



Gabriela Diane Gonçalves

**CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DE AMOSTRAS DA LIGA
Ti6Al4V RECOBERTAS COM FILME DE DLC COM E SEM
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂**

INPE
São José dos Campos
2020



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DE AMOSTRAS DA LIGA
Ti6Al4V RECOBERTAS COM FILME DE DLC COM E SEM
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂**

Gabriela Diane Gonçalves

Relatório de Iniciação Científica do programa
PIBIC orientado pelo Dr. Vladimir Jesus
Trava-Airoldi.

INPE
São José dos Campos
2020

RESUMO

Neste projeto de Iniciação Científica foram realizadas deposições de filme de carbono tipo diamante (Diamond-Like Carbon – DLC) com e sem a incorporação das nanopartículas (NP's) de dióxido de titânio (TiO₂). Para este trabalho, utilizou-se a técnica de deposição química a vapor melhorada por plasma com corrente contínua pulsada (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - DC-PECVD) com catodo adicional, a fim de avaliar o comportamento tribológico do filme. Três soluções de NP's sem funcionalização foram preparadas com isopropanol e foram analisadas por *size* para verificar a dispersão das NP's no solvente e escolher a melhor concentração para os experimentos. O intuito da aplicação das NP's foi tentar reduzir o coeficiente de atrito, bem como melhorar a aderência dos filmes. As amostras contendo o filme de DLC foram caracterizadas por teste de riscamento, endentação Rockwell C e desgaste para comparação dos resultados antes e depois da incorporação das NP's. Também foram performadas outras análises como RAMAN e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG/MEV). As amostras utilizadas para as deposições pertencem à liga Ti6Al4V ELI ASTM F136, muito utilizada tanto na área biomédica como na aeroespacial. Os filmes contendo as NP's foram analisados por FEG.

Palavra-chave: Caracterização. Tribologia. DLC. Nanopartículas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Hibridização do carbono sp^3 , sp^2 e sp^1	10
Figura 2 - Diagrama ternário para carbono amorfo.....	11
Figura 3 - Representação do sistema de deposição por DC-PECVD com catodo adicional.	12
Figura 4 - Representação esquemática do teste de Riscamento	13
Figura 5 - Representação do desgaste durante o contato entre uma esfera e uma amostra	14
Figura 6 - O princípio do teste de endentação Rockwell C. NORMA VDI 3198	16
Figura 7 - Substrato de Ti6Al4V. (A) superfície não polida; (B) superfície polida.....	17
Figura 8 - Reator para o sistema de crescimento de DLC usando a técnica DC Pulsada PECVD com catodo adicional.....	18
Figura 9 - Espectro de espalhamento Raman, com procedimento de subtração da linha de base e a deconvolução das bandas G e D.....	22
Figura 10 - Ensaio de aderência para amostra com filme de DLC.....	23
Figura 11 - Ensaio de aderência para amostra com filme de DLC e NP's.....	23
Figura 12 - Valores de coeficiente de atrito obtidos por desgaste.....	24
Figura 13 - Endentações por análise FEG correspondentes. (A) Filme de DLC; (B) Filme de DLC com NP's de TiO_2	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição do filme de DLC	19
Tabela 2 - Parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman.	21
Tabela 3 - Dados referente a carga de rompimento e o tempo de rompimento.....	23

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS.....	9
2.1. Geral.....	9
2.2. Específicos	9
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
3.1. Carbono e filme de DLC.....	10
3.2. Deposição dos filmes de DLC	12
3.3. Tribologia.....	13
3.3.1. Teste de aderência	13
3.3.2. Teste de riscamento	13
3.3.3. Desgaste.....	14
3.4. Técnicas de Caracterização.....	14
3.4.1. Espectroscopia Raman.....	14
3.4.2. Endentação.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1. Preparação das amostras	17
4.2. O reator	17
4.3. Deposição do filme de DLC	18
4.4. Caracterizações	19
4.4.1. Perfilometria Óptica	19
4.4.2. Espectroscopia Raman.....	19
4.4.3. Tribômetro	20
4.4.4. Endentação.....	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5.1. Perfilometria Óptica.....	21

5.2.	Espectroscopia Raman de filmes	21
5.3.	Teste de riscamento	22
5.4.	Desgaste	24
5.5.	Endentação	25
6.	CONCLUSÕES.....	27
7.	REFERÊNCIAS	28

1. INTRODUÇÃO

O estudo de filmes de DLC tornou-se tema de interesse da comunidade científica devido às suas excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, tais como baixo coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste, elevada dureza, elevado módulo de elasticidade, baixa reatividade química e alta biocompatibilidade. Outro alvo de pesquisas são os processos de obtenção de nanopartículas (NP's) e a sua inserção durante o crescimento do filme de DLC, o que tem mostrado resultados na redução da taxa de corrosão do filme, pelo oxigênio atômico em ambiente espacial, e a melhora na aderência (MARCIANO, 2008).

Com a combinação das propriedades mencionadas, é possível aplicar o filme de DLC em diferentes áreas como aeroespacial, na área de biomateriais e até mesmo nas áreas eletrônica e mecânica (TRAVA-AIROLDI, 2007).

Os filmes de DLC foram depositados em laboratório pela técnica de DC-PECVD com catodo adicional, que envolve a geração de plasma a partir dos gases precursores dos filmes, em uma câmara evacuada. Neste processo, utiliza-se uma fonte de corrente contínua pulsada (DC), que é responsável pela ionização dos gases e consequente formação do plasma que, por meio de uma série de fenômenos químicos e físicos, resultará na deposição dos filmes na superfície do substrato (CAPOTE, 2016; TRAVA-AIROLDI, 2007).

Este processo é considerado como limpo, seco, rápido, relativamente barato e de fácil execução, o qual proporciona a obtenção de materiais uniformes, homogêneos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição (ROBERTSON, 2002).

Visando estudar as características tribológica do filme com e sem a inserção das NP's de TiO_2 na liga de Ti6Al4V, foram realizadas as caracterizações por teste de riscamento, endentação Rockwell C e desgaste para comparação dos resultados antes e depois da incorporação. Também foram performadas outras análises como RAMAN e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG/MEV) (ROBERTSON, 2002).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Este projeto tem como objetivo principal o estudo tribológico dos filmes de DLC com e sem a inserção de NP's, bem como o desenvolvimento de melhores concentrações da solução coloidal de NP's de TiO₂ preparadas com isopropanol para inserção na estrutura dos filmes de DLC durante o processo de deposição. Essa aplicação dedica-se a observar a redução do coeficiente de atrito e o aumento da aderência do filme no substrato de Ti6Al4V.

2.2 Específicos

- Realizar uma busca bibliográfica atualizada e completa na área em estudo;
- Familiarizar-se com a técnica DC-PECVD com cátodo adicional para deposição dos filmes de DLC;
- Preparação superficial dos substratos de Ti6Al4V para crescimento do filme de DLC;
- Obtenção de uma solução coloidal de NP's de TiO₂ em isopropanol variando a concentração;
- Análise de tamanho e distribuição de tamanho em soluções coloidais por DLS;
- Crescimento de filmes de DLC por DC-PECVD com cátodo adicional em substratos de Ti6Al4V;
- Incorporação da solução coloidal de NP's de TiO₂ no filme de DLC;
- Caracterização tribológica dos filmes com e sem NP's de TiO₂;
- Caracterização estrutural dos filmes com e sem NP's de TiO₂.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Carbono e filme de DLC

O carbono é um elemento que pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas, como grafite, diamante, nanotubos de carbono, folhas de grafeno e em fases amorfas. Esta ampla variedade de estruturas cristalinas ou desordenada é resultado da união dos orbitais atômicos incompletos que se fundem, originando novos orbitais híbridos. Para o carbono existem três tipos de hibridização, que são sp^3 , sp^2 e sp^1 . A Figura 1 mostra uma representação esquemática das ligações hibridizadas do carbono (ROBERTSON, 2002).

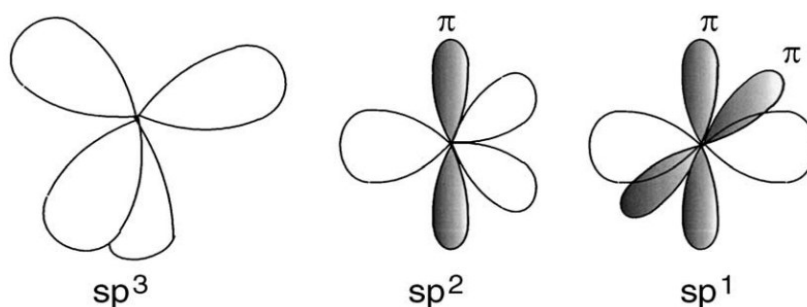


Figura 1 - Hibridização do carbono sp^3 , sp^2 e sp^1 (Robertson, 2002).

A hibridização é constituída por ligações covalentes conhecidas como ligações sigma (σ). A interação dos orbitais atômicos acontece no mesmo eixo e por isso resultam em uma forte interação. No caso das ligações pi (π), os eixos atômicos se interpenetram em órbitas paralelos e são resultado de uma fraca interação (GONZÁLEZ, 2017).

- hibridização sp^3 , característica do diamante, é constituída por quatro ligações covalentes do tipo σ , sendo uma combinação linear dos estados s , p_x , p_y e p_z . Possui simetria tetragonal com ângulo de 109° entre as cada ligação (GONZÁLEZ, 2017);
- hibridização sp^2 , característica do grafite, é constituída por três ligações covalentes do tipo σ no plano, sendo uma combinação linear dos estados s , p_x e p_y , com ângulo de 120° entre as cada ligação. Ocorre também a formação do estado π (orbital p_z)

perpendicular ao plano formado pelas ligações covalente do tipo σ , conferindo a molécula geometria trigonal plana (GONZÁLEZ, 2017);

- hibridização sp^1 , característica de ligações carbono-carbono em que apenas duas ligações covalentes σ são formadas pela combinação linear dos estados s e p_x e duas ligações π formadas pelos estados p_y e p_z , conferindo assim uma geometria molecular linear (GONZÁLEZ, 2017).

A configuração das ligações σ e π são responsáveis pelas características físicas do material. Na questão dos materiais como grafite e o diamante, as suas propriedades mecânicas e elétricas são resultantes da configuração de suas ligações atômicas. (BEWILOGUA, K., 2014; ROBERTSON, 2002).

O filme de DLC, crescido pela técnica de deposição DC-PECVD com catodo adicional, é obtido na forma metaestável de carbono amorfo (a-C), contendo em sua estrutura um misto de hibridizações sp^2 e sp^3 , que podem ser classificados em função das hibridizações e hidrocarbonetos com o auxílio do diagrama ternário mostrado na Figura 2 (BEWILOGUA, K., 2014; ROBERTSON, 2002).

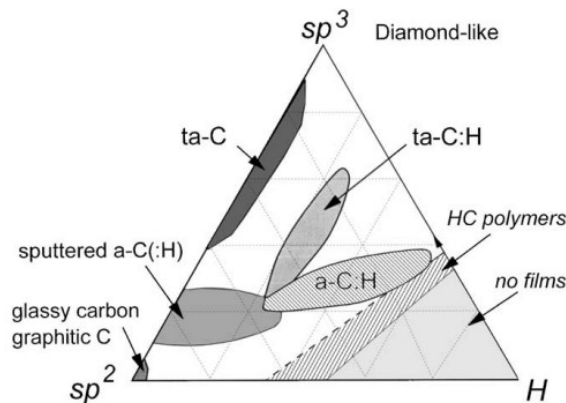


Figura 2 - Diagrama ternário para carbono amorfo (Robertson, 2002).

No diagrama ternário, os vértices correspondem aos componentes característicos existentes no carbono amorfo. A depender do conteúdo de hibridizações sp^3 e do hidrogênio, os filmes de DLC podem ser classificados em carbono amorfo hidrogenado e carbono amorfo livre de hidrogênio (ROBERTSON, 2002).

- Amorfos hidrogenados (a-C:H), contendo menos de 50% de ligações sp^3 com uma pequena porcentagem de hidrogênio;
- Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C), contendo alta porcentagem de ligações sp^3 ($> 70\%$) e um teor mínimo de hidrogênio.
- Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H), contém menos do que 70% de ligações sp^3 .

Por isso, suas propriedades físicas se assemelham as propriedades do diamante cristalino, como: baixos coeficientes de atrito, resistência ao desgaste, inércia química, baixa condutividade elétrica e biocompatibilidade, o que torna possível sua aplicação em diversas áreas como a aeroespacial, eletrônica e biomédica (ROBERTSON, 2002).

3.2. Deposição dos filmes de DLC

Utilizando a técnica de deposição DC-PECVD com catodo adicional, modificada pelo grupo DIMARE do INPE, podem ser obtidos materiais no centro do triângulo (a-C:H e ta-C:H) demonstrado na Figura 2. Neste tipo de deposição, a estrutura dos filmes é composta pelos aglomerados de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 , resultando em filmes com elevada aderência e alta qualidade estrutural.

A deposição do filme de DLC se dá a partir de uma descarga em plasma de baixa pressão, de quase não colisões e de não colisões entre os átomos e as moléculas. O sistema de deposição é composto por dois eletrodos e um catodo adicional, apresentado como uma tela em forma de gaiola, com características específicas e controladas em relação a distância entre as amostras e o cátodo como na Figura 3 (SILVA, 2014; PILLACA, 2019).

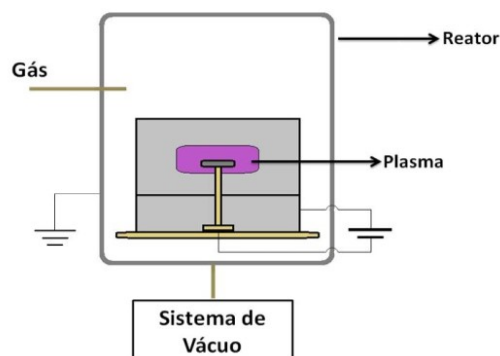


Figura 3 - Representação do sistema de deposição por DC-PECVD com catodo adicional (SILVA, 2014).

A utilização desta técnica permite depositar filmes em peças de três dimensões, com baixo custo e com parâmetros de deposição controlados.

3.3. Tribologia

O termo tribologia é definido como a ciência e tecnologia que se dedica ao estudo do desgaste, do atrito e da lubrificação entre duas superfícies em contato e em movimento relativo, e às práticas relacionadas (RADI, 2008).

3.3.1. Teste de aderência

A aderência é um parâmetro que está diretamente relacionado com pureza, grau de amorfização do filme e seu coeficiente de atrito. 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, 2000).

3.3.2. Teste de riscamento

O teste de riscamento consiste em riscar a amostra utilizando uma ponta de diamante. A carga é aplicada de forma progressiva até que ocorra o aparecimento do substrato. As trincas que ocorrem no filme são monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e o aparecimento do substrato pode ser observado utilizando-se um microscópio ótico (COSTA, 2010). O valor de carga onde ocorre o aparecimento do substrato é chamado de carga crítica. A Figura 4 mostra um esquema deste teste.

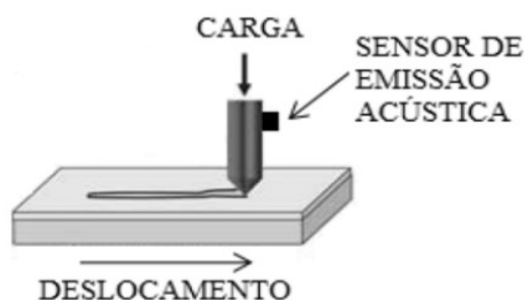


Figura 4 - Representação esquemática do teste de Riscamento (COSTA,2010).

Este modo de teste é mais rápido e requer uma área menor de amostra, porém é considerado como semiquantitativo, devido ao fato de a carga crítica não ser uma medida de adesão (COSTA, 2010).

3.3.3. Desgaste

O desgaste trata-se da perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica. Esse contato entre duas superfícies onde uma das superfícies é recoberta por filme, a relação entre a dureza do filme e do substrato é um parâmetro importante, já que podem ocorrer desgaste predominante da esfera (a), desgaste predominantes da amostra (b) ou de ambas as superfícies (c), conforme ilustra a Figura 5 (RADI, 2008).

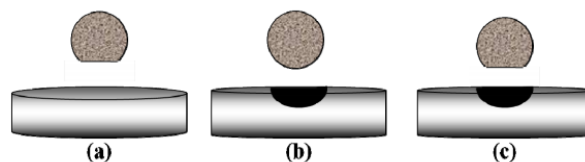


Figura 5 - Representação do desgaste durante o contato entre uma esfera e uma amostra (RADI, 2008).

Neste trabalho foi utilizado o modo recíproco linear do tribômetro, no qual o substrato está fixado e permanece estático durante o teste, e o movimento de ida e volta é realizado pela contraparte do teste. A força é aplicada de forma ativa, por comandos elétricos em uma rosca sem fim, e a carga é medida por um sensor (GONZÁLEZ, 2017).

3.4. Técnicas de Caracterização

3.4.1. Espectroscopia Raman

O fenômeno Raman é baseado no princípio da interação de uma radiação com a matéria. A partir dessa interação, é possível que se tenha três tipos de excitação diferentes na molécula, sendo elas provocadas por transição de energia elétrica, vibracionais e rotacionais (CASIRAGHI, 2005).

Na realização dos testes, a incidência da radiação monocromática na superfície da amostra é espalhada elasticamente com mesma frequência de onda incidente. Caso a luz seja espalhada inelasticamente, a frequência da onda refletida será diferente da frequência da onda incidente, diferindo as ondas, conhecido como deslocamento Raman.

A partir da frequência de vibração de cada modo vibracional, é gerada uma banda no espectro Raman. Nos materiais de carbono amorfo observam-se duas bandas largas, sendo denominada como banda G, do grafite localizada em 1580 cm^{-1} e banda D, relacionada à desordem estrutural do carbono, próximo de 1350 cm^{-1} (ROBERTSON, 2002; CASIRAGHI, 2005).

A razão entre as intensidades das bandas D e G, I_D/I_G , é associada ao tamanho dos aglomerados de átomos com hibridização sp^3 nos filmes de carbono amorfo. Estudos realizados por Schwan et al (1996) mostraram um valor de tamanho do aglomerado ótimo para o máximo da razão I_D/I_G estimado em 1 nm (ROBERTSON, 2002; CASIRAGHI, 2005; SCHWAN 1996).

A espectroscopia de espalhamento Raman também permite a determinação do teor de hidrogênio nos filmes de DLC, pois o aumento na hidrogenação do filme no espectro Raman gera um incremento na fotoluminescência (CASIRAGHI, 2005).

3.4.2. Endentação

É uma técnica de análise qualitativa do teste endentação Rockwell C 1500 N. Seu procedimento se inicia com a aplicação de uma força máxima de 1500 N utilizando uma ponta de diamante cônica para realizar a endentação Rockwell C. Desta forma, induz-se uma deformação plástica do substrato e uma fratura do filme. É analisado o dano da superfície com a avaliação ao redor da endentação, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG/MEV) e seguindo padrão de classificação imposto na norma VDI 3198, como demonstrado na Figura 6 (HEINKE, 1995; VIDAKIS, 2003).

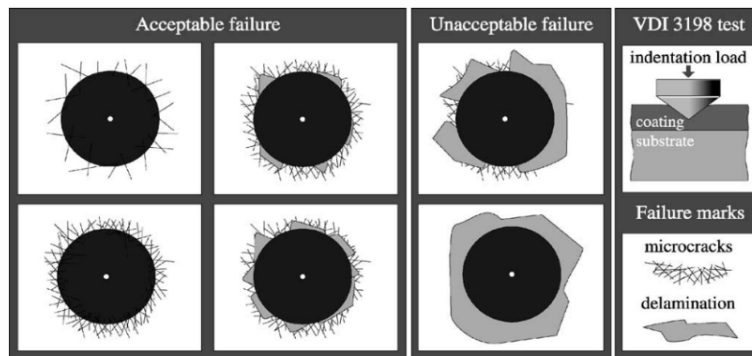


Figura 6 - O princípio do teste de endentação Rockwell C. NORMA VDI 3198 (NORMA VDI3198 Crete).

Este padrão tem como objetivo classificar a aderência em seis classes (HF1-HF6), as quais definem como adesão aceitável o padrão determinado na imagem de HF1 até HF4, enquanto HF5 e HF6 representam uma adesão inaceitável. A vantagem deste método é que pode ser utilizado para controle de qualidade na área industrial, devido à facilidade e rapidez de sua realização. Filmes com elevada aderência conseguem suportar tensões de cisalhamento maiores e impedem a delaminação ao redor da circunferência da endentação (HEINKE, 1995; VIDAKIS, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação das amostras

Para as deposições de filmes de DLC sobre substratos (liga Ti6Al4V ELI ASTM F136) foi realizado o processo de lixamento das amostras na ordem crescente das lixas d'água de granulometria 80 até 2000, seguindo por polimento com pasta de diamante 3 μm e, posteriormente, sílica coloidal 0,04 μm para acabamento. Para limpeza, foram adotados os procedimentos padrões do laboratório, iniciando com o banho de ultrassom com desengordurante, *thinner* e álcool isopropílico, nesta sequência, com tempo de 8 minutos cada etapa. Por fim, as amostras foram levadas ao perfilômetro óptico para verificar a rugosidade superficial, devendo esta ficar abaixo de 50 μm . A Figura 7 apresenta duas amostras da liga utilizada, antes e depois do processo de lixamento e polimento (SILVA, 2013).



Figura 7 - Substrato de Ti6Al4V. (A) superfície não polida, (B) superfície polida (produção da autora).

Foram realizadas 3 medidas em pontos diferentes da superfície de cada amostra com a finalidade de se obter uma média desses valores. Esse processo é de suma importância para o sucesso da deposição e aderência do filme de DLC (SILVA, 2013).

4.2. O reator

A deposição dos filmes de DLC foi realizada pelo reator, que pode ser visualizado na Figura 8, através da técnica de deposição DC-PECVD com catodo adicional.

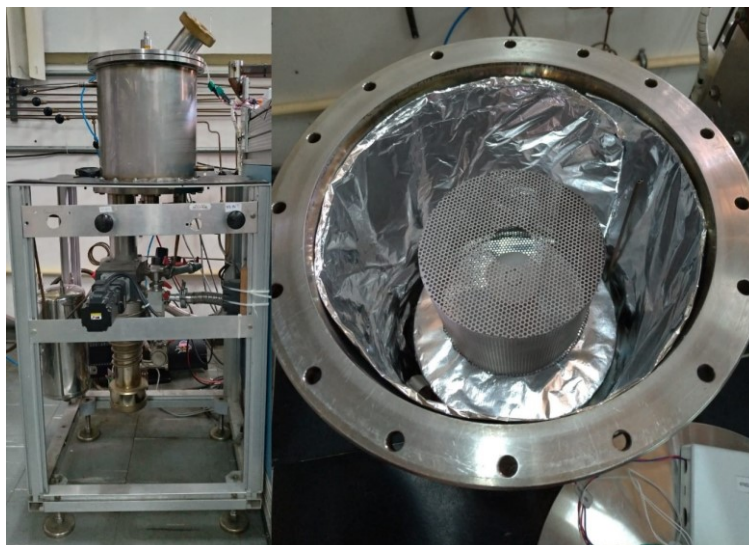


Figura 8 - Reator para o sistema de crescimento de DLC usando a técnica DC Pulsada PECVD com catodo adicional (produção da autora).

A câmara de vácuo utilizada para a deposição dos filmes é cilíndrica, confeccionada em aço inoxidável e possui um volume aproximado de 20 litros. Seu sistema é composto por um catodo (porta substrato) de aço, um catodo adicional (gaiola) para confinamento do plasma, uma bomba mecânica, uma bomba difusora, dois medidores de pressão, sendo um do tipo pirani e outro do tipo membrana capacitiva, controladores eletrônicos de fluxos devidamente calibrados para cada tipo de gás (argônio - Ar, silano - SiH_4 e acetileno - C_2H_2), uma fonte de alimentação com tensão de polarização de até -1000V, com corrente que pode chegar até 5A.

4.3. Deposição do filme de DLC

A deposição dos filmes se iniciou após o processo de evacuação da câmara. Assim que o reator atingiu uma pressão de fundo em torno de 0.5 mtorr, um fluxo de argônio, mantido em -600V, foi inserido para limpeza física das amostras, seguido do fluxo de silano a -700V para obter uma interface de silício que gera maior aderência nos substratos e, então, um fluxo de acetileno para formação do filme, como na sequência da Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de deposição do filme de DLC

Etapas	Gás	Tempo (s)	Fluxo (SCCM)	Pressão (mTorr)	Tensão (V)
Limpeza	Ar	30	2	2,3	-600
Intercamada	Ar	20	2	4,2	-700
	SiH ₄		2		
Gradiente	Ar	300	*	A pressão variação	-700
	SiH ₄				
DLC	Ar	3600	0,5	Variavel de 3,2 até 4,2	-700
	C ₂ H ₂		2		

Foi feito um gradiente de concentração para redução do fluxo dos gases de argônio (Ar) e silano (SiH₄). Este processo foi dividido em duas etapas. A primeira etapa inicia-se com a retirada gradual do Ar pelo período de um minuto para que se mantenha um fluxo de 0,5 sccm gás até o final do processo de deposição de DLC. Passado 1 minuto, inicia-se a etapa da retirada gradual do gás SiH₄, sendo retirado 0,5 sccm a cada minuto, completando a segunda etapa e a retirada integral do gás.

4.4. Caracterizações

4.4.1. Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica foi utilizada para verificar a topografia e a rugosidade das amostras em estudo. As análises foram realizadas em 3 pontos diferentes da amostra por meio do perfilômetro óptico *Wyko NT 1100*, fabricado pela *Veeco*.

4.4.2. Espectroscopia Raman

A estrutura dos filmes de DLC foi estudada utilizando a espectroscopia de espalhamento Raman. As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um sistema *Renishaw 2000*, com um laser iônico de Ar⁺ ($\lambda = 514,5$ nm). O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em 1332 cm⁻¹. As medidas foram realizadas em condições ambientes (CASIRAGHI, 2005; SCHWAN, 1996.).

4.4.3. Tribômetro

Na parte tribológica, as amostras foram submetidas aos testes de riscamento e desgaste em um tribômetro multifuncional da marca *CETR*, modelo *UMT-2*, com o intuito de analisar a aderência e o coeficiente de atrito.

4.4.4. Endentação

Foi utilizado microscópio da marca *Tescla* modelo *MIRA3* para analisar as NP's, as imagens das trilhas do teste de riscamento, bem como as indentações Rockwell C na superfície dos filmes que foram realizadas por um indentador da marca *REICHERTER*, modelo *BVC*. As imagens obtidas das indentações foram classificadas de acordo com a norma VDI 3198.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Perfilometria Óptica

Observou-se uma padronização nos resultados de rugosidade aritmética (R_a), mantendo-se entre 30 e 35. Isso se torna importante, já que os filmes de DLC são muito finos e, pelo fato de o processo de deposição ser tridimensional, os revestimentos acompanham a rugosidade do substrato.

5.2. Espectroscopia Raman de filmes

A obtenção dos parâmetros apresentados a seguir, se dá por meio do ajuste do espectro Raman do filme de DLC, que consiste na subtração da linha da base, para eliminação da fotoluminescência e em seguida a deconvolução com o uso de duas funções Gaussianas (SCHWAN, 1996; GONZÁLEZ, 2017).

A Tabela 2 expõe os parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman, como a posição das bandas D e G, largura à meia altura (FWHM) da banda G, razão entre as intensidades D e G (I_D/I_G).

Tabela 2 - Parâmetros obtidos através de espectroscopia Raman.

Amostra	Banda D (CM-1)	Banda G (CM-1)	FWHM (G) (CM-1)	ID/IG
DLC	1382,140	1560,831	334,618	0,77
DLC com NP's	1391,212	1559,937	339,957	0,71

Além de se calcular as razões I_D/I_G , os gráficos demonstrados na Figura 9 foram comparados para verificar se a incorporação NP's de TiO_2 nos filmes causaram alteração estrutural no DLC.

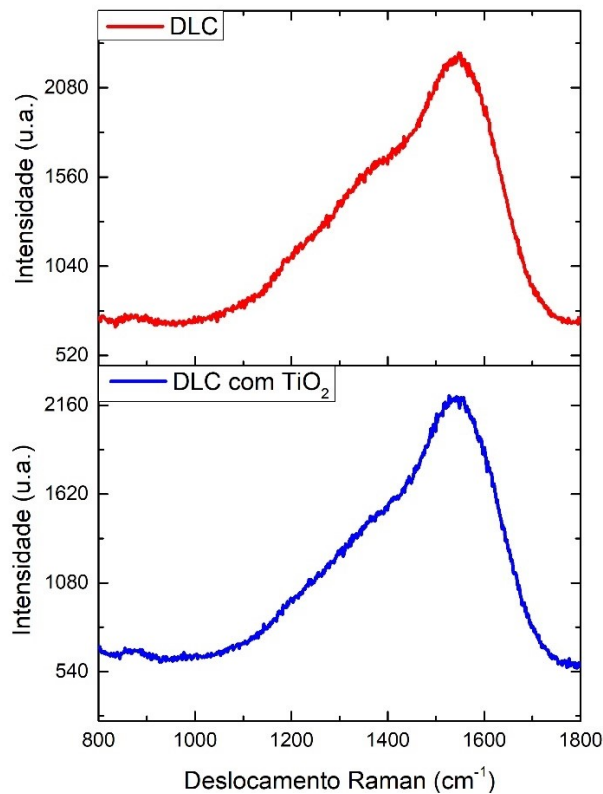


Figura 9 - Espectro de espalhamento Raman, com procedimento de subtração da linha de base e a deconvolução das bandas G e D (produção da autora).

A partir dos resultados apresentados, pode-se perceber que a inserção de NP's de TiO_2 não alteram consideravelmente a estrutura do filme, visto pela razão de intensidade I_D/I_G , que é associada ao tamanho dos aglomerados de átomos com hibridização sp^3 nos filmes de carbono amorfo. Porém, observa-se que os filmes depositados nas duas condições obtiveram um valor ótimo, comparado com o máximo da razão de intensidade I_D/I_G , estimado em 1 nm, por Schwan et al (1996).

5.3. Teste de riscamento

Para os testes, foi aplicada inicialmente uma pré-carga de 5 N durante 5 segundos para fazer a endentação. Passado este período, a carga aumentou linearmente até 60 N. A fim de se obter a média e o desvio padrão da força referente ao coeficiente de atrito, foi adotado o padrão de 3 medições em cada amostra. Os resultados estão apresentados Tabela 3.

Tabela 3 - Dados referente a carga de rompimento e o tempo de rompimento.

Amostra	Força (N)	Tempo (s)	Amostra	Força (N)	Tempo (s)
DLC	21,17	17,5	DLC com NP's	20,64	17,057
	20,34	16,8		16,30	13,117
	18,42	15,3		21,44	17,943

As Figura 10 e 11 mostra o ensaio de aderência realizado no filme de DLC sem NP's e com NP's, respectivamente. A carga crítica foi obtida através do monitoramento do ponto onde ocorreu o rompimento do filme e o aparecimento do substrato de Ti6Al4V.

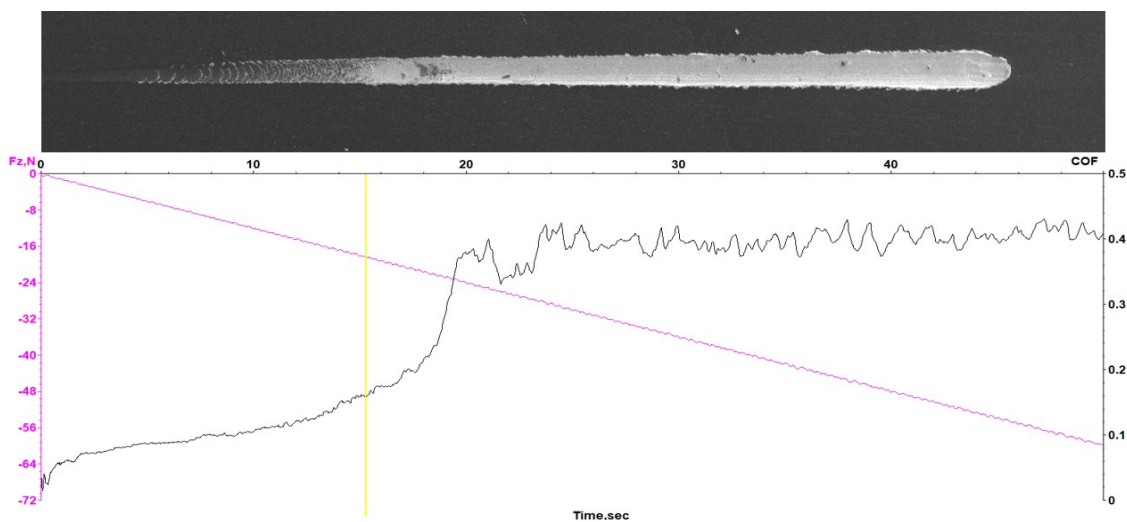


Figura 10 - Ensaio de aderência para amostra com filme de DLC (produção da autora).

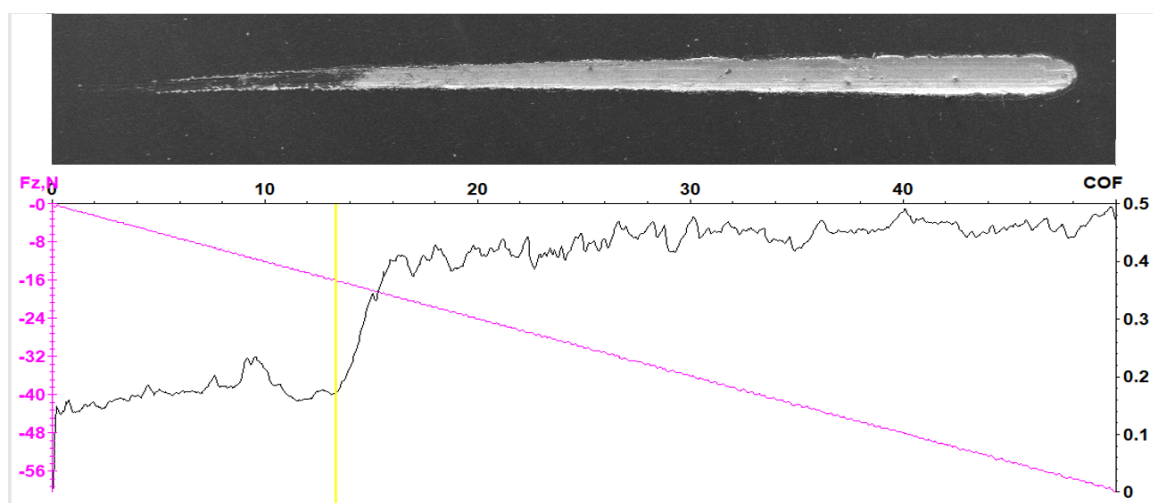


Figura 11 - Ensaio de aderência para amostra com filme de DLC e NP's (produção da autora).

Os testes de Riscamento demonstraram a carga com que ocorreu o rompimento do filme de DLC até chegar ao substrato, o que pode ser verificado por meio do valor do aumento do coeficiente de atrito no eixo lateral direito. Para a amostra com filme DLC puro, essa carga foi de $19,98 \pm 1,41\text{N}$, enquanto que para a amostra contendo NP's, a carga foi de $19,46 \pm 2,77\text{N}$. Observa-se que a inserção de NP's de TiO_2 não alterou significativamente a média da força necessária para rompimento do filme em relação ao DLC puro.

5.4. Desgaste

Figura 12 podem ser visualizados os valores de coeficiente de atrito obtidos no ensaio de desgaste para o filme de DLC em comparação ao filme de DLC com NP's de TiO_2 .

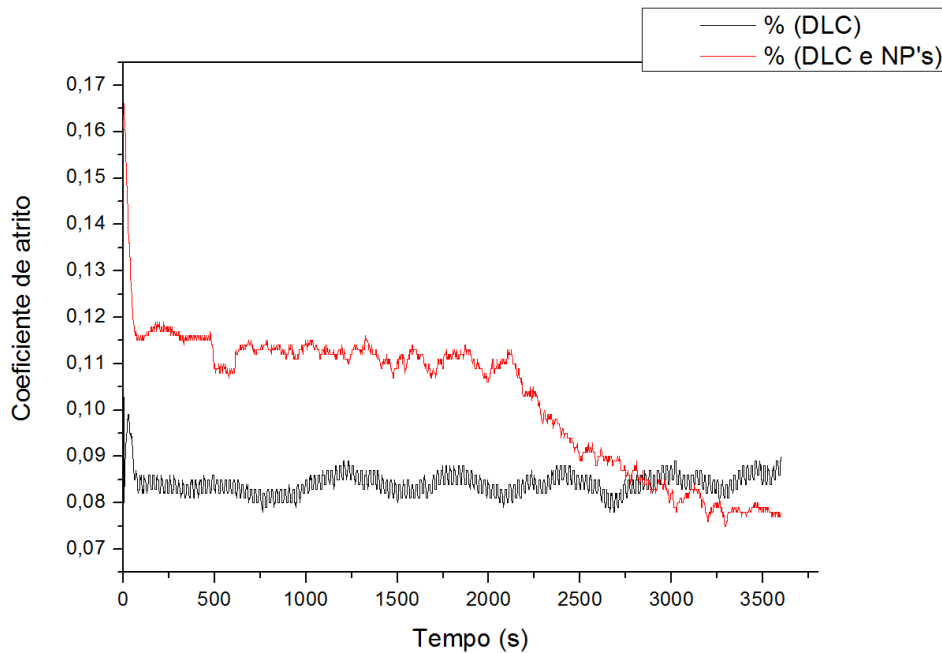


Figura 12 - Valores de coeficiente de atrito obtidos por desgaste (produção da autora).

Analisando o gráfico, nota-se que o valor do coeficiente de atrito do filme de DLC é diferente do coeficiente de atrito do filme de DLC com NP's de TiO_2 para as mesmas condições de realização do teste. Observa-se, no período inicial de 2000 segundos, que o valor do coeficiente de atrito de ambos os filmes permanece constante. A partir deste

ponto, começa a haver uma diminuição do coeficiente de atrito do filme contendo NP's, chegando a ficar abaixo do valor do coeficiente de atrito do filme contendo DLC puro. Este fato está associado com o fenômeno de estabilização do terceiro corpo, que faz com que os valores de atrito passem a ficar também mais estáveis por determinado tempo, o qual está relacionado com o tipo de filme formado. É interessante realizar testes com maior tempo de duração para estudo desta variação, para, por exemplo, verificar quanto tempo leva para cada um dos filmes se desgastar até o aparecimento do substrato, o que pode ser corroborado com o aumento do coeficiente de atrito para valores de cerca de 0,4 (coeficiente de atrito da liga usada).

5.5. Endentação

A Figura 13 apresenta as micrografias das indentações realizadas nas amostras para avaliação da aderência.

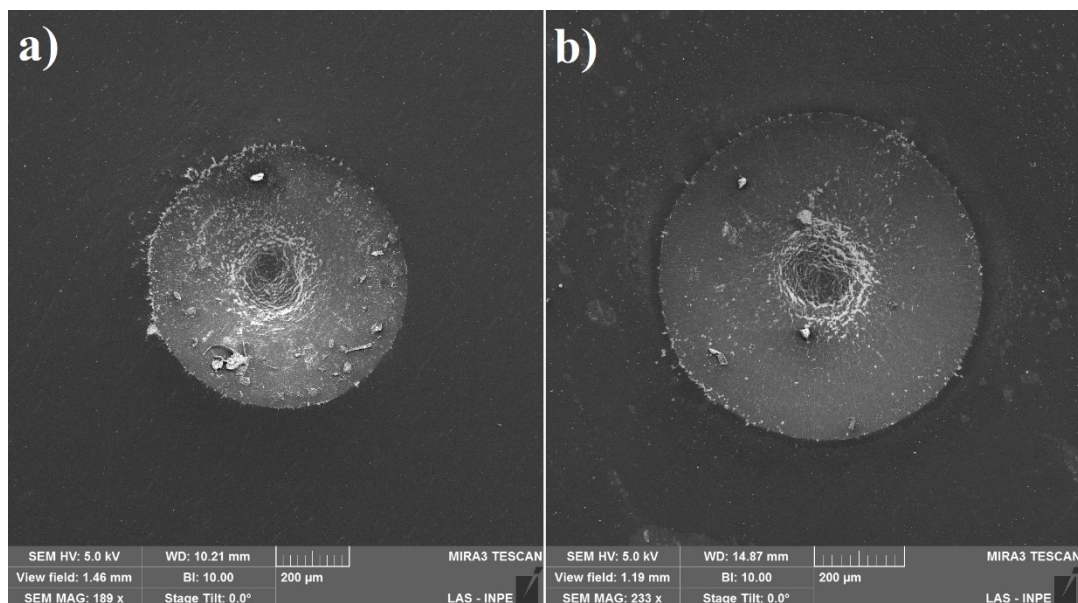


Figura 13 - Indentações por análise FEG correspondentes a) Filme de DLC, b) Filme de DLC com NP's de TiO₂. (produção da autora).

Para o caso em que a amostra contém o filme de DLC, (a), observa-se uma danificação mais pronunciada ao redor da endentação, resultado da deformação plástica. No entanto, o filme é classificado como HF3, com boa aderência de acordo com a norma VDI 3098.

Já nas amostras que contém o filme de DLC com NP's de TiO₂, (b), a aderência do filme no substrato obteve uma melhor aceitação quanto à classificação, HF2, de acordo com o padrão de indentações.

6. CONCLUSÕES

Num contexto geral, foi possível verificar que a concentração de nanopartículas utilizada levou a resultados interessantes do ponto de vista da tribologia. Conforme os resultados indicaram, houve uma ligeira melhora na aderência do filme contendo as NP's de TiO_2 em relação ao que não tinha. Os filmes com DLC foram classificados como HF3 e os filmes contendo NP's como HF2. Para o teste de riscamento, na média não foi observada uma variação significativa da força com que ocorreu rompimento do filme, sendo 19,98 N para o filme sem NP contra 19,46 N do filme com NP.

Também notou-se um comportamento semelhante dos filmes em relação à sua estrutura, estudada pela técnica de Raman, sendo que o material estudado contendo apenas o filme de DLC apresentou uma relação I_D/I_G de 0,77, enquanto que o filme contendo a NP ficou com essa relação em torno de 0,71. Estes valores mostram uma tendência de o filme com as NP's apresentar um comportamento ligeiramente mais polimérico em relação ao que não tem as NP's, o que pode ser vantajoso dependendo da aplicação do filme.

Como sugestão para trabalhos futuros, é interessante trabalhar com outras duas concentrações de NP's, sendo uma acima e outra abaixo da concentração utilizada neste projeto, com a finalidade de se observar qual poderia exercer um efeito ainda melhor nos tópicos abordados.

7. REFERÊNCIAS

BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. **History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications**. Surf Coatings Technol, v. 242, p. 214– 25, 2014

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.

CAPOTE, G.; RAMÍREZ, M. A.; SILVA, P. C. S.; 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**. Surf Coatings Technol, v. 308, p. 70–79, 2016.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons**. Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys, v. 72, n. 8, p. 1–14. 2005.

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.

COSTA, R. P. C. **Estudo da lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica**. 2010. 180 p. Tese (Doutorado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2010.

GONZÁLES, C. L. **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**. 2017. 150 p.

Tese (Mestrado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2017.

HEINKE, W.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; BERG, G.; FRIEDRICH, C.; BROSZEIT, E. **Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests.** Thin Solid Films; v. 270, n. 1–2, p. 431–438, 1995.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L. F.; PESSOA, R. S.; MARCUZZO, J. S.; MASSI, M.; SANTOS, L. V. et al. **The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices.** Diam Relat Mater, v. 17, n. 7–10, p. 1674–1679, 2008.

PILLACA, E.J.D.M.; RAMÍREZ, M.A.; GUTIERREZ BERNAL, J.M.; 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.

RADI P. A. **Estudos de fenômenos tribológicos em materiais carbonosos.** 2008. 148f. Dissertação (Mestrado Física e Química de Materiais Aeroespaciais). – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.

ROBERTSON, J. **Diamond-like amorphous carbon.** Mater Sci Eng R Reports. v. 3, n. 7, p. 4–6, p. 129–281, 2002.

SCHWAN, J.; ULRICH, S.; BATORI, V.; EHRHARDT, H.; SILVA, S. R. P. **Raman spectroscopy on amorphous carbon films.** J Appl Phys Lett AIP Conf Proc. v. 80, n. 120, p. 1611–465, 1996.

SILVA, P. C. S. **Estudo da formação de interface para obtenção de Filmes de DLC Altamente aderentes sobre aço.** 2014, 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), INPE, São José dos Campos, 2014.

TRAVA-AIROLDI, V. J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J. A.; et al.
DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge.
Thin Solid Films, v. 516, n. 2-4, p. 272-276, 2007.

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