenharia (tribosistema) que podem causar perdas por dissipação energia e de material (SUSKI, 2004). Em 1966, Jost (1966) publicou um relatório para o comitê inglês de ciência e tecnologia, evidenciando, pela primeira, o impacto do desgaste na economia, e introduzindo a palavra “tribologia”. O sentido do termo apresentado pelo autor dizia respeito a uma parte da ciência, cujo objetivo era analisar o desempenho de duas ou mais superfícies em atrito entre si, bem como os aspectos práticos resultantes do atrito. O foco do estudo estava relacionado à associação do conhecimento tribológico com a redução de perdas por desgaste em superfícies. Atualmente, a 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 (GONÇALVES, 2012; HOLBERG, et al., 2000). A tribologia tem como objetivo não só a redução do atrito e do desgaste, mas ajustá-los convenientemente de acordo com o tipo de solicitação do tribosistema (STACHOWIAK, BATCHELOR, 2001).

### **2.6.1 Aderência**

A aderência é um parâmetro que está diretamente relacionado com tensões (internas e de interface), pureza, grau de amorfização do filme e coeficiente de atrito. 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 que podem, por sua vez, serem constituídas por forças de valência ou forças interligantes ou ainda por ambas. Estas forças podem ser do tipo Van der Waals, eletrostáticas e/ou forças de ligação química (ASTM, 1970). Adesão também é sinônimo de aderência de um filme ao substrato e, num sentido mais amplo, força adesiva. Assim, a adesão pode ser definida como o trabalho necessário para separar átomos ou moléculas na interface (GONÇALVES, 2012).

A dificuldade de se obter filmes de DLC com alta aderência é decorrente da elevada tensão compressiva interna, que acompanha o crescimento dos filmes. Isto interfere diretamente na adesão entre filme e substrato, causando desprendimento do filme (CHOY; FELIX, 2000). A tensão total dos filmes após os processos de formação e deposição corresponde a um somatório dos efeitos de tensão térmica e tensão intrínseca. A tensão térmica surge a partir da diferença entre o coeficiente de expansão térmica de ambos os materiais do filme e do substrato, enquanto que a tensão intrínseca é atribuída ao efeito acumulativo de falhas que surgem internamente no filme durante os processos de formação (SILVA, 2011).

Diversos métodos têm sido utilizados para diminuir a tensão interna e aumentar a aderência do filme de DLC em substratos metálicos. Um deles consiste na inserção de elementos dopantes como Ti, Cr, W, N, B e Si, para evitar a difusão de carbono no ferro, reduzindo a tensão total nos filmes dopados de DLC (WANG et al., 2007). Importantes resultados foram encontrados nos trabalhos de Trava-Airoldi (2007a, 2007b), a partir da deposição de filmes de DLC com interfaces de silício por meio da técnica de DC-Pulsado PECVD. Através da deposição desta intercamada via PECVD-DC pulsado, melhores resultados de aderência, além de baixo coeficiente de atrito, e menor tensão interna foram observados. Outros trabalhos demonstram que a deposição de intercamadas com um material com características intermediárias entre filme e substrato pode produzir filmes de DLC aderentes a materiais metálicos (JEONG, 2000, AGER et al., 1997, KIM et al., 2007). No entanto, a força de adesão sobre a interface pode ser distribuída de forma desigual porque a estrutura da superfície do substrato e do filme é heterogênea. A presença de

contaminantes na superfície do substrato também pode provocar mudanças locais na força adesiva. Desta forma, os valores de adesão experimental devem ser considerados como a média dos valores de adesão sobre a interface (PULKER, 1981).

Várias técnicas são utilizadas na tentativa de se medir a aderência de filmes finos, como ensaios de riscamento ou esclerometria (scratch test), de raspagem (scraping test), de dobramento (bending test), de impacto, de cavitação e da impressão Rockwell (OLLENDORF; SCHNEIDER, 1999). No entanto, estas técnicas podem produzir resultados contraditórios ou apenas qualitativos (GONÇALVES, 2012). O teste de esclerometria trata-se de um método semiquantitativo que consiste em riscar a amostra utilizando um indentador, geralmente de diamante e com geometria simples. Este ensaio permite a determinação de propriedades como dureza ao risco, rugosidade e energia específica (ALARCON et al., 2004).

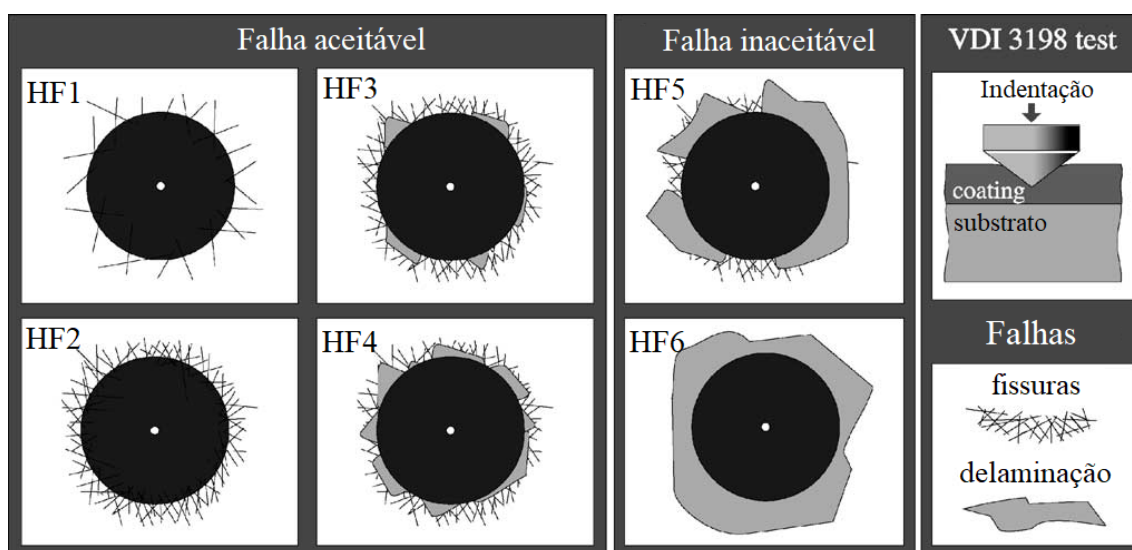
De acordo com a norma ASTM C1624-05, o teste pode ser feito de dois modos: com incrementos de carga constante, ou com carga progressiva. No modo carga constante, a força normal aplicada é mantida constante durante o risco e a ponta se move a uma velocidade constante em relação à amostra. Desta forma são feitos vários testes com aumento da carga em cada teste e a velocidade de deslizamento da ponta é mantida. O ensaio é repetido diversas vezes até que ocorra a trinca do filme ou o aparecimento do substrato. Apesar de evidenciar os danos causados por cada nível de carga de uma melhor forma, essa técnica requer uma grande quantidade de ensaios e uma grande área de amostra. Outra desvantagem é que com o uso de incrementos de cargas, efeitos de cargas intermediárias podem não ser observados. No modo de carga progressiva, a carga é aumentada de forma linear enquanto a ponta se move a uma velocidade constante. A carga é aplicada de forma progressiva até a determinação do valor de carga no qual ocorre a trinca do filme e depois o aparecimento do substrato. Este modo de teste é mais rápido e requer uma área menor de amostra. Além de avaliar todos os valores de carga no intervalo analisado. No entanto, a desvantagem é que o método contém duas variáveis

(carga e posição), que variam juntas, e isso pode mascarar falhas de uniformidade do filme.

### 2.6.2 Aderência por Indentação Rockwell

Esta técnica de análise da aderência de revestimentos consiste na aplicação de uma carga de 150 kgf (1471N), por meio da realização do teste de dureza Rockwell C, e análise da região indentada. O ensaio é realizado com uma ponta de diamante cônica, com ângulo de 120°. A aplicação da carga induz à deformação plástica do substrato e à fratura do filme. O dano causado à superfície é avaliado microscopicamente, e comparado aos padrões VDI 3198 (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003) (Figura 2.9).

Figura 2.9 – Princípio do teste de indentação VDI 3198.



Fonte: Adaptado de VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS (2003).

O padrão VDI 3198 classifica a aderência em seis classes (HF1-HF6), sendo os padrões de HF1 até HF4 correspondentes às falhas aceitáveis, que indicam boa aderência. Já os padrões HF5 e HF6 representam baixa aderência, com exposição da substrato. A vantagem deste método é a agilidade, que facilita sua utilização na área industrial, podendo ser aplicada no controle de qualidade. (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

A geometria de contato em combinação com a intensa carga transferida induz tensões extremas de cisalhamento na interface. Filmes com elevada aderência conseguem suportar estas tensões de cisalhamento e impedem a delaminação ao redor da circunferência da indentação. Os padrões expostos de HF1 até HF4, exibem formas de impressão da indentação que garantem fortes ligações interfaciais entre o filme e o substrato. Por outro lado, uma região de extensa delaminação nas bordas da indentação indica aderência interfacial fraca. Além disso, as fissuras radiais e a pequenos pontos de delaminação nas impressões indicam a presença de um filme aderente, mas também frágil (LUGO GONZALEZ, 2017).

## **2.7 Espectroscopia de espalhamento Raman**

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos. Os espectros são bastante precisos e possibilitam a identificação das diferentes estruturas cristalinas e amorfas que compõem o material (IMELIC; VEDRINE, 1994).

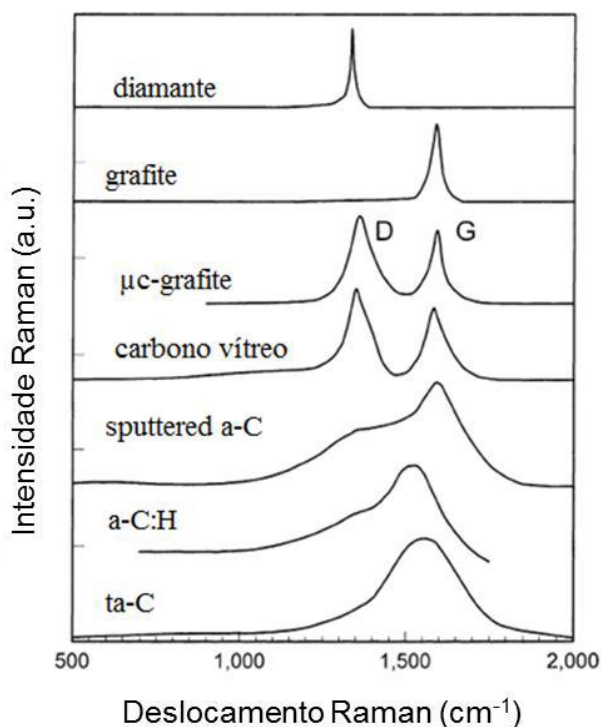
Os materiais carbonosos exibem espectros Raman com picos característicos na região entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível e no infravermelho. Nos materiais grafiticos, essa região é referente às bandas D e G. A banda G, referente à estrutura grafitica, possui seu centro entre 1500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , e está relacionada a pequenos domínios grafiticos presentes nos filmes. Esta banda é referente à primeira ordem de simetria  $E_{2g}$ , que envolve os movimentos das ligações de pares de carbono  $sp^2$  no plano. A banda D, referente à desordem, está relacionada com os modos de respiração dos átomos com simetria  $A_{1g}$ . Este modo é proibido para um grafite perfeito, e só se torna ativo na presença de desordem (ROBERTSON, 2002).

Uma comparação entre os espectros Raman de diferentes materiais carbonosos é exposta na figura 2.10. O diamante, com predominância de carbono do tipo  $sp^3$  apresenta um pico centrado em 1332  $\text{cm}^{-1}$ . Já o grafite, com predominância de ligações do tipo  $sp^2$  apresenta um pico centrado em

1580  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro Raman de materiais carbonosos mais desordenados é dominado por estas duas bandas (SILVA et al., 1998).

O aquecimento gerado na superfície dos filmes durante o processo de atrito pode causar modificações químicas na superfície, mais especificamente a grafitização do filme. Assim, se houver uma alteração significativa da qualidade estrutural dos filmes após o ensaio, essa pode ser avaliada comparativamente nas regiões interna e externa da trilha formada utilizando-se a espectroscopia de espalhamento Raman (ROBERTSON, 2002).

Figura 2.10 – Comparação entre espectros Raman de diferentes materiais carbonosos.

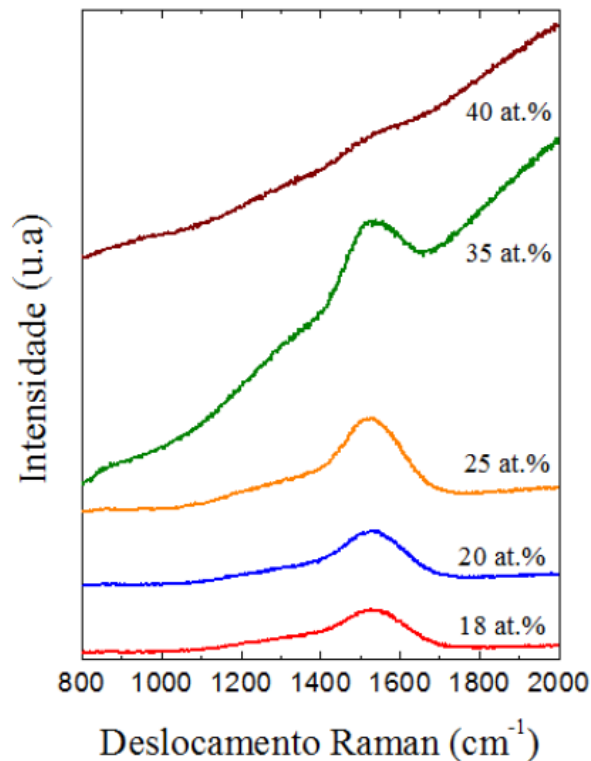


Fonte: Silva et al (1998).

A espectroscopia de espalhamento Raman também pode ser utilizada para a determinação do teor de hidrogênio nos filmes de DLC, uma vez que o aumento na hidrogenação do filme é acompanhado pelo aumento da fotoluminescência. Esse efeito pode ser observado para concentrações de hidrogênio maiores que 20% (SHRODER, 1990). Isto ocorre devido à saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radiativos. A

razão entre a inclinação da reta ( $m$ ) em relação à linha de base do espectro Raman e a intensidade do pico G ( $\mu m$ ),  $m/I_G$ , pode ser utilizada para determinar empiricamente o conteúdo de hidrogênio ligado (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005): A determinação da porcentagem de hidrogênio, por meio da utilização do espectro de espalhamento Raman visível (514 nm) é confiável apenas para filmes com hidrogenação abaixo de 40%. Acima deste valor a fotoluminescência encobre o sinal Raman, impossibilitando a localização do ponto máximo da banda G (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). A Figura 2.11 mostra a variação da luminescência no espectro Raman em função da porcentagem de hidrogênio em filmes de DLC crescidos por diferentes técnicas.

Figura 2.11 – Aumento da fotoluminescência em função do aumento da %H.



Fonte: Choia et al (2012).



## 2.8 Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica é uma técnica de não-contato que permite analisar a rugosidade de superfícies e degraus. O diferencial desta metodologia em relação à perfilometria de contato é a maior precisão e a leitura de uma área mais representativa e não apenas de uma linha, como ocorre no perfilômetro de contato (MEROLA et al. 2016).

Esta técnica é baseada no princípio de interferometria, onde a luz refletida de um espelho de referência é combinada com a luz refletida da amostra para produzir franjas de interferência. A melhor franja de contraste ocorre no melhor foco. Esta varredura descreve a topografia da amostra tridimensionalmente e viabiliza a execução de perfis em posições paralelas que varrem uma determinada área da amostra.

## 2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais das amostras. Dentro do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, *Scanning Electron Microscope – SEM*), um fino feixe de elétrons de alta energia incide sobre a superfície da amostra, onde parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados (ERE). Durante esta interação, a amostra emite elétrons, produzindo a imagem de elétrons secundários (ES). Ocorre também a emissão de raios-X, que fornecem a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (GIRÃO, et al. 2017)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (FEG, do inglês, Field Emission Gun) é um tipo de microscópio eletrônico apto a produzir imagens de alta ampliação (até 1.000.000 x) e resolução de até 1 nm. Nesta técnica incide-se um feixe de elétrons acelerado sobre a amostra que varre a superfície do material cristalino. Quando os elétrons penetram na amostra, um número de interações que ocorrem podem resultar na emissão de elétrons ou fótons a partir de, ou

através, da superfície. A interação entre o feixe e amostra permite obter imagens produzidas por elétrons retroespalhados, elétrons secundários e raios X (MUTALIB, 2017).

### **2.10 Difractometria de Raios X**

A difração de um feixe de raios X é formada pelo processo de interferência construtiva e espalhamento coerente, originada pela incidência de um feixe de raios X em um material cristalino. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra são da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares, ocorrendo interferência construtiva e diferentes padrões de difração (LAMAS, 2017).

A geração de raios X é proveniente da emissão termiônica de um filamento aquecido. Estes são acelerados devido a uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico, produzindo os raios X. Esta técnica é empregada para a identificação de fases cristalinas, quantificação de fases cristalinas, determinação de parâmetros de célula unitária, orientação de cristalitos, determinação de tensão residual (KVICK, 2017).

### 3 METODOLOGIA

Filmes de DLC foram depositados por meio da técnica PECVD com DC pulsada e catodo adicional sobre amostras de aço com diferentes estruturas, composições e propriedades: AISI 316, AISI 1020, AISI 4340 e AISI M2, utilizando procedimentos distintos para promover aderência. O estudo se divide nas etapas expostas a seguir:

- Caracterização dos substratos;
- Estudo e caracterização das propriedades do filme de DLC de acordo com o aço;
- Crescimento do filme de DLC após: carbonitreção da superfície combinada ou não com o crescimento de a-Si:H;
- Estudo da aderência utilizando interface de a-Si:H;
  - Caracterização da camada de a-Si:H;
  - Análise da influência da tensão de descarga durante o crescimento de filmes de a-Si:H na sua aderência;
  - Análise da influência da tensão de descarga durante o crescimento de filmes de a-C:H, com camada de a-Si:H em condições fixas, na aderência;
  - Análise da influência da tensão de descarga durante o crescimento de filmes de a-Si:H na aderência dos filmes de a-C:H
  - Análise da aderência em função do tempo de crescimento de DLC
  - Análise da influência da pressão de deposição de a-Si:H;
  - Estudo da variação da dureza a partir de tratamento térmico
- Crescimento de filme de DLC sobre filme de SiC crescido por laser cladding

As seções deste capítulo exibem os sistemas de deposição, os parâmetros empregados em cada etapa do estudo, além dos métodos de caracterização utilizados.

### **3.1 Preparação dos substratos**

Foram produzidas amostras dos aços AISI 316, AISI 1020, AISI 4340 e AISI M2 utilizando-se cortadeira metalográfica, e guilhotina, de acordo com o perfil do material (tarugo cilíndrico ou chapa). Após o corte, as peças foram faceadas em torno mecânico, para planificação e eliminação de rebarbas.

Os substratos foram lixados numa sequência de lixas d'água de granulometria 320 a 2000 mesh e, em seguida, polidos em feltro com pasta de diamante até a obtenção de uma superfície de ~20 nm de rugosidade média.

Em momento prévio aos tratamentos realizados, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool isopropílico por 10 minutos. Em seguida colocadas na câmara de deposição, dispostas no porta amostras, dentro da câmara de vácuo.

### **3.2 Sistema de deposição via PECVD com DC pulsada com catodo adicional**

A deposição dos filmes de a-Si:H, a-C:H e os tratamentos de carbonitreção foram realizados através do sistema de deposição via PECVD com DC pulsada e catodo adicional, exposto na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Sistema de deposição.



Fonte: Produção do autor.

A câmara de vácuo utilizada nesse sistema de deposição possui um volume interno de 130 L, com sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica de 90m<sup>3</sup>/h e uma difusora de 2000L/s. Estão acoplados à câmara medidores de vácuo do tipo Pirani, para medida de pressões até 0,001 Torr e do tipo membrana capacitiva, utilizado para medidas de pressão absoluta do sistema, atuando no range de 1 Torr.

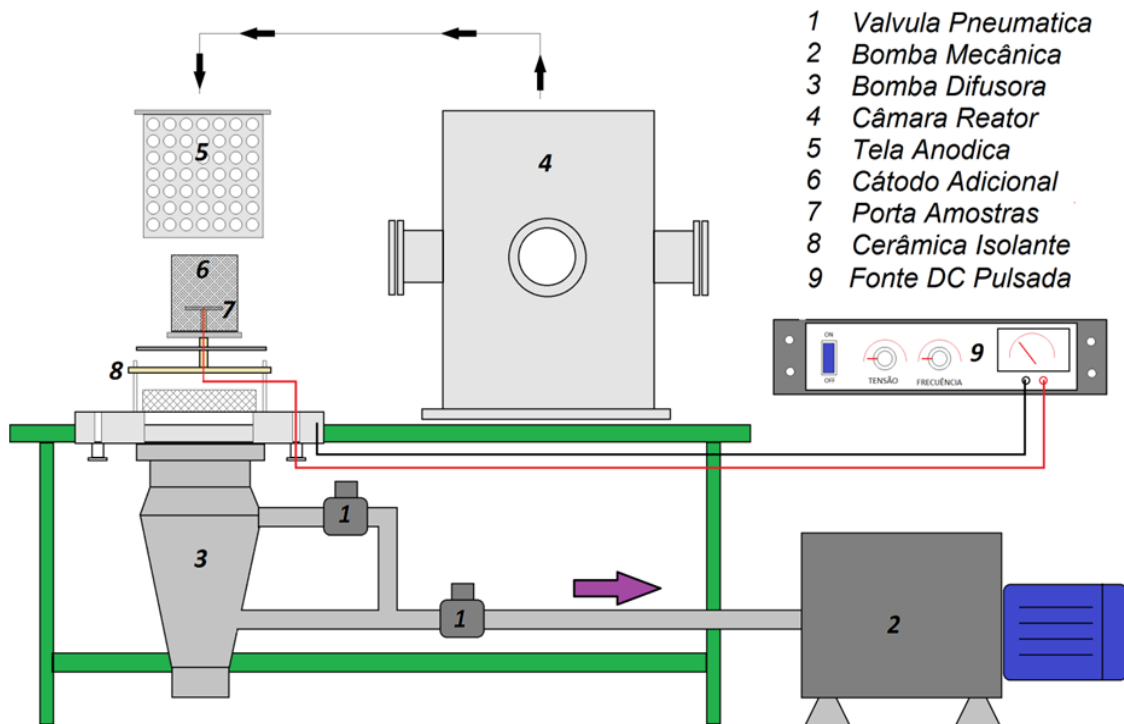
O fluxo dos gases injetados é regulado por controladores eletrônicos de fluxos, calibrados para cada tipo de gás.

A pressão de trabalho pode ser ajustada com grande precisão, pois o controle total do processo é efetuado por um sistema de servo-motor acionado por pulsos a partir de um controlador lógico programável (CLP). Esse sistema está acoplado no eixo da válvula que separa a câmara do sistema de vácuo. Com isso é possível obter fino controle de abertura e fechamento da válvula e alcançar valores de pressão, embora baixos, estáveis (RAMIREZ, 2016).

O sistema é completamente operado por uma IHM (Interface Homem Máquina) que permite visualizar as variáveis dentro do sistema de deposição. Os fluxos de gases que chegam ao interior do reator são controlados por componentes eletrônicos, que medem o fluxo mássico dos gases usados durante o processo, e também são controlados por sistemas automáticos que

melhoram as condições de confiabilidade e de reprodutibilidade do processo. O processo de automação realizado no reator foi desenvolvido no grupo DIMARE (RAMIREZ, 2016), como parte do projeto na montagem de um sistema confiável, que permita reprodutibilidade dos experimentos realizados.

Figura 3.2 – Representação esquemática do reator PECVD com fonte DC pulsada e cátodo adicional.

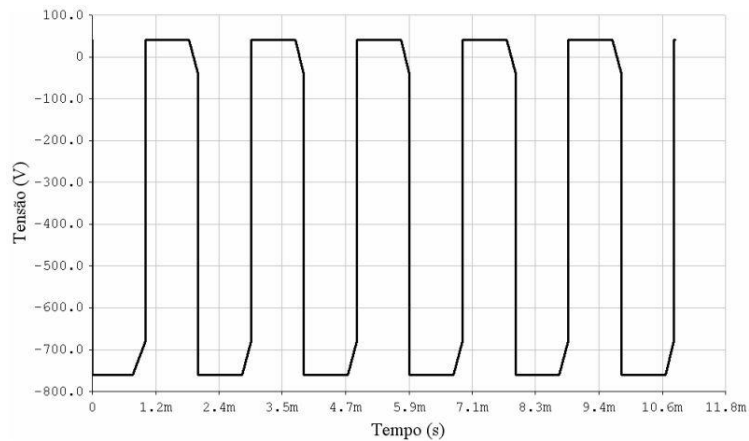


Fonte: Ramirez (2015).

O sistema de deposição pode ser visualizado na Figura 3.2. A deposição de filmes de DLC por meio da técnica PECVD com DC-pulsada modificada gera uma descarga em plasma de baixa energia. A geração do plasma é feita através de fontes DC modificadas, sendo chaveadas, pulsadas e bipolares. Estas fontes emitem pulsos negativos de corrente direta, permitindo um controle da tensão negativa (de -0,1 a -15 kV), da largura de pulso (de 5 a 20 $\mu$ s) e frequência do pulso (2 a 20 kHz).

A modificação nesta fonte consiste na emissão de um pulso positivo, de aproximadamente 40 V, seguido da emissão do pulso negativo, conforme expõe a Figura 3.3. O pulso positivo neutraliza a superfície da amostra, facilitando novas ionizações.

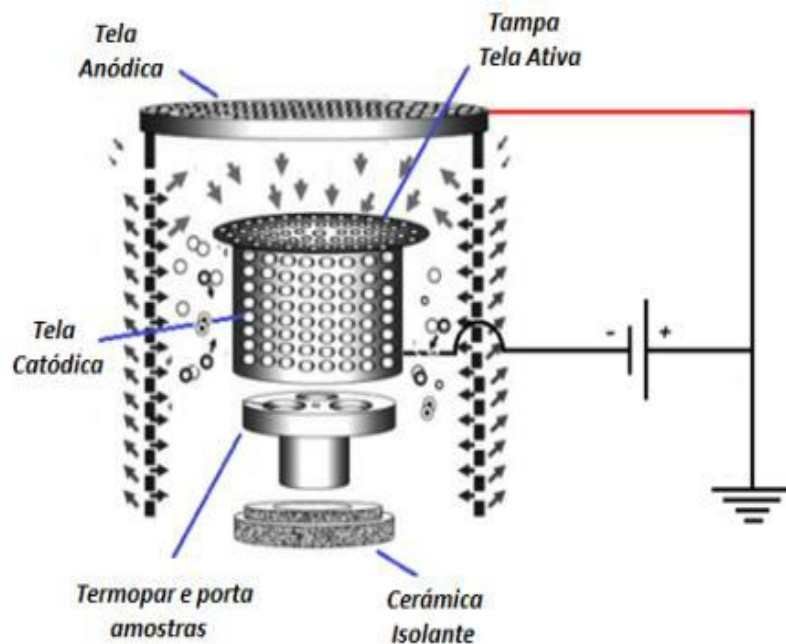
Figura 3.3 – Forma dos pulsos na fonte de corrente DC-pulsada modificada.



Fonte: Bonetti L. et. al. (2008).

Nesse sistema via PECVD, o porta substrato, que funciona como catodo, está polarizado negativamente com relação à parede da câmara que, por sua vez, está aterrada e funciona como anodo. A deposição dos filmes foi realizada utilizando-se um catodo adicional incorporado ao sistema de deposição. Esta tecnologia foi desenvolvida no grupo DIMARE, e permite o confinamento de elétrons e densificação do plasma (TRAVA-AIROLDI et al., 2016). A Figura 3.4 expõe uma representação desta configuração.

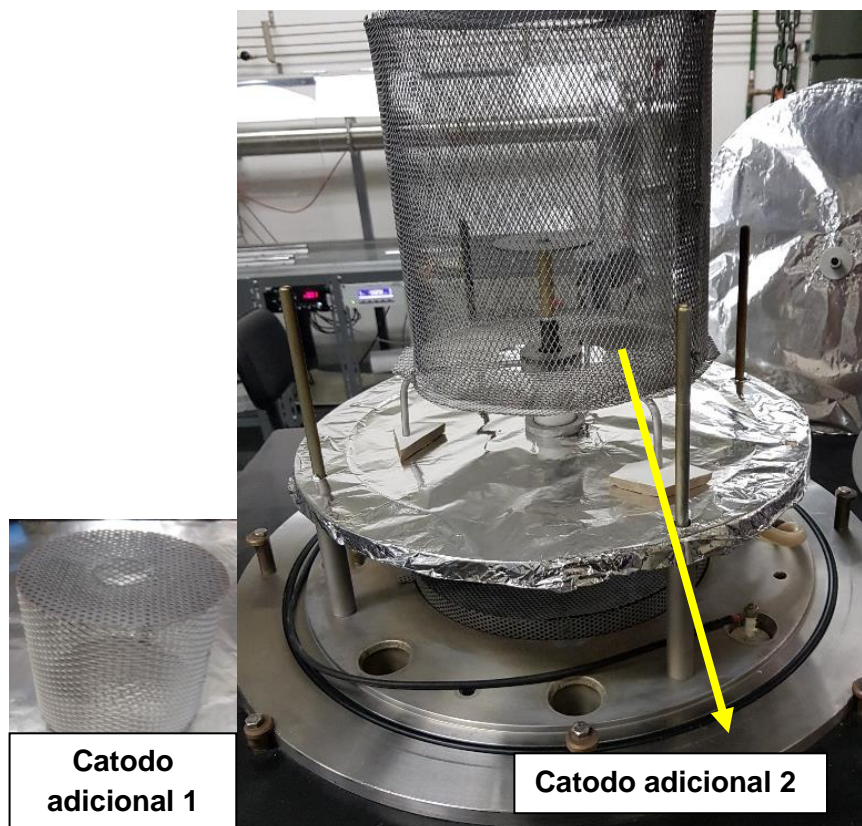
Figura 3.4 – Representação esquemática do reator PECVD com catodo adicional



Fonte: Trava-Airoldi et. al.(2016).

Foram utilizadas dois modelos de catodo adicional neste estudo. Conforme expõe a Figura 3.5, o catodo 1 possui dimensões menores do que o catodo 2, porém a mesma razão de aspecto, isto é, o mesmo quociente entre o diâmetro e o raio do furo da tampa. Estes catodos possuem abertura de malha de 1,68 mm, ou mesh 12. Em seu trabalho, Ramirez estudou catodos com diferentes geometrias e observou que as propriedades do plasma estão relacionadas com a razão de aspecto do catodo (RAMIREZ, 2017).

Figura 3.5 – Imagem do sistema de deposição com catodo adicional .



Fonte: Produção do autor.

O porta substrato é isolado eletricamente, e nele são aplicadas as tensões de polarização da fonte. Ele é envolto por uma tela metálica, que sob o mesmo potencial, funciona também como catodo. Este sistema permite a geração de espécies ativas no plasma, o confinamento de elétrons e íons, utilizando o mesmo princípio do catodo oco, aumentando a densidade do plasma, controle da densidade do plasma em baixas pressões, garantindo um processo em

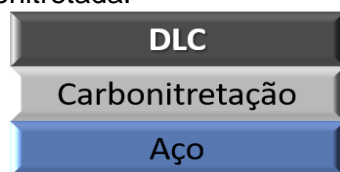


regime de não colisões, além de garantir uniformidade espacial da descarga. (TRAVA-AIROLDI et. al., 2016).

### 3.3 Deposição de DLC sobre superfície carbonitretada

Filmes de DLC foram crescidos sobre os aços após o processo de carbonitreção da superfície. A Figura 3.6 exibe uma representação das amostras produzidas nesta etapa.

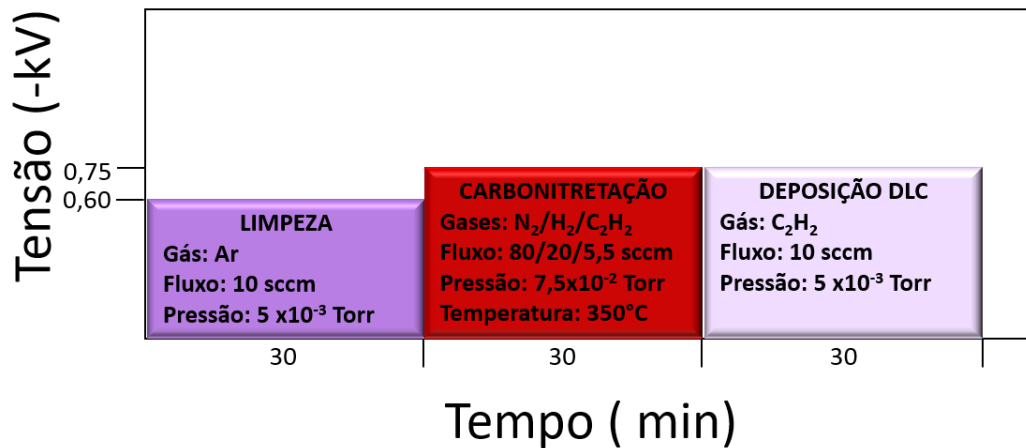
Figura 3.6 – Representação esquemática dos filmes de DLC crescidos sobre a superfície carbonitretada.



Fonte: Produção do autor.

O processo de deposição se iniciou com o estabelecimento de um vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr (0,0013Pa). Os substratos foram adicionalmente limpos por meio de uma descarga de argônio com fluxo de 10 sccm, para remoção de camadas de óxido, ou impurezas superficiais. A limpeza com argônio foi realizada com tensão de -600 V, durante 30 minutos, com pressão de  $5 \times 10^{-3}$  Torr. Em seguida, a superfície foi carbonitretada, utilizando-se os gases nitrogênio, hidrogênio e acetileno. A temperatura do processo foi mantida em 350°C e medida por meio de termopar acoplado no porta-amostras. Após esta etapa, o filme de DLC foi crescido, tendo o gás acetileno ( $C_2H_2$ ) como fonte precursora. A Figura 3.7 apresenta os parâmetros utilizados, de acordo com o tempo de deposição.

Figura 3.7 – Parâmetros de crescimento do filme DLC sobre superfície carbonitretada.

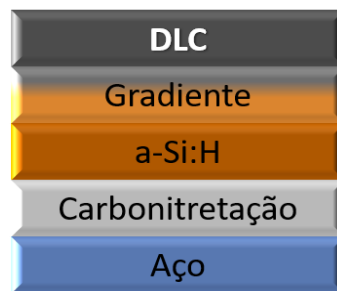


Fonte: Produção do autor.

### 3.4 Deposição de DLC sobre a-Si:H crescido em superfície carbonitretada

Foram produzidas amostras combinando-se os processos de carbonitretação e produção de uma interface de silício amorfo hidrogenado (Figura 3.8), em duas condições diferentes de temperatura e pressão durante a carbonitretação.

Figura 3.8 – Representação esquemática dos filmes de DLC crescidos sobre filme de a-Si:H depositado sobre superfície carbonitretada.

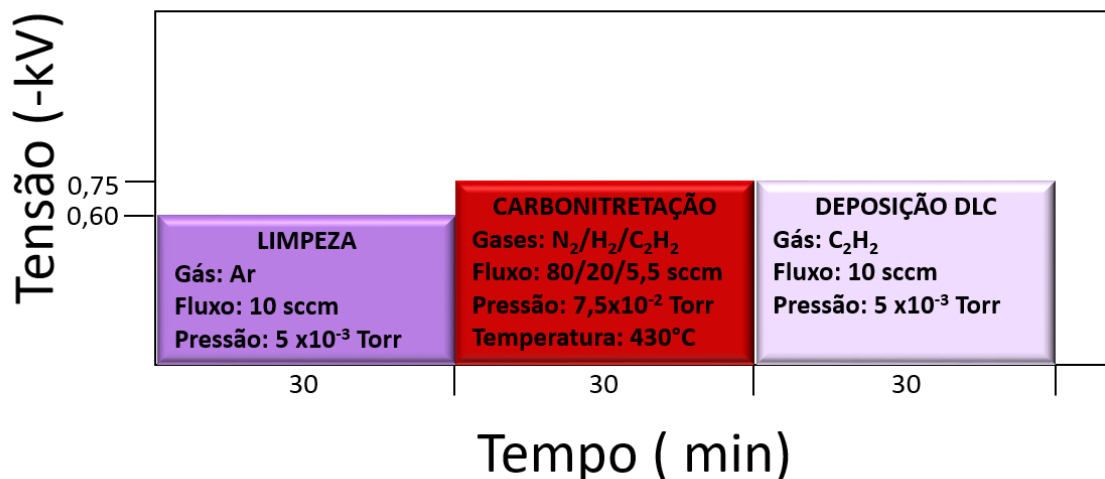


Fonte: Produção do autor.

Inicialmente, realizou-se a carbonitretação da superfície. Em seguida, o filme intermediário foi depositado na tensão de -10 kV, tendo como fonte precursora o gás  $SiH_4$ . O processo teve continuidade com a tensão reduzida a -750 V. Após esta etapa, introduziu-se gás  $C_2H_2$  na câmara, para promover um gradiente. Finalmente, o filme de DLC foi depositado.

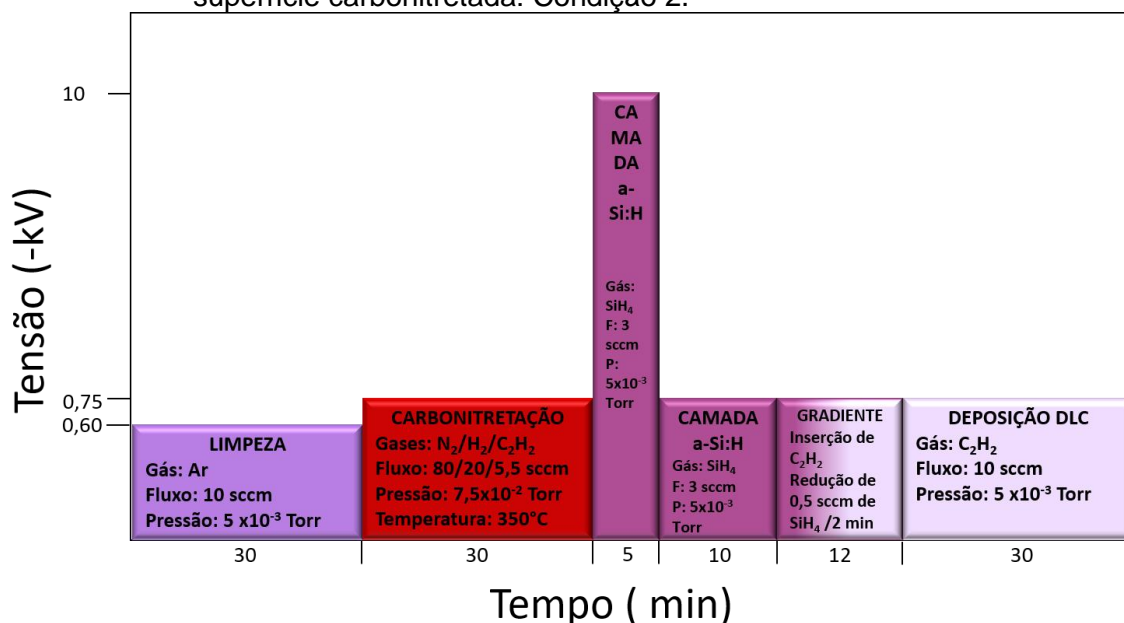
Os parâmetros da condição 1 de carbonitretação podem ser visualizados na figura 3.9, enquanto os da condição de 2, na figura 3.10. A condição 1 consiste na utilização de 430°C e pressão de  $1,87 \times 10^{-1}$  e deposição do DLC a  $8 \times 10^{-2}$  Torr. Esta condição foi utilizada tendo como base parâmetros ótimos obtidos em trabalhos anteriores de carbonitretação da superfície de aços para a deposição de filmes de DLC (SILVA, 2011). Já a condição 2, consiste na otimização dos parâmetros utilizados, por meio da redução da temperatura e das pressões utilizadas, sendo a carbonitretação feita a 350°C e pressão de  $7,5 \times 10^{-2}$  Torr, e deposição do DLC a  $2,5 \times 10^{-3}$  Torr.

Figura 3.9 – Parâmetros de crescimento do filme DLC sobre a-Si:H depositado sobre superfície carbonitretada: Condição 1.



Fonte: Produção do autor.

Figura 3.10 – Parâmetros de crescimento do filme DLC sobre a-Si:H depositado sobre superfície carbonitretada: Condição 2.



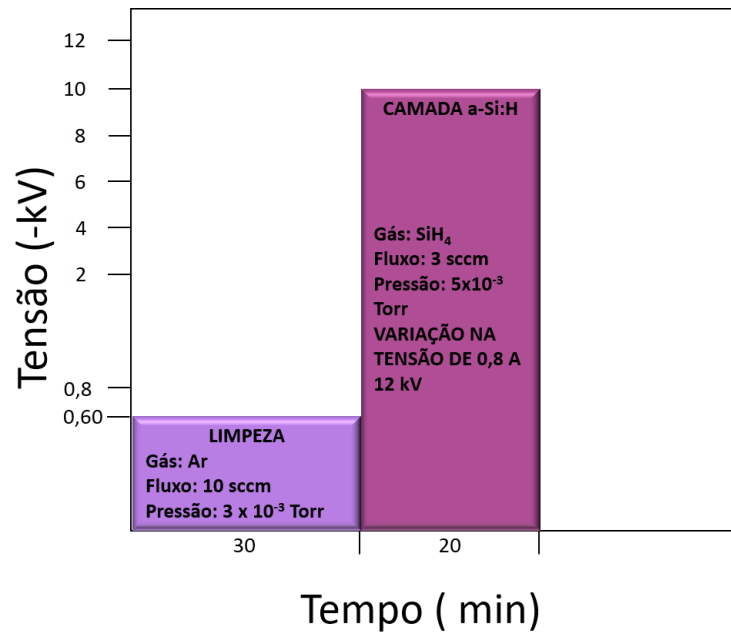
Fonte: Produção do autor.

### 3.5 Estudo da camada intermediária de a-Si:H

Com o objetivo de se estudar a camada de silício isoladamente, filmes de silício foram crescidos, variando-se a tensão de deposição.

O processo se iniciou com o estabelecimento de vácuo e limpeza dos substratos com descarga de gás argônio, conforme descrito nas seções anteriores. As camadas de silício foram crescidas a partir do gás  $SiH_4$ , com fluxo de 3 sccm, por 20 minutos, variando-se a tensão de descarga de -0,8 a -12 kV, dentro da faixa de operação das fontes utilizadas no sistema. Os parâmetros deste estudo podem ser visualizados na representação da Figura 3.11.

Figura 3.11 – Parâmetros de crescimento dos filmes de a-Si:H.



Fonte: Produção do autor.

### 3.6 Deposição de filmes de DLC com variação na tensão

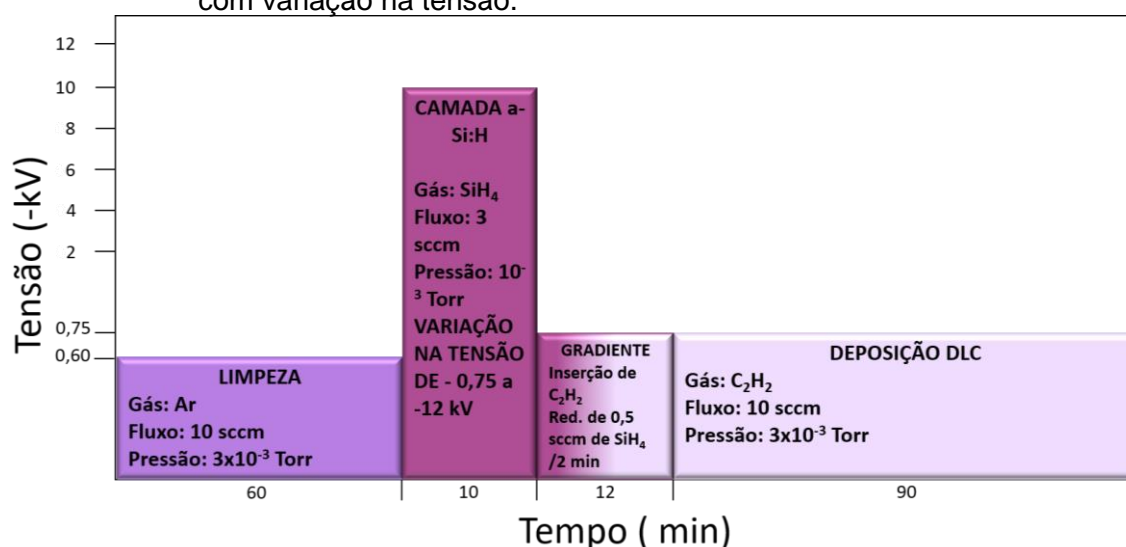
Visando a obtenção dos melhores parâmetros de crescimento para o filme de DLC, de modo que os estudos de aderência tivessem o mesmo tipo de filme de DLC, foram crescidos filmes de DLC utilizando diferentes tensões de polarização, sobre uma interface de silício com parâmetros fixos.

Após o estabelecimento do vácuo e limpeza com argônio, a interface de silício foi depositada com 3 sccm de gás silano, tensão de -4 kV, durante 8 minutos. Em seguida, o gás acetileno foi introduzido, com 10 sccm de fluxo, ddp de -4kV, pressão de  $8 \times 10^{-4}$  Torr (0,1 Pa), retirando-se gradualmente o gás silano durante 12 minutos, formando uma camada gradiente. Após estas etapas, o filme de DLC foi depositado, com 10 sccm,  $5 \times 10^{-4}$  Torr (0,06 Pa), 60 minutos, e tensão variada de -1 a -12kV.

### 3.7 Preparação de amostras: Aço – a-Si:H – DLC, com variação na tensão de polarização

Foram produzidas amostras com filme de DLC depositado sobre a interface de a-Si:H crescida com diferentes tensões de descarga (-0,75 a -12 kV). Os parâmetros deste estudo podem ser visualizados na representação da Figura 3.12.

Figura 3.12 – Parâmetros de crescimento dos filmes de DLC sobre a-Si:H crescidos com variação na tensão.

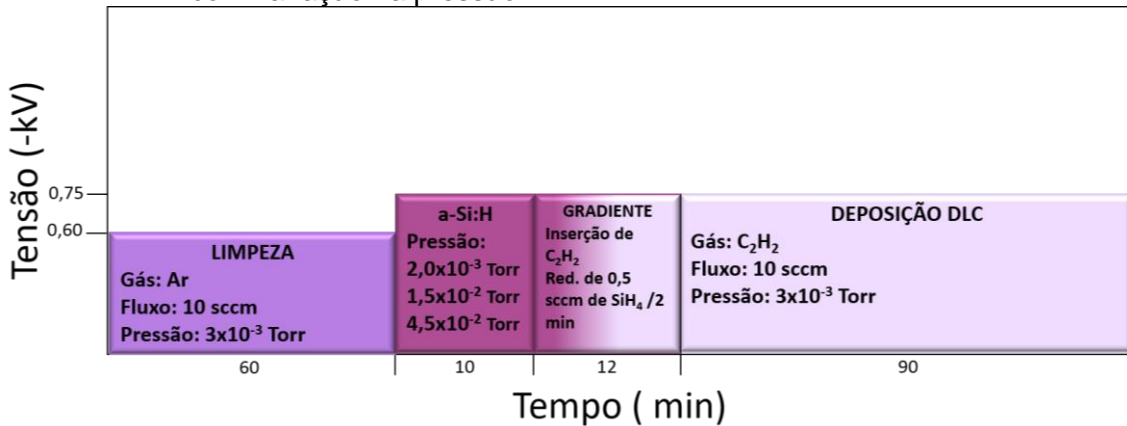


Fonte: Produção do autor.

### 3.8 Preparação de amostras: Aço – a-Si:H – DLC com variação na pressão de deposição

Foram produzidas amostras com filme de DLC depositado sobre a interface de a-Si:H crescida com tensão de descarga fixa em -750V, com pressão variada. Os parâmetros deste estudo podem ser visualizados na representação da Figura 3.13. Foram utilizadas pressões desde  $2 \times 10^{-3}$  a  $4,5 \times 10^{-2}$  Torr, mantendo-se a estabilidade do plasma.

Figura 3.13 – Parâmetros de crescimento dos filmes de DLC sobre a-Si:H crescidos com variação na pressão.

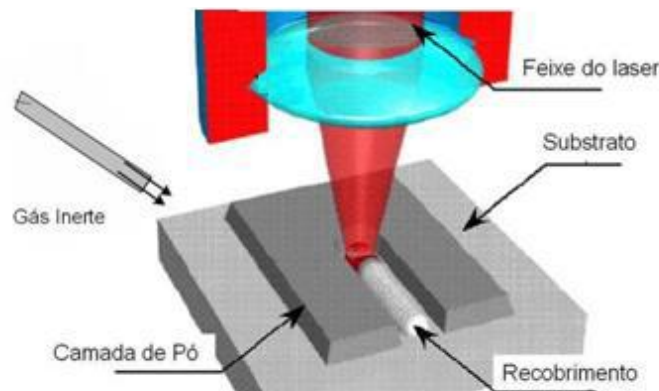


Fonte: Produção do autor.

### 3.9 Deposição de filmes de DLC sobre filme de SiC depositado por laser cladding

Foram preparadas amostras com 1 e 2 camadas de SiC por laser cladding. A deposição foi realizada no IEAV-CTA, nas dependências do Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica. A Figura 3.14 exibe uma representação esquemática do processo, no qual o feixe de laser varre a superfície do substrato, sobre a qual a camada de pó já está aspergida. Todo o processo foi realizado com um fluxo de um gás inerte ( $N_2$ ) de 5L/min.

Figura 3.14 – Representação do processo de laser cladding.



Fonte: Yveko et.al. (1998).

O processo foi realizado em duas etapas. Na primeira delas, preparou se uma solução contendo 20 g de pó de SiC, com a adição de 0,6 g de carbomexilitil

celulose (CMC), utilizado para aumentar a resistência a verde, e 100 mL de álcool etílico. A solução foi aspergida sobre a superfície das amostras, utilizando-se uma pistola pneumática. Em seguida as amostras foram secas em estufa, à temperatura de 100°C por 15 min.

Na etapa seguinte, utilizou-se o feixe de laser de CO<sub>2</sub>, da marca Synrad para irradiar a superfície da amostra com pó aspergido. A tabela 3.1 exibe os parâmetros utilizados para a irradiação, os quais foram obtidos a partir da análise do que foi utilizado por Contin, no estudo do crescimento de SiC como interface para o crescimento de filmes de diamante CVD (CONTIN, 2017).

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados no laser cladding.

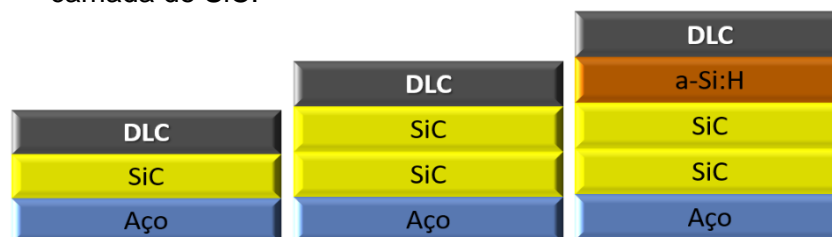
<b>Parâmetros do laser</b>	<b>1 camada SiC</b>	<b>2 camadas SiC</b>
Resolução (pontos por polegada quadrada)	600	600
Potência do laser (W)	80	80
Número de ciclos de aquecimento	1	1
Velocidade de varredura (mm/s)	50	50
Atmosfera	Jato de N <sub>2</sub> , fluxo de 5L/min	Jato de N <sub>2</sub> , fluxo de 5L/min
Diâmetro do feixe de laser (µm)	180	180
Fluência (J/mm <sup>2</sup> )	5,90	5,90

Fonte: Produção do autor.

Para o crescimento de 2 camadas, o procedimento de aspensão e a irradiação foi repetido. Adicionalmente, foram produzidas amostras com uma interface de silício após a deposição de 2 camadas de SiC por laser cladding. A figura 3.14 expõe uma representação dos filmes crescidos com esta interface. A camada de silício amorfa foi depositada utilizando-se -750 V, pressão de 1,5x10<sup>-2</sup> Torr de atmosfera de gás SiH<sub>4</sub> a 3 sccm. O filme de DLC foi crescido em seguida, nos mesmos parâmetros dos estudos anteriores.



Figura 3.15 – Representação esquemática dos filmes de DLC crescidos sobre a camada de SiC.



Fonte: Produção do autor.

O processo de deposição se inicia com as etapas de estabelecimento de um vácuo e limpeza, conforme descrito nas seções anteriores. Os substratos são adicionalmente limpos por meio de uma descarga de argônio, para remoção de camada de óxido, ou impurezas superficiais. Após este procedimento, o vácuo é reestabelecido, e de uma forma genérica, o processo se divide em duas etapas: deposição de uma interface de silício amorfo e deposição do filme de DLC propriamente dito. Foram utilizados gás silano, e os gases metano ( $\text{CH}_4$ ) e acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) como precursores de silício e de hidrocarbonetos, respectivamente. Neste trabalho, foi realizado um estudo da deposição da interface de silício, com o objetivo de aumentar a aderência do revestimento ao substrato. O estudo foi dividido nas etapas expostas a seguir.

### 3.10 Estudo do efeito da dureza do substrato na aderência de filmes de DLC

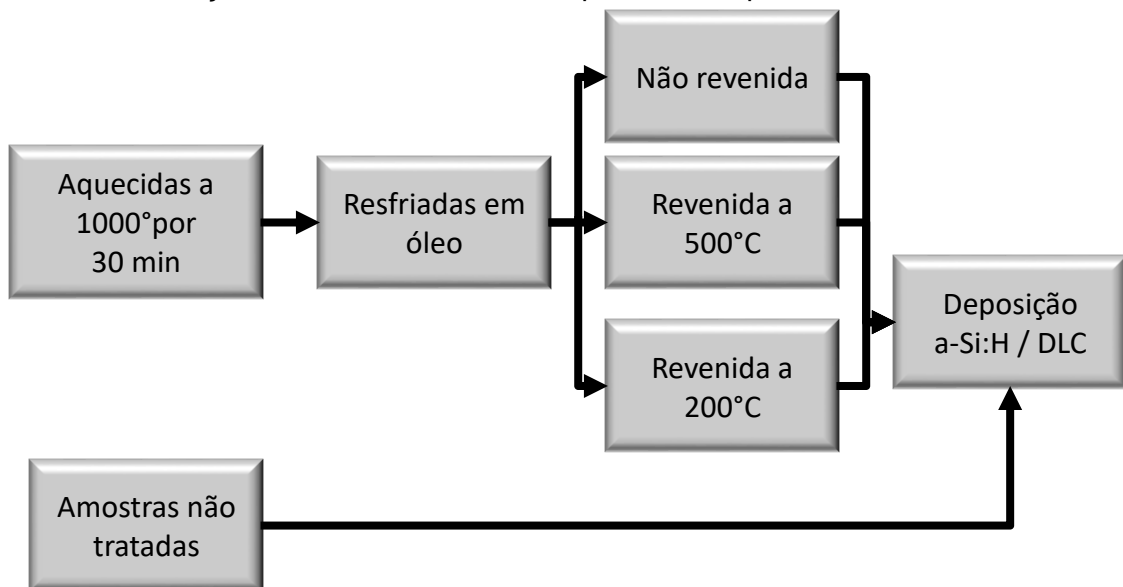
Com o objetivo de se investigar a influência da dureza do substrato na aderência do filme de DLC, para um mesmo material, foi realizado tratamento térmico no aço AISI 420, de modo de que obtivesse aumento da dureza e obtenção de estrutura martensita.

O tratamento térmico foi realizado em um forno mufla da marca Quimis, disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. As amostras foram aquecidas à  $1000^\circ\text{C}$  para austenitização, mantidas nesta temperatura por 30 minutos e resfriadas em óleo, logo em seguida. Depois desta etapa, as amostras passaram por um revenimento simples de 2 horas. Foram produzidas amostras revenidas a  $500^\circ\text{C}$  e revenidas a  $200^\circ\text{C}$ , e

amostras sem revenimento. Também foram utilizadas amostras do aço sem tratamento térmico. A figura 3.15 exibe graficamente a sequência de produção dessas amostras.

Filmes de DLC foram depositados nessas amostras, utilizando-se uma interface de silício amorfo. Estudou-se também a influência da tensão de deposição na produção da interface na aderência do filme de DLC para essas amostras com diferentes durezas.

Figura 3.16 – Sequência de etapas da produção de amostras de DLC sobre o mesmo aço com diferentes durezas a partir de têmpera.



Fonte: Produção do autor.

### 3.11 Estudo do tempo de crescimento dos filmes de DLC

Foram produzidos filmes de DLC com variação na espessura. Produziu-se filmes com 1,5h, 3h, e 4,5h sobre o aço AISI 316. Os demais parâmetros foram os mesmos utilizados anteriormente.

### **3.12 Caracterização dos filmes**

Após a deposição do filme de DLC, foram realizadas caracterizações morfológicas, estruturais e tribológicas.

### **3.13 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para estudar a morfologia dos filmes produzidos, observar as indentações Rockwell, e as interfaces foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG - Field emission gun scattering electron microscopy), modelo VEGA 3, fabricado pela TESCAN®. Também foram utilizados os microscópios modelos JEOL JSM-5310 e TESCAN – MIRA 3.

### **3.14 Perfilometria óptica**

A análise de rugosidade e verificação da topografia das amostras foi feita por meio do perfilômetro óptico Wyko NT 1100, fabricado pela Veeco®, disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE.

### **3.15 Difratomia de raios X**

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar estruturalmente os diferentes aços os filmes de SiC produzidos por laser cladding, além do pó de SiC utilizado para a deposição. As medidas foram realizadas no difratômetro de raios X convencional PANalytical X' Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). O equipamento está disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE.

### **3.16 Indentação Rockwell C**

O durômetro de bancada marca Reicheter foi utilizado para a obtenção dos valores de dureza dos substratos utilizados, para analisar a têmpera realizada no aço AISI 420 e para a análise da aderência dos filmes ao substrato, a partir da indentação Rockwell C, de acordo com a VDI 3198 (VIDAKIS;

ANTONIADIS; BILALIS, 2003). Os testes foram realizados com carga de 150 kgf.

### **3.17 Nanoindentação**

A dureza dos filmes de silício e de DLC foram medidas através do nanodurômetro NHT da Anton Paar, nas dependências do Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Lasers e Óptica, do IEAv-CTA. Foram realizadas 10 medidas válidas para cada amostra. Para o filme de silício foi utilizada uma carga de 0,8 mN, e para o filme de DLC, 20 mN.

## 4 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO FILME DE DLC

Neste capítulo é apresentada a caracterização dos aços utilizados no estudo: AISI 316, 1020, 4340 e M2, antes da deposição de filmes, ou tratamento na superfície, com o objetivo de exibir e analisar as diferenças entre os aços.

### 4.1 Caracterização do substrato

#### 4.1.1 Composição química

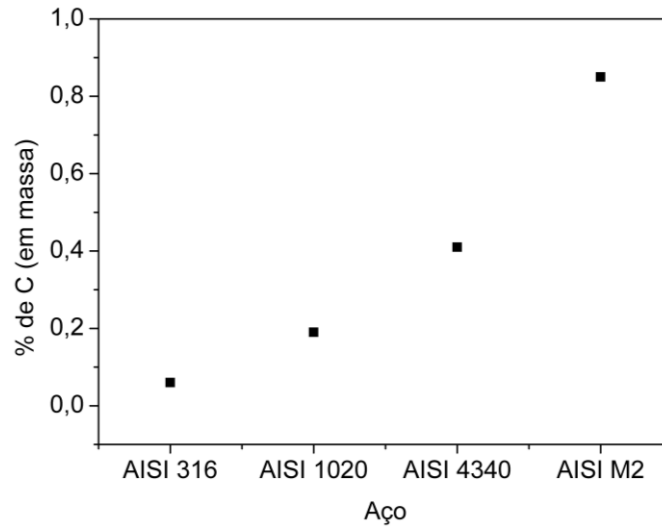
A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos a partir da análise do quantitativo de elementos via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) de amostras retiradas dos aços. Observa-se que as composições estão adequadas às especificações técnicas para os aços ABNT/AISI M2, 316, 1020 e 4340 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2000a; 2000b). Percebe-se a diferença no teor de carbono e na presença de elementos de liga. A Figura 4.1 exibe uma comparação dos aços utilizados com relação ao teor de carbono na composição química.

Tabela 4.1 – Composições químicas dos aços utilizados (% em massa).

Aço	C	Mn	Cr	Mo	Ni	Si	S	P	V	W
AISI M2	0,85	0,39	4,33	4,30	–	–	–	–	2,02	5,76
AISI 316	0,06	1,29	16,78	1,99	10,23	0,57	0,16	0,04	–	–
AISI 1020	0,19	–	–	–	–	–	–	–	–	–
AISI 4340	0,41	0,86	1,02	0,30	1,56	0,30	–	–	–	–

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.1 – Porcentagem de carbono na composição dos aços.



Fonte: Produção do autor.

#### 4.1.2 Dureza dos aços

Foram realizadas medidas de dureza dos aços a serem utilizados no estudo. Os valores são expostos na Tabela 4.2. Observa-se que há uma grande variação entre as amostras selecionadas para o estudo, sendo M2 o material mais duro, e o 1020 o mais macio.

Tabela 4.2 – Dureza dos aços utilizados.

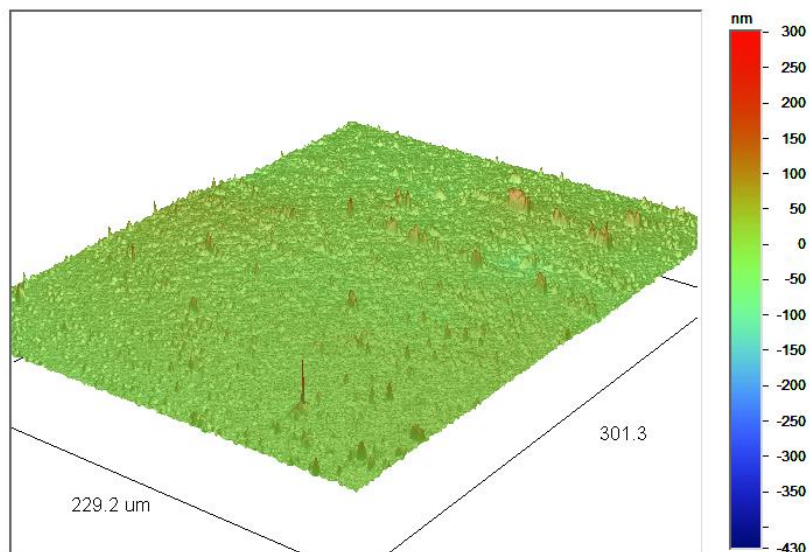
Aço	Dureza
<b>M2</b>	65 ± 2HRC
<b>4340</b>	20 ± 2 HRC
<b>316</b>	82 ± 3 HRB
<b>1020</b>	70 ± 3 HRB

Fonte: Produção do autor.

### 4.1.3 Rugosidade do substrato

A morfologia dos filmes de DLC é geralmente uma cópia do aspecto do próprio substrato. Fatores como a técnica de deposição, os parâmetros utilizados ou inserção de partículas podem alterar os valores de rugosidade e a morfologia do revestimento. Em geral, é possível se obter filmes com valores de rugosidade na faixa de dezenas de nanômetros, de acordo com a rugosidade inicial do substrato. Isto facilita a obtenção coeficientes de atrito da ordem de 0,08 quando a superfície do filme está em contato com uma ponta de diamante, por exemplo, promovendo à superfície ótima condição de lubrificação. Após o polimento dos diferentes aços, a rugosidade média da superfície dos aços foi de  $18,6 \pm 2,8$  nm. A Figura 4.2 representa a morfologia típica da superfície dos substratos após o polimento.

Figura 4.2 – Perfil de rugosidade do aço após polimento.

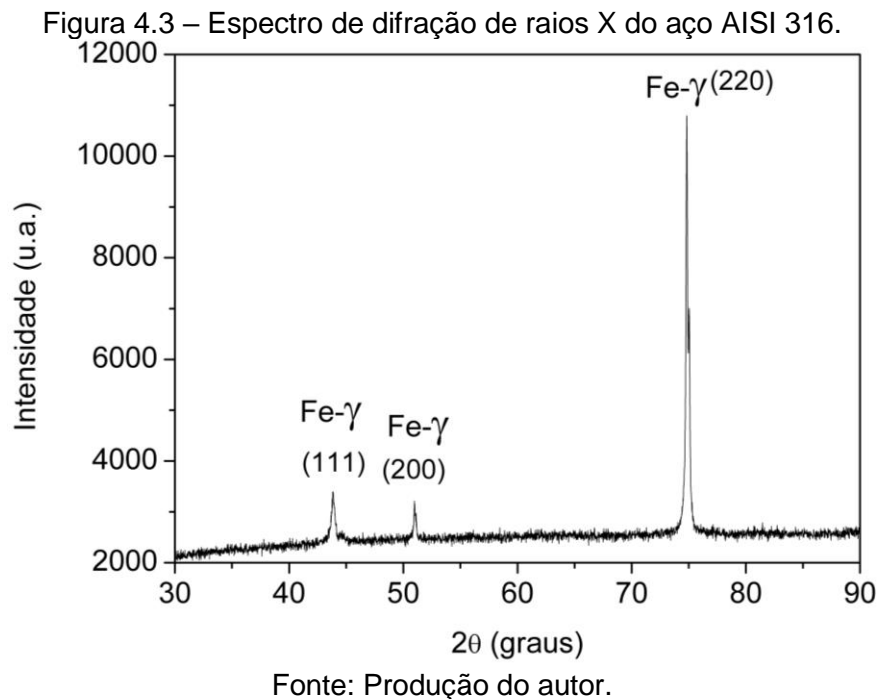


Fonte: Produção do autor.

### 4.1.4 Caracterização estrutural

A figura 4.3 exibe o espectro de difração de raios X do aço inoxidável AISI 316. Foram encontradas as seguintes reflexões correspondentes à fase austenita (Fe- $\gamma$ ): (111), (200) e (220), de estrutura cúbica de face centrada (CFC),

estabilizada pelo teor de níquel e manganês. Padrão semelhante foi encontrado por Yin et al (2019).



A Figura 4.4 exibe o difratograma para o aço inoxidável AISI 1020. Foram encontradas reflexões nos planos cristalinos (110), (200) e (211), correspondentes à fase ferrita (Fe- $\alpha$ ), de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Resultado semelhante foi obtido por Cardona et al. (CARDONA et al., 2017). O mesmo padrão pode ser observado para o aço AISI 4340, e também para Ranieri (RANIERI, 2010), conforme exposto na Figura 4.5.



Figura 4.4 – Espectro de difração de raios X do aço AISI 1020.

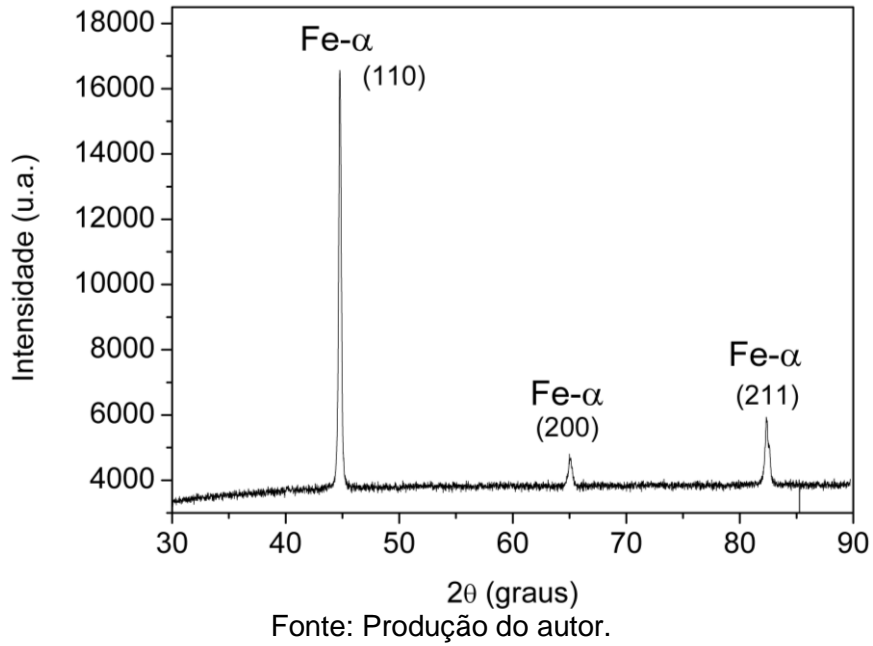


Figura 4.5 – Espectro de difração de raios X do aço AISI 4340.

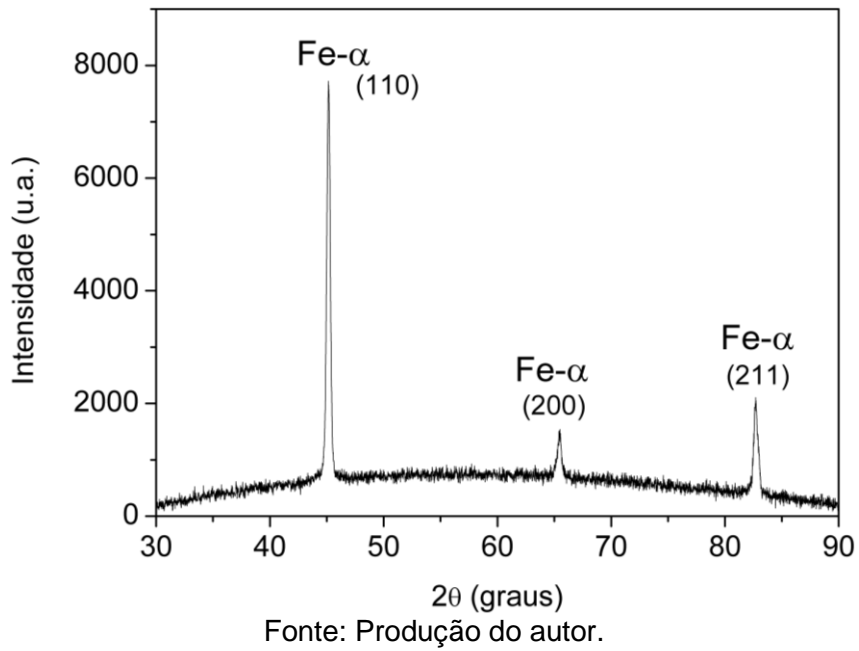
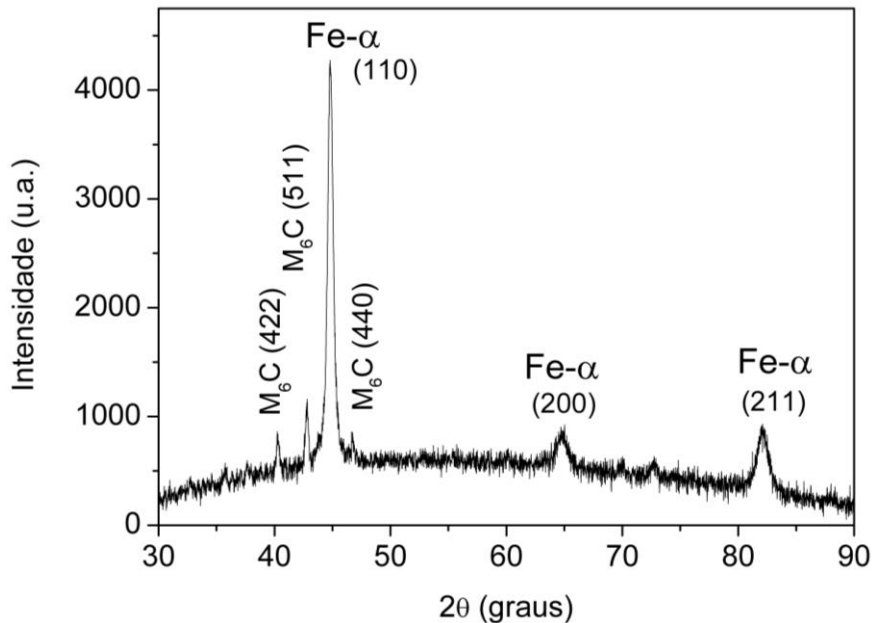


Figura 4.6 – Espectro de difração de raios X do aço AISI M2.



A Figura 4.6 expõe os picos encontrados para o aço M2. Observa-se a ocorrência de picos relativos aos carbonetos  $M_6C$  e à fase ferro alfa, de estrutura cúbica de corpo centrado, o que é compatível com o exposto por Mohammadzadeh e colaboradores, e por (MOHAMMADZADEH; AKBARI; DROUET 2014). Em uma faixa maior de varredura, Serna encontrou um resultado semelhante e associou o carboneto do tipo  $M_6C$  às microfichas de carboneto duplos de  $Fe_3W_3C$  (PDF 78-1990) e de  $Fe_3Mo_3C$  (PDF 47-1191), apresentando equivalência com as reflexões  $Fe_3W_3C$ . (SERNA, 2008).

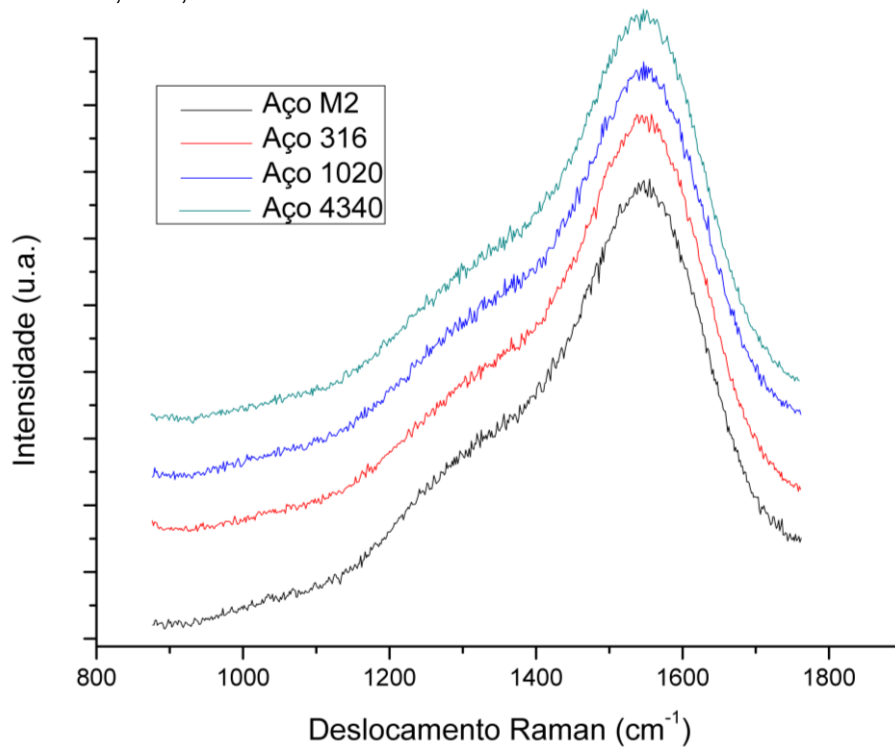
#### 4.2 Estudo da influência do substrato nas propriedades estruturais do filme de DLC

Nesta seção são apresentados os resultados referentes à análise da influência do substrato nas características do filme de DLC. Conhecendo-se as diferenças na composição química, dureza e estrutura cristalina dos aços estudados, foram produzidos filmes de DLC sobre os substratos, a partir dos mesmos parâmetros de deposição (parâmetros da Seção 3.4).

### 4.2.1 Espectroscopia Raman

A Figura 4.7 apresenta os espectros Raman dos filmes de DLC crescidos nos diferentes aços.

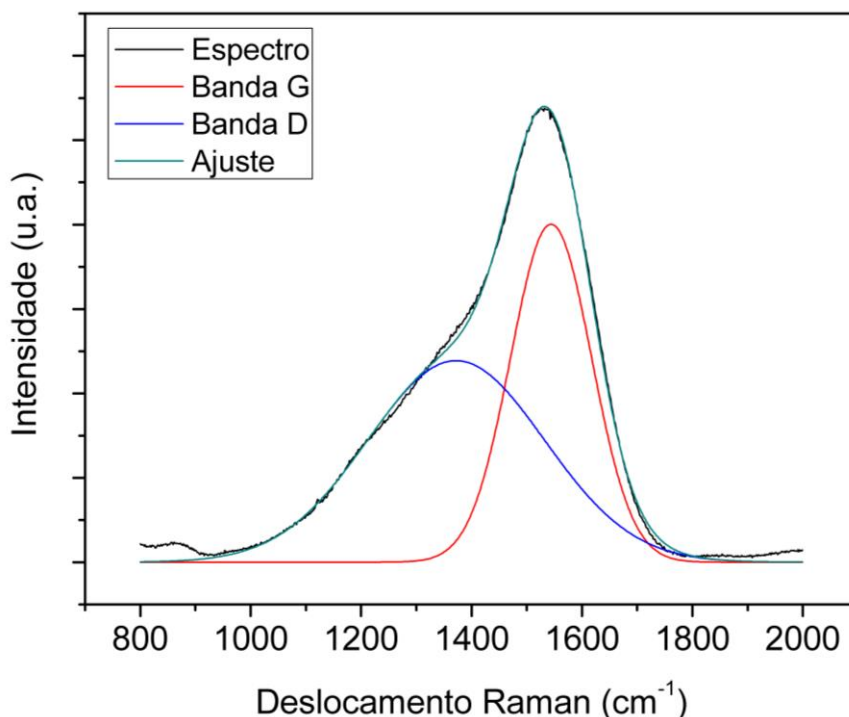
Figura 4.7 – Espectros Raman para os filmes de DLC crescidos sobre os aços AISI M2, 316, 1020 e 4340.



Fonte: Produção do autor.

A partir da remoção do background de fotoluminescência e ajuste da curva por meio de funções gaussianas (Figura 4.8), foi possível obter parâmetros como a posição das bandas D e G (nm), largura à meia altura da banda G, além da razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ).

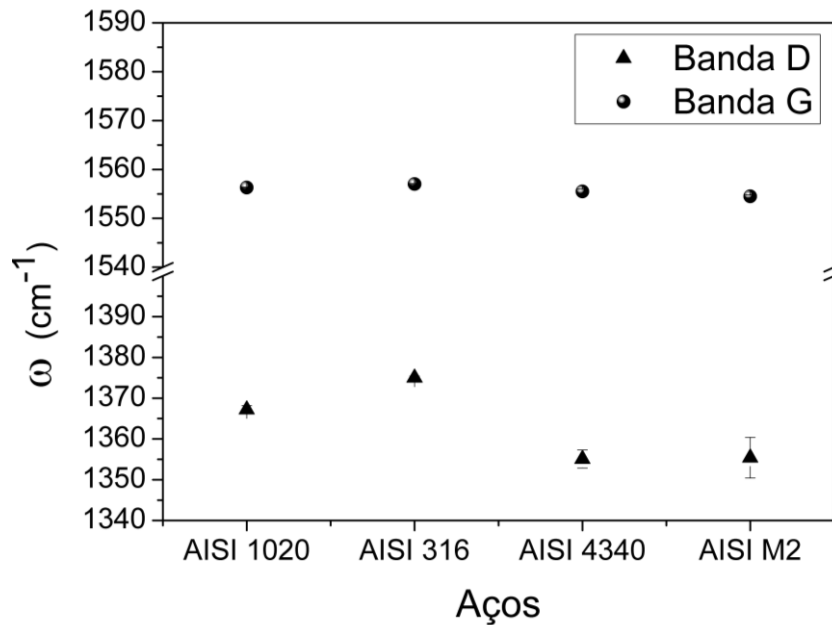
Figura 4.8 – Espectro Raman ajustado por funções gaussianas.



Fonte: Produção do autor.

Conforme pode ser visualizado nas Figuras 4.7 e 4.8, o espectro Raman do filme de DLC apresenta duas bandas características bem definidas e sobrepostas, as bandas D e G. A banda D está relacionada com a estruturas de ligações  $sp^2$  fechadas (anéis aromáticos), sendo um indicativo da desordem dos filmes e está centrada em aproximadamente  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Já a banda G, centrada em aproximadamente  $1550\text{ cm}^{-1}$  está relacionada tanto com ligações fechadas quanto com ligações abertas (olefínicas) dos átomos de carbono  $sp^2$  do filme. (FERRARI, ROBERTSON, 2000) A Figura 4.9 expõe as posições das bandas D e G dos filmes de DLC, de acordo com o substrato. A partir da análise das posições das bandas, é possível observar que a mudança na composição nos aços não tem influência na desordem, ou no modo como o carbono forma suas ligações durante o crescimento do filme, uma vez que a posição das bandas não apresentada uma variação significativa em deslocamento Raman, ou número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

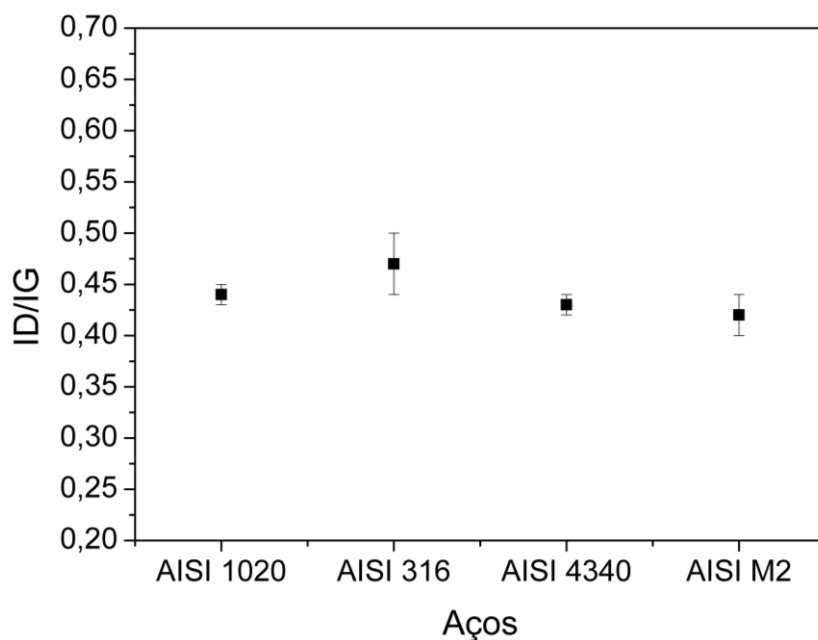
Figura 4.9 – Posição das Bandas D e G dos filmes de DLC crescidos sobre os diferentes aços.



Fonte: Produção do autor.

Outro parâmetro relevante na análise da qualidade estrutural do filme DLC é a razão entre as intensidades das bandas D e G, isto é,  $I_D/I_G$ . A razão fornece informação qualitativa sobre o número e a ordem das fases  $sp^2$  organizadas em anéis aromáticos (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Já a largura à meia altura (FWHM) da banda G fornece um indicativo da desordem do filme, sendo principalmente sensível à desordem estrutural, atribuída à mudança no ângulo das ligações e à distorção do comprimento da ligação. (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). Se a razão  $I_D/I_G$  é muito baixa, então a fase  $sp^2$  está organizada em cadeias e não em anéis. As Figuras 4.10 e 4.11 exibem, respectivamente, os valores de razão  $I_D/I_G$  e de largura à meia altura para a banda G.

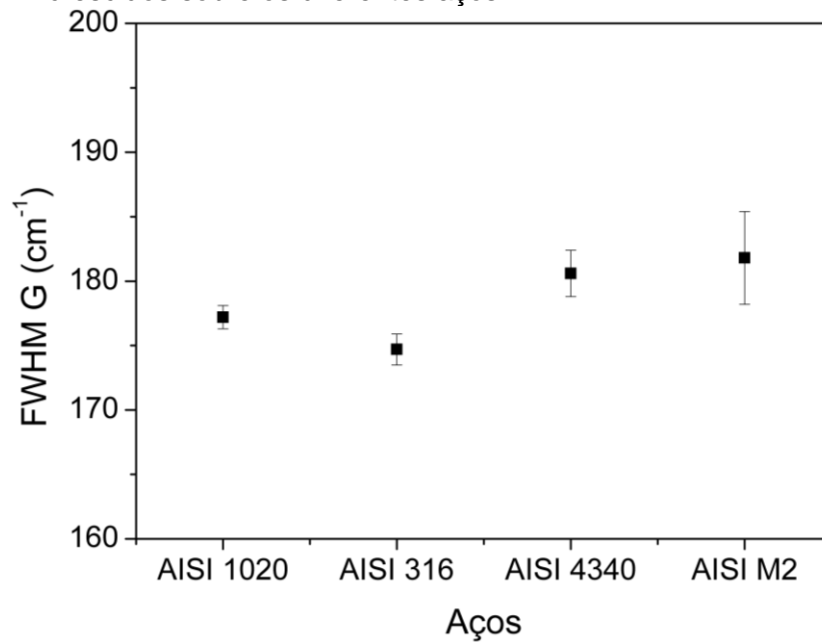
Figura 4.10 – Razão  $I_D/I_G$  para a banda G dos filmes de DLC crescidos sobre os diferentes aços.



Fonte: Produção do autor.

A análise dos valores  $I_D/I_G$  e de largura à meia altura da banda G corrobora a percepção de que a estrutura do filme de DLC não se altera de acordo com a composição e estrutura cristalina do aço. Esse comportamento pode ser justificado por dois aspectos. Por um lado, o mecanismo de deposição dos filmes de DLC envolve a subimplantação iônica, sendo um processo não difusional. Dessa forma, a energia de aceleração do íon em direção à superfície, promovendo a ocupação de interstícios e densificação do filme, se torna um parâmetro muito mais importante do que a variação na estrutura cristalina e composição química dos substratos em si, por exemplo. Por outro lado, há que se observar também, que o filme de DLC dificilmente será depositado diretamente na superfície do substrato, assim como não ocorre neste estudo. A estrutura e a composição do substrato poderão influenciar na interação direta com o mecanismo de promoção de aderência, isto é, os átomos e moléculas da superfície tendem a interagir com os elementos de uma intercamada, ou com uma camada difundida sobre a superfície. Estes podem ser alguns motivos pelos quais não foram observadas grandes variações nos parâmetros de análise da estrutura dos filmes para os diferentes aços.

Figura 4.11 –Largura à meia altura (FWHM) para a banda G dos filmes de DLC crescidos sobre os diferentes aços.



Fonte: Produção do autor.

A partir do que foi exposto, nas próximas etapas do estudo, as análises de características estruturais dos filmes de DLC serão apresentados sem expor a variação do aço utilizado.

## **5 ESTUDO DA CARBONITRETAÇÃO COMO MECANISMO DE PROMOÇÃO DE ADERÊNCIA DO DLC NOS DIFERENTES AÇOS.**

Explorando as diferenças de estrutura e composição, foi realizada carbonitretação da superfície dos aços. Neste capítulo são apresentados os resultados desta modificação superficial, divididos em dois estudos comparativos: carbonitretação com e sem deposição de filme de a-Si:H.

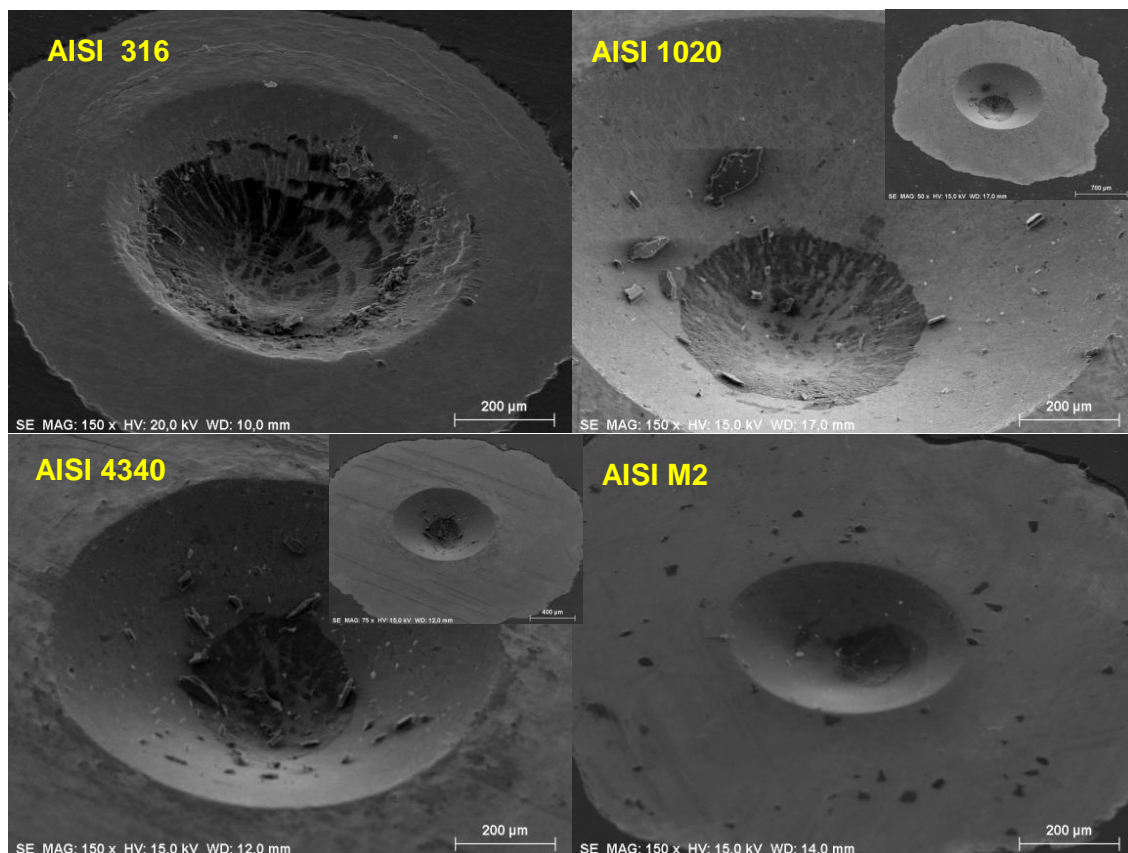
### **5.1 Carbonitretação da superfície e deposição de filmes de a-Si:H**

#### **5.1.1 Carbonitretação a 430°C seguida de deposição de a-Si:H**

A aderência dos filmes de DLC depositados sobre a-Si:H crescido sobre a superfície carbonitretada a 430°C foi avaliada qualitativamente por meio do teste VDI 3198, no qual são aplicados 150 kgf (1470N) e a aderência é avaliada de acordo com o padrão de indentação. A Figura 5.1 expõe as micrografias das indentações Rockwell C realizadas nas amostras dos diferentes aços.



Figura 5.1 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras de DLC sobre a-Si:H depositado em superfície carbonitretada a 430°C.



Fonte: Produção do autor.

No estudo de Silva e colaboradores, após analisar a influência da temperatura de carbonitreção na aderência dos filmes de DLC sobre os aços AISI 304 e SAE 6150, verificou-se que as temperaturas ideais de trabalho foram de 430 e 460°C, respectivamente, utilizando a técnica de PECVD com fonte DC pulsada para a realização do processo. A pressão utilizada foi de 25 Pa ( $1,8 \times 10^{-1}$  Torr) (SILVA, 2011; SILVA; CARNEIRO; TRAVA-AIROLDI, 2014).

Estudando efeito da temperatura de nitrocarburação na aderência e na resistência ao desgaste de filmes de DLC sobre o aço AISI 4140, Ebrahimi e colaboradores obtiveram seus melhores resultados a uma temperatura de 550°C, utilizando um sistema PACVD com DC pulsada. (EBRAHIMI; MAHBOUBI; NAIMI-JAMAL, 2015).

No entanto, ao contrário do observado para outros autores, nesta temperatura, o revestimento possui aderência insatisfatória, de acordo com os padrões da

norma VDI 3198 (Figura 2.9) (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003). Verifica-se que houve uma delaminação estendida circunferencialmente à região de indentação. Este padrão ocorreu para todos os aços, indicando uma adesão extremamente pobre, correspondente à classe HF6.

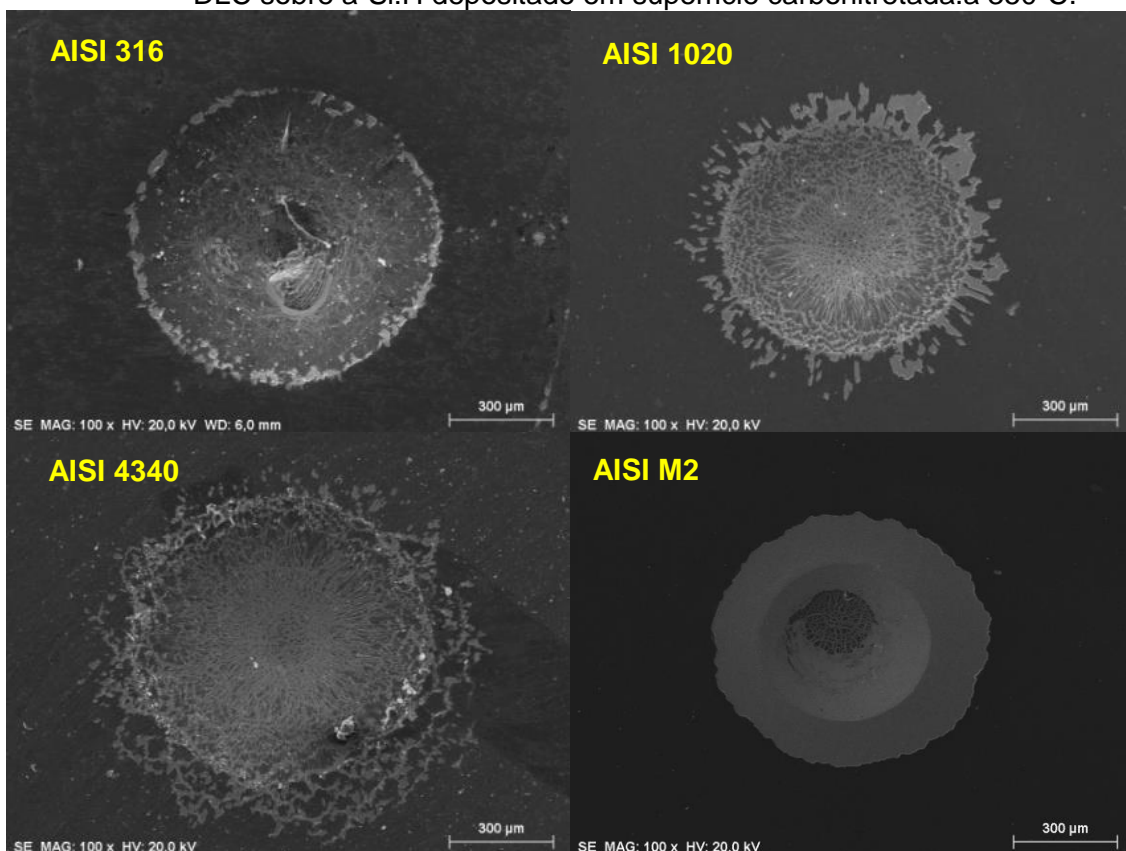
Embora a pressão de trabalho tenha sido próxima de valores encontrados na literatura a deposição com um catodo adicional potencializa a reatividade das espécies ativas no plasma, além de proporcionar um incremento em corrente, conforme verificado por Ramirez (2016).

Outro fator relevante é o tempo de processo de carbonitreção, e ausência de tempo para resfriamento. O processo de carbonitreção teve duração de 30 minutos, seguido da deposição de uma camada de silício amorfo, em momento imediatamente anterior à deposição do filme de DLC.

### **5.1.2 Carbonitreção a 350°C seguida de deposição de a-Si:H**

O aquecimento da superfície a temperaturas elevadas, somados ao alto nível de reatividade decorrente do sistema de catodo adicional em alta pressão, provavelmente causaram a falha total do revestimento. Desta forma, para viabilizar a criação de uma camada modificada, sobre a qual se pudesse depositar os filmes de silício e DLC, a temperatura e a pressão foram diminuídas para 350°C e  $7,5 \times 10^{-2}$  Torr. Os resultados desta etapa são expostos na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras de DLC sobre a-Si:H depositado em superfície carbonitretada a 350°C.



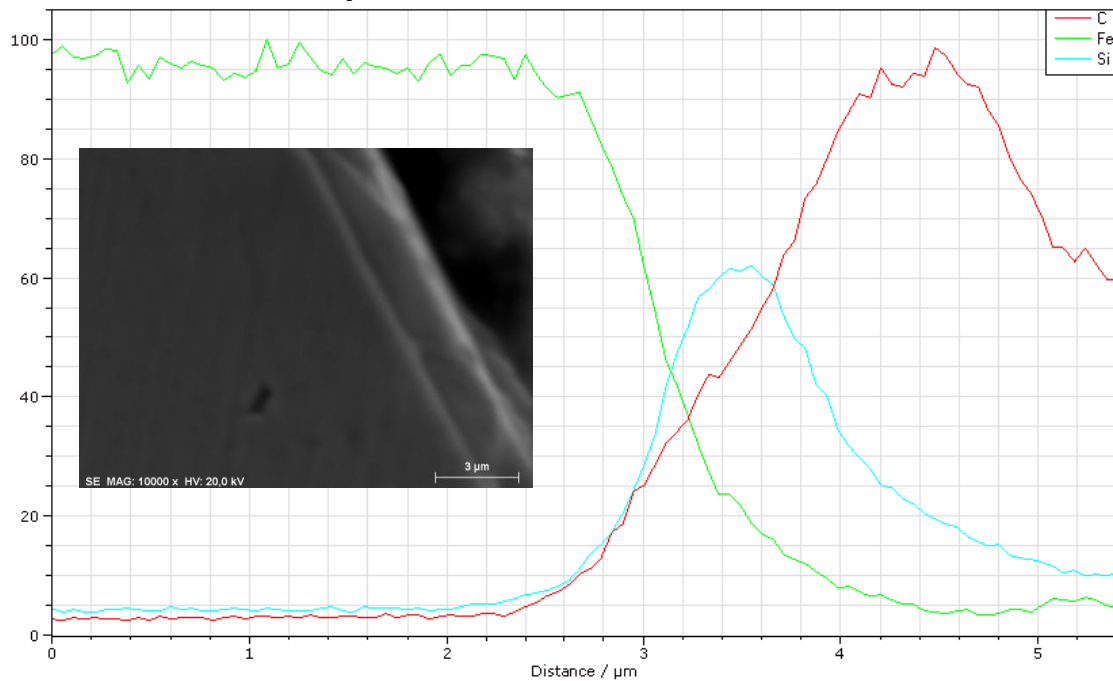
Fonte: Produção do autor.

A partir da Figura 5.2, pode-se constatar que a redução na pressão e na temperatura tiveram efeitos perceptíveis na aderência de quase todos os aços.

Por meio da técnica de deposição via PECVD com catodo adicional, foi possível se obter filmes aderentes ao substrato através da carbonitreção seguida de deposição de silício para os aços AISI 316, 1020 e 4340. Observa-se que o filme crescido sobre o aço M2 apresenta falha inaceitável, com delaminação ao redor da indentação para alívio de tensões e exposição total do substrato.

A Figura 5.3 mostra a análise de EDS realizada na seção transversal de amostra com revestimento de DLC crescido sobre interface de silício após processo de carbonitreção.

Figura 5.3 – Imagem da seção transversal e da análise de EDS do revestimento de DLC crescido sobre interface de silício após processo de carbonitretação.



Fonte: Produção do autor.

A imagem de EDS mostra a presença de carbono e silício sendo incorporados ao ferro. Pode-se verificar que o filme total tem aproximadamente 2,5 μm.

Verificou-se que é possível obter filmes de DLC com boa adesão ao substrato através da combinação de carbonitretação e deposição de camada de silício amorfo hidrogenado. A próxima etapa do estudo consiste na análise da aderência por meio unicamente da carbonitretação. E nos próximos capítulos, o estudo da camada de silício.

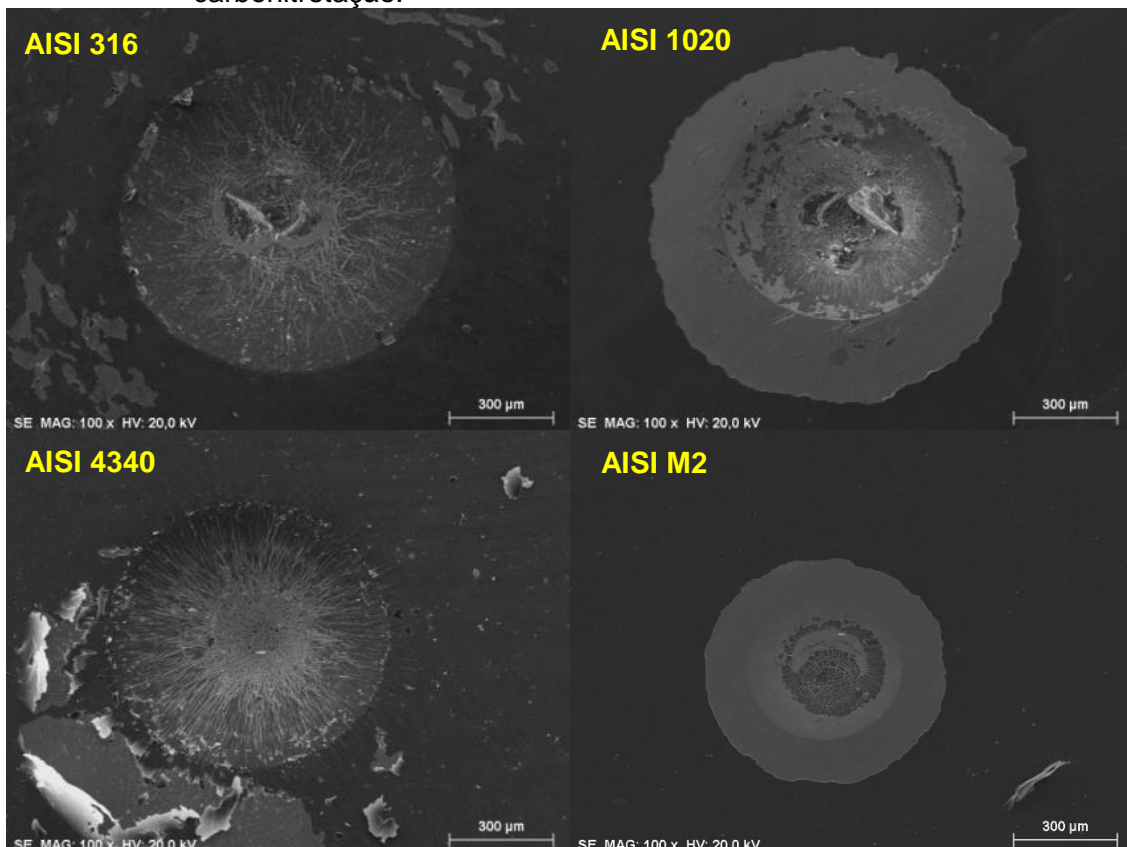
## 5.2 Carbonitretação da superfície

### 5.2.1 Carbonitretação a 350°C

A Figura 5.4 exibe imagens de MEV das indentações das amostras que tiveram a superfície carbonitretada antes da deposição de DLC, enquanto a Figura 5.5 mostra a análise de EDS realizada na seção transversal.

Pode-se verificar que os filmes de DLC produzidos após carbonitretação a 350°C e deposição de filme de silício obtiveram menos regiões de falha, indicando maior nível de aderência do as crescidas imediatamente após a carbonitretação. No entanto, verifica-se um padrão de melhoria em relação ao filme crescido após carbonitretação em 430°C. Nota-se que as delaminações ao redor da indentação prevalecem para no filme sobre o aço AISI M2. Os aços AISI 316 e AISI 4340 apresentam delaminações na região externa à indentação.

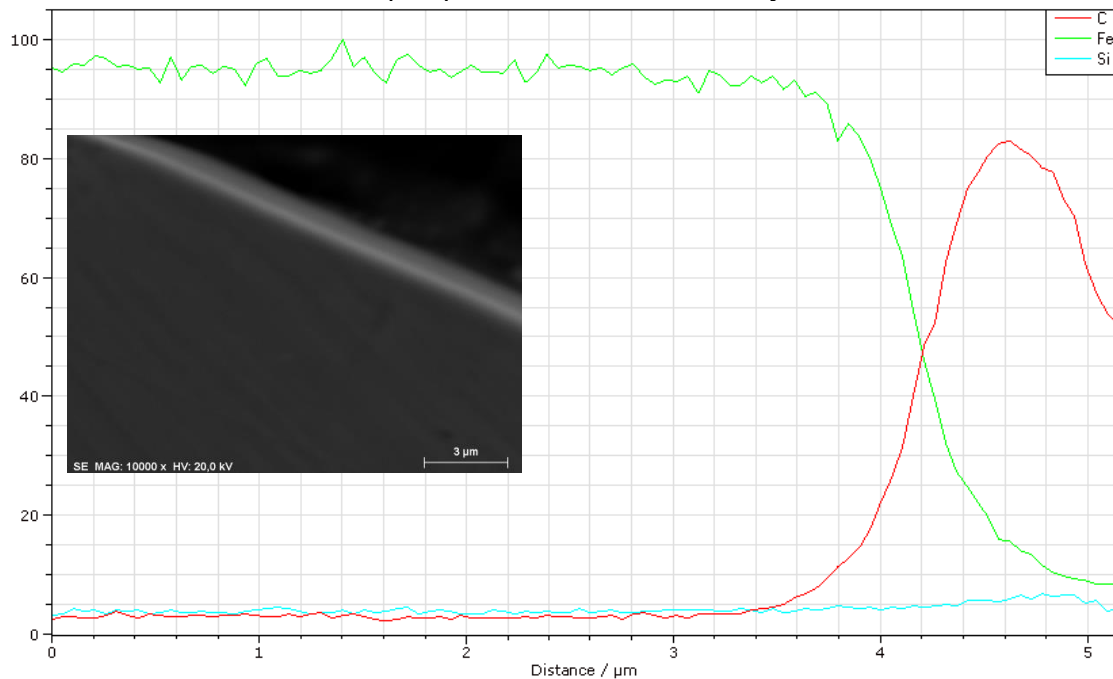
Figura 5.4 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nos aços após carbonitretação.



Fonte: Produção do autor.

Isto é um indicativo de que o tempo de resfriamento da amostra, que ocorre após a carbonitretação, também tem influência direta na aderência do filme, isto é, além do efeito da temperatura na carbonitretação em si, a temperatura da amostra durante a deposição do DLC pode ter influência direta na aderência.

Figura 5.5 – Imagem da seção transversal e da análise de EDS do revestimento de DLC crescido após processo de carbonitretação.



Fonte: Produção do autor.

Nos filmes crescidos após deposição de uma camada de silício amorfo após a carbonitretação, o gradiente de propriedades mecânicas e térmicas entre o aço e o filme de DLC foi mais eficiente. Sabendo-se que o potencial de ionização do gás silano é maior do que o do gás acetileno, é possível que a influência da temperatura inicial alta no começo do crescimento da camada tenha provocado efeitos negativos.

Os resultados deste capítulo mostraram que é possível modificar a superfície do aço por meio de carbonitretação via plasma, em tempo e pressão muito menores do que o usual, utilizando o sistema com catodo adicional, obtendo-se boa aderência para determinados substratos.

## **6 ESTUDO DA ADERÊNCIA A PARTIR DO CRESCIMENTO DE INTERFACE DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO**

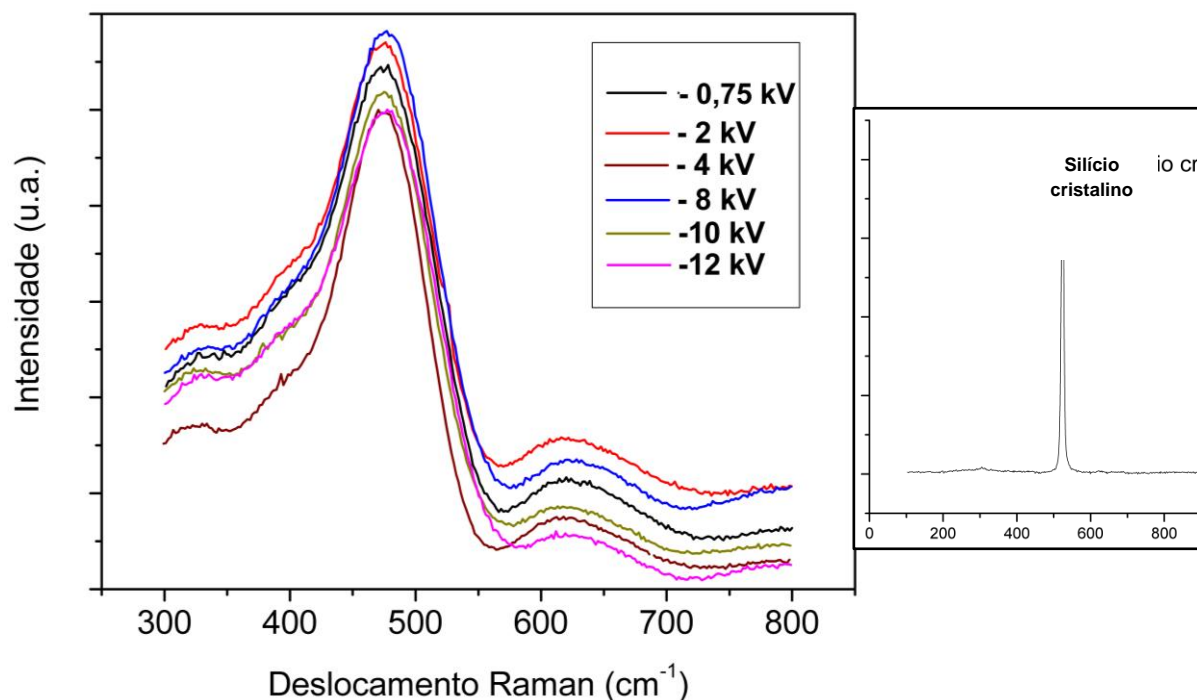
### **6.1 Caracterização do filme a-Si:H**

A partir da percepção da contribuição dos filmes de a-Si:H na aderência do DLC, foram produzidas amostras com a-Si:H, variando-se a tensão de descarga na faixa de -0,8 a -12 kV. Esta seção apresenta os resultados do estudo do filme a-Si:H e suas propriedades.

#### **6.1.1 Espectroscopia Raman dos filmes a-Si:H**

A estrutura dos filmes de a-Si:H foi estudada através de espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros Raman dos filmes de silício crescidos em tensão variada podem ser visualizados na figura 6.1. Nota-se que a variação de tensão não acarretou em mudanças na estrutura dos filmes de silício, uma vez que os espectros Raman não apresentam diferenças significativas.

Figura 6.1 – Espectros Raman dos filmes de a-Si:H com variação na tensão de -1 a -12 kV.

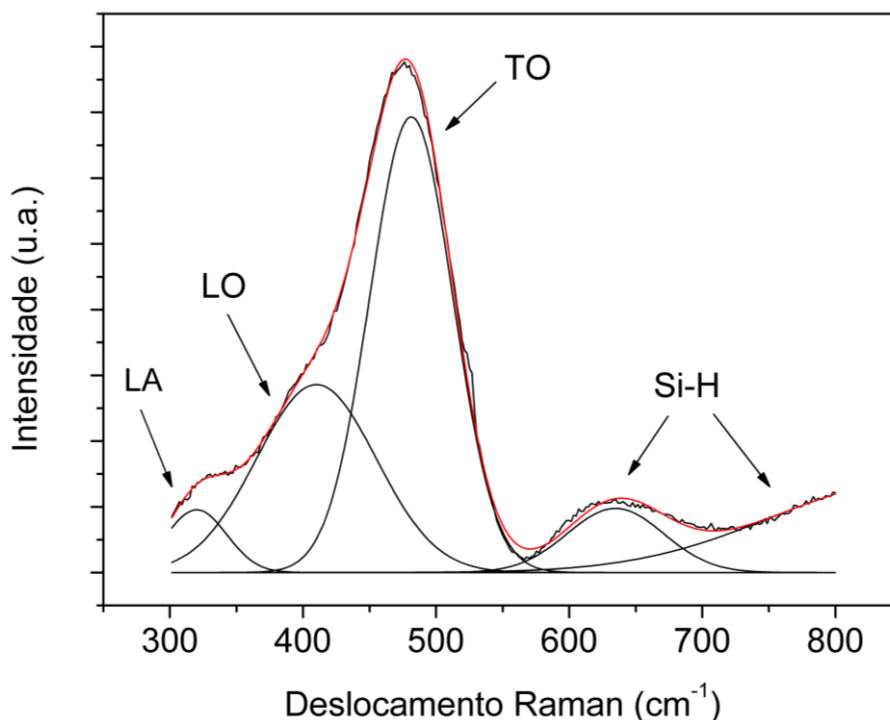


Fonte: Produção do autor.

O silício monocristalino apresenta um pico característico em 520 cm<sup>-1</sup> (HAFSI et al., 2018), conforme expõe o detalhe da figura 6.1, onde se pode ver o espectro Raman para uma amostra de silício. Já o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) apresenta uma banda característica centrada em 480 cm<sup>-1</sup> (Figura 7.2) que corresponde às vibrações ópticas transversais (TO) entre Si-Si (MUSTAFA, 2009; RIBEIRO, M., 2009; ITO, H. et al., 2016). Esta banda pode ser visualizada em todos os espectros, confirmando a produção do filme de a-Si:H em todas as tensões de trabalho. Também é possível observar a existência de uma banda larga de baixa intensidade centrada em 625 cm<sup>-1</sup> (Figura 6.2), além da banda no final do espectro, cujo centro está em 850 cm<sup>-1</sup>. Essas bandas estão relacionadas às ligações Si-H (LIAO et al., 2008, HUANG et al., 2019). Deste modo, observa-se que não houve variação significativa nas ligações entre silício e hidrogênio para os filmes de a-Si:H de acordo com a tensão aplicada, uma vez que não foram observadas variações na posição dessas bandas.



Figura 6.2 – Ajuste do espectro Raman para o filme de a-Si:H.



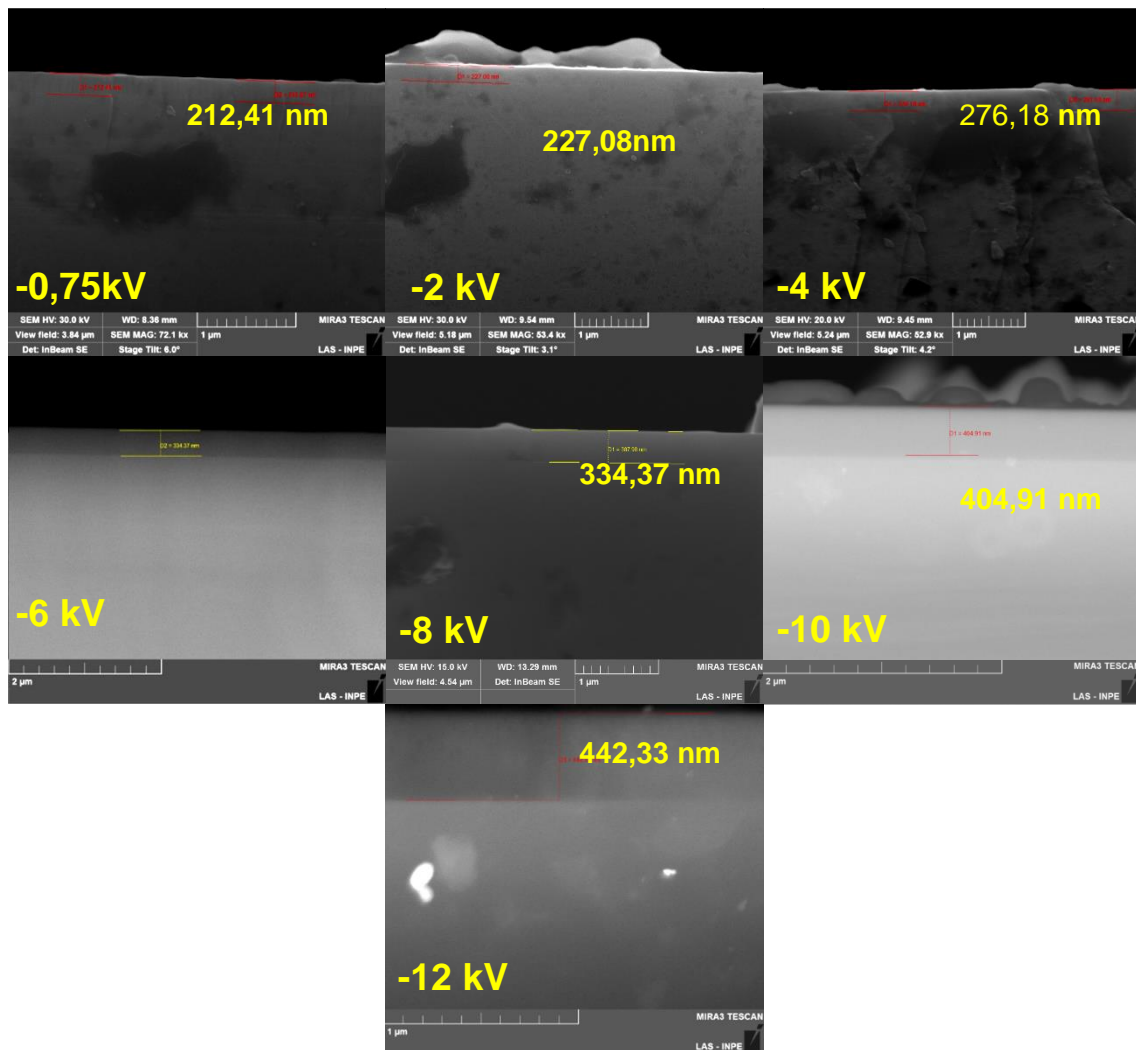
Fonte: Produção do autor.

A partir da Figura 6.2, também é possível observar a existência de outras duas bandas, correspondentes ao espalhamento por quatro tipos de modos de fônons, um longitudinal acústico (LA), com centro em  $300\text{ cm}^{-1}$ , um longitudinal óptico (LO) em  $410\text{ cm}^{-1}$  (MUSTAFA, 2009; HUANG, 2019), associados à desordem do filme. Considerando-se que não houve mudanças significativas nestas bandas, nota-se que a variação da tensão de deposição também não possui influência no caráter amorfo do filme de silício. Esse comportamento permite constatar que a tensão de deposição, nas condições utilizadas, não afeta a estrutura do filme de silício amorfo hidrogenado.

### 6.1.2 Espessura e taxa de crescimento

Foram analisadas as taxas de crescimento do filme de a-Si:H a partir da deposição em diferentes tensões de descarga. Para cada condição de crescimento, a espessura foi analisada por meio de imagens da seção transversal, via MEV-FEG (Figura 6.3). A partir destas análises, a taxa foi calculada, conforme exposto na Figura 6.4.

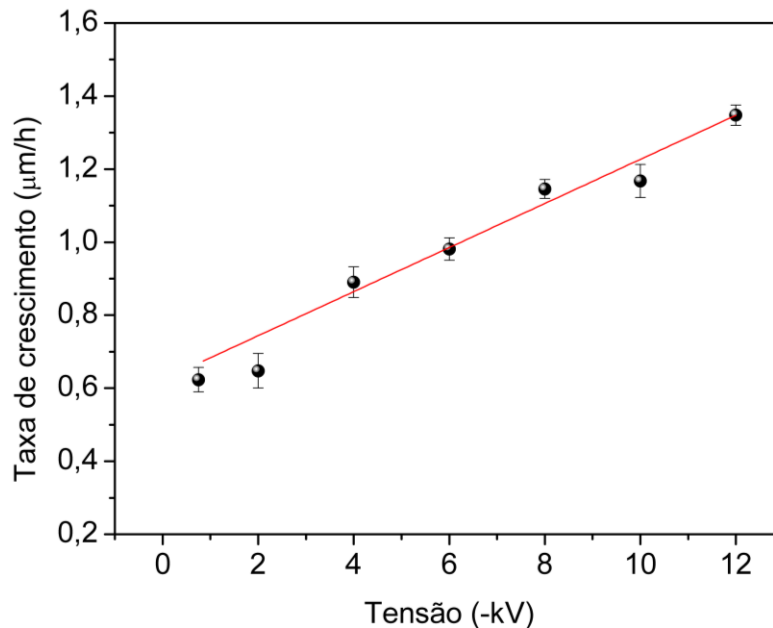
Figura 6.3 – Espessura dos filmes de silício em função da tensão de polarização.



Fonte: Produção do autor.

A partir das Figuras 6.3 e 6.4, observa-se uma tendência linear de aumento da espessura com o aumento da tensão de deposição. Este comportamento é coerente especialmente quando se analisa a energia do íon incidente. O aumento da tensão tem dois efeitos que merecem ser destacados. Uma maior tensão de descarga permite que o íon bombardeie a superfície de orma mais energética, se aprofundando mais na superfície e promovendo melhor densificação do filme. Silva realizou simulações do alcance do íon de Si sobre o aço AISI 316, em função do aumento de tensão, através do software SRIM/TRIM (Stopping and Range of Ions in Matter/ Transport of Ions in Matter) e constatou uma relação direta do aumento do alcance médio dos íons (Å) com o aumento da tensão (SILVA, 2013).

Figura 6.4 – Taxa de deposição dos filmes de a-Si:H em função da tensão de descarga.



Fonte: Produção do autor.

O aumento do alcance dos íons e da taxa de deposição nesta faixa estudada sugerem que não há efeitos negativos de sputtering com o aumento da tensão. Em todas as condições de crescimento foram obtidas taxas de deposição relativamente altas para os filmes de a-Si:H, sendo a menor delas de  $0,62 \pm 0,03 \mu\text{m/h}$  ( $\sim 10,5 \text{ nm/min}$ ) e a maior de  $1,35 \pm 0,03 \mu\text{m/h}$  ( $\sim 22,5 \text{ nm/min}$ ). Essas taxas são relativamente altas especialmente quando se considera a pressão (1 mTorr) e a temperatura ( $<150^\circ\text{C}$ ) utilizadas no processo. Peck e colaboradores estudaram a deposição de filmes a-Si:H para aplicações fotovoltaicas através de PECVD assistido por micro-ondas, com frequência de 900 MHz. Os autores perceberam um aumento nítido da taxa de deposição em função do aumento da temperatura do substrato e da potência utilizada (PECK, et al., 2017). Este resultado corrobora a tendência de aumento da taxa de crescimento com o aumento da energia incidente.

Nesse sistema de alta potência, Peck e colaboradores obtiveram a elevada taxa de crescimento de 10 nm/s (600 nm/min) para o a-Si:H, e 3 nm/s para o nc-Si:H (silício nanocristalino hidrogenado) à pressão de 100 mTorr e temperatura de  $285^\circ\text{C}$  (PECK, et al., 2017). Li e colaboradores obtiveram taxas de 7,8 a 11,9 nm/min da deposição de a-SiC<sub>x</sub>:H (carbeto de silício amorfo

hidrogenado) via PECVD com RF, com pressão de 450 mTorr, na faixa de 100 a 300° (Li et al., 2019). Cemin e colaboradores produziram filmes de a-Si:H à uma taxa de 30 nm/min, utilizando um sistema PECVD com fonte DC pulsada, à pressão de 450 mTorr, na faixa de 100 a 550°C (CEMIN; BOEIRA; FIGUEROA, 2016). Delfani-Abbariki e colaboradores obtiveram uma taxa de  $13,9 \pm 1,4$  nm/min na deposição de a-Si:H a 1597 mTorr, via PECVD. (DELFIANI-ABBARIKI et al., 2018). Um resumo destas taxas pode ser visualizado na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Comparativo entre taxas de deposição de acordo com técnica, pressão e temperatura utilizados

Filme	Técnica de deposição	Taxa de deposição (nm/min)	Temperatura (°C)	Pressão (mTorr)	Referência
a-Si:H	PECVD com DC pulsada	10 a 22,5	>150	1	Este trabalho
a-Si:H	PECVD com DC pulsada	9	-	80	CAPOTE et al., 2015.
a-Si:H	PACVD com DC pulsada	14	150 - 350	1597	DELFIANI-ABBARIKI et al., 2018
a-Si:H	PECVD com DC pulsada	30	100 - 550	450	CEMIN; BOEIRA; FIGUEROA, 2016
a-Si <sub>x</sub> :H	PECVD com RF	7,8 a 11,9	100 - 300	450	Li et al., 2019
a-Si:H	PECVD com microondas	600	285	100	PECK, et al., 2017

Fonte: Produção do autor.

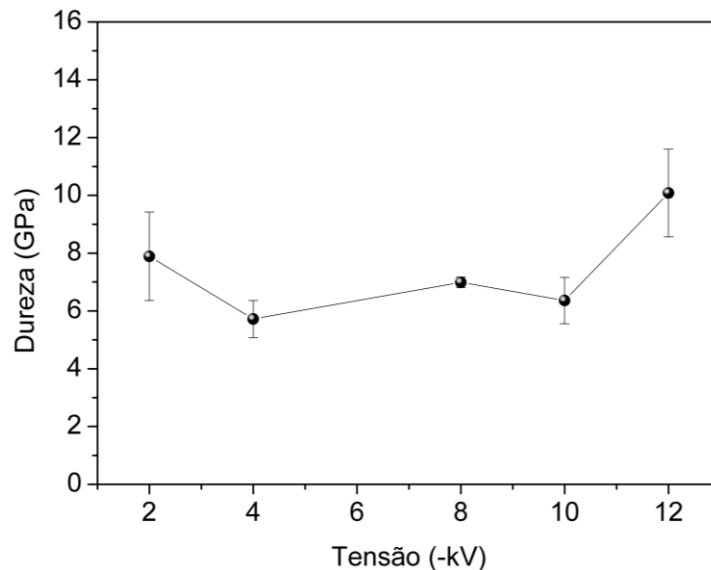
Outro efeito do aumento da tensão de descarga a ser destacado é que o acréscimo na energia do íon acarreta também em maior dissociação dos elementos do gás precursor, formando mais espécies reativas no plasma. No entanto, observa-se que mesmo em baixas tensões a deposição ocorre com boa taxa de deposição. O uso do catodo adicional é o que permite a obtenção de filmes de a-Si:H utilizando pressões de trabalho relativamente ± 2 baixas, quando comparadas à literatura. Neste sistema, o catodo adicional promove um confinamento dos elétrons. Ao utilizar baixas pressões, ocorre um melhor aproveitamento energético, uma vez que os íons conseguem aproveitar quase

totalmente a energia para penetrar a superfície e formar o filme, pois estão em um regime quase sem colisões devido ao aumento do caminho livre médio decorrente da diminuição da pressão.

### 6.1.3 Dureza

A dureza dos filmes foi avaliada em função da tensão de descarga, conforme exposto na Figura 6.5. Considerando-se que as medidas foram realizadas à uma profundidade de 37 nm (figura 6.6), é possível que haja contribuições das propriedades do substrato (aço AISI 316), uma vez que os filmes possuem espessura entre 210 e 440 nm. Os valores de dureza obtidos variaram de  $5,7 \pm 1,5$  a  $10 \pm 1,5$  GPa.

Figura 6.5 – Dureza dos filmes de a-Si:H em função da tensão na interface.

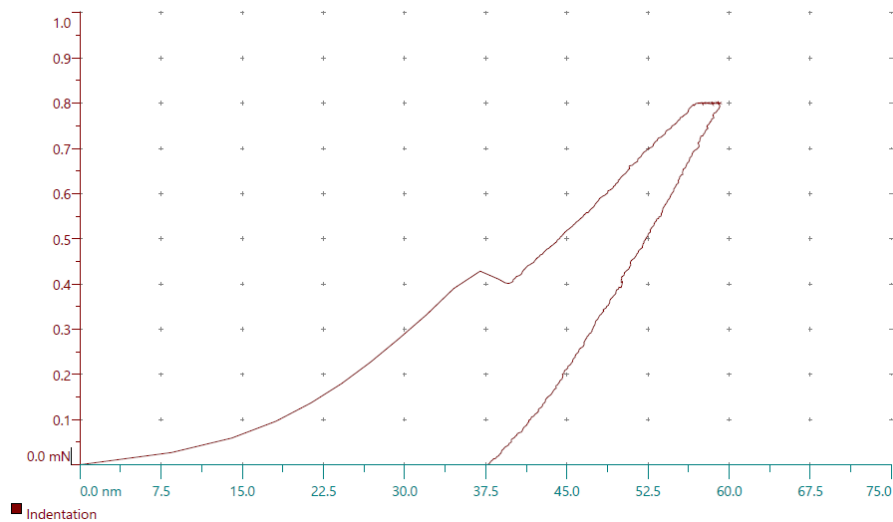


Fonte: Produção do autor.

Sendo a dureza uma propriedade que varia de acordo com a densidade e com a coesão do material, pode-se considerar que os filmes possuam dureza semelhante, independente da tensão de deposição, uma vez que não foram constatadas diferenças significativas na estrutura dos filmes através da espectroscopia Raman. Verifica-se que a deposição de a-Si:H aumentou consideravelmente a dureza da superfície do aço AISI 316, cuja dureza

equivale a 1,5 GPa, fornecendo um indicativo de que estes filmes promovem um gradiente de propriedades mecânicas entre aço e filmes de DLC.

Figura 6.6 –Carga aplicada (mN) em função da profundidade de indentação (nm) para filme de a-Si:H.

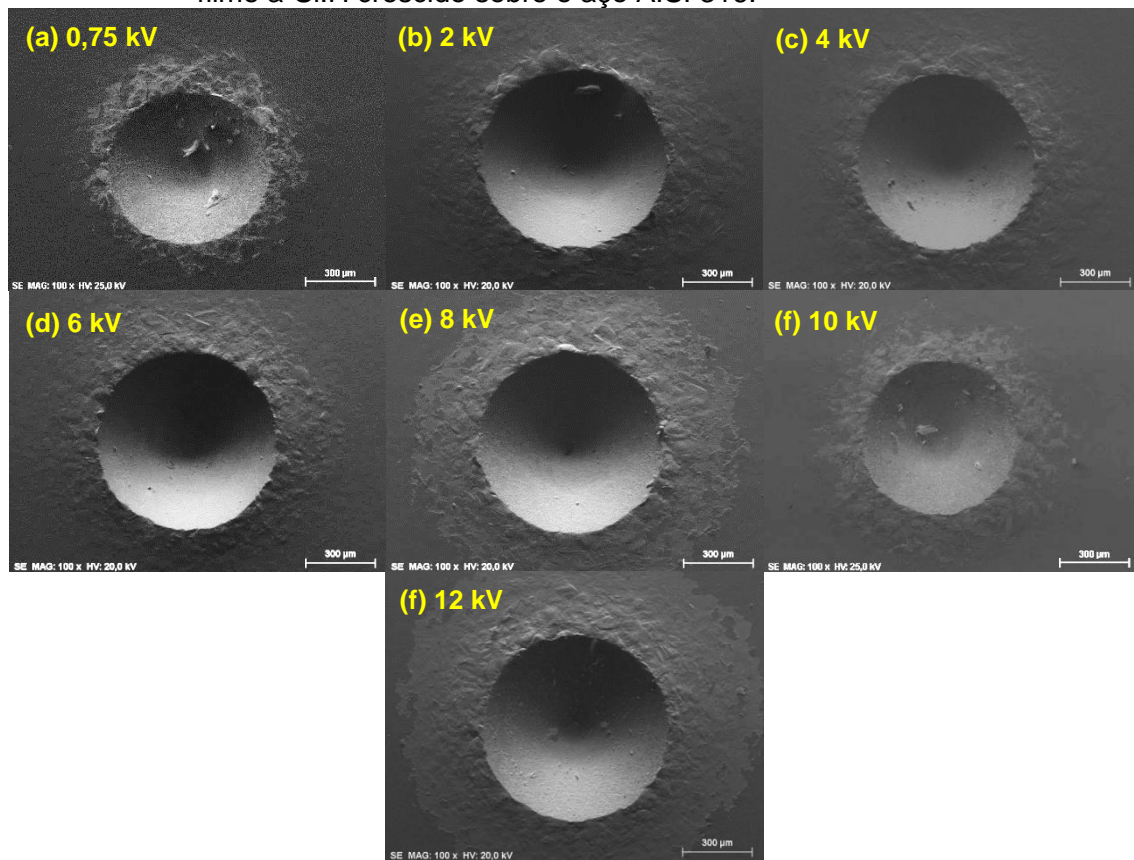


Fonte: Produção do autor.

#### 6.1.4 Aderência

A aderência dos filmes de a-Si:H foi avaliada de acordo com o padrão do teste VDI 3198 (VIDAKIS, 2003). A Figura 6.7 mostra as impressões de indentação Rockwell C sobre os filmes de silício, de acordo com a tensão. Os resultados indicam que há uma tendência de diminuição no nível de aderência dos filmes de acordo com o aumento da tensão de deposição.

Figura 6.7 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme a-Si:H crescido sobre o aço AISI 316.



Fonte: Produção do autor

Observa-se que os filmes depositados até a tensão de -4 kV apresentam um padrão de indentação do tipo aceitável, apresentando fissuras e trincas radiais ao redor da indentação. Já para as amostras crescidas com tensão a partir de -6 kV, é possível observar uma extensa área de delaminação do revestimento ao redor da indentação, com exposição do substrato. A geometria do contato, em combinação com a intensa transferência de carga (150kgf) induz tensões de cisalhamento extremas. Nos revestimentos melhor aderidos, observa-se que o filme consegue resistir às tensões de cisalhamento, evitando a delaminação estendida circunferencialmente, como a exposta na amostra do filme crescido a -12 kV.

## **6.2 Análise da influência da tensão de descarga nos filmes de DLC crescidos sobre a-Si:H**

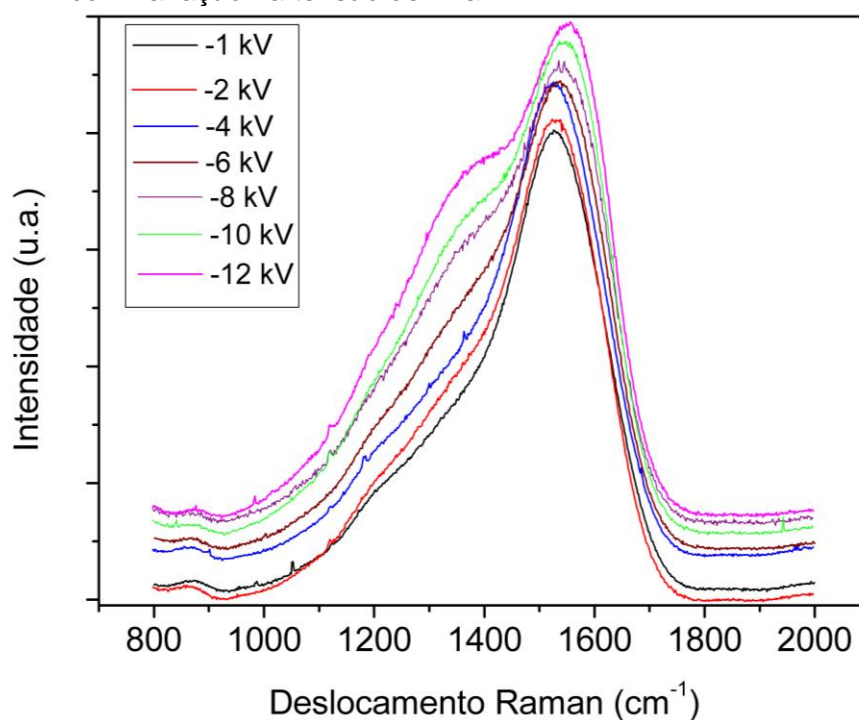
Depois de conhecer o efeito da tensão de deposição nas propriedades dos filmes de a-Si:H, desejou-se compreender o impacto da tensão nas propriedades do filme de DLC. Nesta seção são apresentados os resultados da variação da tensão de -1 a -12 kV no crescimento do filme de DLC, com o objetivo de investigar se a etapa de deposição do filme de a-C:H possui influência na aderência total e para a otimização dos parâmetros. A partir do estudo anterior, escolheu-se a tensão de -4kV para a deposição da interface de a-Si:H, uma vez que foi uma das condições que apresentou bons resultados de aderência.

### **6.2.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A Figura 6.8 expõe os gráficos de espectroscopia Raman para os filmes de DLC crescidos com tensão variando na faixa de -1 a -12 kV. Este estudo foi realizado apenas com o aço AISI 316, de modo a compreender a influência da tensão de deposição na estrutura dos filmes de DLC, uma vez que, conforme constatado no Capítulo 5, o substrato não influencia nas propriedades do filme.



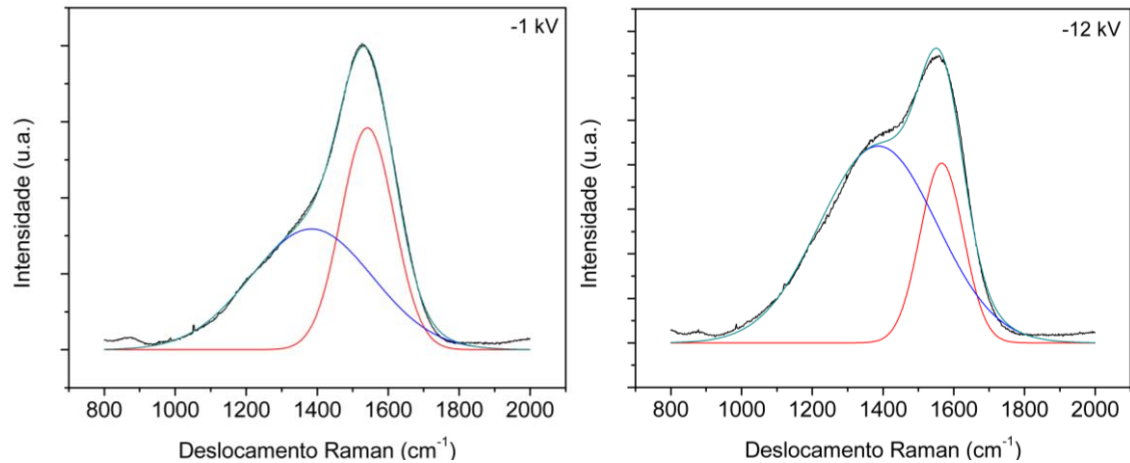
Figura 6.8 – Espectros Raman para os filmes de DLC crescidos sobre o aço AISI 316 com variação na tensão de -1 a -12 kV.



Fonte: Produção do autor.

A partir da remoção do background de fotoluminescência e ajuste da curva por duas funções gaussianas, foi possível obter parâmetros como a posição das bandas D e G, largura à meia altura da banda G, e a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ). Observa-se, na figura 6.8 uma variação muito significativa na forma dos espectros Raman para os filmes. A Figura 6.9 exibe o espectro ajustado nas duas condições extremas, -1 e -12 kV. Esta mudança no espectro indica que a estrutura dos filmes muda de acordo com a tensão de deposição.

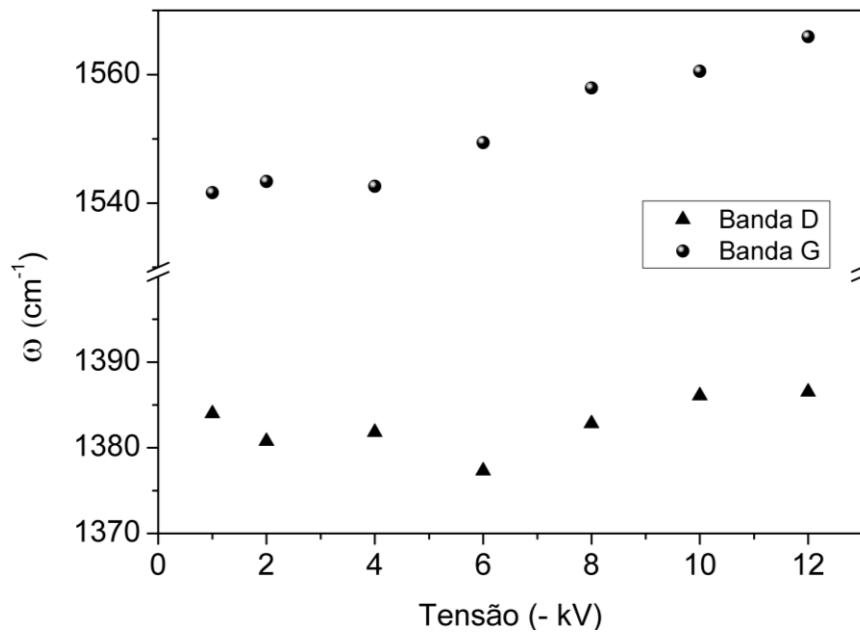
Figura 6.9 – Espectros Raman para os filmes crescidos a -1 e -12 kV.



Fonte: Produção do autor.

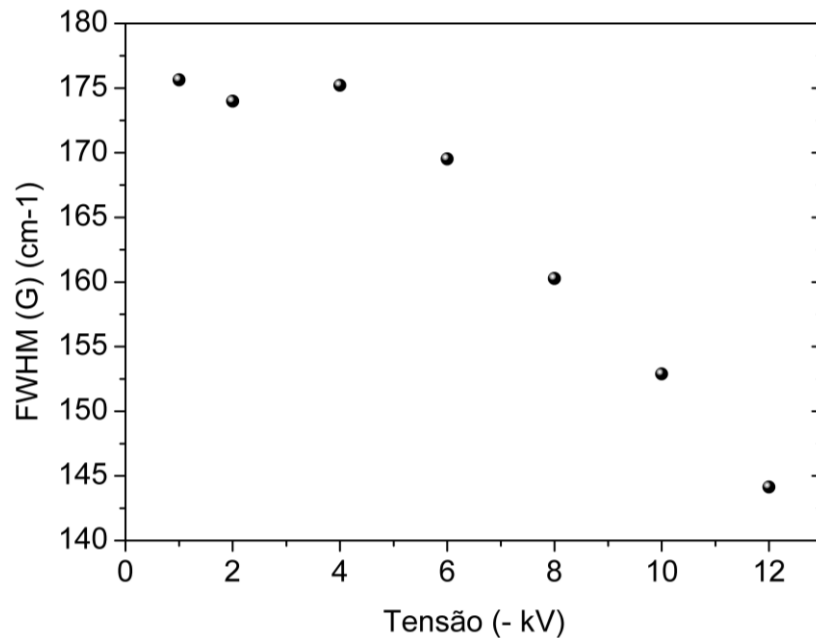
A Figura 6.10 exibe as posições das bandas D e G dos filmes de DLC, de acordo com a tensão de descarga, enquanto a figura 6.11 apresenta a largura à meia altura (FWHM) da banda G. Pode-se observar que há uma tendência deslocamento da posição da banda G para valores maiores com o aumento da tensão, enquanto que o deslocamento na posição da banda D não foi significativo. Já a largura à meia altura da banda G diminuiu com o aumento da tensão. Estas variações indicam que há aumento no tamanho ou na quantidade de cristais gráfiticos, fornecendo indícios de que há mudanças na desordem na estrutura do filme, através da mudança no ângulo das ligações e distorção do comprimento da ligação  $sp^2$  (CAPOTE et al., 2006; FERRARI et al., 2003; NEUVILLE, 2011). Este comportamento sugere que há uma tendência de aumento do caráter gráfitico do filme, provavelmente devido ao aumento da temperatura durante o processo de deposição.

Figura 6.10 – Posição das bandas D e G do espectro Raman em função da tensão de deposição dos filmes de DLC.



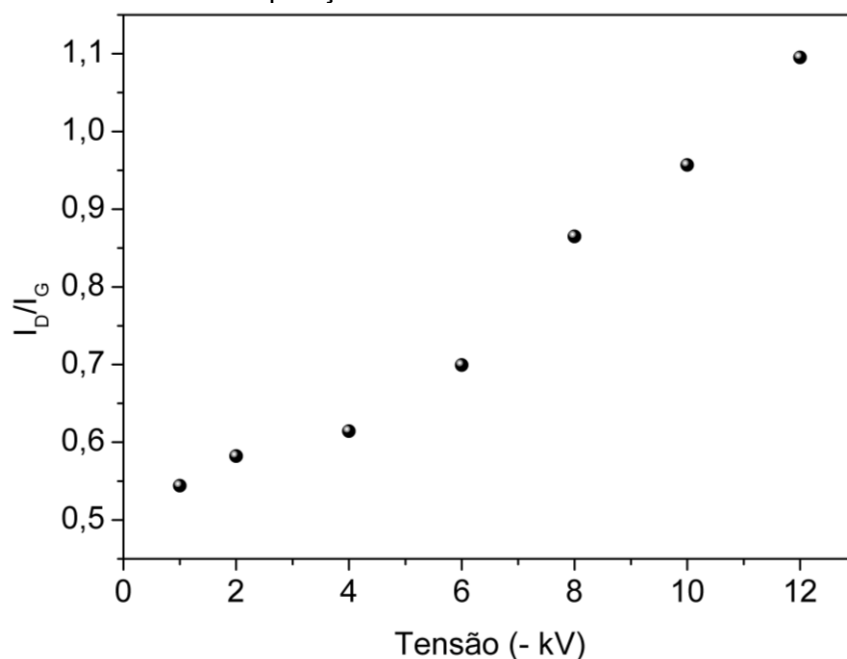
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.11 – FWHM da banda G do espectro Raman em função da tensão de deposição dos filmes de DLC.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.12 – Razão entre as intensidades D e G ( $I_D/I_G$ ) do espectro Raman em função da tensão de deposição dos filmes de DLC.



Fonte: Produção do autor

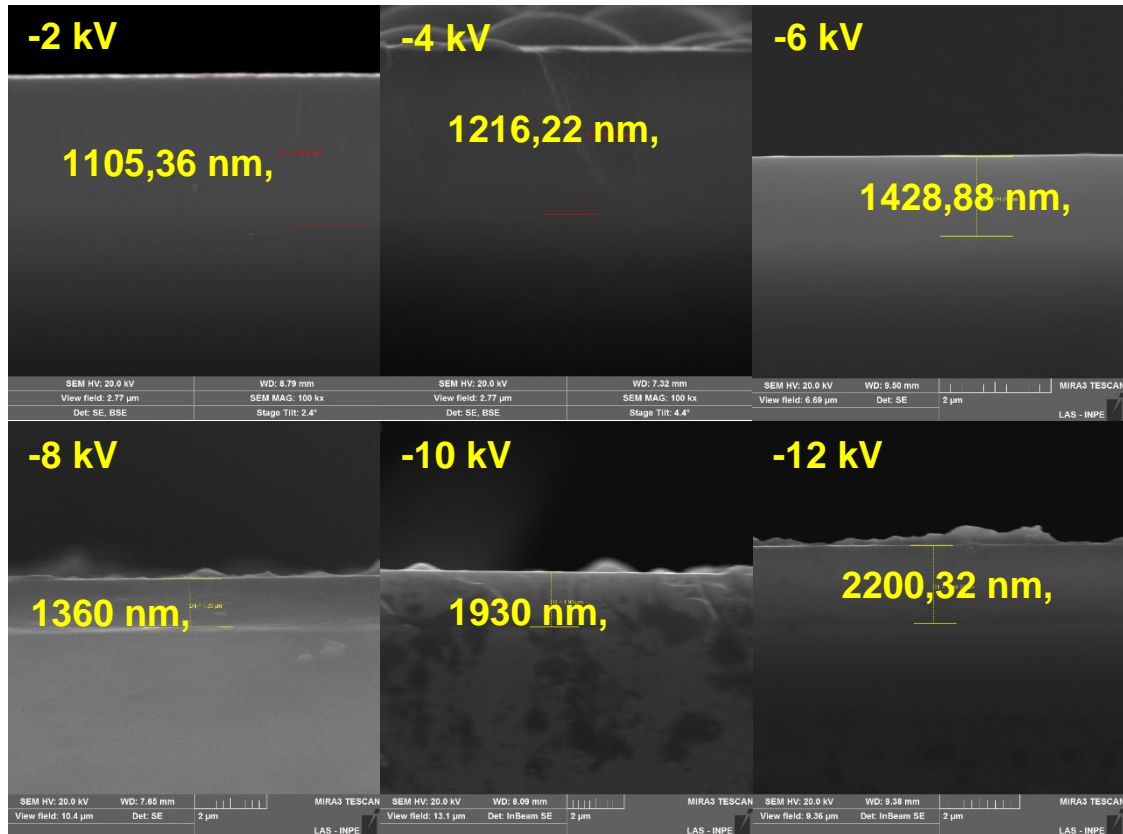
A partir da análise da razão entre as intensidades das bandas D e G, exposta na Figura 6.12, é possível analisar a qualidade da estrutura dos filmes com o aumento da tensão. A razão fornece informação qualitativa sobre o número e a ordem das fases  $sp^2$  organizadas em anéis aromáticos (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Pode-se observar que com o aumento da tensão, e consequente aumento da temperatura, ocorre um aumento da razão  $I_D/I_G$  e diminuição da largura à meia altura, além de um deslocamento da posição da banda G para valores maiores. Estes resultados são compatíveis com o que foi obtido por Dillon e colaboradores (DILLON, 1984), que observaram um aumento da razão  $I_D/I_G$  de acordo com o aumento da temperatura no crescimento de filmes de carbono depositados por feixe de íons e por erosão catódica.

### 6.2.2 Espessura e taxa de crescimento

Foram analisadas as taxas de crescimento do filme de a-C:H a partir da deposição em diferentes tensões de descarga. Para cada condição de crescimento, a espessura foi analisada por meio de imagens da seção

transversal, via MEV-FEG (Figura 6.13 e 6.14). A partir destas análises, a taxa foi calculada, conforme exposto na Figura 6.15.

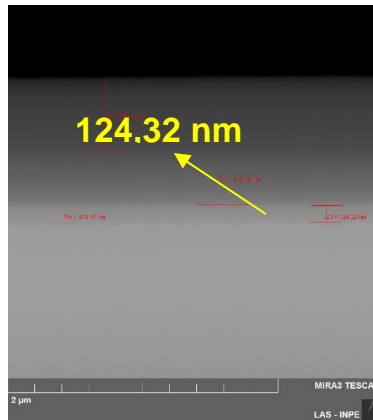
Figura 6.13 – Espessura dos filmes de DLC em função da tensão de polarização.



Fonte: Produção do autor.

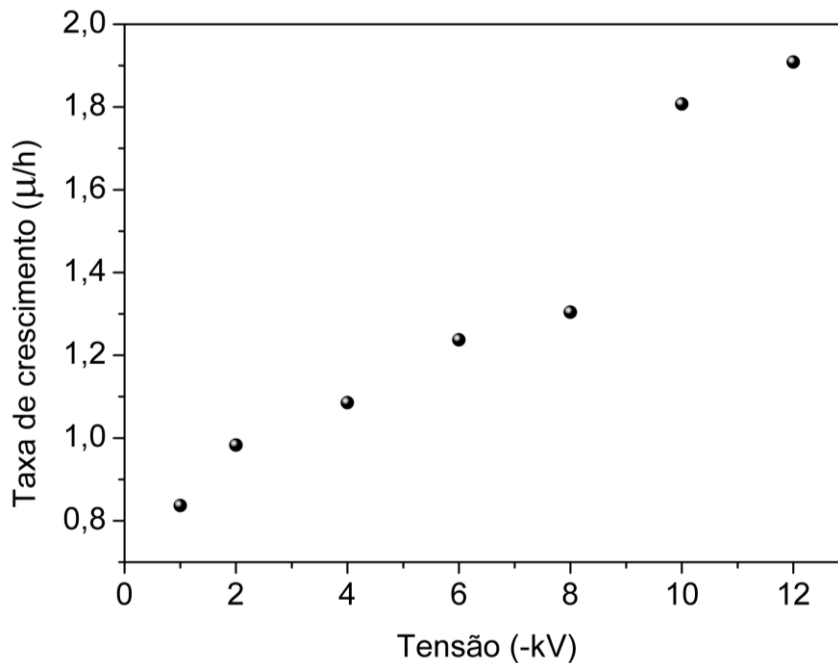
Para o cálculo da taxa de deposição do filme, foi descontada a espessura referente à camada de a-Si:H, que obteve em média 122 nm, conforme expõe a Figura 6.14, para a condição de crescimento do DLC a -2 kV

Figura 6.14 – Espessura da camada de a-Si:H.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.15 – Taxa de deposição dos filmes de a-C:H em função da tensão de descarga.



Fonte: Produção do autor.

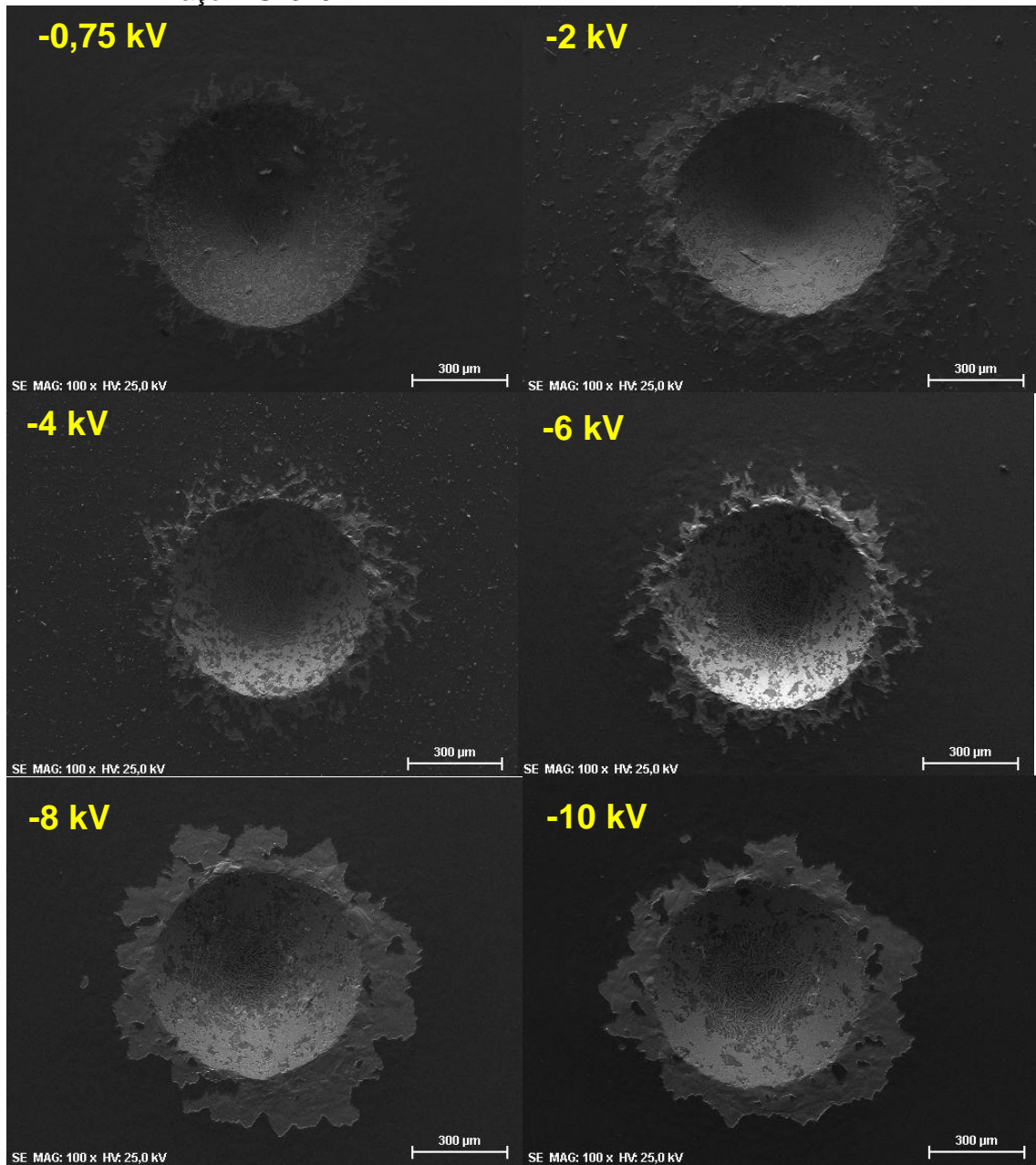
Observa-se uma taxa de deposição alta para todas as condições de crescimento, sendo a menor delas de 0,8 e a maior de 1,9 μm/h. Pode-se notar uma tendência de aumento da taxa de crescimento de acordo com o aumento da tensão. O que faz sentido, uma vez que íons mais energéticos conseguem ter maior alcance na superfície do material.

### 6.2.3 Aderência

A figura 6.16 exibe as imagens de MEV das indentações Rockwell para os filmes de DLC crescidos a partir de diferentes tensões de descarga. Embora as condições de deposição da interface de silício tenham sido as mesmas para os filmes da camada intermediária de a-Si:H, pode-se observar que há uma tendência de diminuição no nível de aderência de acordo com o aumento da tensão utilizada. Este padrão revela que para que o filme possua boa aderência ao substrato, é necessário não só que a interface esteja bem aderida ao substrato, mas que as condições de crescimento do filme também sejam observadas, pois além de impactar e influenciar nas características estruturais do filme de DLC, as condições de deposição também afetam seu nível de aderência.

Este comportamento confirma a percepção de que o aumento do estado energético do plasma, provocado seja pelo aumento da temperatura ou da tensão de descarga contribui para a produção de filmes menos aderentes ao substrato, corroborando o que foi observado durante o estudo da deposição de DLC após realização de carbonitretação da superfície.

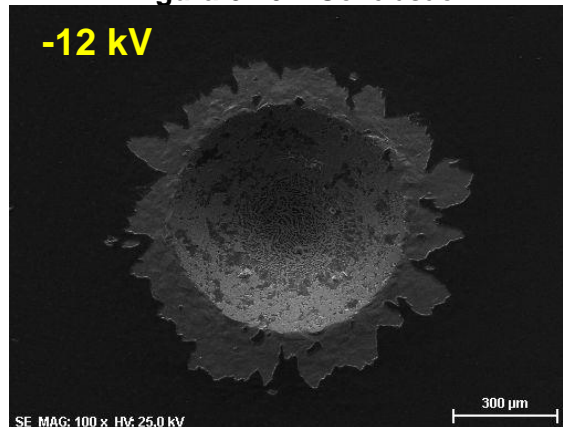
Figura 6.16 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC crescido a partir de diferentes tensões de descarga sobre aço AISI 316.



(continua)



**Figura 6.16 – Conclusão**



Fonte: Produção do autor.

### **6.3 Crescimento de filmes de a-Si:H com variação na tensão de polarização.**

A partir do que foi observado nos estudos anteriores, aqui são apresentados os resultados da análise da aderência em função da variação da tensão de descarga durante o crescimento da interface de a-Si:H, mantendo-se os parâmetros de deposição do DLC fixos, em todos os aços do estudo. As Figuras 6.17, 6.18 e 6.19 apresentam as imagens de MEV para as indentações Rockwell C realizadas nos aços do estudo, com a interface de depositada com as tensões de -0,75, -6 e -12 kV, respectivamente.

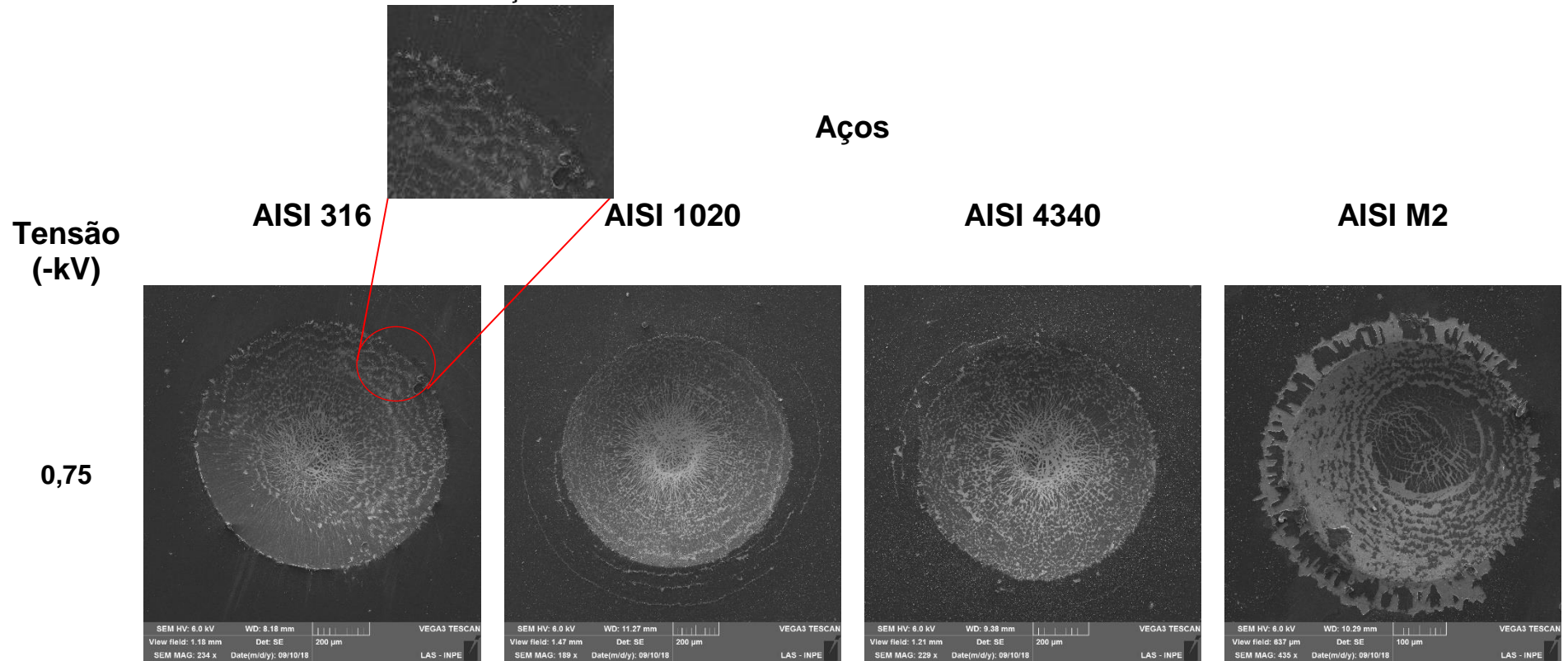
Pode-se observar que o padrão de diminuição no nível de aderência dos filmes em função do aumento da tensão de descarga se mantém para os filmes crescidos sobre todos os aços, mesmo o filme de DLC tendo sido depositado nas condições de melhor aderência, isto é, em baixa tensão (-0,75 kV). Observa-se que o melhor nível de aderência foi obtido para os filmes crescidos sobre a interface de a-Si:H depositada em -0,75 kV. Nesta condição, foi possível obter filmes com aderências elevadas, estando entre os padrões de indentação HF1 e HF3, conforme exposto por Vidakis no teste VDI3198 (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003.). Podem ser observadas trincas radiais ao redor da região das indentações, fornecendo um indicativo de boa aderência, em todos os aços, pois o revestimento suportou as tensões de

cisalhamento induzidas, evitando a delaminação ao redor da circunferência das indentações.

Por outro lado, para os filmes de DLC crescidos sobre a camada de a-Si:H na condição de 12-kV, é possível observar grandes regiões de delaminação ao redor da circunferência e exposição total do substrato, para todos os aços do estudo, evidenciando baixa adesão do revestimento. Na condição intermediária de -6 kV este padrão de delaminação total foi observado para o filme sobre o aço M2. Já as outras amostras apresentaram boa aderência, apesar da condição de -0,75 kV ainda ter apresentado melhores resultados.

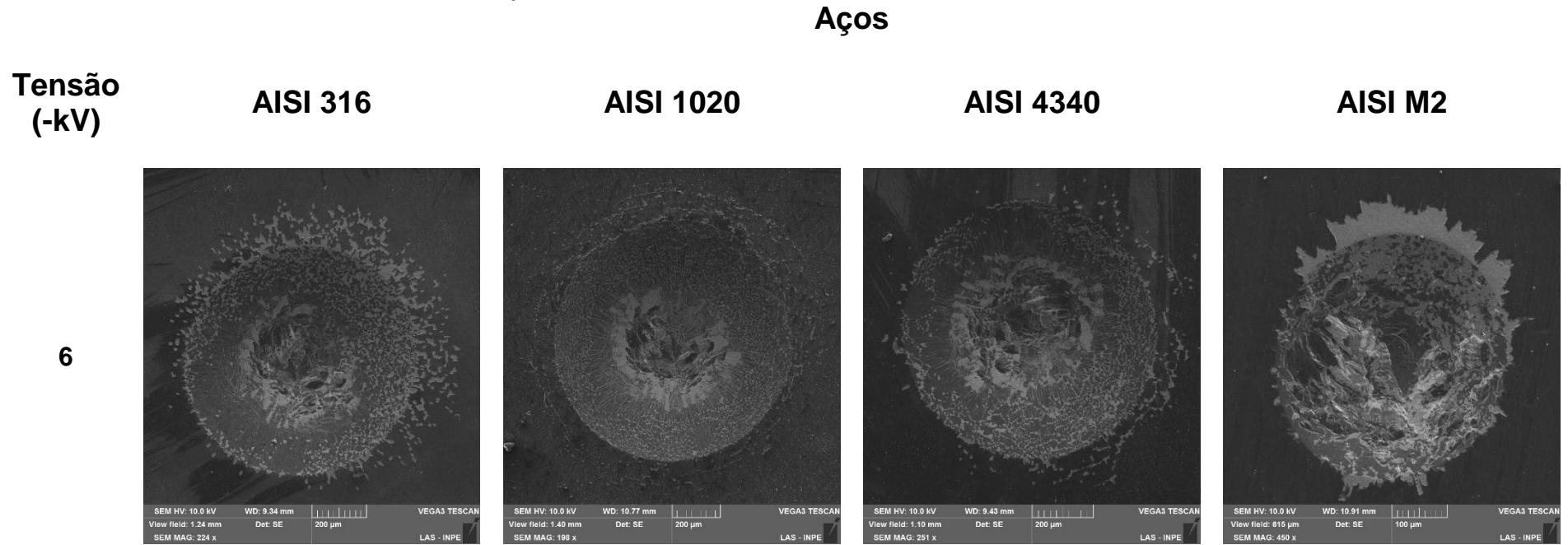
Desta forma, pode-se constatar que nestas condições de crescimento, com catodo adicional, as melhores aderências de filmes de DLC sobre aços são obtidas quando menores tensões de descarga são utilizadas tanto para os filmes de a-Si:H quanto para os filmes de a-C:H. É possível que isto aconteça devido à densificação do plasma, através do confinamento de elétrons promovido pelo catodo adicional, e pelo aumento da interação entre os elementos do plasma de acordo com o aumento da tensão de descarga, acarretando, desta forma, em aumento da temperatura de deposição.

Figura 6.17 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V sobre os diferentes aços.



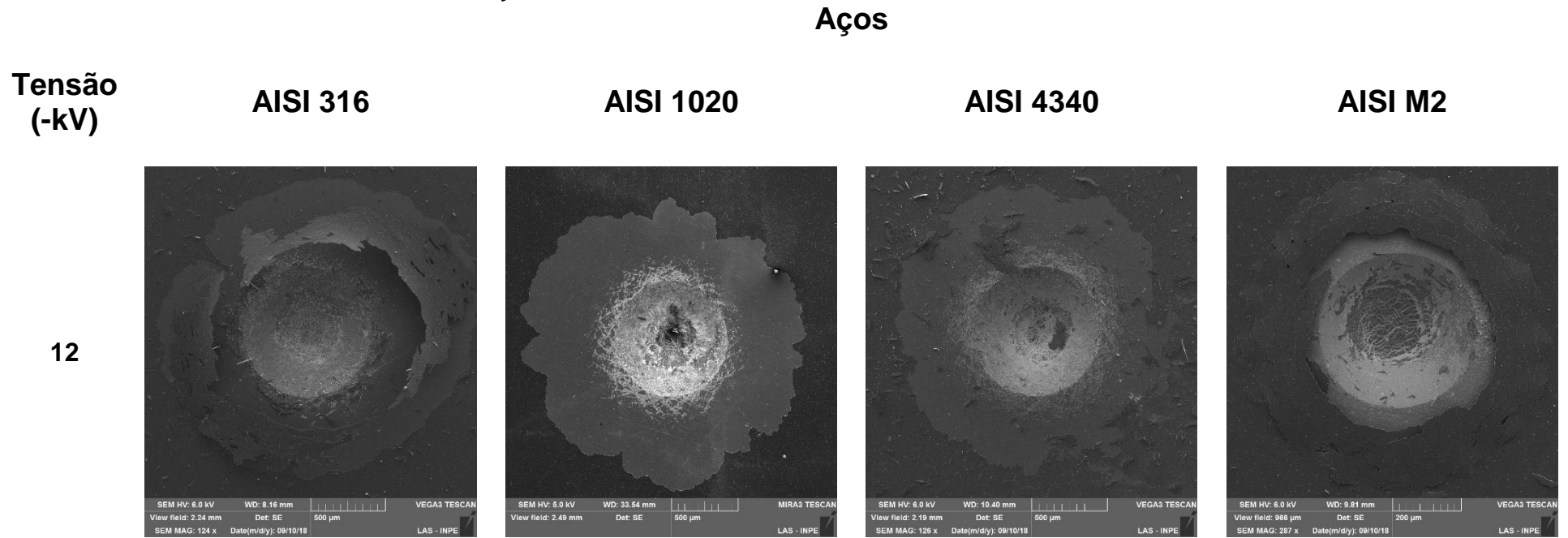
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.18 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -6 kV sobre os diferentes aços.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.19 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -12 kV sobre os diferentes aços.



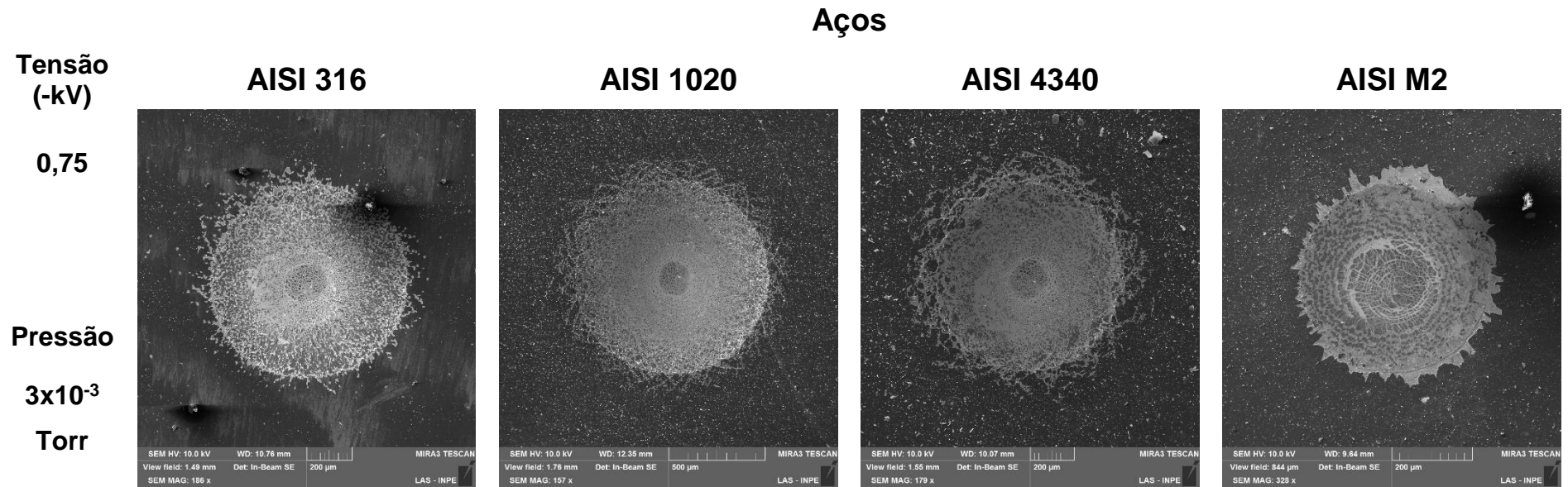
Fonte: Produção do autor.

#### **6.4 Crescimento de filmes de a-Si:H com variação na pressão de polarização.**

A partir da obtenção dos melhores parâmetros de crescimento para todos os aços foram realizados experimentos com a deposição de DLC sobre camada de a-Si:H com tensão fixa em -0,75 kV e pressão variável. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 6.20, 6.21 e 6.22, para as pressões de 3 mTorr, 15mTorr e 45 mTorr, respectivamente. A Figura 6.21 apresenta as mesmas indentações da imagem 6.17, mas foram mantidas nesta seção para a avaliação do efeito da pressão durante a deposição do a-Si:H na aderência do filme.

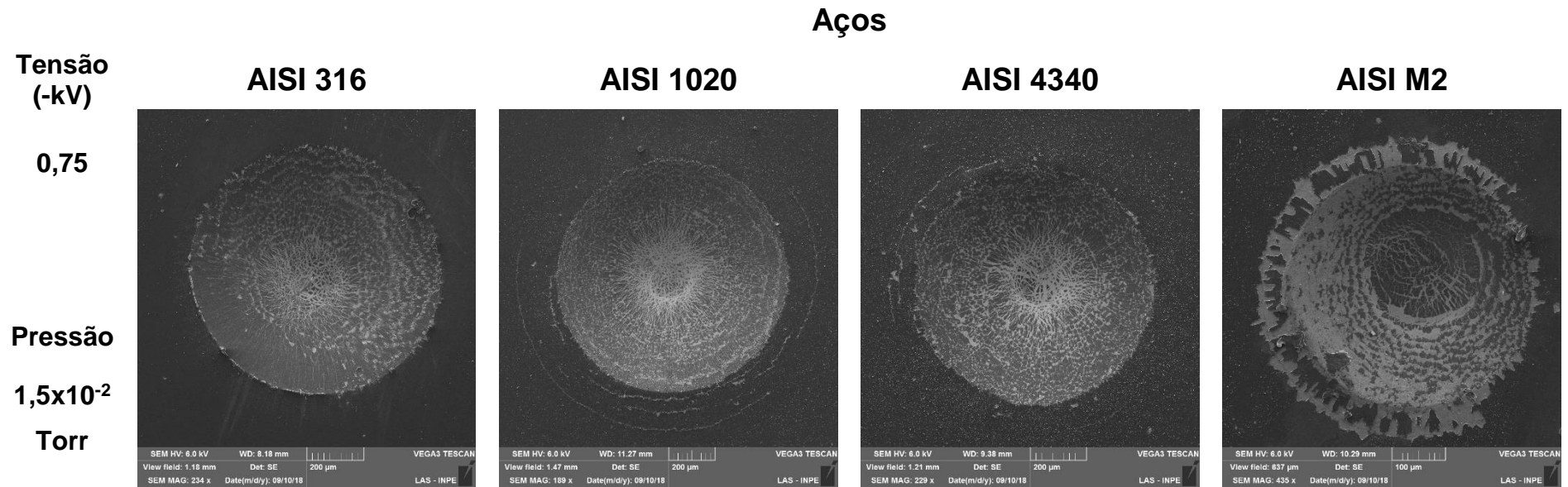
Pode-se observar que as condições de pressão durante o crescimento da interface não afetam significativamente a aderência do filme de DLC sobre os substratos, exceto para o aço M2. É possível observar que todas as amostras possuem boa aderência, independente da pressão utilizada durante o crescimento, para esta faixa de valores. No entanto, pode-se notar um aumento nas fissuras e delaminações na condição de maior pressão, 45 mTorr. Este comportamento é observado especialmente para a amostra de M2, na qual ocorreu delaminação total do filme na região ao redor da indentação, com a exposição do substrato.

Figura 6.20 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V e pressão de  $3 \times 10^{-3}$  Torr.



Fonte: Produção do autor.

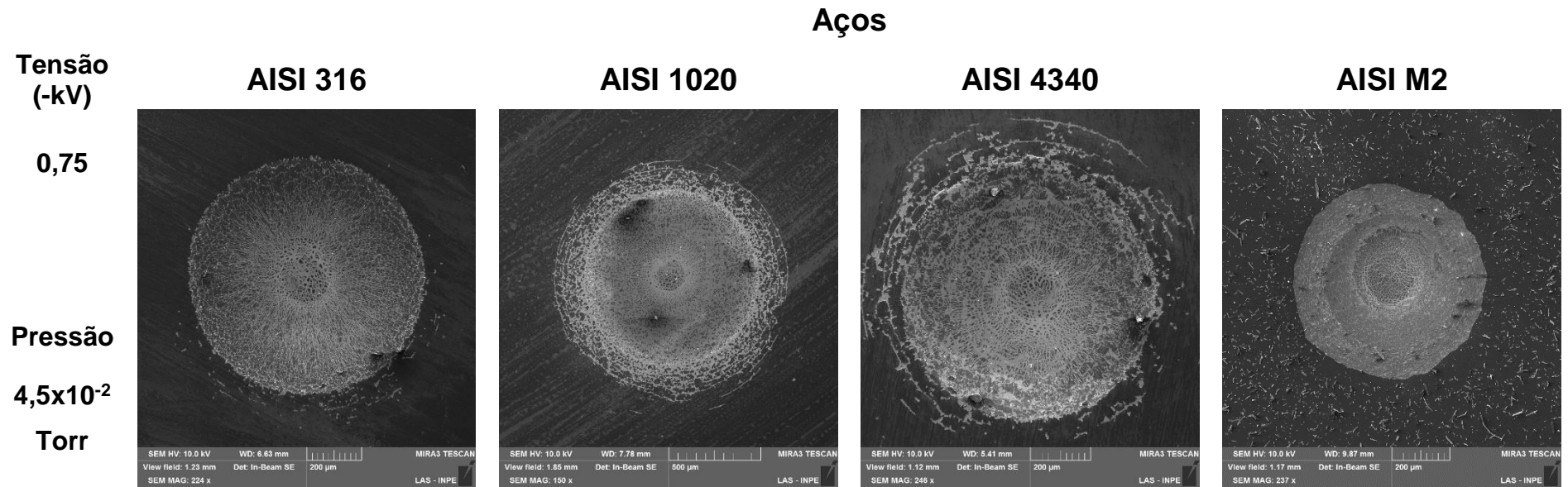
Figura 6.21 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V e pressão de  $1,5 \times 10^{-2}$  Torr sobre os diferentes aços.



Fonte: Produção do autor.



Figura 6.22 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, depositado a -750 V e pressão de  $4,5 \times 10^{-2}$  Torr sobre os diferentes aços.



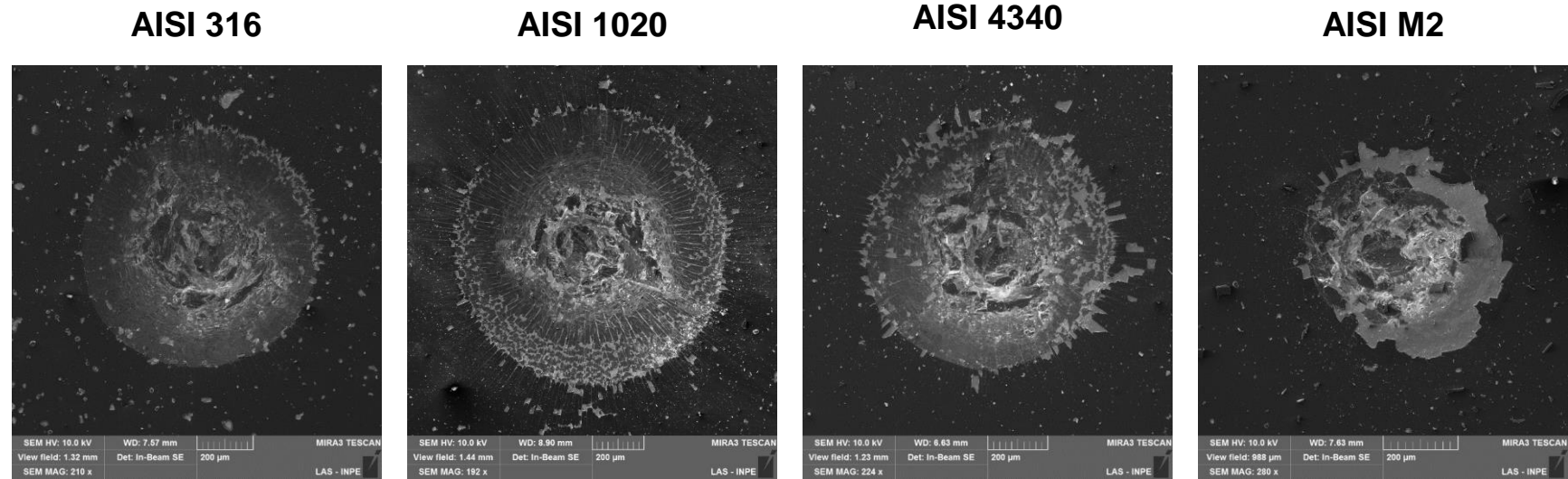
Fonte: Produção do autor.

## **6.5 Estudo da aderência em função da espessura do filme de DLC**

A partir das melhores condições de crescimento (seção 3.7, tensão de -750V para a-Si:H), foram crescidos filmes de DLC de maior espessura (2,6 e 3,8  $\mu\text{m}$ ), a partir do crescimento da camada em 3 e 4,5 horas, para que se pudesse observar a aderência do filme aos diversos substratos. As Figuras 6.23 e 6.24 exibem as indentações Rockwell C realizadas nos filmes crescidos em 3 e 4,5 horas, respectivamente.

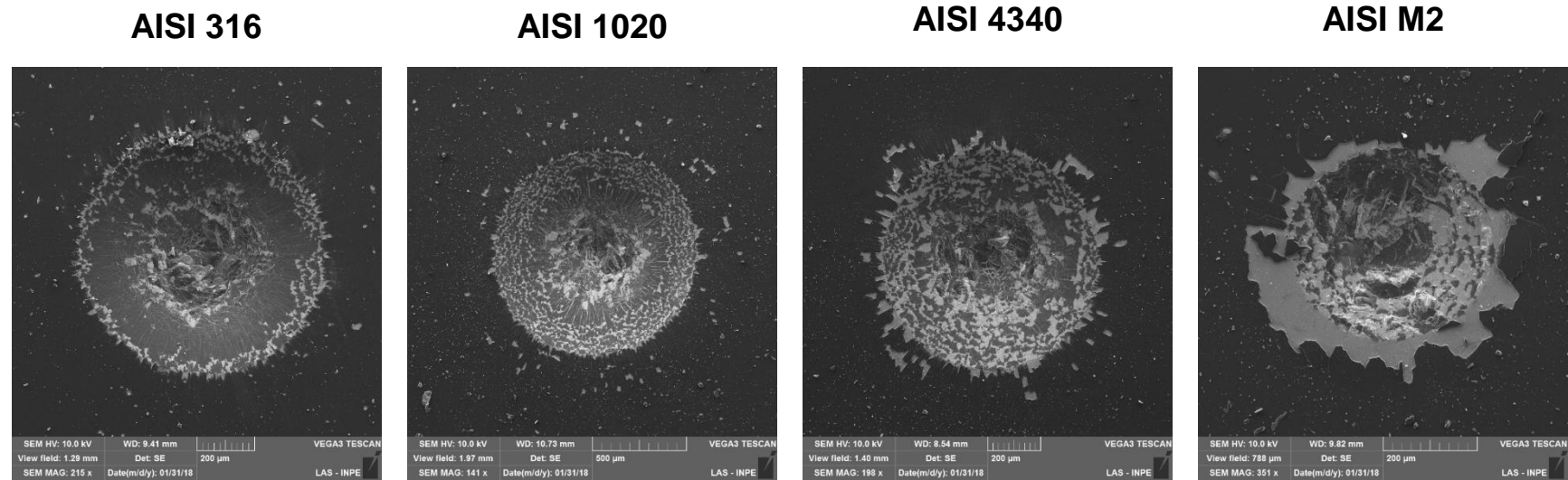
A partir das imagens, pode-se constatar baixas tensões de deposição produzem filmes de boa aderência, apresentando trincas e fissuras na região da indentação, indicando que o revestimento suportou as tensões de cisalhamento impostas. Estas observações se aplicam a todos os aços, exceto o aço M2, que apresentou baixa aderência, se classificando no padrão HF5 do teste VDI 3198. Este comportamento, aliado ao que foi observado com o aumento da tensão de deposição na interface de a-Si:H, e com o aumento da pressão para o valor de 45 mTorr sugere que o aço M2 é especialmente sensível a variações do estado de maior ativação energética dentro do plasma. que mesmo quando o filme de DLC é mais espesso,

Figura 6.23 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC crescido em 3 horas.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.24 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC crescido em 4,5 horas.



Fonte: Produção do autor.

## 6.6 Influência da dureza do substrato na aderência de filmes de DLC com interface de a-Si:H

Para a avaliar o efeito da mudança na dureza do substrato na aderência de filmes de DLC, neste estudo, foi adicionado o aço AISI 420. O aço foi tratado termicamente e revenido nas temperaturas de 200 e 500°C.

A partir do tratamento térmico realizado em sua superfície, obteve-se valores de dureza na faixa de 50 HRC, conforme expõe a tabela 6.1. Pode-se constatar o aumento na dureza do aço a partir do tratamento, e pequena diferença nos valores de dureza para as temperaturas de revenimento de 200 ou 500°C. O revestimento não tratado possuía dureza de 23 HRC.

Tabela 6.1 – Dureza do aço AISI 420 em função do tratamento térmico.

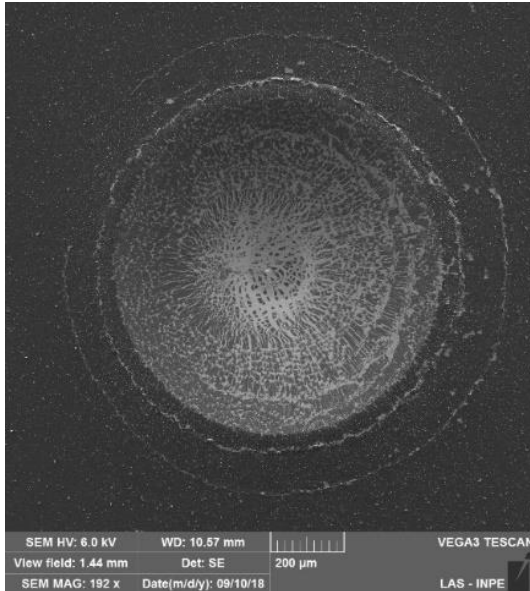
Tratamento térmico	Dureza (HRC)
Não tratado	23±2
Revenido a 200°C	49±2
Revenido a 500°C	49±2
Não revenido	52±2

Fonte; Produção do autor.

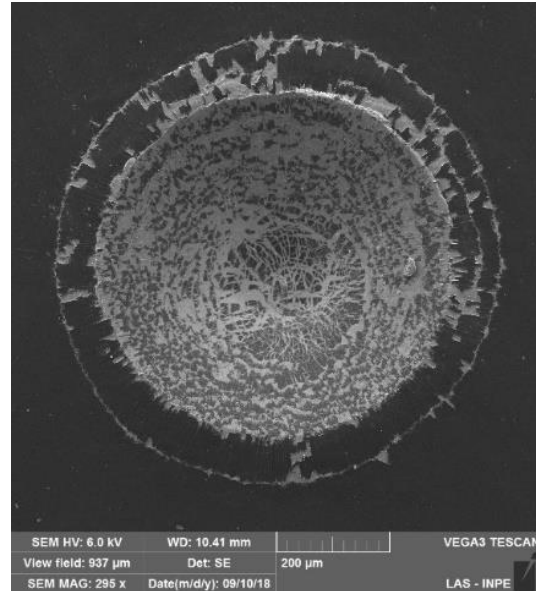
As Figura 6.25 e 6.26 exibem as imagens de indentação Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, em aço com e sem tratamento térmico para duas condições de crescimento de interface de a-Si:H, com o silício depositado a -0,75kV e em -6kV, de modo a se analisar o comportamento em função da mudança em dureza.

Figura 6.25 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, em aço com e sem tratamento térmico com interface a -0,75 kV.

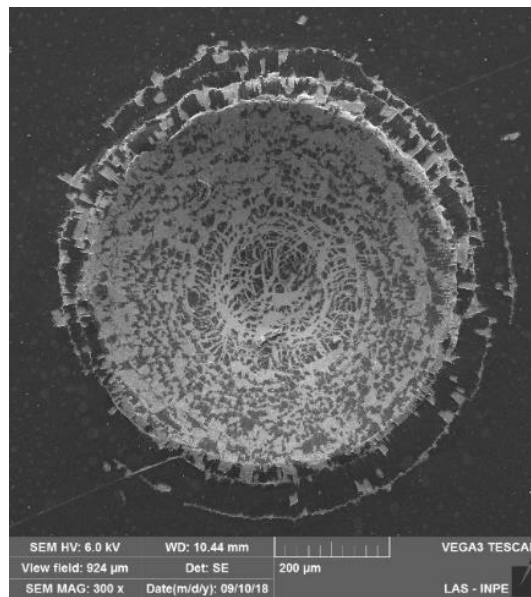
**Não tratada**



**Revenida a 500°C**

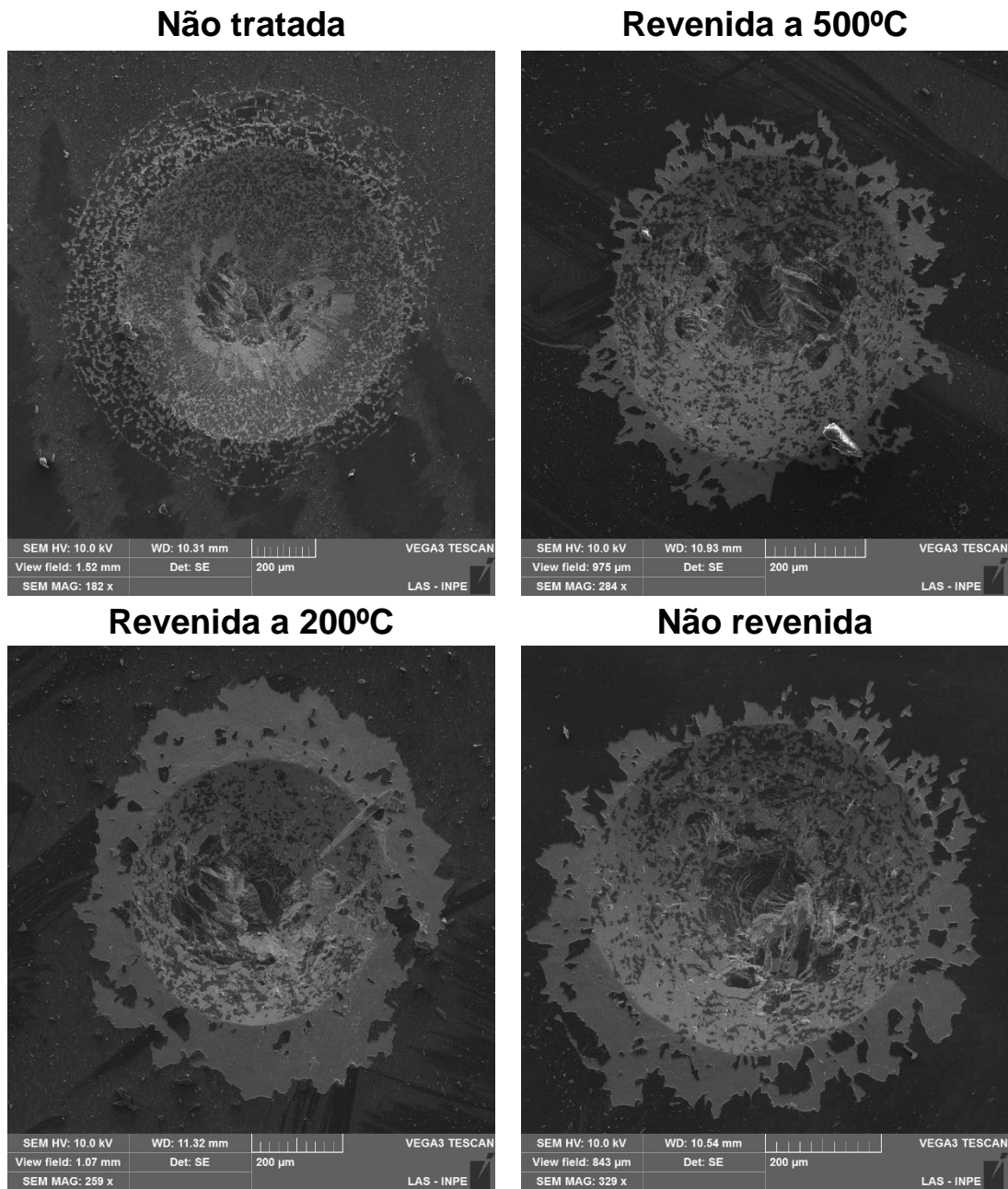


**Revenida a 200°C**



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.26 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H, em aço com e sem tratamento térmico com interface a -6 kV.



Fonte: Produção do autor.

Ao contrário do que era esperado, devido a criação de um possível gradiente de dureza, pode-se constatar, a partir das indentações, que um aumento na dureza do substrato por meio de têmpera não promove o aumento da aderência do filme ao DLC ao substrato. Este comportamento foi observado em diferentes condições de crescimento (na interface de a-Si:H). Isto pode ser um indicativo de que a estrutura cristalina do tipo martensita oferece maior

dificuldade na obtenção de filmes com maior aderência. Este resultado é condizente com o que foi observado nos estudos anteriores, nos quais se observou que em diferentes condições de deposição, foi possível obter filmes de DLC aderidos sobre o aço AISI 316, austenítico, enquanto que a deposição de filmes aderentes de DLC aço AISI M2, martensítico ocorre em condições específicas. No entanto, para que esta relação seja validada, são necessárias maiores análises.



## **7 ESTUDO DA ADERÊNCIA DO A PARTIR DO CRESCIMENTO DE INTERFACE DE CARBETO DE SILÍCIO POR LASER CLADDING**

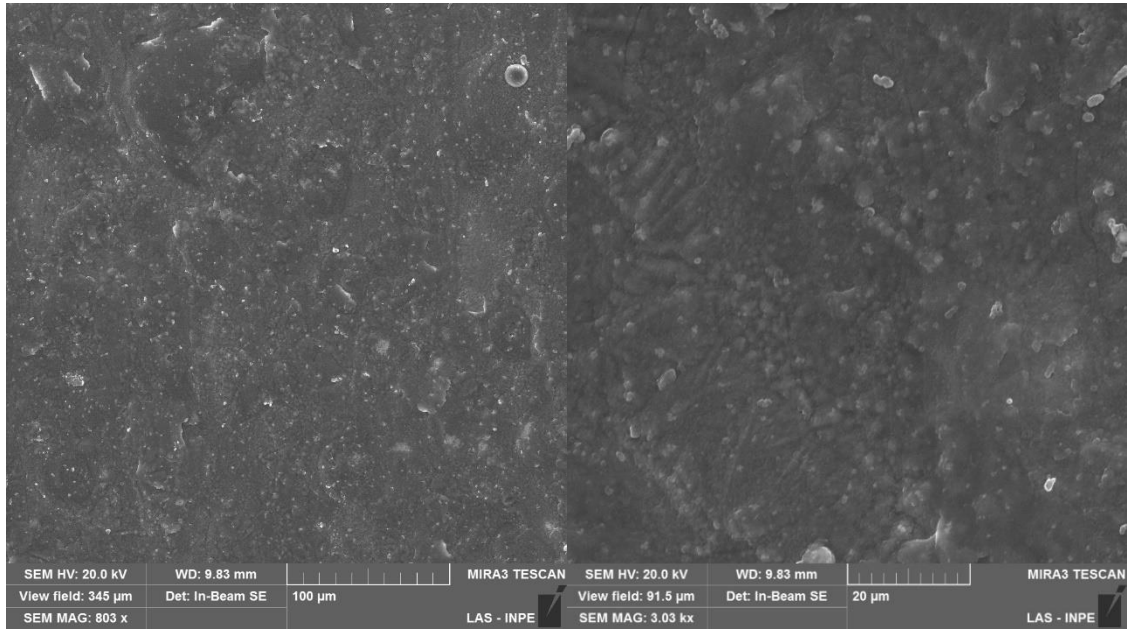
Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo inicial da aderência a partir da deposição de interface de SiC via laser cladding. Foram depositados filmes de DLC diretamente sobre uma camada de SiC, o que corresponde à pulverização do pó de SiC seguida da irradiação via laser; sobre uma interface se a-Si:H depositada sobre uma camada de SiC, e sobre uma camada de a-Si:H depositada sobre duas camadas de SiC, via de laser cladding, o que corresponde ao processo de pulverização do pó de SiC seguida da irradiação via laser realizado duas vezes.

### **7.1 Aderência do filme de DLC depositado sobre 1 camadas de SiC**

As Figuras 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4 exibem imagens de MEV do topo da superfície das amostras com filme de DLC crescido sobre uma camada de SiC formada via laser cladding sobre os aços AISI 316, AISI 1020, AISI 4340 e AISI M2.

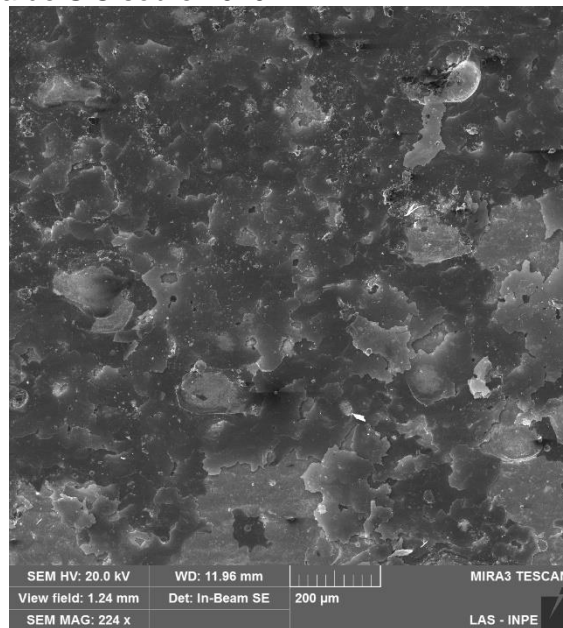
É possível observar a presença de poros e falhas na superfície do filme, especialmente para o revestimento crescido sobre os aços AISI 1020 e AISI M2.

Figura 7.1 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI 316.



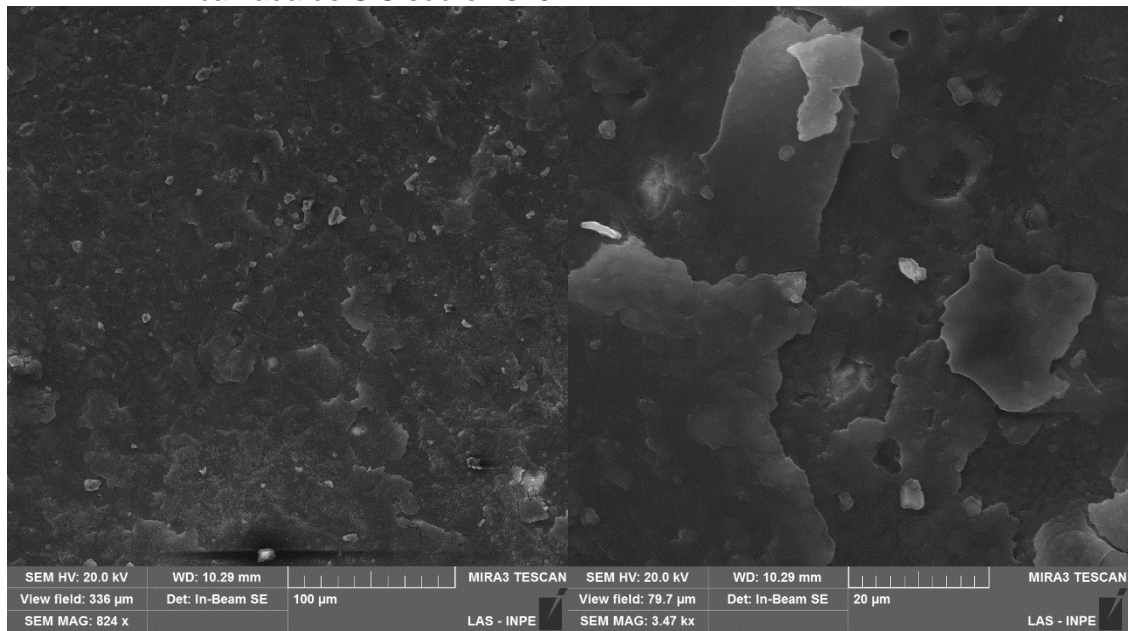
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.2 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre 1020.



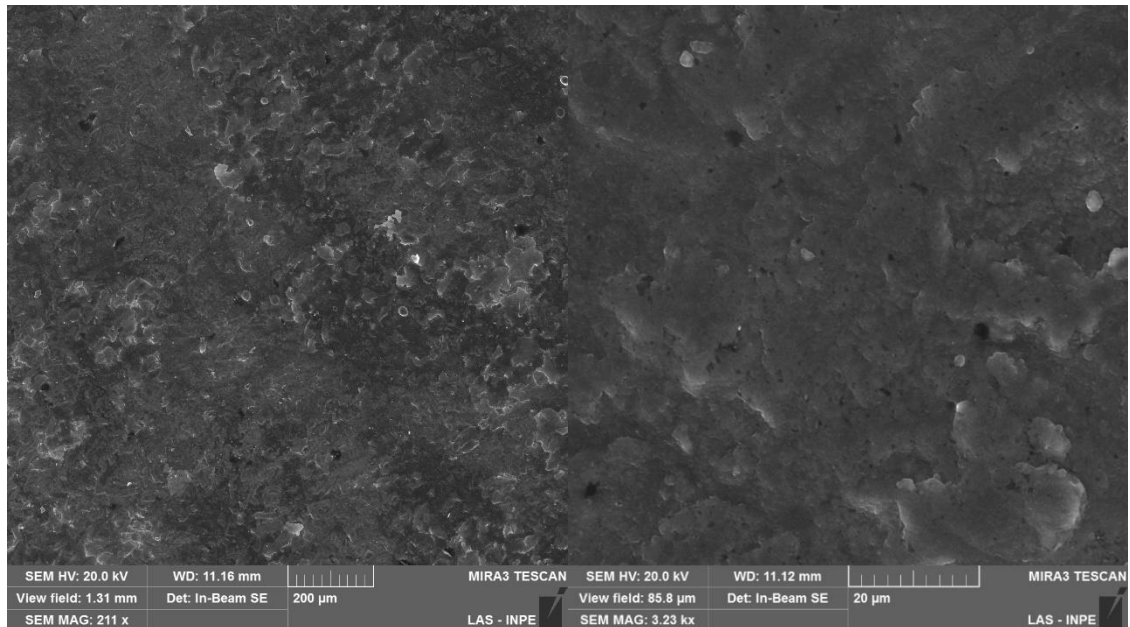
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.3 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre 4340.



Fonte: Produção do autor.

Figura 7.4 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC sobre M2.

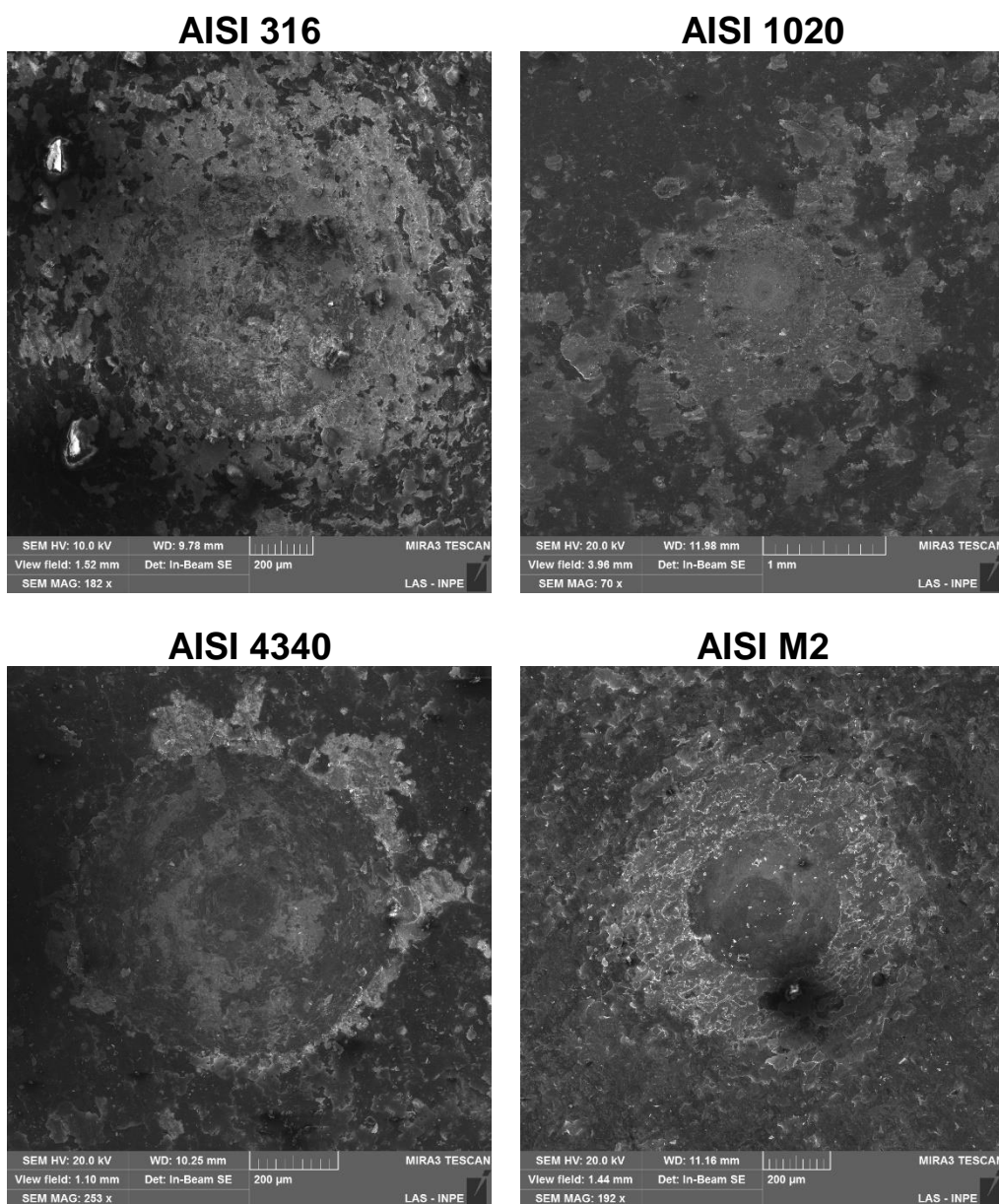


Fonte: Produção do autor.

A Figura 7.5 exibe imagens de indentação Rockwell dos filmes de DLC crescidos sobre 1 camada de SiC. Devido à morfologia irregular, é difícil analisar a aderência a partir da comparação com os padrões do teste VDI

3198. No entanto, pode-se observar que apesar de ter sido possível depositar DLC direto sobre a camada, a aderência é baixa, já o filme se desprende do substrato em várias regiões. A amostra de aço AISI 4340 foi a que apresentou melhor aderência neste grupo. Analisando-se a superfície dos filmes, há um indicativo de que a aderência pode ser melhorada a partir da uniformização da morfologia.

Figura 7.5 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre 1 camada de SiC.



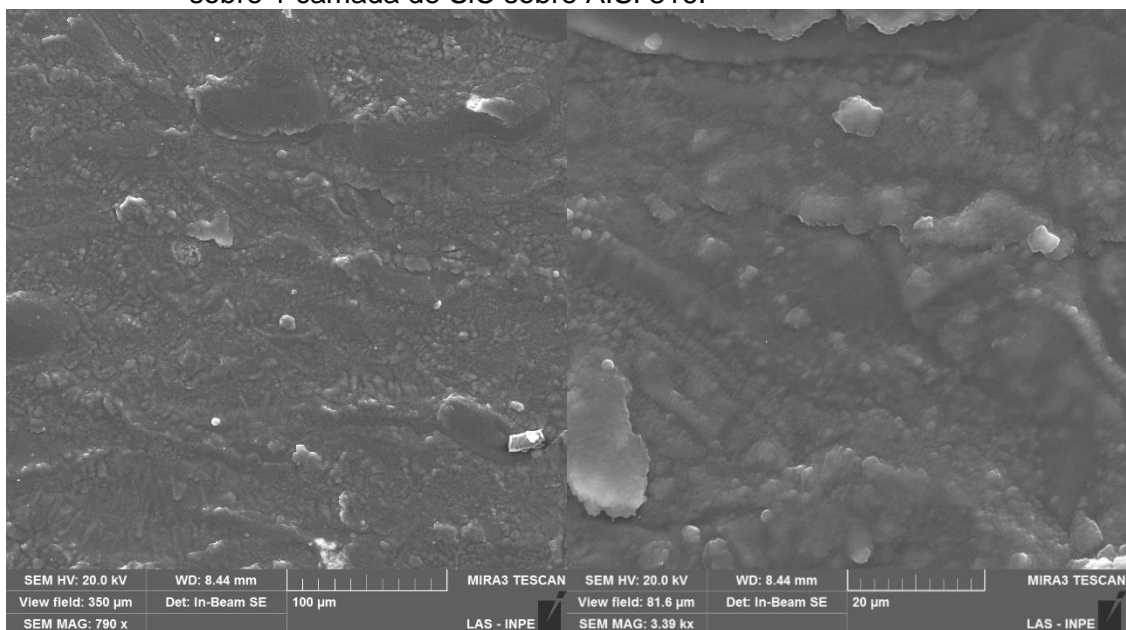
Fonte: Produção do autor.

## 7.2 Aderência do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camadas de SiC

As Figuras 7.6, 7.7, 7.8 e 7.9 exibem imagens de MEV do topo da superfície das amostras com filme de DLC crescido sobre uma camada de a-Si:H, sobre 1 camada de laser cladding sobre os aços AISI 316, AISI 1020, AISI 4340 e AISI M2.

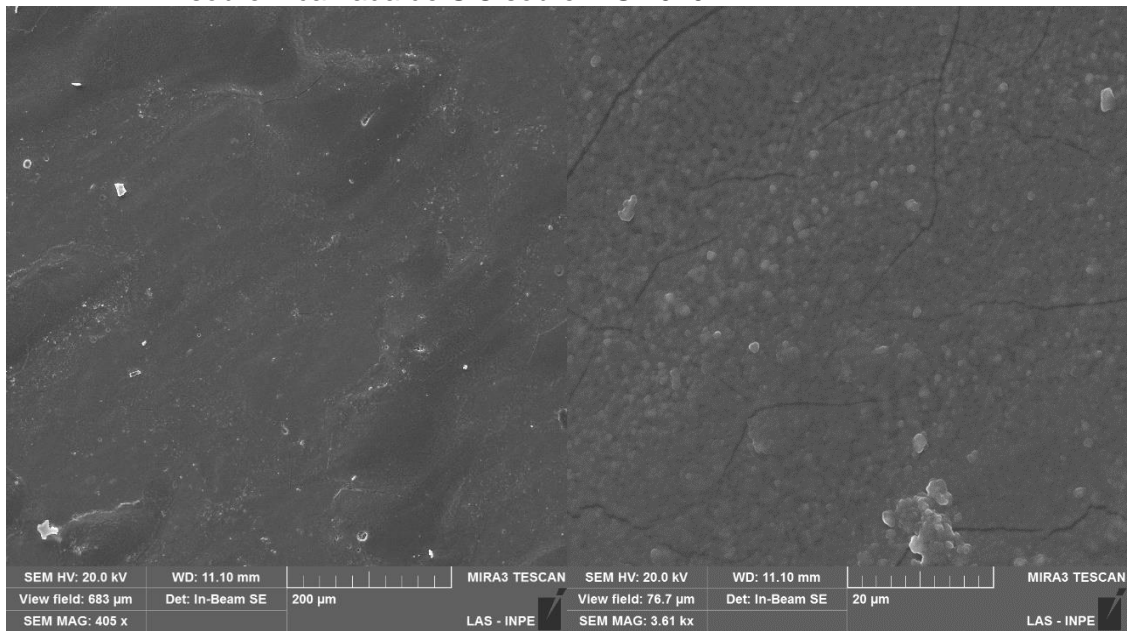
É possível observar que a deposição de uma camada de silício amorfo permitiu que o filme de DLC se tornasse mais coeso. Observa-se menos pontos de delaminação, embora ainda ocorram (Figura 7.8), provavelmente devido à forma irregular do filme com 1 camada de SiC. Também é possível notar o aspecto frágil do filme, que apresenta fissuras em sua superfície, sem aplicação de cargas.

Figura 7.6 – Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI 316.



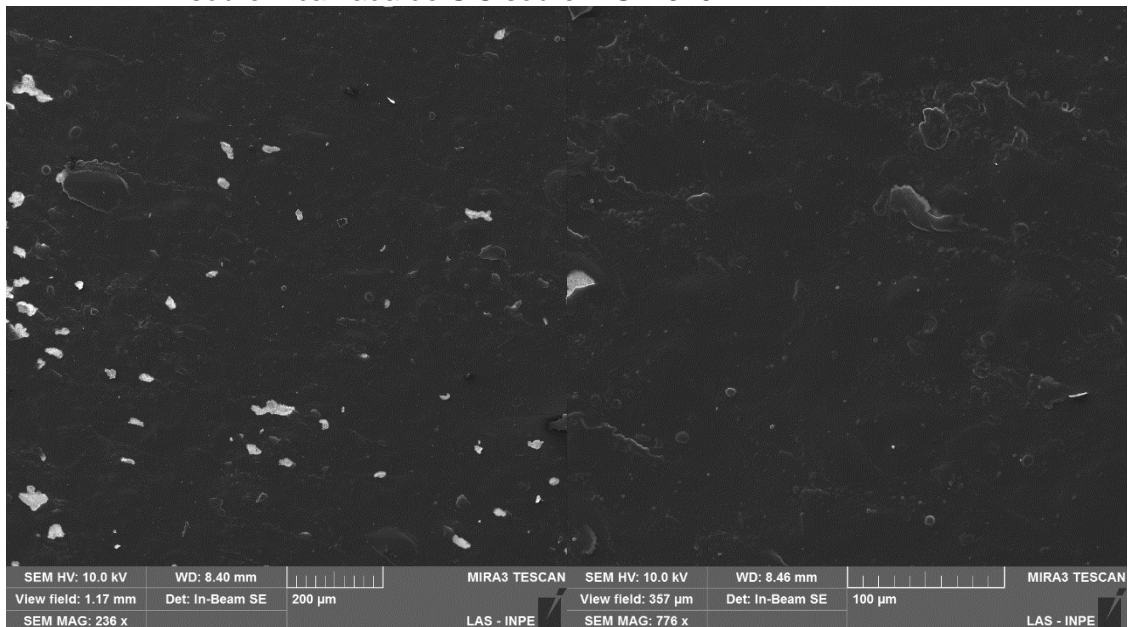
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.7 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI1020.



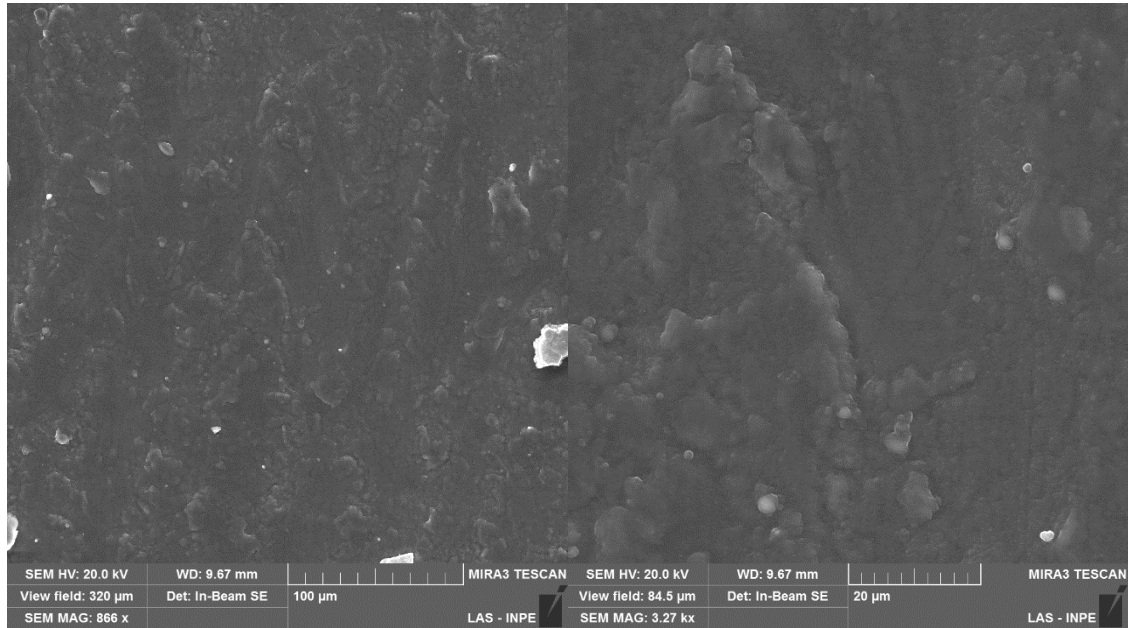
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.8 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre AISI 4340.



Fonte: Produção do autor.

Figura 7.9 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC sobre M2.

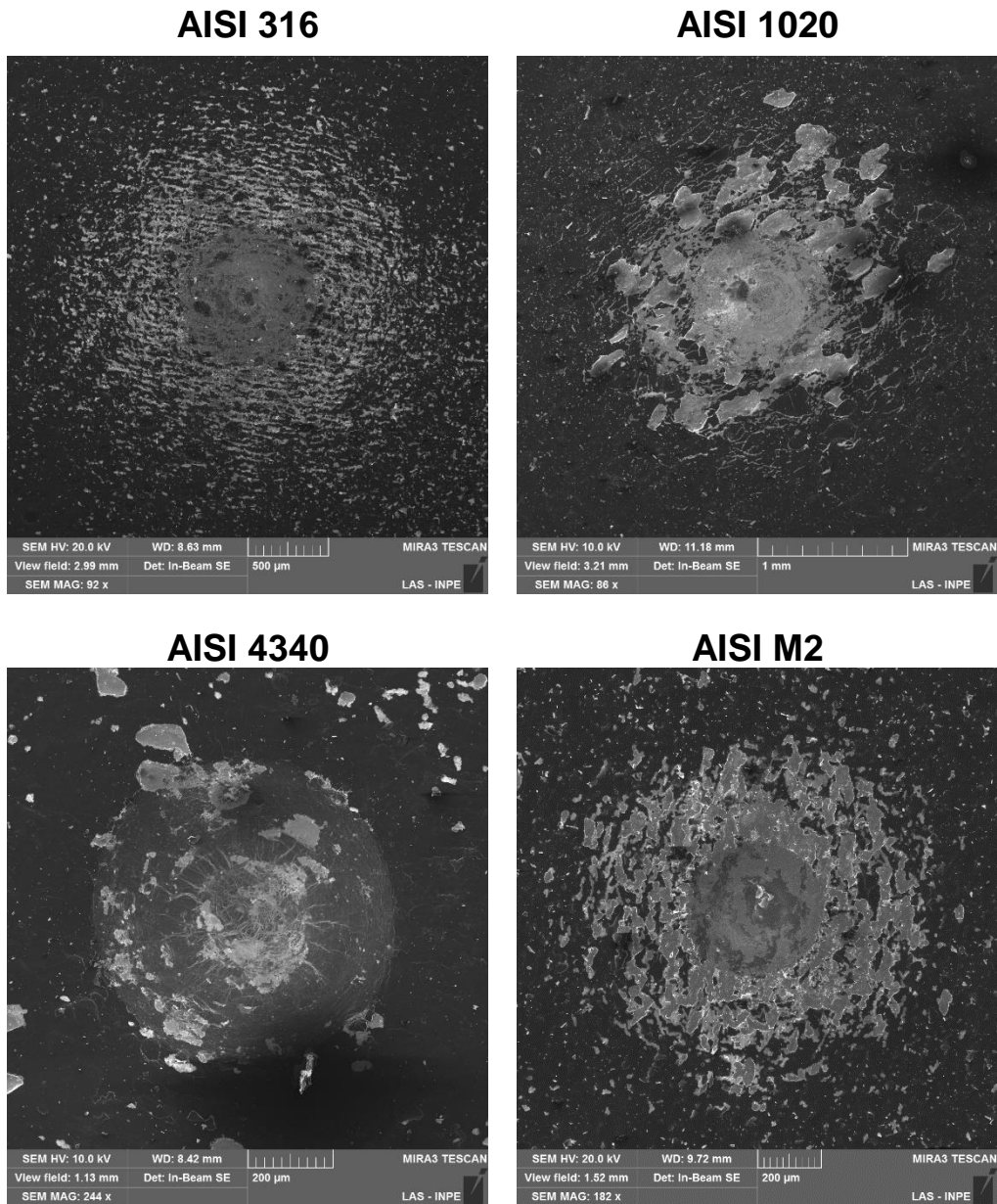


Fonte: Produção do autor.

A Figura 7.10 exibe imagens de indentação Rockwell dos filmes de DLC crescidos sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC. Observa-se um padrão de melhoria da aderência do filme a partir da adição do filme de silício amorfo.

A região ao redor das indentações apresentam fissuras na forma de estrias, como um mecanismo de alívio da tensão imposta. Este padrão não ocorre para a amostra de aço AISI 4340, que apresentou boa aderência, classificável como padrão HF1 do teste VDI 3198.

Figura 7.10 - Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H depositado sobre 1 camada de SiC.



Fonte: Produção do autor.

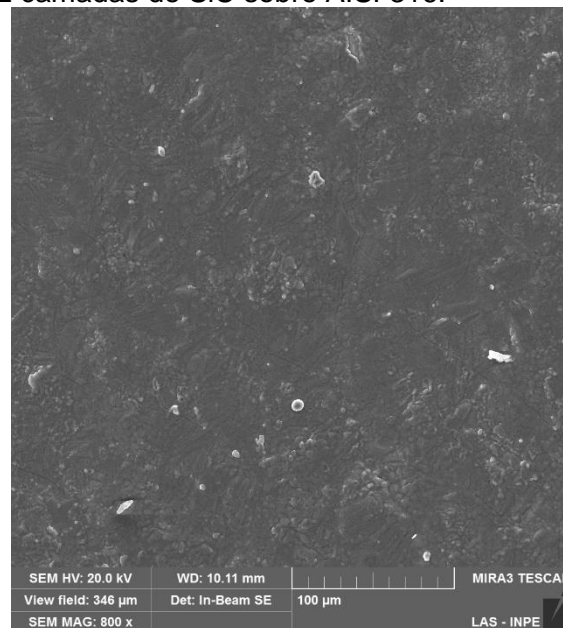


### 7.3 Aderência do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC

A partir da observação da presença de poros e vazios na superfície do filme depositado sobre alguns aços, realizou-se o estudo da aderência de filmes de DLC crescidos sobre 2 camadas de SiC. Neste caso, também se depositou uma interface de a-Si:H.

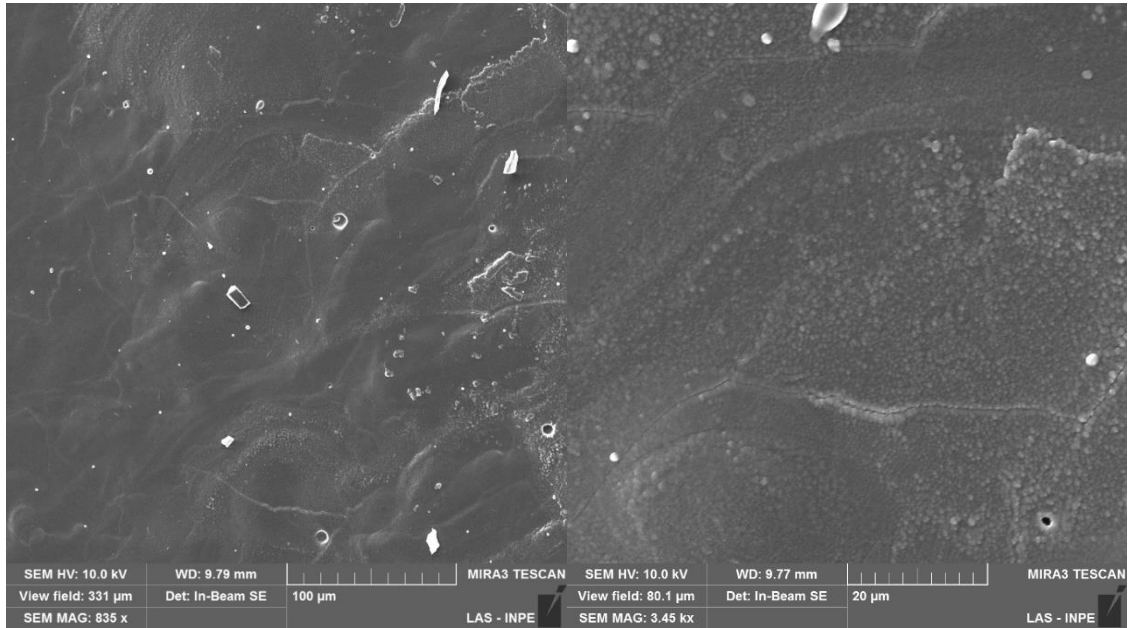
As Figuras 7.11, 7.12, 7.13 e 7.14 exibem imagens de MEV do topo da superfície das amostras com filme de DLC crescido sobre uma camada de a-Si:H, sobre 2 camadas de laser cladding sobre os aços AISI 316, AISI 1020, AISI 4340 e AISI M2.

Figura 7.11 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI 316.



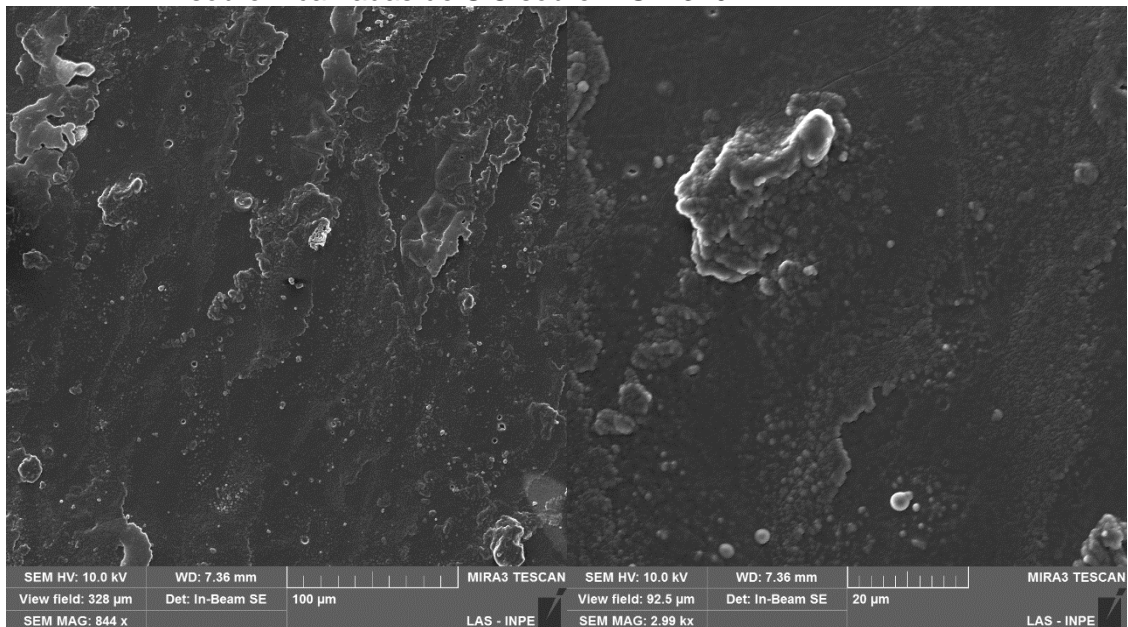
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.12 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI 1020.



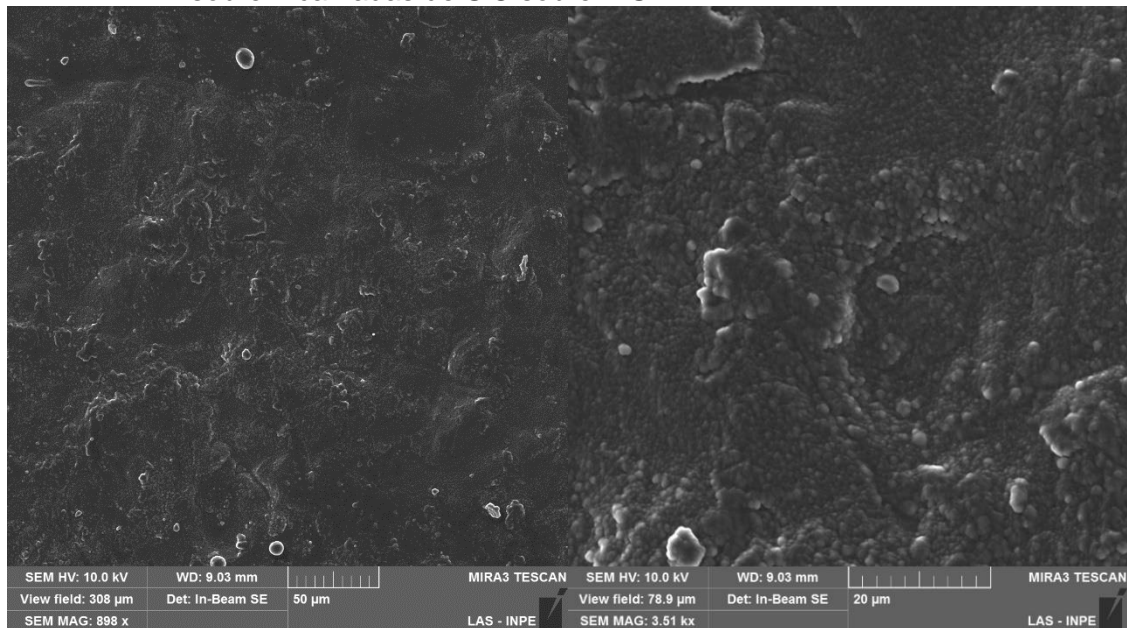
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.13 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI 4340.



Fonte: Produção do autor.

Figura 7.14 - Imagem de MEV da superfície do filme de DLC sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC sobre AISI M2.

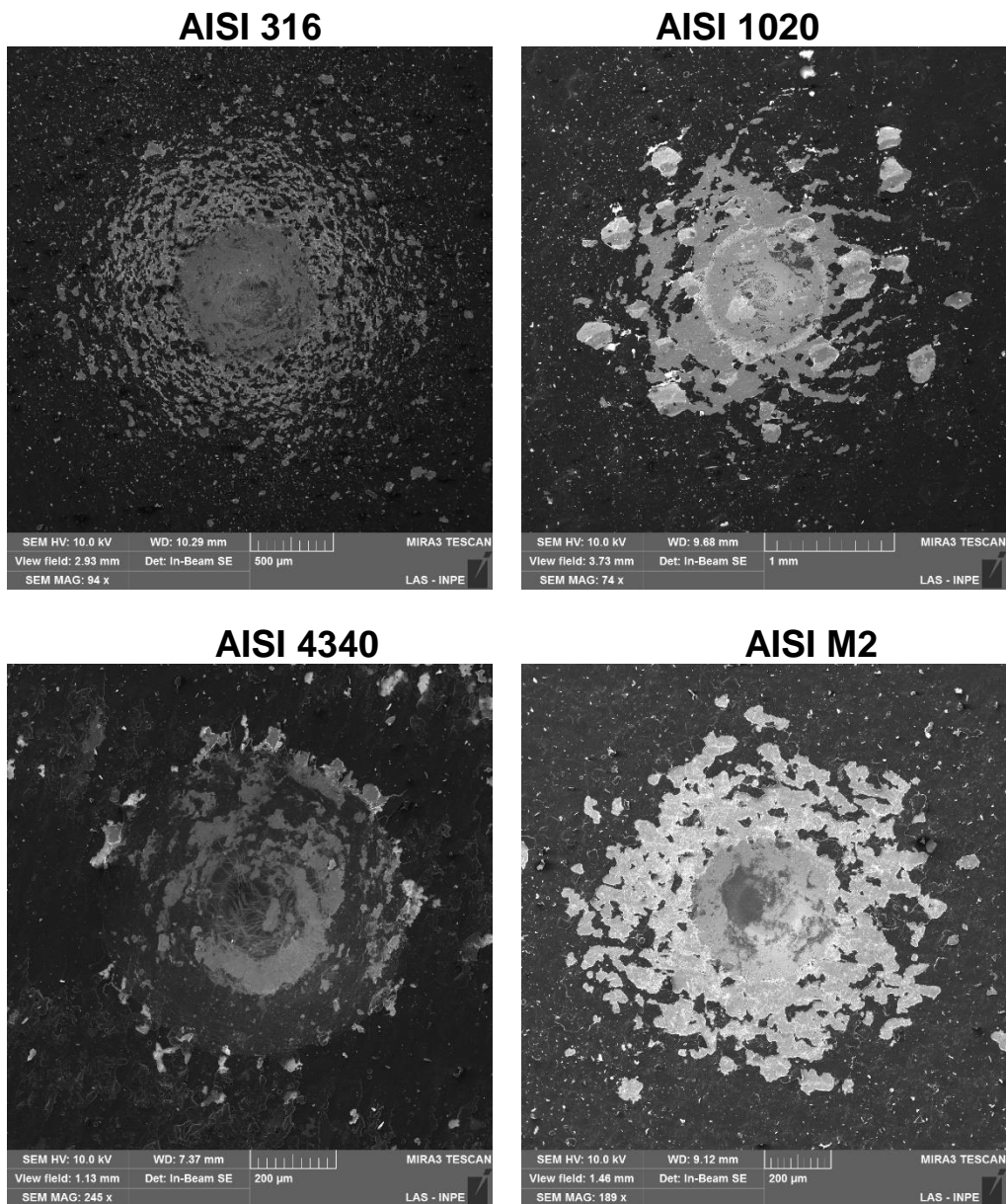


Fonte: Produção do autor.

Observa-se que a deposição de 2 camadas de SiC ocasionou a produção de um revestimento muito mais uniforme e com menos irregularidades do que quando apenas uma camada foi depositada.

Quando a aderência foi avaliada, observou-se que os resultados são bastante próximos do que foi observado para o conjunto DLC – a-Si:H – 1 camada de SiC. A Figura 7.15 exhibe as indentações Rockwell C, evidenciando melhor aderência do filme sobre os aços AISI 316 e AISI 4340 em relação às demais amostras.

Figura 7.15 – Imagem MEV das indentações Rockwell C realizadas nas amostras com filme de DLC depositado sobre a-Si:H depositado sobre 2 camadas de SiC.



Fonte: Produção do autor.

## 8 CONCLUSÃO

Foram depositados DLC aderentes sobre os quatro aços utilizados no estudo, AISI 316, 1020, 4340 e M2'. Diferentes metodologias foram empregadas para promover aderência do revestimento de a-C:H aos substratos: deposição de interface de a-Si:H, carbonitretação e crescimento de camada de SiC via laser cladding.

A partir da mudança na técnica PECVD com a adição de um catodo, foi possível modificar a superfície dos aços por meio da carbonitretação, utilizando baixas pressões. Este parâmetro se mostrou essencial na garantia de boa aderência para a maioria dos aços, uma vez que sua redução, aliada à redução da temperatura melhorou significativamente a aderência do DLC. Tal comportamento aconteceu tanto para o filme depositado sobre o a-Si:H crescido sobre a superfície carbonitretada, quanto para o revestimento depositado direto na camada modificada. O estudo forneceu indicativos da dependência da aderência com a temperatura de crescimento do filme de DLC.

Foi evidenciado que o aumento na tensão durante o crescimento do filme de a-Si:H acarreta em diminuição da aderência ao substrato. Tanto o filme de a-Si:H, quanto o filme de DLC crescido sobre a-Si:H obtiveram piores níveis de aderência com o aumento na tensão de deposição da interface. No entanto, a variação da tensão proporciona um aumento praticamente linear da taxa de deposição dos filmes.

O estudo da variação na tensão do filme de DLC evidenciou a dependência direta da aderência com as condições de crescimento do próprio DLC, corroborando a hipótese de que a diminuição da temperatura e da tensão durante o crescimento do filme é favorável à obtenção de filmes mais aderentes, no sistema PECVD com catodo adicional.

A camada de a-Si:H se mostrou a melhor opção para o crescimento de filmes aderentes sobre todos os aços do estudo. Observou-se que a pressão de deposição durante a camada de silício não acarreta em mudanças significativas na aderência dos filmes, na faixa de 1 a 50 mTorr, ao contrário do que foi observado para o filme de DLC, no qual a pressão de deposição se

mostra relevante. Boas condições de aderência foram obtidas mesmo para filmes de DLC espessos, com 4,5 horas de crescimento.

O tratamento térmico realizado no aço AISI 420 permitiu avaliar o efeito da dureza do substrato na aderência dos filmes. Constatou-se que o aumento da dureza do substrato a partir da mudança na sua microestrutura não acarreta em melhoria na aderência do filme ao substrato, ao contrário do que era esperado a partir da criação de um gradiente de dureza. Pode-se especular que há maior dificuldade de obtenção de filmes com elevada aderência sobre a estrutura martensítica.

Pela primeira vez, interfaces de SiC produzidas por laser cladding foram utilizadas como mecanismo de promoção de aderência de filmes de DLC. A metodologia obteve êxito para os filmes crescidos sobre os aços AISI 316 e AISI 4340, com camadas auxiliares de a-Si:H. No entanto, esta é uma metodologia que ainda precisa ser melhor estudada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGER III, J.; ANDERS, S.; BROWN, I.; NASTASI, M.; WALTER, K. Multilayer hard carbon films with low wear rates. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, n. 1-2, p. 91-94, 1997.
- ALARCON, O.; WEINGAERTNER, W.; ROMAN, H.; SOUSA, F.; PEREIRA, M.; SPILLER, A.; TRIDAPALLI, D. Design and development of an apparatus to measure the scratch hardness of ceramic floor tiles. **Qualicer 2004**, v. 2, p. 283-295, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C1624-05**: standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. West Conshohocken, 2010. 29 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **STP640**: adhesion measurement of thin films, thick films, and bulk coating. West Conshohocken, 1970. 401 p.
- ANDERS, S.; DIAZ, J.; AGER, J. W.; LO, R. Y. BOGY, D. B. Thermal stability of amorphous hard carbon films produced by cathodic arc deposition. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 23, p. 3367-3369, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 133**: aços inoxidáveis: classificação, designação e composição química. Rio de Janeiro, 2000a. 8p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 87**: aço carbono e ligados para construção mecânica: designação e composição química. Rio de Janeiro, 2000b. 19p.
- BARQUETE, D. M. **Interface de carboneto de vanádio na deposição química de diamante a partir da fase vapor**. 2002. 163 p. Tese (Doutorado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.
- BEAKE, B. D. Evaluation of the fracture resistance of DLC coatings on tool steel under dynamic loading. **Surface and Coatings Technology**, v. 198, n. 1/3, p. 90–93, 2005.
- BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. 2008. 172 p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica/ Física e Química dos Materiais) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2008.

BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 1, p. 375-379, 2006.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: John Wiley and Sons, 1978. 652 p.

BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99-114, 2006.

CANTWELL, W. J.; MORTON, J. The impact resistance of composite materials: a review. **Composites**, v. 22, n. 5, p.347-362, 1991.

CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.25, n.4, p.209-13, 2008.

CAPOTE, G. R. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado, depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres**. 2003. 181 p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J. Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method. **Brazilian Journal of Vacuum Applications**, v. 25, n. 4, p. 209-213, 2006.

CAPOTE, G.; MASTRAPA, G. C.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Influence of acetylene precursor diluted with argon on the microstructure and the mechanical and tribological properties of a-C:H films deposited via the modified pulsed-DC PECVD method. **Surface and Coatings Technology**, v.284, p.145– 152, 2015.

CARDONA, D. M. M.; WONGSA-NGAM, J.; JIMENEZ, H.; LANGDON, T. G. Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion. **Journal of Materials Research and Technology**, v.6, n.4, p. 355-360, 2017.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 1-14, 2005.



CASIRAGHI, C.; PIAZZA, F.; FERRARI, A. C.; GRAMBOLE, D.; ROBERTSON, J. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3/7, p. 1098-1102, 2005.

CASIRAGHI, C.; ROBERTSON, J.; FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for data and beer storage. **Materials Today**, v. 10, n. 1/2, p. 44-53, 2007.

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

CHEN, K. W.; LIN, J. F. The study of adhesion and nanomechanical properties of DLC films deposited on tool steels. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 4916–49201, 2009.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais; tratamentos térmicos; principais tipos**. 7.ed. São Paulo: Ed. ABM, 2008. 599p. ISBN (9788586778483).

CHOIA, J.; SOEJIMAA, K.; KATOA, T.; KAWAGUCHIB, M.; LEEC, W. Nitriding of high speed steel by bipolar PBI for improvement in adhesion strength of DLC films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.272, p. 357–360, 2012.

CHOY, K.-L.; FELIX, E. Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates. **Materials Science and Engineering: A**, v. 278, n. 1/2, p. 162-169, 2000.

CHOY, K.-L.; FELIX, E. Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates. **Materials Science and Engineering A**, v. A278, p. 162 – 169, 2000.

CONTIN, A. **Estudos de interfaces aplicadas por laser cladding para deposição de diamante CVD sobre aço inoxidável**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

CORNELL, J. A.; KHURI, A. Z. **Response surfaces: design and analyses**. New York: Marcel Dekker, 1987. 405 p.

CZYZNIEWSKI, A. Optimising deposition parameters of W-DLC coatings for tool materials of high speed steel and cemented carbide. **Vacuum**, v. 86, n. 12, p. 2140–2147, 2012.

DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v. 226, n. 1, p. 30-34, 1993.

DELFANI-ABBARIKI, S.; ABDOLLAH-ZADEH, A.; HADAVI, S. M. M.; MOHAMMAD, A.; DERAKHSHANDEH, S. M. R. Enhancing the adhesion of diamond-like carbon films to steel substrates using silicon-containing interlayers. **Surface & Coatings Technology**, v.350, n.25, p. 74-83, 2018.

DILLON, R.O.; WOOLLAM J.A.; KATKANANT, V. Use of Raman Scattering to investigate disorder and crystallite information in as deposited and annealed carbon films. **Physical Review B**, v.29, n.6, p.3482, 1984.

DWIVEDI, N.; KUMAR, S.; MALIK, H. K.; SREEKUMAR, C.; DAYAL, S.; RAUTHAN, C.; PANWAR, O. Investigation of properties of Cu containing DLC films produced by pecvd process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.73, n.2, p.308–316, 2012.

EBRAHIMI, M.; MAHBOUBI, F.; NAIMI-JAMAL, M. R. Wear behavior of DLC film on plasma nitrocarburized AISI 4140 steel by pulsed DC PACVD: effect of nitrocarburizing temperature. **Diamond and Related Materials**, v.52, p.32–37, 2015.

FALLON, P. J.; VEERASAMY, V. S.; DAVIS, C. A.; ROBERTSON, J.; AMARATUNGA, G. A. J.; MILNE, W. I.; KOSKINEN, J. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. **Physical Review B – American Physical Society**, v. 48, n. 7, p. 4777-4782, 1993.

FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. **Surface and Coatings Technology**, v. 180/181, p. 190-206, 2004.

FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v.61, n.20, p.4095–14107, 2000.

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

GAHR, K.-H., Z. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Elsevier, 1987. 560 p. ISBN 0-444-42754-6.

GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. Chapter 6 – application of scanning electron microscopy–energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS). **Compr. Anal. Chem.** v. 75, p. 153–168, 2017

GONÇALVES, P. A. R. **Triboquímica analítica**: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes a base de carbono. 2012. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

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

HAFSI, N.; BOURIDAH, H.; BOUTAOUI, N.; HAOUES, H. Structural characterization determination of silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix from the effect of the light scattering. **Optik**, v.180, p.576-581, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.141..>

HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26, n. 7, p. 787-795, 2000.

HUANG, Y.; ZENG, Y.; ZHANG, Z.; GUO, X.; LIAO, M, SHOU, C. HUANG, S.; YA, B.; YE, J. UV-Raman scattering of thin film Si with ultrathin silicon oxide tunnel contact for high efficiency crystal silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.192, p.154–160, 2019.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IMELIC, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst characterization**: physical techniques for solid materials. New York: Springer, 1994. 740 p. ISBN 978-1-4757-9589-9.

ITO, H.; OGAKI, T.; KUMAKURA, M.; SHUNSUKE, S.; TSUNEO, S.; HIROKI, A.; HIDETOSHI, S. Changes of chemical structure of hydrogenated amorphous silicon carbide films with the application of radio-frequency bias voltages during chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v.66, p.1-9, 2016.

JACOB, W.; MOLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 13, p.1771-1773, 1993.

JACOBSON, L. G. **Estudos dos efeitos da incorporação de germânio em filmes de carbono amorfo**. 1999. 109 p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

JEONG, G.-H.; HWANG, M.-S.; JEONG, B.-Y.; KIM, M.-H.; LEE, C. Effects of the duty factor on the surface characteristics of the plasma nitrided and diamond-like carbon coated high-speed steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, n. 2-3, p. 222-227, 2000.

JOST, H. P. **Lubrication (tribology), education and research**: a report of the present position and industry's needs. London: Her Majesty's Stationery Office, 1966. 79 p.

KAMINSKI, J.; RUDNICKI, J.; NOUVEAU, C; SAVAN, A. BEER, P. Resistance to electrochemical corrosion of CrxNy- and DLC-coated steel tools in the

environment of wet wood. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1/4, p. 83–86, 2005.

KIM, D.-W.; KIM, K.-W. Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering. **Wear**, v. 297, n. 1/2, p. 722-730, 2013.

KIM, H.-J.; MOON, M.-W.; KIM, D.-I.; LEE, K.-R.; OH, K.-H. Observation of the failure mechanism for diamond-like carbon film on stainless steel under tensile loading. **Scripta Materialia**, v.57, n. 11, p.1016-1019, 2007.

KROGER, H.; RONNING, C.; HOFSSASS, H.; NEUMAIER, P.; BERGMAIER, A.; GORGENS, L.; DOLLINGER, G. Diffusion in diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10/11, p. 2042–2050, 2003.

KROTO, H. W.; HEATH J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

KVICK, Å. X ray diffraction, materials science application. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Eds.). **Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry**. 3.ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. p.648–655. DOI:10.1016/B978-0-12-803224-4.00198-9.

LEE, K. R.; EUN, K. Y.; KIM, I.; KIM, J. Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels. **Thin Solid Films**, v. 377/378, p. 261–268, 2000.

LEWIS, J. C.; REDFERN, B.; COWLARD, F. C. Vitreous carbon as a crucible material for semiconductors. **Solid-State Electronics**, v. 6, n. 3, p. 251–254, 1963.

LI, M.; JIANG, L. SUN, Y. XIAO, T.; XIANG, P. TAN, X. Synthesis and structural evolution of hydrogenated amorphous siliconcarbide thinfilm with carbon nanostructures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.503/504, n.15, p. 252-259, 2019.

LIAO, N.; LI, W.; KUANG, Y.; JIANG, Y.; LI, S.; WU, Z.; QI, K. Raman and ellipsometric characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films. **Science in China Series E: Technological Sciences**, v.55, n.2, p.339-343, 2008.

LIFSHITZ, Y.; LEMPERT, G. D.; GROSSMAN, E. Substantiation of subimplantation model for diamondlike film growth from by atomic force microscopy. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 17, p. 2753-2756, 1994.

LIFSHITZ, Y.; LEMPERT, G.; GROSSMAN, E.; AVIGAL, I.; UZAN-SAGUY, C.; KALISH, R.; KULIK, J.; MARTON, D.; RABALAIS, J. Growth mechanisms of

DLC films from C<sup>+</sup> ions: experimental studies. **Diamond and Related Materials**, v. 4, n. 4, p. 318-323, 1995.

LIU, L.; WU, Z.; CUI, S.; AN, X.; MA, Z.; SHAO, T.; FU, R. K. Y.; WANG, R.; LIN, H.; PAN, F.; CHU, P.K. Abrasion and erosion behavior of DLC-coated oil-well tubings in a heavy oil/sand environment. **Surface and Coatings Technology**, v.357, n.15, p. 379-383, 2019.

LUGO GONZÁLEZ, D. C. **Estudo da aderência e do coeficiente de atrito de filmes de DLC em Ti-6Al-4V com deposição de interface de silício para aplicação espacial**. São José dos Campos: INPE, 2017.

MCKENZIE, D. R. Generation and applications of compressive stress induced by low energy ion beam bombardment. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 11, p. 1928, 1993.

MEROLA, M.; RUGGIERO; DE MATTIA, J. S.; AFFATATO, S. On the tribological behavior of retrieved hip femoral heads affected by metallic debris. A comparative investigation by stylus and optical profilometer for a new roughness measurement protocol. **Measurement**, v. 90, p 365-371.

MENDES, M. A. R. S. **Estudo do desgaste de ferramentas com e sem revestimento de filmes finos em operações de conformação a frio**. 2009. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MOHAMMADINIA, E.; ELAHI, S. E.; SHAHIDI, S. Structural and optical properties of Ni-embedded hydrogenated diamond-like carbon (Ni-DLC) prepared by co-deposition of RF-Sputtering and RF-PECVD method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 74, p. 7-12, 2018.

MOHAMMADZADEH, R.; AKBARI, A.; DROUET, M. Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas compositions. **Surface and Coatings Technology**, v.258, p. 566-573, Nov. 2014.

MUSTAFA, D. Nanocristais de silício e nanofios de óxido de zinco com érbio. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade de Campinas, Campinas, 2009.

MUTALIB, M. A.; RAHMAN, M.A.; OHTMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; JAAFAR, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) spectroscopy. In: HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T.; OATLEY-RADCLIFFE, D. **Membrane characterization**. 3.ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 161-179.

NAKAO, S.; YUKIMURA, K.; OGISO, H.; NAKANO, S.; SONODA, T. Effects of Ar gas pressure on microstructure of DLC films deposited by high-power pulsed magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 89, p. 261–266, 2013.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.

OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, n. 1/2, p. 86-102, 1999.

PECK, J. A.; ZONOOZ, P.; CURRELI, D.; PANICI, G. A.; JURCZYK, B. E.; RUZIC, D. N. High deposition rate nanocrystalline and amorphous silicon thin film production via surface wave plasma source. **Surface and Coatings Technology**, v.325, n.25, p.370-376, 2017.

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

PENKOV, O. V.; KHERADMANDFARD, M.; KHADEM, M. KHARAZIHA, M.; ROUHOLLAH, M.; SEO, K. KIM, D. Ion-beam irradiation of DLC-based nanocomposite: creation of a highly biocompatible surface. **Applied Surface Science**, v.469, n.1, p. 896-903, 2019.

PILLACA, E.J.D.M.; RAMIREZ, M. A.; BERNAL, J.M.G.; LUGO, D.C.; TRAVA-AIROLDI, V.J. DLC deposition inside of a long tube by using the pulsed-DC PECVD process. **Surface and Coatings Technology**, v.359, p. 55-61, 2019.

PULKER, H. K.; PERRY, A. J.; BERGER, R. Adhesion. **Surface Technology**, v. 14, n. 1, p. 25-39, 1981.

RAMIREZ R., M.A.; SILVA, P.C.S.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. An evaluation of the tribological characteristics of DLC films grown on Inconel Alloy 718 using the Active Screen Plasma technique in a Pulsed-DC PECVD system. **Surface and Coatings Technology**, v.25, p. 235-239, Dec. 2015.

RAMIREZ, M. A. **Propriedades e parâmetros de escala de filmes de DLC depositados sobre aço ferramenta usando sistema PECVD modificado com cátodo adicional**. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São Jose dos Campos, 2016.

RANIERI, A. **Caracterização mecânica e microestrutural de um aço 4340 com estruturas multifásicas e tratamento de nitrocarbonetação a plasma.** 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RIBEIRO, M. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas em materiais nanooestruturados à base de Silício.** 2009. 139p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica – Microeletrônica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ROBERTSON, J. Diamond-like carbon films, properties and applications. In: SARIN, V.; NEBEL, C. E. (Eds.). **Comprehensive hard materials: super hard materials.** Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 101-139. ISBN978-0-08-096528-4.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R**, v. 37, n. 4/6, p. 129-281, 2002.

ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. **Physical Review B – American Physical Society**, v. 35, n. 6, p. 2946-2957, 1987.

SCHWAN, J.; ULRICH, S.; ROTH, H.; EHRHARDT, H.; SILVA, S. R. P.; ROBERTSON, J.; SAMLENSKI, R.; BRENN, R. Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1414-1422, 1996.

SERNA, M. M. **Quantificação e identificação de carbonetos no aço ferramenta AISI/SAE M2.** 115p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

SHARIFAHMADIAN, O.; MAHBOUBI, F. A Comparative study of microstructural and tribological properties of N-DLC/DLC double layer and single layer coatings deposited by DC-pulsed PACVD process. **Ceramics International**, 2019. In press.

SHRODER, R.; NEMANICH, R.; GLAUSS, J. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy. **Physical Review B**, v. 41, n. 6, p. 3738-3745, 1990.

SILVA, G. F. **Estudos dos mecanismos que promovem a aderência de DLC na superfície de cobre.** 2013. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais /Ciência e Tecnologia dos Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

SILVA, S. R. P.; ROBERTSON, J.; MILNE, W. I.; AMARATUNGA, G. A. J. Deposition mechanism of diamond-like carbon. In: AMORPHOUS CARBON: STATE OF THE ART. INTERNATIONAL SPECIALIST MEETING ON AMORPHOUS CARBON (SMAC '97), 1., 1997, Cambridge. **Proceedings...** Singapore, 1998. p. 32-45.

SILVA, W. M. **Modificação da superfície do aço para melhorias na aderência de filmes de DLC.** 2011. 96 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

SILVA, W. M.; CARNEIRO, J. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Effect of carbonitriding temperature process on the adhesion properties of diamond like-carbon coatings deposited by PECVD on austenitic stainless steel. **Diamond and Related Materials**, v.42, p. 58-63, Feb. 2014.

SINGER, I. L.; DVORAK, S. D.; WAHL, K. J.; SCHARF, T. W. Third body processes and friction of solid lubricants studied by in situ optical and Raman tribometry. **Tribology Series**, v. 40, p. 327-336, 2002.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology.** 2.ed. Boston: Butterworth Heinemann, 2001. 744 p. ISBN 0750673044.

STONE, G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 82, n. 553, p. 172-175, 1909.

SUSKI, C. A. **Estudo do efeito de tratamentos e revestimentos superficiais na vida de ferramentas de conformação mecânica a frio.** 2004. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

TOTTEN, G.; XIE, L.; FUNATANI, K. **Handbook of mechanical alloy design.** New York: Marcel Dekker, 2003, 735 p. ISBN 0-8247-4308-3.

TOYSERKAN, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S. F. **Laser cladding.** [S.l.]: CRC Press, 2004. 257p.

TRAVA-AIROLDI, V.; BONETTI, L.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PADVC. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 549-554, 2007a.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; RAMIREZ R., M.A.; BONETTI, L.F.; CORAT, E.J. **Processo de revestimento de superfície com DLC (Diamond Like Carbon) via confinamento parcial de elétrons e íons.** BR n. PI102016000263-0, 2016.



TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; RADII, P. A.; CORAT, E. J. Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by enhanced and low-cost pulsed-DC discharge. **International Journal of Surface Science and Engineering**, v. 1, n. 4, p. 417-427, 2007b.

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

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143/144, n. 1, p. 481–485, 2003.

VOEVODIN, A. A.; DONLEY, M. S.; ZABINSKI, J. S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 92, n. 1/2, p. 42-49, 1997.

WANG, P.; WANG, X.; XU, T.; LIU, W.; ZHANG, J. Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6899-6903, 2007.

WENG, F.; YU, H.; CHEN, C.; LIU, J.; ZHAO, L. Microstructures and properties of TiN reinforced Co-based composite coatings modified with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by laser cladding on Ti–6Al–4V alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 178–184, 2015.

WOLFF, J. M. **A influência do substrato na aderência de filmes finos de DLC**. 2007. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

YEVKO, V.; PARK, C. B.; ZAK, G.; COYLE, T. W. BENHABIB, B. Cladding formation in laser-beam fusion of metal powder. **Rapid Prototyping Journal**, v. 4, p. 168–184, 1998.

YIN, Y. J.; SUN, J. Q.; GUO, J.; KAN, X. F.; YANG, D. C. Mechanism of high yield strength and yield ratio of 316 L stainless steel by additive manufacturing. **Materials Science & Engineering A**, v.744, p. 773-777, 2019.

ZHONG, M.; LIU, W. Laser surface cladding: the state of the art and challenges. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part C Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 224, p.1041–1060, 2010.

ZHONG, M.; LIU, W.; YAO, K.; GOUSSAIN, J.; BECKER, A. Microstructural evolution in high power laser cladding of Stellite 6 q WC layers. **Surface and Coatings Technology**, v.157, p. 128–137, 2002.



## APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### A.1 Publicações

SILVA P.C.S., RAMIREZ R., M.A., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI V.J. DLC Films Grown On Steel Using An Innovator Active Screen System For PECVD Technique **Mat. Res.** July 07, 2016. ISSN 1516-1439.

CAPOTE G, RAMÍREZ. M.A., SILVA P.C., LUGO D.C., TRAVA-AIROLDI V.J. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology.** 2016 Sep 20.

RAMIREZ R M. A., SILVA P. C., EVALDO C. TRAVA-AIROLDI V.J. Experimental Study and Characterization of DLC Films in PECVD-DC pulsed system with Active Screen Plasma Technique. **Materials Research** 2016.

RAMIREZ R., M A., SILVA, P.C.S., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI V.J. An Evaluation of the Tribological Characteristics of DLC Films Grown on Inconel Alloy 718 using the Active Screen Plasma Technique in a Pulsed-DC PECVD System, **Surf.Coat.Technol** v. 284, p. 235-239, 2015.

### A.2 Trabalhos apresentados em congressos

LUGO. D.C., RAMIREZ R. M.A., SILVA. P.C. TRAVA-AIROLDI. V.J., Diamond-Like Carbon Adhesion analysis on Ti6Al4V using a silicon interlayer by pulsed DC-PECVD deposition with different pulsed DC Voltages. **43rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA, 2016.

LUGO. D.C., RAMIREZ R. M.A., SILVA. P.C., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI. V. J. Influence of the applied bias voltage in a-C:H film deposited on Ti6Al4V by using a modified pulsed DC-PECVD system. **XV Brasil MRS Meeting,** Campinas, SP, 2016

SILVA, P.C.S.; RAMIREZ R. M.A.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Comparison between interfaces based on silicon and carbonitriding process to improve DLC films adhesion on steel substrates. **International Conference on Diamond and Carbon Materials 2015.** Bad Homburg – Alemanha, 6 a 10 de setembro de 2015.

RAMIREZ R., M.A.; SILVA, P.C.S.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Tribological Evaluation of DLC Films on AISI 304 Stainless Steel using the Active Screen Plasma Technique with PECVD DC-Pulsed System. **International Conference on Diamond and Carbon Materials 2015**. Bad Homburg – Alemanha, 6 a 10 de setembro de 2015.

SOUZA, J.V.C.; MACHADO, J.P.B.; SANTOS, S.F.; CAMPOS, R.A.; SILVA, P.C.S.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Tribological behavior of silicon nitride tools uncoated and coated with microcrystalline and nanocrystalline diamond films. **International Conference on Diamond and Carbon Materials 2015**. Bad Homburg – Alemanha, 6 a 10 de setembro de 2015.

RAMIREZ R., M.A.; SILVA, P.C.S.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. An Evaluation of the Tribological Characteristics of DLC Films Grown on Inconel Alloy 718 using the Active Screen Plasma Technique in a Pulsed-DC PECVD system. 42 **International Conferences on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF** San Diego, California, USA 2015.

RAMIREZ R., M.A.; PINHEIRO, R.A., SILVA, P.C.S., TRAVA-AIROLDI, V.J. DLC Films Grown on AISI 304 Stainless Steel Using The Active Screen Plasma Technique with PE-CVD DC Pulsed **XXXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**. Vitória ES, 2015.

SANTOS, S.F.; SILVA, P.C.S.; SOUZA, J.V.C.; SILVA, O. M. M.; MACHADO, J.P.B.; RIBEIRO, M.V. Analysis of friction and wear of microcrystalline diamond deposited by HFCVD process on silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Apresentação em pôster. ABCM **International Congress of Mechanical Engineering – COBEM**. Bad Homburg – Alemanha, 6 a 10 de setembro de 2015.

SILVA, P.C.S.; RAMOS, M.A.R.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. DLC films grown on steel using an innovator Active Screen system for PECVD technique. **XXXV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência / 1º Congresso Ibero-americano de Superfície, Materiais e Aplicações de Vácuo**. Natal, RN, Brasil, 2014.

RAMOS, M.A.R.; SILVA, P.C.S.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J Experimental study and characterization of a pulsed-DC PECVD system with active screen plasma of DLC films. Apresentação em poster. **XXXV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência / 1º Congresso Ibero-americano de Superfície, Materiais e Aplicações de Vácuo**. Natal, RN, Brasil, 2014.