



COPPE/UFRJ

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE
CARBONO AMORFO MODIFICADO COM SILÍCIO SOBRE
SUBSTRATOS DE AÇO AISI 4340

René Frank Vianna Brenes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo
Junior

Rio de Janeiro

Abril de 2009

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE
CARBONO AMORFO MODIFICADO COM SILÍCIO SOBRE
SUBSTRATOS DE AÇO AISI 4340

René Frank Vianna Brenes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior, D.Sc.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Dr. Jailton Carreteiro Damasceno, D.Sc.

Dra. Marcia Marie Maru, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2009

Brenes, René Frank Vianna

Produção e caracterização de recobrimentos de carbono amorfo modificado com silício sobre substratos de aço AISI 4340/René Frank Vianna Brenes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVIII, 85 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 81-85.

1. Carbono amorfo modificado com silício. 2. Propriedades mecânicas. 3. Propriedades tribológicas. I. Camargo Junior, Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Dedico este trabalho, ao amigo
Cristián Patricio Elgueta Rodríguez
(in memoriam) pelos momentos
alegres e sinceros que juntos
aproveitamos.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, René e Magdalena Brenes, a minha irmã Jaqueline Brenes e aos meus sobrinhos Rafael e Cayo Brenes pelo apoio e incentivo.

A minha noiva Thays Ferreira, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Sérgio Camargo, pela oportunidade oferecida para este trabalho, compreensão e paciência dos meus erros e principalmente, por seus ensinamentos que contribuíram para meu crescimento acadêmico.

A CAPES, pelo apoio financeiro e incentivo para realização deste trabalho.

Ao INMETRO, por disponibilizar suas instalações e equipamentos que foram de extrema importância para realização deste trabalho.

Ao Prof. Carlos Achete, por contribuir na realização deste trabalho, cedendo gentilmente as instalações e os equipamentos do INMETRO, para os ensaios deste trabalho.

Em especial, a Dra. Fabiana Mendes, Dr. Jailton Damasceno e a Dra. Marcia Maru funcionários do INMETRO, que foram incansáveis tanto na realização dos ensaios, quanto na discussão de resultados, sugestões e principalmente, pela atenção, pelo incentivo e com o carinho que me receberam.

Aos colegas do laboratório de Recobrimentos protetores (Marco Polo, Ricardo, Michelle, Ana, Tatiana, Jeremias, Emanuel, Juliana e Ricardo Nery) e aos colegas de curso (Fernando Stavale, Rodrigo, Elizandra, George, Ricardo Teixeira e Fernanda) por me ajudarem com críticas, sugestões, apoio e incentivo.

Ao pessoal da secretaria (Francisco de Assis, Bruno de Souza e Elias Pereira) por sempre me atenderem de forma atenciosa e aos técnicos (Jackson Belmiro, Nelson Aguiar, João da Silva, Laércio Guzela e Júlio Ferreira) do PEMM, por terem me dado todo o suporte e prestação de serviços necessários para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE
CARBONO AMORFO MODIFICADO COM SILÍCIO SOBRE
SUBSTRATOS DE AÇO AISI 4340

René Frank Vianna Brenes

Abril/2009

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes DLC-Si comparado ao DLC. Substratos de aço AISI 4340 foram tratados termicamente a 860 °C durante 10 min. e em seguida resfriados em óleo, lixados e polidos, apresentando rugosidade média de $R_a < 0,05 \mu\text{m}$. Os substratos foram então submetidos a uma série de tratamentos com plasma de argônio, de nitrogênio e de silano. Finalizando o tratamento duplex sem quebra de vácuo, filmes DLC e DLC-Si foram depositados pelo sistema r.f. - PECVD utilizando o CH_4 puro ou $\text{CH}_4 + 5\% \text{vol. SiH}_4$ como gases precursores, submetidos a uma tensão de autopolarização de -800 V, sob pressão de 2 Pa. Medidas de dureza mostraram que os filmes DLC e DLC-Si apresentaram resultados de acordo com os encontrados na literatura: em torno de 21 e 16 GPa respectivamente, mas em relação ao módulo elástico o filme DLC-Si apresentou grande dispersão de valores (105 a 130 GPa). Medidas de coeficiente de atrito apresentaram valores de 0,05 para o filme DLC-Si, 0,13 para o filme DLC e 0,71 para o aço AISI 4340 sem tratamento duplex, chegando a uma diminuição média do atrito entre 81 a 93% em relação ao aço. No caso da taxa de desgaste, os filmes DLC obtiveram os melhores resultados quando comparados ao filme DLC-Si, apresentando taxa de desgaste entre 0,06 a $0,1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para o DLC e $0,47 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{Nm}$ para o DLC-Si.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED WITH SILICON
AMORPHOUS CARBON COATINGS ON AISI4340 STEEL SUBSTRATES

René Frank Vianna Brenes

April/2009

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present work has as objective to evaluate the mechanical and tribological properties of DLC-Si films compared to DLC. Substrates of AISI 4340 steel were annealed to 860 °C for 10 min and then cooled in oil, grinded and polished, presenting average roughness of $R_a < 0.05 \mu\text{m}$. The substrates were then exposed to a series of treatments with argon, nitrogen and silane plasmas. Concluding the duplex treatment without vacuum break, DLC and DLC-Si films were deposited by a r.f. - PECVD system using pure CH_4 or $\text{CH}_4 + 5\% \text{vol. SiH}_4$ as precursor gases, submitted to a self-bias of -800 V, under a pressure of 2 Pa. Hardness measurements showed that the DLC and DLC-Si films presented results in agreement with the ones found in the literature, around 21 and 16 GPa respectively, but for the elastic modulus the DLC-Si film showed high dispersion (105 to 130 GPa). Friction coefficient measurements presented values of 0.05 for the DLC-Si film, 0.13 for the DLC films and 0.71 for the AISI 4340 steel without duplex treatment, showing a medium decrease of the friction between 81 to 93%. In the case of the wear rate, DLC films obtained the best results when compared with the DLC-Si film, presenting wear rate between 0.06 to $0.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ for DLC and $(0.47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm})$ for the DLC-Si.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Aspectos gerais do carbono e suas estruturas.....	3
2.1.1 - Carbono do tipo diamante (DLC - Diamond-Like Carbon).....	5
2.1.2 - Técnicas de deposição.....	7
2.1.3 - Técnica r.f. - PECVD.....	8
2.1.4 - Características dos filmes DLC.....	11
2.1.5 - Características físico - químicas dos filmes DLC.....	11
2.1.6 - Estrutura do carbono amorfo.....	13
2.1.7 - Estrutura do carbono amorfo modificado com silício (DLC-Si).....	16
2.1.8 - Modificação na superfície do substrato para filmes DLC.....	18
2.2 - Propriedades dos filmes DLC e DLC-Si.....	21
2.2.1 - Propriedades mecânicas.....	21
2.2.2 - Propriedades tribológicas.....	30
2.3 - Nitretação a plasma.....	36
3. METODOLOGIA.....	41
3.1 - Materiais e métodos.....	41
3.1.1 - Substrato.....	41
3.1.2 - Deposição por r.f.- PECVD.....	42
3.1.3 - Condições de deposição.....	43
3.1.4 - Tratamento duplex.....	44
3.2 - Caracterização dos filmes DLC e DLC-Si produzidos.....	45

3.2.1 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.2.2 - Caracterização da rugosidade média (Ra).....	45
3.2.3 - Caracterização de adesão.....	46
3.2.4 - Microindentação.....	47
3.2.5 - Nanoindentação.....	50
3.2.6 - Caracterização tribológica.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 - Propriedades dos filmes.....	57
4.2 - Ensaio de scratch.....	62
4.3 - Ensaio de microdureza.....	66
4.4 - Ensaio de nanodureza.....	67
4.5 - Ensaio tribológico.....	71
4.5.1 - Atrito.....	71
4.5.2 - Desgaste.....	73
5. CONCLUSÃO.....	78
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

2.1-Representação das estruturas cristalinas do (diamante (a) e do grafite (b)) [7].....	4
2.2-Estados de hibridização do carbono com seus respectivos orbitais sp^3 , sp^2 e sp^1 [1].....	5
2.3-Diagrama de fase ternário relacionando as principais regiões de ocorrência das ligas de carbono amorfo e hidrogênio [1].....	6
2.4-Diagrama esquemático de um reator de r.f.- PECVD [11].....	9
2.5-Formação da autopolarização num sistema de r.f.-PECVD. (a) Corrente total diferente de zero/autopolarização zero; (b) Corrente total zero/autopolarização diferente de zero [10, 12].....	10
2.6-Variação da fração de sp^3 , do % de hidrogênio, Densidade e do Gap em função da tensão de autopolarização, dos filmes de a-C:H depositados por r.f.- PECVD em temperatura ambiente [1].....	12
2.7-Diagrama esquemático de σ e π , modelo de bandas do carbono amorfo [1,18].....	14
2.8-Diagrama esquemático do modelo de aglomerados “clusters”, presentes no carbono amorfo [19].....	15
2.9-Modelagem estrutural do DLC-Si [30].....	16
2.10-Taxa de deposição dos filmes DLC-Si preparados pela mistura de gases CH_4 + 5vol.% SiH_4 (quadrados) e C_2H_2 + 5vol.% SiH_4 (círculos) em função da autopolarização [32].....	17

2.11-Cargas limites sobre o aço de baixa liga com tratamento duplex: (a) deslizamento e (b) rolamento [23].....	19
2.12-Taxa de desgaste sobre o aço de baixa liga sem recobrimento e com recobrimento, ambos pelo processo de endurecimento e nitretação [23].....	19
2.13-Curva típica de indentação com os ciclos de (■) carregamento e de (○) descarregamento, para o filme de ta-C:H [1].....	22
2.14-Efeitos da incorporação do Si em relação à dureza e o módulo de elasticidade para o filme DLC com espessura de 0,1µm [45].....	23
2.15-Variação da dureza para um filme a-C:H versus tensão de autopolarização, deposições realizadas com metano e o benzeno [1].....	24
2.16-Curvas de força de um ensaio de riscamento em um disco cerâmico de Si ₃ N ₄ revestido com filme de DLC-Si, mostrando a força normal e a força tangencial versus a distância percorrida de deslizamento [51].....	25
2.17-Diagrama esquemático adaptado do (descolamento do filme fino de DLC (a) e sem descolamento do filme espesso de DLC (b)) [7].....	25
2.18-Tensão interna de filmes DLC depositados sobre substratos de aço em função da concentração de Si incorporado [26].....	27
2.19-Tensão interna residual (escala da esquerda) e microdureza Vickers (escala da direita), de filmes DLC-SiO _x proveniente de CH ₄ :SiH ₄ :O ₂ depositados em função da fração de O ₂ no plasma [33].....	28
2.20-Microdureza Vickers como uma função da concentração de silano no plasma para filmes de DLC-Si depositados com uma autopolarização de -800 V. O gráfico interno são resultados para a tensão interna residual dos mesmos filmes [43].....	29

2.21-A rugosidade média e a dureza do filme de a-C depositado, como função da autopolarização [22].....	30
2.22-Variação do coeficiente de atrito com a umidade relativa [1].....	32
2.23-Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença da nitretação por plasma [40].....	38
3.1-Substrato de aço na forma de disco.....	41
3.2-O esquema mostra a formação de sucessivas camadas presentes sobre o substrato de aço 4340.....	44
3.3-Tribômetro utilizado como ensaio de riscamento “scratch test”.....	46
3.4-Microindentador Vickers e a ponta de diamante piramidal com base quadrada.....	48
3.5-Imagem de microindentação da amostra padrão de Cu do microscópio ótico para determinar d1 e d2.....	48
3.6-Deformação elasto-plástica padrão em uma amostra durante e após a indentação [42].....	49
3.7-Nanoindentador da CETR e a ponta de diamante piramidal com base triangular Berkovich [58].....	50
3.8-(a) Curva típica de carga e descarga para um ensaio de nanoindentação e (b) deformação elasto-plástica padrão em uma amostra durante e após a indentação [55].....	51
3.9-Tribômetro com deslizamento “reciprocating” (pino-sobre-plano).....	54
3.10-Amostras de aço puro (a) e recoberta com DLC (b), com suas respectivas trilhas.....	55

3.11-Perfilômetro usado para determinação do volume dedesgaste.....	56
3.12-Imagem de uma superfície nivelada, para cálculo do volume desgastado de cada trilha.....	56
4.1-Imagens de micrografia da amostra ID. 05, detalhando o processo de desbaste da superfície do filme, revelando as camadas mais internas.....	57
4.2-(a) Revela as camadas de proteção de Platina (Pt) ao filme de DLC, seguido pelo silício amorfo (a-Si:H) e do substrato AISI 4340. (b) Os segmentos 1, 2 e 3, são valores médios de espessura para o DLC, e o segmento 4 está relacionado com a espessura da camada de silício amorfo entre o DLC e o substrato.....	58
4.3-Espectro característico de EDS evidenciando os elementos químicos presentes na amostra ID. 05 depositado em um substrato de aço AISI 4340.....	59
4.4-Regiões com predominância dos principais elementos químicos na amostra ID. 05 vista de perfil de filme DLC depositada em um substrato de aço AISI 4340.....	60
4.5-Curvas de força indicando o ponto crítico do deslocamento na imagem de riscamento do filme DLC.....	62
4.6-Curvas de força indicando o ponto crítico do deslocamento na imagem de riscamento do filme N ₂ /DLC.....	63
4.7-Curvas de força indicando o ponto crítico do deslocamento na imagem de riscamento do filme N ₂ /DLC-Si.....	64
4.8-Microindentação do Aço AISI 4340.....	66
4.9-Medidas de nanodureza dos filmes DLC e DLC-Si, em função da profundidade de contato (h_c).....	67

4.10-Medidas do módulo elástico dos filmes DLC e DLC-Si, em função da profundidade de contato (h_c).....	68
4.11-Relação da profundidade de contato (h_c) entre os filmes DLC e DLC-Si, em função da carga máxima aplicada.....	69
4.12-Curvas de carregamento e descarregamento em função da profundidade máxima ($h_{máx.}$) para o filme DLC.....	69
4.13-Curvas de carregamento e descarregamento em função da profundidade máxima ($h_{máx.}$) para o filme N ₂ /DLC.....	70
4.14-Curvas de carregamento e descarregamento em função da profundidade máxima ($h_{máx.}$) para o filme N ₂ /DLC-Si.....	70
4.15-Comparação entre as curvas de atrito dos filmes DLC e DLC-Si e o aço AISI 4340.....	71
4.16-Ampliação das curvas de atrito dos filmes DLC e DLC-Si.....	72
4.17-Comparação entre as trilhas de desgaste das amostras com filme DLC (a), nitretada/DLC (b) e nitretada/DLC-Si (c).....	74
4.18-As micrografias confirmam o desgaste ocorrido apenas pelo filme, sem a deformação do substrato tanto para trilha 1 (a), quanto para trilha 2 (b).....	75
4.19-Taxas de desgaste das amostras com filme DLC, nitretada/DLC, nitretada/DLC-Si e o aço AISI 4340.....	76
4.20-Taxas de desgaste das amostras apenas entre os filmes DLC e DLC-Si.....	77

LISTA DE TABELAS

2.1-Comparação entre as propriedades físicas do diamante e do grafite, sendo “a” à distância interatômica na ligação σ [1, 4, 5, 8].....	4
2.2-Comparação ente os filmes de carbono amorfo com os materiais de referência, diamante, grafite, polietileno [1].....	11
2.3-Comparação das taxas de desgaste para ta-C e a-C:H [1, 38].....	34
2.4-Coefficientes de atrito e desgastes para substratos não revestido, revestido com DLC puro e revestidos com DLC-Si sobre os discos cerâmicos de Si_3N_4 , obtidos em condições experimentais diferentes, depois de 1350 m de distância percorrida de deslizamento contra pinos de aços inoxidáveis 316L [52].....	34
2.5-Valores obtidos do coeficiente de atrito e a taxa de desgaste em diferentes condições para filmes de diamante, DLC e DLC modificado [46].....	35
2.6-Alguns dados típicos da camada nitretada a plasma de diversos aços e ferros fundidos [40].....	40
3.1-Composição química da liga de aço AISI 4340 [39].....	41
3.2- Ilustra as condições dos tratamentos aplicados em função do tempo.....	43
4.1-Rugosidade média (R_a) das amostras nitretada, recoberta com DLC puro, nitretada e recoberta com DLC puro, nitretada e recoberta com DLC-Si, com plasma de argônio e finalmente, o aço polido AISI 4340.....	61
4.2-Cargas críticas (L_c) dos respectivos recobrimentos, submetidos ao deslocamento de 5 mm e a variação em módulo da carga normal linearmente crescente de (1 a 15 N)..	65

4.3- Valores de microdureza Vickers do aço AISI 4340.....	66
4.4-Relação de amostras com suas respectivas trilhas, onde para cada trilha tem-se cinco medições de volume de desgaste.....	73

LISTA DE EQUAÇÕES

$H = 0,0378 \frac{P_{m\acute{a}x}}{h_c^2}$ (2.1) [1].....	21
$E = 0,179 \frac{(1 - \nu_s^2) P_{m\acute{a}x}}{(h_{m\acute{a}x} - h_c) h_c}$ (2.2) [1].....	22
$\frac{H}{Y} = 0,07 + 0,06 \ln\left(\frac{E}{Y}\right)$ (2.3) [1].....	22
$\sigma = [E/(1 - \nu_s)] \cdot [h^2 / 6t(R_f - R_i)]$ (2.4) [24, 25].....	26
$\mu = \frac{F_{at.}}{W}$ (2.5) [1, 33].....	31
$Q = KA$ (2.6) [1].....	33
$Q = KW/H$ (2.7) [1].....	33
$Q = K(W/H) = (K/H)W = kW$ (2.8) [1].....	33
$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ (3.1).....	49
$A = \frac{d^2}{2sen\left(\frac{136^0}{2}\right)}$ (3.2).....	49
$Hv = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2sen\left(\frac{136^0}{2}\right)}} = \frac{P \cdot 2sen(68^0)}{d^2} \Rightarrow Hv = \frac{(1,8544) \cdot P}{d^2}$ (3.3).....	49
$h = h_c + h_s$ (3.4) [57].....	52
$h_s = \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x.}}{S}$ (3.5) [57].....	52

$$h_c = h_{m\acute{a}x.} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x.}}{S} \quad (3.6) [57] \dots\dots\dots 52$$

$$A_p = f(h_c) \Rightarrow A_p = 24,5 \cdot h_c^2 \quad (3.7) [57] \dots\dots\dots 52$$

$$H_{IT} = \frac{P_{m\acute{a}x.}}{A_p} \quad (3.8) [57] \dots\dots\dots 53$$

$$E_{IT} = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}} \quad (3.9) [55] \dots\dots\dots 53$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (3.10) [55] \dots\dots\dots 53$$

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem havido um grande interesse no estudo das camadas duras, com baixos coeficientes de atrito e resistentes ao desgaste, de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) podendo ser modificado com a incorporação de metal, ametal ou semimetal (a-C:H:X, X = Si, O, N, ...) na forma de filmes que podem ser classificados como carbono do tipo-diamante modificado (DLC-X - Modified Diamond-Like Carbon). Isto se deve às notáveis propriedades destes filmes, os quais apresentam elevada dureza mecânica, alta resistência ao ataque químico, baixo coeficiente de atrito, transparência no infravermelho e também no visível, constante dielétrica baixa, e alta resistividade elétrica. Este notável conjunto de propriedades, aliado às condições pouco agressivas de temperatura e pressão utilizadas na sua deposição, fazem das camadas duras de DLC candidatas a grande número de aplicações que podem ser tão diversas como revestimentos redutores de fricção, revestimentos protetores sobre materiais metálicos, ligas metálicas, semicondutores, polímeros e de aplicações biomédicas, revestimentos anti-refletivos sobre janelas de sensores de infravermelho, revestimentos protetores em dispositivos eletrônicos com alta escala de integração, dielétrico em dispositivos eletrônicos à base de Si, de emissão de campo, revestimentos protetores de disco rígido magnético, lâminas de barbear e ferramentas [1]. As extraordinárias propriedades e estruturas descritas acima começaram a ser compreendidas somente nas duas últimas décadas.

Devido à preocupação em minimizar o desgaste e conseqüentemente a geração de partículas, uma maior atenção está sendo dada à compreensão de fatores que influenciam o comportamento tribológico do filme DLC. Para elementos de máquinas, o desenvolvimento de novos materiais que reduzam o atrito e aumentem a resistência dos componentes têm recebido grande atenção. Dentre eles, o emprego de filmes DLC. Este estudo visa contribuir com a caracterização de filme DLC modificado com silício como por exemplo, para aplicação em motores de combustão interna e máquinas em geral, evidenciando a influência do elemento modificador do filme DLC-Si sobre seu comportamento mecânico e tribológico.

O presente trabalho tem como objetivo geral a produção e caracterização de filme de carbono amorfo modificado depositado por r.f.-PECVD em substrato de

aço. Com objetivos específicos, pretende-se estudar o comportamento mecânico e tribológico do substrato de aço AISI 4340, onde este substrato foi submetido por um processo de nitretação a plasma combinado por um revestimento de filme DLC-Si (tratamento duplex), investigando suas principais características como dureza, atrito e desgaste priorizando os ensaios mecânicos de microdureza (Vickers), de nanodureza e módulo de elasticidade e ensaios tribológicos para a determinação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito. Em segundo plano, não menos importante, a parte de caracterização auxiliando na determinação quanto à composição química e microscopia dos filmes DLC-Si.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Aspectos gerais do carbono e suas estruturas

O carbono pode ser encontrado na natureza em diversas formas estruturais ou alotrópicas, tais como: o **diamante**, o **grafite**, os **fulerenos** e os **nanotubos** [1, 2, 9, 44]. Pode ser encontrado também em formas amorfas como: o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o carbono amorfo.

Dependendo das formas alotrópicas do carbono, suas propriedades óticas, mecânicas, eletrônicas, etc. também diferem entre si, devido aos seus diferentes estados de hibridização. Enfocaremos os dois primeiros casos: o diamante e o grafite.

O diamante é uma das formas cristalinas de carbono puro. Consiste integralmente de átomos com hibridização sp^3 disposta em uma rede cúbica de face centrada. Devido à coordenação das ligações do átomo da rede, as ligações σ no diamante formam uma estrutura rígida tridimensional (figura 2.1(a)) [7]. O diamante possui uma resistividade elétrica muito alta, da ordem de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, sendo assim considerado um isolante elétrico muito eficaz. Além de possuir alta dureza, 100 GPa, o diamante apresenta baixo coeficiente de atrito.

Diferentemente do diamante, o grafite consiste de átomos de carbono com hibridização sp^2 formando camadas planas de átomos ligados entre si por ligações σ fortemente coordenadas, resultando em uma configuração geométrica tipo hexagonal (figura 2.1(b)) [7]. No cristal existem vários planos de átomos sobrepostos formando uma estrutura planar tridimensional anisotrópica. As ligações σ entre os átomos de um mesmo plano são extremamente fortes, tal que o módulo de Young na direção do plano é bastante alto, conforme mostra a tabela 2.1 [1, 4, 5]. Contudo, a interligação entre os planos é feita através de força de Van der Waals, fazendo com que sua coesão seja baixa e que os planos possam deslizar facilmente um sobre o outro. Dessa forma, a dureza do grafite na direção perpendicular aos planos do tipo hexagonal torna-se bastante baixa.

Por outro lado, os elétrons das ligações π são altamente deslocalizados, podendo se estender por todo espaço na direção normal aos planos do tipo hexagonal. Como resultado da alta mobilidade dos elétrons que compõem as ligações π , o grafite

apresenta uma condutividade elétrica bastante alta na direção normal aos planos, ao contrário da direção paralela aos planos, onde a mobilidade eletrônica é baixa.

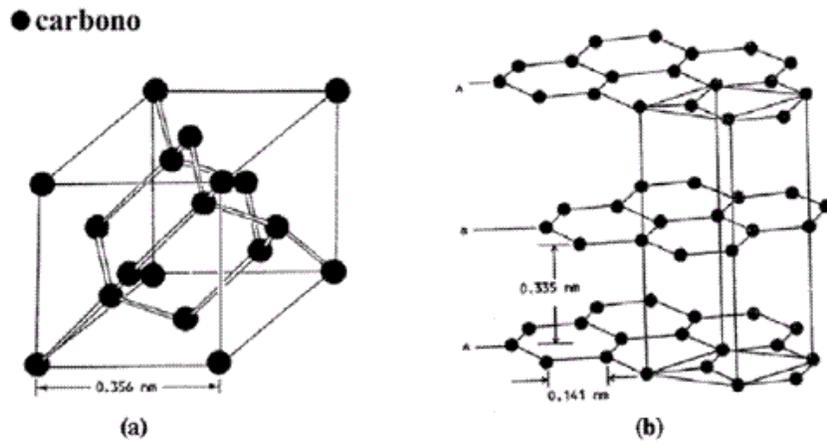


Figura 2.1 - Representação das estruturas cristalina do (diamante (a) e do grafite (b))[7].

Tabela 2.1 - Comparação entre as propriedades físicas do diamante e do grafite, sendo “a” a distância interatômica na ligação σ [1, 4, 5, 8].

Estrutura	sp^3 (%)	a (nm)	Massa específica (g/cm^3)	Módulo de Young (GPa)	Dureza (GPa)	Gap Óptico (eV)
Diamante	100	0,356	3,51	1050	100	5,5
Grafite	0	0,141	2,26	686(∥ ao plano), 10 (⊥)	Baixa (⊥ ao plano)	0

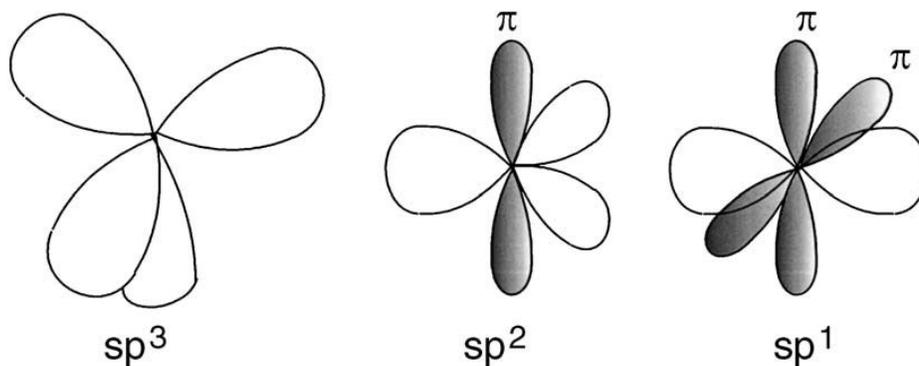


Figura 2.2 - Estados de hibridização do carbono com seus respectivos orbitais sp^3 , sp^2 e sp^1 [1].

2.1.1 - Carbono do tipo diamante (DLC - Diamond-Like Carbon)

Os filmes de carbono do tipo-diamante (DLC – Diamond-Like Carbon) são uma forma metaestável de carbono amorfo e pode apresentar hibridizações sp^3 , sp^2 e sp^1 , como visto na figura 2.2 [1]. Na configuração sp^3 , o carbono forma quatro orbitais, para fazer fortes ligações σ com os átomos adjacentes. Na configuração sp^2 , são formados três orbitais, para realizar as ligações σ , e o quarto orbital forma uma ligação π com o átomo vizinho. Para a hibridização tipo sp^1 , há duas ligações σ ao longo do eixo x e duas ligações π nas direções y e z.

No caso dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e de carbono amorfo (a-C), ocorrem hibridizações do tipo sp^3 e sp^2 , podendo até ocorrer do tipo sp^1 , possuindo algumas propriedades similares às do diamante, tais como, alta dureza, módulo de elasticidade e inércia química. Estes filmes são produzidos como um filme desordenado. Por outro lado, são simples de produzir e de um menor custo, comparado ao diamante e apresentam vantagens em diferentes aplicações [1].

As várias formas amorfas do carbono podem ser observadas no diagrama de fase ternário de ligas de C-H, mostrado pela primeira vez por W. Jacob e W. Möller [3]. A figura 2.3 [1] representa o diagrama, nota-se que a parte esquerda, próximo ao canto inferior encontra-se: carbono vítreo e filmes de a-C onde apresentam estruturas gráficas pouco ordenadas. Em uma faixa de região inferior à direita nas proximidades

da região do a-C:H, contém os polímeros: polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$, além de ligações C-C que não há formação de filmes, só moléculas. Finalmente, no vértice superior do triângulo está o de diamante. Algumas regiões do diagrama definem tipos específicos de carbonos, tais como os carbonos amorfos formados por “sputtering”, os tetraédricos (ta-C), assim como suas fases hidrogenadas, representadas pelo ta-C:H e a-C:H. Fazem-se presentes também as regiões de formação de carbono vítreo, de polímeros e a região na qual não há formação de filme.

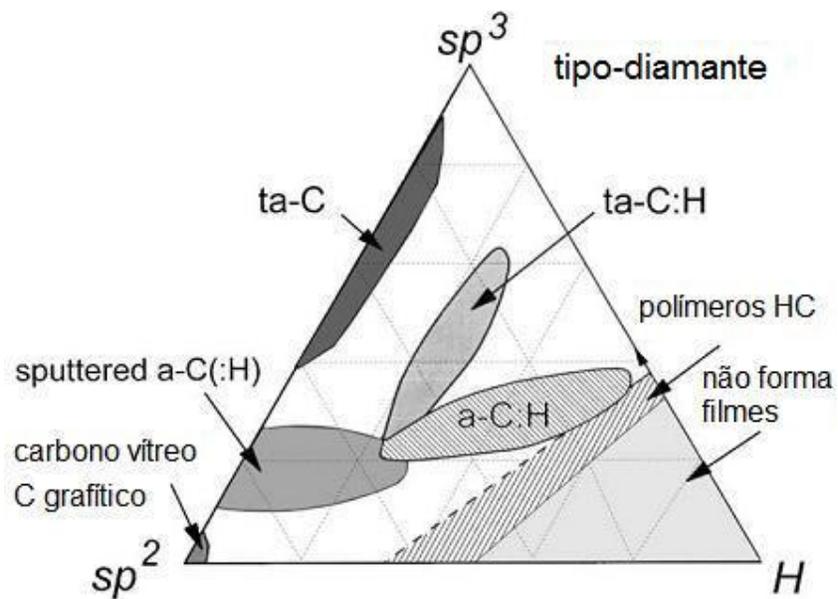


Figura 2.3 - Diagrama de fase ternário relacionando as principais regiões de ocorrência das ligas de carbono amorfo e hidrogênio [1].

2.1.2 - Técnicas de deposição

Diversos métodos são empregados para deposição de filmes finos do tipo DLC [1]. Os primeiros que realizaram este feito foram Aisenberg e Chabot [6], pela técnica de *feixe iônico*. O filme depositado por este método que contém carbono e íons de hidrocarboneto apresentam uma energia média de aproximadamente 100 eV [1]. A deposição por feixe iônico com seleção da massa dos projéteis permite ter uma deposição controlada a partir de uma única espécie iônica com energia bem definida. Outro método bastante difundido é o *sputtering*, com um amplo uso em processos industriais, onde ocorre a remoção dos átomos de um alvo sólido pelo bombardeio de íons oriundos de um plasma de Ar (argônio). Com isso, os átomos oriundos da superfície do alvo chegam ao substrato com energia na faixa de 1-10 eV.

O método do *arco catódico*, por sua vez, produz um plasma energético com alta densidade de íons que chega a alcançar 10^{13} íons/cm³, devido ao sistema de ignição com densidades de corrente que variam de 10^6 a 10^8 A/cm² [1]. Este método é utilizado de forma ampla para deposição de materiais duros como revestimentos protetores em escala industrial. Outra possibilidade é usar a técnica de *laser pulsado*, com uma energia muito grande e de curta duração no intervalo de tempo, onde é possível vaporizar materiais formando um plasma intenso que se expande em direção ao substrato (formando uma pluma). Este método é muito versátil e pode ser usado para depositar diversos materiais, desde supercondutores em alta temperatura até revestimentos protetores de alta dureza [1]. Existe uma galeria de métodos no qual esses próprios métodos citados anteriormente, sofrem variações e adaptações para buscar um melhor desempenho e excelentes resultados para com os filmes depositados.

Um método também muito utilizado é a deposição de filmes por plasma com rádio frequência *r.f.-PECVD*. Esta técnica será utilizada nesse trabalho e discutida com mais detalhes adiante.

2.1.3 - Técnica r.f. - PECVD

Esta técnica consiste na deposição do filme utilizando o chamado plasma frio. Este tipo de plasma é conceituado desta forma, devido ao fato da energia cinética dos elétrons ser muito maior que a dos íons [10]. A câmara de deposição por r.f.-PECVD é formada por dois eletrodos de diferentes áreas. A figura 2.4 [11] mostra o esquema do sistema de deposição de um reator de rádio frequência.

O menor deles é o catodo, e está ligado a uma fonte de rádio frequência, acoplado por intermédio de um casador de impedância. No catodo é onde o substrato é colocado para o crescimento de filme de carbono amorfo. O outro eletrodo (anodo) é formado pelas paredes e a tampa da câmara, e encontra-se aterrado. A rádio frequência produz o plasma entre os eletrodos [1], esse plasma é gerado por colisões dos elétrons acelerados por um campo elétrico, com os átomos e/ou moléculas da atmosfera precursora, provocando novas ionizações através de diversas reações envolvendo elétrons, íons, moléculas e radicais neutros.

Há maior mobilidade dos elétrons com relação aos íons no plasma, onde perto dos eletrodos (*blindagem iônica*) apresentam um excesso de íons. Então, no eletrodo adquire tensões de autopolarização (*self-bias*). A tensão de r.f. é dividida entre as cargas presentes no eletrodo, pelos íons que formam a blindagem de acordo com o inverso da capacitância, como um divisor capacitivo. O eletrodo menor, com menor capacitância adquire as maiores tensões de autopolarização e torna-se negativo em média em relação ao eletrodo maior. Isto acontece no catodo, onde é colocado o substrato. Os elétrons presentes na superfície do substrato aceleram os íons positivos, propiciando o bombardeio na superfície do substrato para a formação e o crescimento do filme.

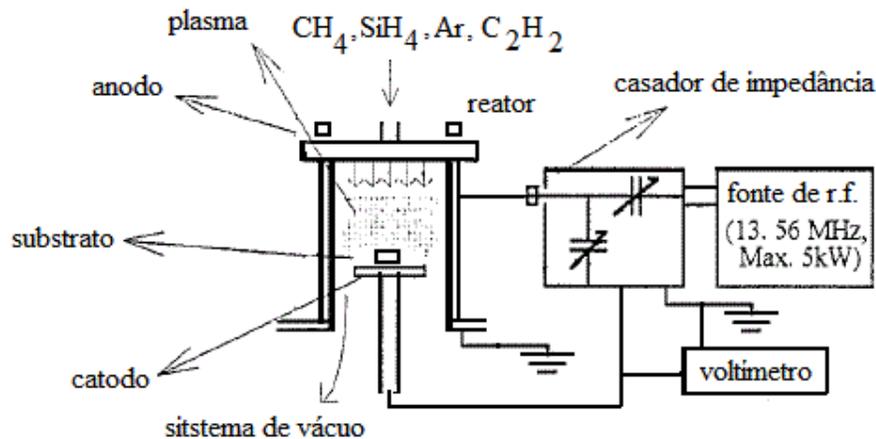


Figura 2.4 - Diagrama esquemático de um reator de r.f.- PECVD [11].

Com a aceleração destes íons, nas imediações do eletrodo em sua direção ocorre um acúmulo de cargas, apenas quando se tem períodos maiores para o ciclo negativo no substrato [12]. A figura 2.5 [10, 12], ilustra a formação da autopolarização [10]. Um modelo proposto por C. B. Zarowin [14] foi bem sucedido, relatando os parâmetros de descarga de r.f.; sobre o plasma, seletividade e anisotropia. Y. Catherine e P. Couderc [15], usaram este modelo para descrever os resultados experimentais, sobre a auto-polarização em função da pressão e da potência aplicada. Eles obtiveram experimentalmente para a autopolarização numa frequência de 13,56MHz, num reator de placas paralelo uma relação, $V_b = k(W_{\text{abs}}/p)^{1/2}$ [13], onde k está relacionado com área de seção transversal do plasma, a blindagem iônica, a espessura da blindagem, a altura da coluna do plasma, a condutividade elétrica e a frequência de excitação do plasma [15], W_{abs} é a potência aplicada e p a pressão [1, 14].

Portanto, foi possível concluir que o principal papel dos íons que chegam na superfície dos filmes em crescimento é modificar sua estrutura e, conseqüentemente, suas propriedades. Esses efeitos dependem da taxa de chegada e da energia desses íons [12, 15].

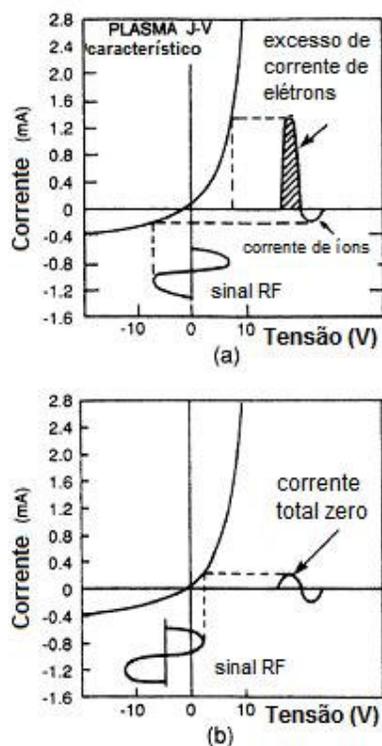


Figura 2.5 - Formação da autopolarização num sistema de r.f.-PECVD. (a) Corrente total diferente de zero/autopolarização zero; (b) Corrente total zero/auto polarização diferente de zero [10, 12].

A taxa de deposição de filmes é influenciada pela tensão de autopolarização. Como mostra o resultado das medidas da taxa de deposição dos filmes de (a-C:H) como uma função da tensão de autopolarização V_b [16]. Pode-se observar um aumento praticamente linear da taxa de deposição. Este comportamento pode ser explicado pela maior potência de rádio frequência necessária para se obter a tensão de autopolarização desejada, que provoca um maior grau de dissociação/ionização do plasma e por conseguinte a presença de mais íons e radicais neutros. Também, tem que ser levado em consideração a contribuição devido ao aumento da densidade de pontos de nucleação na superfície do filme, devido ao bombardeio de íons mais energéticos.

2.1.4 - Características dos filmes DLC

Entre o conjunto dos carbonos amorfos, existe um importante grupo que se caracteriza por ter propriedades físicas semelhantes às do diamante cristalino. Os filmes DLC são comumente classificados em função do tipo de hibridização e a presença ou não de hidrogênio. Este grupo apresenta alta dureza, baixo coeficiente de atrito, inércia química e transparência na região do infravermelho. Por isso, os filmes DLC têm sido estudados extensivamente como revestimentos tribológicos e estão estabelecidos também em diversas aplicações industriais.

2.1.5 - Características físico-químicas dos filmes DLC

O DLC é formado principalmente por dois tipos de ligações e como anteriormente citado, por uma quantidade de hidrogênio presente, que pode apresentar variações, dependendo da técnica de deposição e as condições para a formação do filme [1]. A tabela 2.2 [1] ilustra as propriedades dos filmes DLC.

Tabela 2.2 - Comparação entre os filmes de carbono amorfo com os materiais de referência, diamante, grafite, polietileno [1].

	sp^3 (%)	H (%)	Densidade (kg/m^3)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3515	100
Grafite	0	0	2260	-
ta-C	80-88	0	3100	80
a-C:H duro	40	30-40	1600-2200	10/20
a-C:H macio	60	40-50	1200-1600	<10
ta-C:H	70	30	2400	50
Polietileno	100	67	920	0,01

As propriedades do DLC são determinadas pela hibridização das ligações C-C e a concentração destas (sp^3 , sp^2 e sp^1) e pela distribuição do hidrogênio presente. Em filmes de carbono hidrogenados, as ligações realizadas entre o carbono e o hidrogênio são do tipo sp^3 [1].

As diversas propriedades do filme variam segundo a tensão de autopolarização (note figura 2.6) [1] aplicada ao substrato. A tensão de polarização é proporcional à energia iônica de deposição. Esta correlação é importante, pois a literatura trata de diversas propriedades dos filmes, em termos de energia iônica num processo r.f.-PECVD, conforme a relação mostrada na seção (2.1.3) [13, 15].

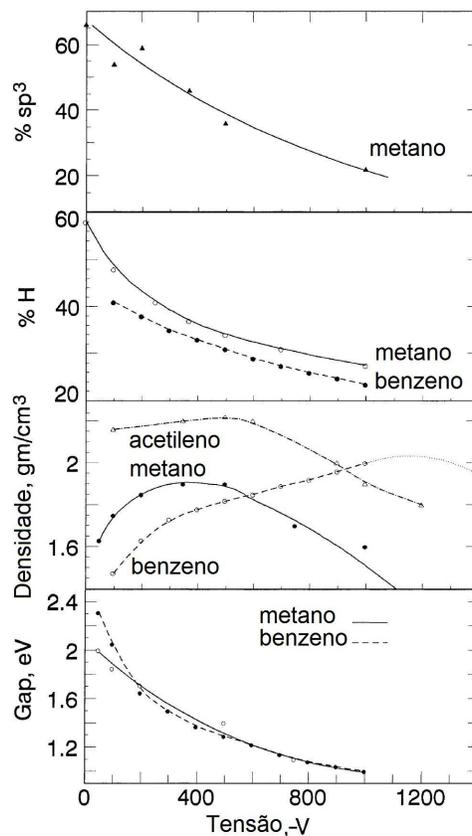


Figura 2.6 - Variação da fração de sp^3 , do % de hidrogênio, Densidade e do Gap em função da tensão de autopolarização, dos filmes de a-C:H depositados por r.f.- PECVD em temperatura ambiente [1].

Ao se analisar a figura 2.6 [1], nota-se que para baixas tensões de autopolarização em módulo, os filmes têm uma grande porcentagem de hidrogênio, alto teor de ligações sp^3 , uma baixa densidade e elevado gap, sendo chamados de a-C:H poliméricos ou macios. Com uma tensão intermediária a quantidade de hidrogênio cai juntamente com as ligações sp^3 , os filmes têm um máximo em densidade e o gap decai rapidamente tanto para o metano, quanto para o benzeno, obtendo o filme DLC. Com altas tensões, a quantidade de hidrogênio continua a cair e as ligações tornam-se preferencialmente do tipo sp^2 , o que leva à formação de um filme grafítico com o gap mais baixo (vide tabela 2.1 [1, 4, 5, 8]).

2.1.6 - Estrutura do carbono amorfo

As ligações σ C-C e C-H, formam estados σ preenchidos na banda de valência e estados vazios σ^* na banda de condução, separados por um gap largo $\sigma - \sigma^*$. As ligações π sp^2 e sp^1 formam estados preenchidos π e estados vazios π^* com um gap mais estreito $\pi - \pi^*$ [17, 18]. Na figura 2.7 [18], mostra-se um diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo.

Baseado nas propriedades das ligações σ e π , J. Robertson [1, 19] propôs um modelo para explicar a microestrutura dos filmes de a-C:H. O modelo é conhecido como modelo de aglomerados (“clusters”) e permite explicar as relevantes propriedades dos filmes de a-C:H. Segundo este modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como pequenos aglomerados de carbono sp^2 , anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por carbonos sp^3 . Podendo explicar o arranjo estrutural qualitativo como um composto bifásico, onde os aglomerados de carbono sp^2 estão imersos em uma matriz de carbono sp^3 . As dimensões e o nível de distorções desses aglomerados de carbono sp^2 determinariam a largura da banda proibida $\pi - \pi^*$.

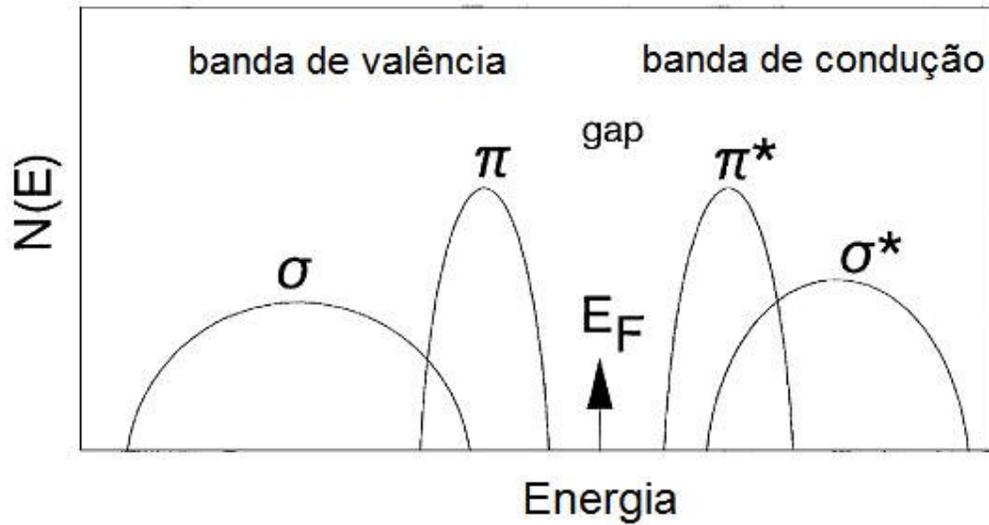


Figura 2.7 - Diagrama esquemático de σ e π , modelo de bandas do carbono amorfo [1, 18].

Os sp^2 podem formar anéis grafitizados/aromáticos e/ou cadeias olefínicas, enquanto os sp^3 formam tetraedros e ligações terminais $-CH_n$ (para $n=1-3$) [24]. Portanto, nos filmes DLC existe uma grande variedade de tipos estruturais que podem se arranjar geometricamente de diversas formas: anéis, cadeias, tetraedros, etc. Na figura 2.8 [19], mostra-se um esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes no carbono amorfo [19]. Essa diversidade de estruturas é que dificulta sua completa caracterização. Daí a importância da utilização de diversas técnicas de caracterização quando se estuda este tipo de material.

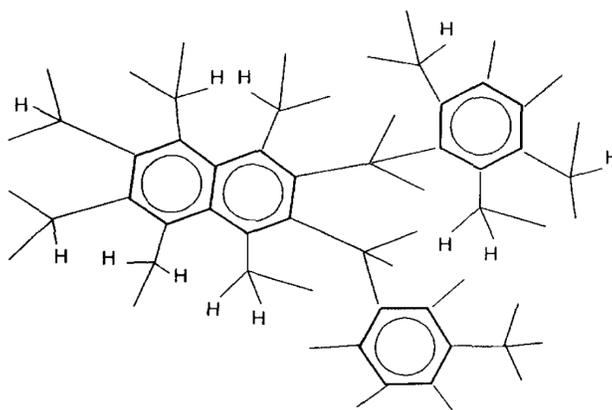


Figura 2.8 - Diagrama esquemático do modelo de aglomerados “clusters”, presentes no carbono amorfo [19].

A espectroscopia Raman é método rápido e não destrutivo para caracterização de um material [1, 27, 28, 29]. Em sólidos baseiam-se no espalhamento inelástico dos fótons incidentes de um laser, ocorrendo transferência de *momentum*, causando sua conservação pelos modos de vibração da rede, os *fônons* do material a ser analisado [12]. Esta técnica constitui uma importante ferramenta para análise da dinâmica das vibrações da rede em materiais.

Os espectros obtidos para o DLC [28] apresenta bandas largas com picos centrados na região das bandas D e G do grafite, o que já era esperado devido ao alto grau de desordem cristalográfica. No geral, apresenta dispersão na posição D e G quando excitados com os três comprimentos de onda. Também se observou inversão das intensidades das bandas D e G com a excitação no infravermelho.

2.1.7 - Estrutura do carbono amorfo modificado com silício (DLC-Si)

O filme de DLC contendo silício DLC-Si em particular, está sendo exhaustivamente investigado durante os últimos anos devido a sua importância para aplicações mecânicas e tribológicas [30]. Também, filmes de DLC-Si possuem o potencial para melhorar seu desempenho a temperaturas mais altas e em ambientes úmidos.

Estudos recentes, com a incorporação de Si em filmes de DLC, mostraram-se promissores para a melhora do filme no que diz respeito as suas propriedades. Onde, parece influenciar de modo significativo, diminuindo a dureza e o coeficiente de atrito [30, 31]. A atuação do Si em DLC ainda não é bem entendida. Na figura 2.9 está representado o resultado de um modelo de carbono amorfo incorporado com Si. Assim, resultados gerados por simulação para espécies com carbonos coordenados tetraédricos com Si incorporados estão de acordo com os dados experimentais de DLC-Si obtidos em espectros de raio-x [30].

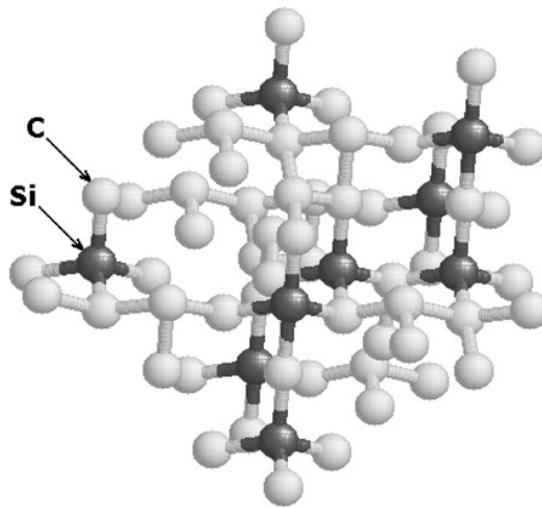


Figura 2.9 - Modelagem estrutural do DLC-Si [30].

A taxa de deposição de filmes de DLC-Si aumenta intensamente, quando a densidade de potência de r.f. dissipa dentro do plasma. De maneira semelhante, o mesmo acontece com o filme a-C:H puro. A figura 2.10 [32] mostra a taxa de deposição como uma função da autopolarização variando de -100 até -1000 V. Com isso, a taxa de deposição obtida quando C_2H_2 é o gás precursor é muito mais alta que no caso do gás de CH_4 . Portanto, filmes depositados com CH_4 apresentaram uma taxa de deposição de no máximo aproximadamente de $2,7 \mu\text{m/h}$ em -800 V, comparado com C_2H_2 com uma taxa de deposição de $10 \mu\text{m/h}$, próximo em -1000 V [32]. As outras condições de deposição, apresentaram um crescimento linear. Também, foi observado para o filme a-C:H puro que pode ser explicado considerando o seguinte: (a) as baixas energias de ionização de C_2H_2 em comparação ao CH_4 para o qual permite que primeiro reaja em quantidades mais altas com a superfície do filme crescente; e (b) a razão C/H aumenta para o C_2H_2 de (1:1) comparada com o CH_4 de (1:4) [32].

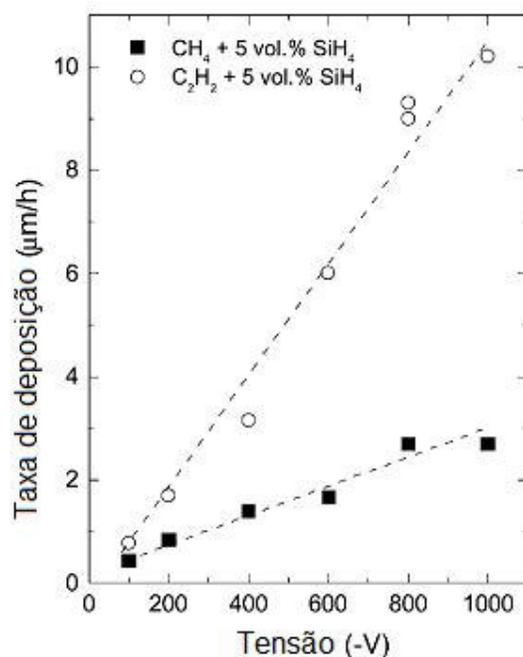


Figura 2.10 – Taxa de deposição dos filmes DLC-Si preparados pela mistura de gases $CH_4 + 5 \text{ vol. \% SiH}_4$ (quadrados) e $C_2H_2 + 5 \text{ vol. \% SiH}_4$ (círculos) em função da autopolarização [32].

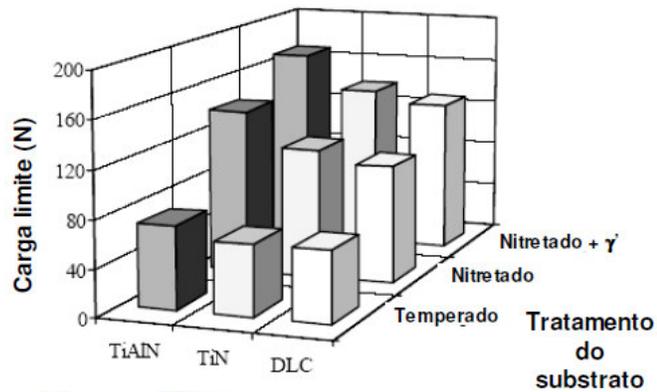
2.1.8 - Modificação na superfície do substrato para filmes DLC

Tendo como base filmes DLC, como ta-C, a-C, a-C:H e etc., podem ser obtidas melhorias significativas em termos de adesão, propriedades mecânicas e tribológicas com a modificação da natureza dos filmes. Basicamente, são três as principais técnicas de modificação que podem ser empregadas:

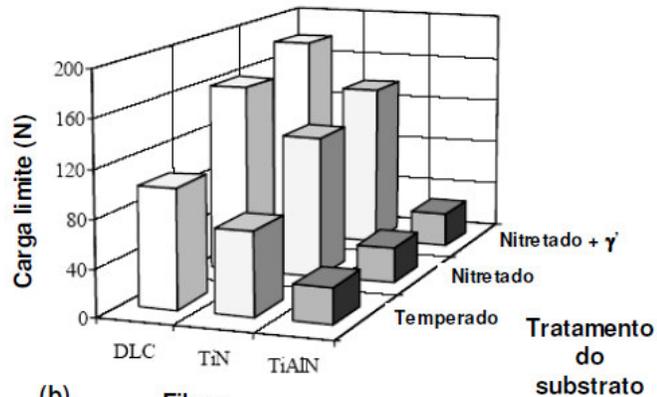
- Tratamento duplex;
- Deposição de filmes intermediários;
- Dopagem no filme.

É interessante observar que estas técnicas podem ser aplicadas tanto separadamente, como em conjunto. Mostrando um enorme potencial, fazendo com que os resultados sejam melhorados.

Tratamento duplex - Visa atuar sobre a questão da resistência superficial do substrato envolvendo duas técnicas de modificação de superfície, de maneira a obter propriedades mecânicas, metalúrgicas e químicas que não poderiam ser obtidas separadamente. Seu princípio básico é a combinação de um processo termoquímico, que é a Nitretação a Plasma, com a deposição de um filme fino [23]. A camada nitretada torna possível ao substrato suportar carregamentos sem que haja deformação importante na superfície, aliado ao fato do núcleo permanecer com suas características originais dando a habilidade de suportar os carregamentos dinâmicos. Além do aumento de dureza superficial, são induzidas tensões internas de compressão, que combinadas com a deposição de um filme levam ao aumento na capacidade de suportar carregamentos. A figura 2.11 [23], mostra a comparação entre filmes de TiAlN, TiN e DLC para duas situações de carga, deslizamento (a) e rolamento (b) e três combinações de tratamento. A primeira seqüência sofreu têmpera superficial, a segunda nitretação e a terceira além da nitretação, há formação de camada de compostos monofásica (γ' - Fe₄N). A figura 2.12 [23], revela o desgaste para a mesma seqüência acima, com a inclusão de uma superfície sem deposição.



(a) Filme



(b) Filme

Figura 2.11 - Cargas limites sobre o aço de baixa liga com tratamento duplex: (a) deslizamento e (b) rolamento [23].

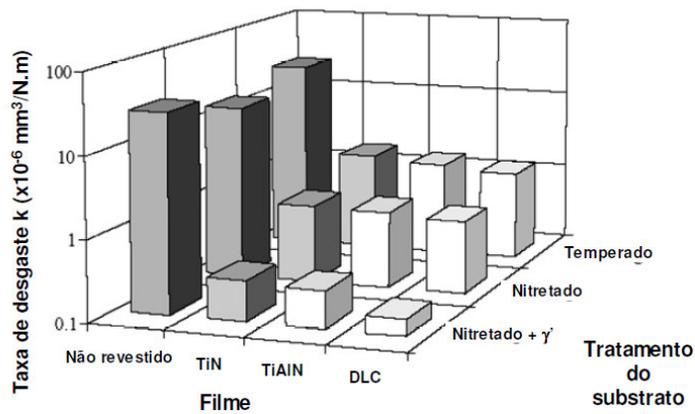


Figura 2.12 - Taxa de desgaste sobre o aço de baixa liga sem recobrimento e com recobrimento, ambos pelo processo de endurecimento e nitretação [23].

Deposição de filmes intermediários - A utilização desta técnica visa melhorar a adesão do filme principal sobre o substrato [44, 48]. Como efeito secundário, por ocasião de uma deformação gerada por alguma carga, há a dissipação de energia no sistema de multicamadas, impedindo que haja propagação de trincas [48].

O ganho em adesão ocorre pela diminuição do gradiente de tensões entre o substrato e o filme. Numa situação onde há apenas uma camada, um filme de alta dureza depositado sobre um substrato macio tem tensões internas muito superiores a este. O que gera uma resposta em deformação muito diferente para cada elemento. No caso de múltiplas camadas, a concentração de tensões varia gradualmente.

Dopagem no filme - Através da dopagem, pode-se obter a modificação das características de um filme. Os principais agentes utilizados são: Si, WC, Ni, Cr, Ti, F, B entre outros. Os filmes a-C:H tendem a apresentar um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da umidade relativa. Este efeito pode ser minimizado com a dopagem em silício [49]. O silício pode, ainda melhorar a molhabilidade da superfície, diminuindo ainda mais o atrito em situação lubrificada.

Há bons resultados sobre a aderência do filme ao substrato em aço [50]. Ele promove uma excelente adesão ao aço, alta elasticidade, inércia química, baixo coeficiente de atrito e desgaste. Através de implantação iônica, pode-se utilizar o nitrogênio como dopante. Ele promove a diminuição das ligações sp^2 (C = C) e do teor de hidrogênio no filme, sem que haja diminuição das ligações sp^3 (C - C).

2.2 - Propriedades dos filmes DLC e DLC-Si

A forte dependência das propriedades dos filmes DLC depositados por r.f.-PECVD com tensão de autopolarização, pressão, afinidade química com o substrato e a energia dos íons de bombardeamento, indicam ter um papel fundamental na deposição, no crescimento e formação dos filmes.

2.2.1 - Propriedades mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas dos filmes DLC é importante devido ao uso destes materiais como revestimentos protetores. A seguir serão apresentadas características mecânicas importantes como: módulo de Young, dureza, espessura, rugosidade, adesão e tensão interna.

O módulo de Young ou módulo de elasticidade proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. Muitas das propriedades mecânicas do filme DLC são medidas pelo método de indentação, utilizando uma ponta de diamante com a medição de uma curva força versus profundidade de penetração a partir da superfície da amostra. A figura 2.13 [1], mostra uma curva típica de carregamento para o filme de ta-C:H. A curva também é medida para o ciclo de descarregamento. A dureza é definida com a pressão sob a ponta, dada a razão da força pela área projetada da deformação plástica.

O módulo de Young é proporcional à inclinação da reta tangente à intersecção das curvas de carregamento e descarregamento, sendo extrapolada para carga zero. Onde, h_c é a profundidade de contato (deformação plástica), h_f é profundidade residual e a deformação elástica é o comprimento de h_c até a intersecção em $h_{m\acute{a}x}$, $(h_{m\acute{a}x} - h_c)$ [1]. Portanto, a dureza é dada por:

$$H = 0,0378 \frac{P_{m\acute{a}x}}{h_c^2} \quad (2.1)$$

Lembrando, que $P_{m\acute{a}x}$ corresponde a $h_{m\acute{a}x}$.

E o módulo de Young é

$$E = 0,179 \frac{(1 - \nu_s^2) P_{m\acute{a}x}}{(h_{m\acute{a}x} - h_c) h_c} \quad (2.2)$$

Onde, ν é a razão de Poisson.

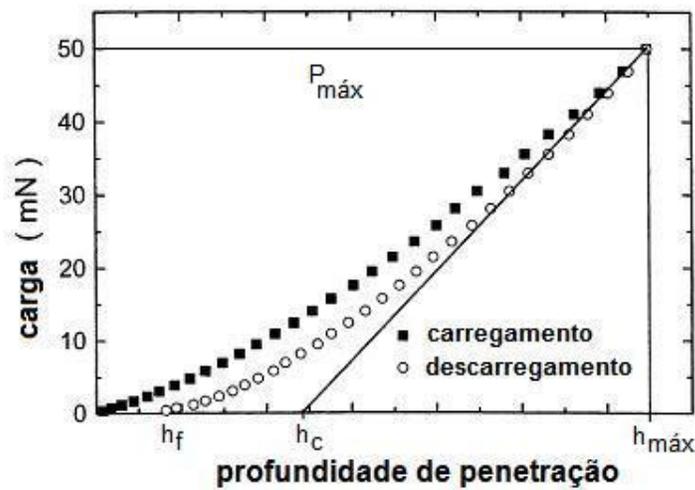


Figura 2.13 - Curva típica de indentação com os ciclos de (■) carregamento e de (○) descarregamento, para o filme de ta-C:H [1].

Em relação à dureza é uma propriedade característica de um material sólido, que expressa sua resistência a deformações permanentes [1]. Empiricamente a dureza pode ser calculada pela relação entre a tensão de escoamento Y e o módulo de Young E , pela relação:

$$\frac{H}{Y} = 0,07 + 0,06 \ln\left(\frac{E}{Y}\right) \quad (2.3)$$

Onde $H/Y \approx 1,8$ para materiais com baixa relação Y/E como diamante e cerâmicas [1].

Para obter uma exatidão da dureza, a profundidade deve ser limitada a fração da ordem de 10% da espessura total do filme [8]. E para medições convencionais com microdureza, os valores encontrados são na ordem de três vezes maior do que as medidas tomadas por nanoindentação [1]. A figura 2.14 [45] mostra a relação entre a concentração atômica de Silício (Si) com o módulo de elasticidade e a dureza para o filme DLC a -300 V.

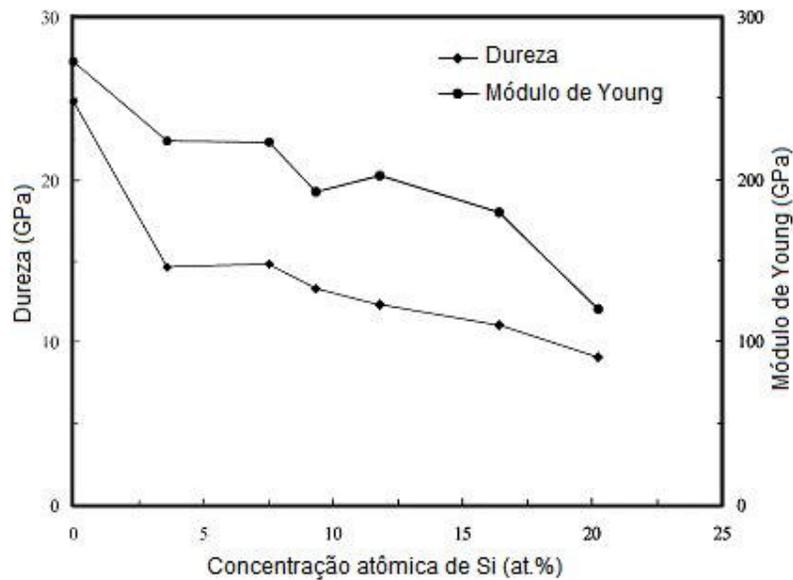


Figura 2.14 - Efeitos da incorporação do Si em relação a dureza e o módulo de elasticidade para o filme DLC com espessura de $0,1\mu\text{m}$ [45].

A figura 2.15 [1], mostra que a dureza do a-C:H depositado por r.f.-PECVD para o metano (CH_4) e o benzeno (C_6H_6) em função dos valores de tensões de autopolarização. A dureza para cada deposição, atinge um valor máximo correspondente a uma característica do filme do tipo diamante, e então decresce e adquire características de filmes do tipo gráfitico. Note, que a dureza máxima para o metano, encontra-se para valores menores de 650 V, atingindo um máximo próximo de ≈ 200 V enquanto, o benzeno encontra-se para valores acima de 650 V, atingindo seu valor máximo entre 900 - 1000 V.

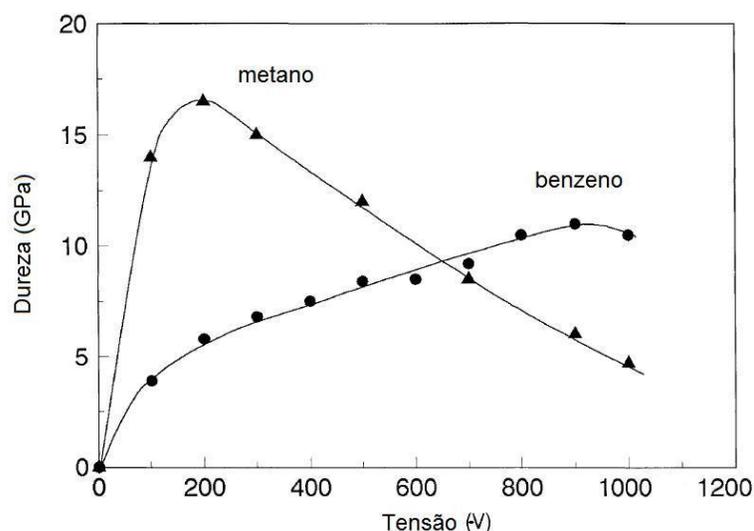


Figura 2.15 - Variação da dureza para um filme a-C:H versus tensão de auto polarização, deposições realizadas com metano e o benzeno [1].

A função de um filme fino de alta dureza é de proteger um substrato, separando as superfícies em contato, promovendo a diminuição do desgaste pelo endurecimento da camada superficial [20]. Contudo, se o substrato não tiver a resistência adequada ao carregamento, sofrerá deformações plásticas ou elásticas, que poderão não ser absorvidas pelo filme. O que acarretará a quebra do filme e a perda da sua função protetiva.

Aplicando uma determinada força (carga) sobre o filme, ele se deforma em concordância com o substrato e com o corpo que gerou a deformação. Devido a este evento, ocorre o aumento das tensões internas e também surgem componentes de cisalhamento na interface com o substrato. Estas tensões podem ser superiores às tensões tangenciais críticas de adesão, e se este for o caso, haverá o descolamento do filme. A figura 2.16 [51] mostra os resultados de um teste, comparando uma medida de força tangencial com auxílio da micrografia de riscamento (não incluso na figura) com a força normal, para a determinação da carga crítica, que permitiu revelar o valor da carga, aproximadamente de 30,5 N.

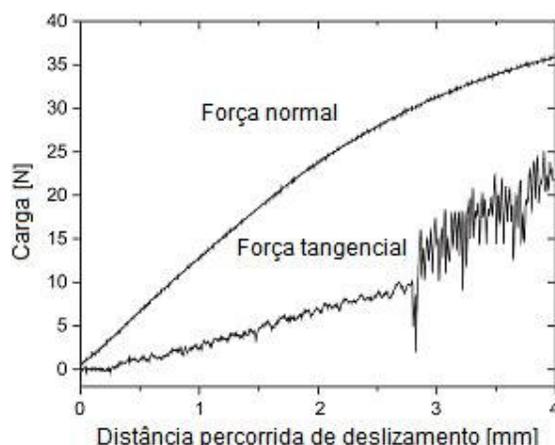


Figura 2.16 - Curvas de força de um ensaio de riscamento em um disco cerâmico de Si_3N_4 revestido com filme de DLC-Si, mostrando a força normal e a força tangencial versus a distância percorrida de deslizamento [51].

Este processo, que começa na iniciação de uma trinca, passa pela sua propagação e termina pela falha, é ilustrado na (figura 2.17 (a)) [7]. O mesmo não acontece para o filme espesso, para este recobrimento as trincas dificilmente penetram no recobrimento e atinge o substrato, (figura 2.17 (b)) [7]. Quando se trata de DLC, a escolha da espessura passa por algumas considerações, como por exemplo: a dureza do substrato, natureza do contato, tensão interna e etc.

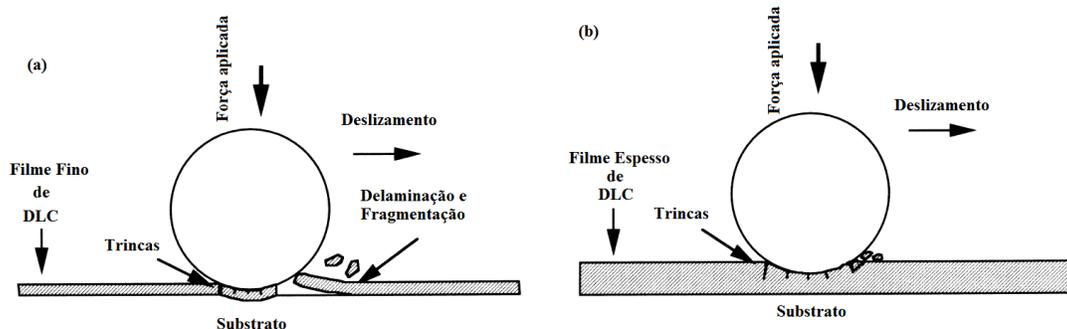


Figura 2.17 - Diagrama esquemático adaptado do (descolamento do filme fino de DLC (a) e sem descolamento do filme espesso de DLC (b)) [7].

E para estas espessuras, as forças internas de compressão tornam-se fatores importantes com relação à adesão do filme ao substrato. Um filme de determinada espessura será delaminado, quando a energia elástica por unidade de volume, devido à tensão exceder a energia de fratura da superfície. A delaminação, de uma maneira geral, é o limite para que se possa aumentar a espessura do filme.

Para se obter filmes mais espessos, algumas estratégias podem ser adotadas com o objetivo de ter boa adesão do filme ao substrato. Isto pode ser conseguido pelo bombardeamento de argônio antes da deposição [1], para promover alta energia cinética dos íons nos primeiros estágios da deposição.

Contudo, a influência do estado de superfície é o primeiro parâmetro a ser observado e sem este, nenhuma estratégia a mais seria eficaz. Por meio de ensaios de nanoindentação e resistência à fratura superficial, encontrou-se que a rugosidade superficial média deve encontrar-se em torno de $R_a < 0,1 \mu\text{m}$. Um grande aumento da aderência pode ser obtido para rugosidades na ordem de R_a aproximadamente igual a $0,01\mu\text{m}$ [22, 23]. Também se deve ressaltar que o nível de limpeza da superfície deve ser adequado.

A tensão interna nos filmes desenvolve-se durante o processo de formação dos mesmos. As causas da formação de tensões nos filmes podem ser variadas. Seja por causa da diferença da expansão térmica do filme e do substrato, através da presença de impurezas, de um ordenamento estrutural incompleto ou por reordenamento estrutural na superfície do substrato. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico permitirá o desenvolvimento de tensões internas elevadas.

Para a determinação da tensão interna dos filmes é usado o perfilômetro para medir a curvatura do substrato antes e após a deposição. A tensão interna pode ser calculada utilizando-se a equação (2.4) de Stoney [24, 25].

$$\sigma = [E / (1 - \nu_s)] \cdot [h^2 / 6t(R_f - R_i)] \quad (2.4)$$

Onde, E é módulo de Young do substrato, ν_s é a razão de Poisson do substrato, h é a espessura do substrato, t é a espessura do filme e R_f e R_i os raios de curvatura final e inicial, respectivamente do substrato. O modelo de Stoney propõe um substrato inicialmente plano.

Para os filmes DLC, a tensão interna é provocada por ligações tetraédricas deformadas. As tensões maiores são observadas nos filmes DLC ricos em ligações tetragonais [26]. Estas tensões decrescem nos filmes com características do grafite, onde predominam ligações trigonais, e em filmes poliméricos, ricos em hidrogênio, o que ajuda a reduzir as distorções nas ligações trigonais e tetraédricas. Na figura 2.18 [26], a tensão interna dos filmes DLC decresce continuamente com o aumento da incorporação de Si no filme.

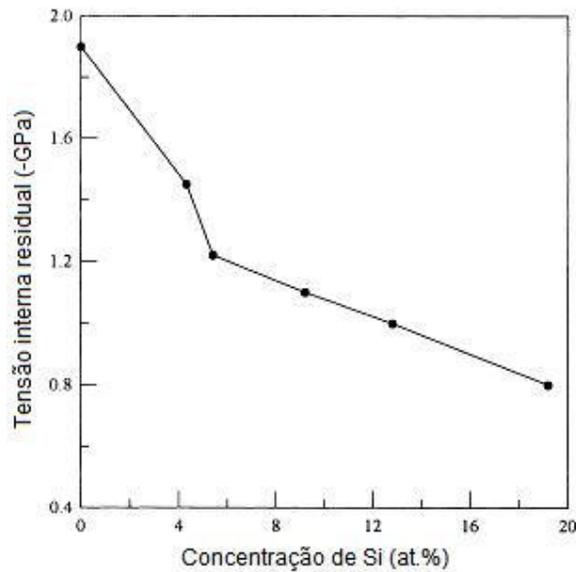


Figura 2.18 – Tensão interna de filmes DLC depositados sobre substratos de aço em função da concentração de Si incorporado [26].

Na figura 2.19 adaptada [33] mostra os resultados de tensão interna residual e microdureza em função da fração de O_2 no plasma. Conforme se pode notar, o filme depositado sem oxigênio no plasma apresenta uma tensão interna residual de 1,65 GPa. Conforme uma pequena quantidade de O_2 é adicionado à mistura gasosa, a tensão interna residual dos filmes é consideravelmente aumentada para 2,25 GPa. No entanto, quando mais O_2 é adicionado à mistura, tensão interna residual diminui. Filmes preparados com fração de O_2 de 1 vol.% ou mais apresentam valores de tensão interna residual menores que os produzidos sem O_2 e para 5 vol.% O_2 a tensão têm apenas cerca de 0,9 GPa. A variação da tensão interna residual é seguido por um semelhante, embora

menor variação da microdureza. Para as frações de O_2 igual ou maior que 1 vol.%, a microdureza lentamente diminui entre 14-13 GPa. É importante observar que entre 1 e 5 vol.% de O_2 , uma considerável diminuição da tensão interna residual é obtida, embora mantendo relativamente elevados valores de microdureza.

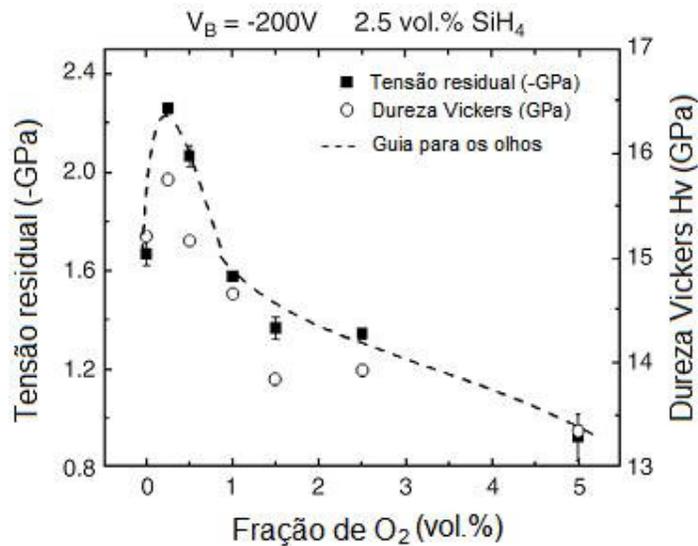


Figura 2.19 - Tensão interna residual (escala da esquerda) e microdureza Vickers (escala da direita), de filmes DLC-SiO_x proveniente de $CH_4 : SiH_4 : O_2$ depositados em função da fração de O_2 no plasma [33].

Para investigar até que ponto as propriedades dos filmes de DLC-Si poderiam ser melhorado pela incorporação de silício, uma série de deposições com composição de gás variado, para um alto valor de autopolarização, foi adotada na produção destes filmes. A figura 2.20 [43], mostra o efeito crescente do silano no plasma sobre a dureza dos filmes produzidos a -800 V. Embora, alguma variação na dureza pode ser observada, ao longo de todos os valores, os valores mais significativos obtidos, foram para o silano dentro da faixa de 2-5 vol.%. Todos os filmes apresentam uma dureza maior que 20 GPa [43]. A figura interna, que representa a tensão interna em função da concentração de silano sobre os filmes, é reduzida fortemente aproximadamente para 0,5 GPa. A taxa de deposição com silano máxima correspondente, alcançou em 20 vol.%, maior que 40 nm/min.. Este, é um resultado

muito importante do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Isto demonstra a possibilidade de produzir filmes duros de DLC-Si com baixa tensão interna e uma taxa de deposição alta.

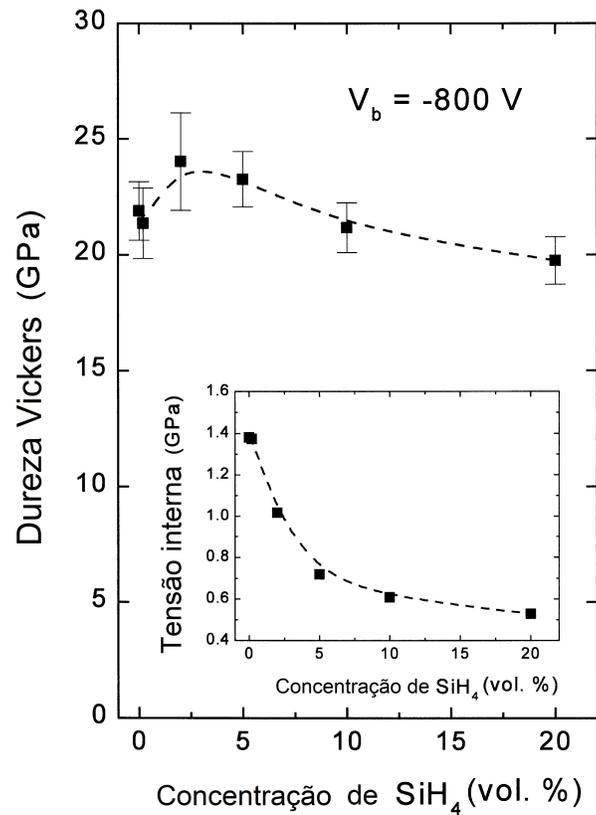


Figura 2.20 - Microdureza Vickers como uma função da concentração de silano no plasma para filmes de DLC-Si depositados com uma autopolarização de -800 V. O gráfico interno são resultados para a tensão interna residual dos mesmos filmes [43].

2.2.2 - Propriedades tribológicas

O ambiente tribológico aos quais os materiais estão expostos envolve altas cargas, altas velocidades de deslizamento entre superfícies e a interação com agentes lubrificantes ou não. Em decorrência destes fatores, é desejável a aplicação de um filme protetor, de alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e inércia química. O filme DLC responde a todas estas necessidades, pois possui as características acima citadas.

A rugosidade do substrato é um dos pontos chaves para o comportamento tribológico do filme. Os filmes DLC, são revestimentos que demonstram dureza superior, alta resistência ao desgaste e a corrosão e baixíssima rugosidade em sua superfície como, por exemplo, demonstra a relação inversa entre a rugosidade e a dureza na figura 2.21 [22]. De uma forma geral, a rugosidade dos filmes DLC é dependente da energia dos íons, da temperatura do substrato e da composição do filme, pois após a deposição o filme manterá a mesma topografia do substrato [22], ou seja, a rugosidade final permanecerá praticamente inalterada. Portanto, superfícies muito pouco rugosas e extremamente duras certamente terão baixo coeficiente de atrito e baixa taxa de desgaste, para o caso de desgaste com caráter abrasivo, o mesmo não sendo válido para desgaste adesivo [34, 36].

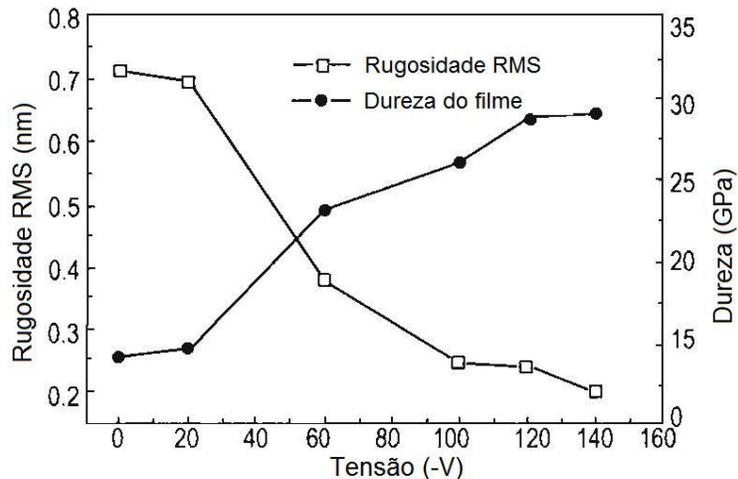


Figura 2.21 - A rugosidade média e a dureza do filme depositado, como função da tensão de polarização [22].

Quando um material duro com alta rugosidade desliza sobre um filme rugoso, a falta de deformações plásticas ou elásticas levará à diminuição da área real de contato, por consequência aparecerão picos de elevada pressão local. A distribuição da pressão normalizada de contato pela pressão máxima, para uma superfície lisa como uma função do contato com meia-largura “a” [23]. A presença dos picos de pressão ocasionará o aumento do atrito e conseqüentemente do desgaste, com sua quebra nos primeiros momentos do deslizamento.

De uma forma geral, o atrito é uma força resistente ao deslizamento. É descrito em termos de um coeficiente (μ), que é dado por:

$$\mu = \frac{F_{at.}}{W} \quad (2.5)$$

Onde $F_{at.}$ é a força de atrito e W é força normal aplicada, não dependendo da área de contato e da velocidade de deslizamento entre as superfícies para certos limites [33]. Contudo para que se possa estudá-lo e entendê-lo, os seguintes fatores devem ser observados: natureza do filme, tipo de deposição, ambiente, densidade do filme e tipo de ensaio tribológico.

Como todos estes fatores interagem e afetam diretamente o coeficiente de atrito, é extremamente difícil comparar os dados da literatura com os dados dos ensaios [1, 33]. Filmes mais densos possuem coeficientes de atrito mais estáveis durante a realização dos ensaios.

A figura 2.22 [1] mostra duas curvas de coeficiente de atrito versus umidade relativa. Uma para um filme não hidrogenado outra para um hidrogenado. O coeficiente de atrito para o hidrogenado permanece inferior na maior parte da curva, quando a partir de aproximadamente 3% começa a crescer, igualando-se com o filme não hidrogenado no valor próximo de 10% e a partir deste ponto os filmes apresentam um comportamento oposto.

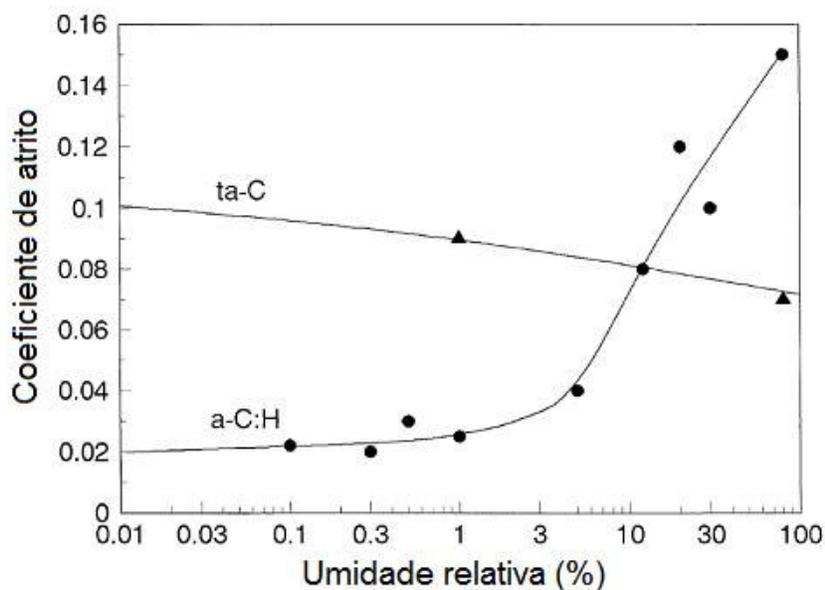


Figura 2.22 - Variação do coeficiente de atrito com a umidade relativa [1].

A figura 2.22 [1] mostra também, que há uma forte correlação entre o coeficiente de atrito e a umidade relativa para os filmes a-C:H. Para os ta-C este fator não é tão importante, visto que houve uma pequena variação do coeficiente de atrito. Para que possa compreender como esta relação acontece, a natureza que rege o atrito para os filmes DLC deve ser investigada [1, 33].

Em relação ao desgaste, a primeira correlação que pode ser feita é com a dureza do filme na superfície. O desgaste pode ocorrer por abrasão, adesão, oxidação (corrosivo) entre outros [1, 8]. Para baixos valores de cargas aplicadas, pode ocorrer um contato elástico com a superfície, e não riscar permanentemente. Não havendo desgaste. No caso de cargas moderadas, riscos permanentes podem surgir ou algum pedaço do material pode ser arrancado pela deformação plástica ou abrasão. Finalmente, para altas cargas pedaços do material são arrancados, podendo ocorrer descolamento (delaminação), surgindo trincas ou rachaduras e deformações permanentes [1, 34, 35].

No caso do desgaste em geral, o volume do material removido da superfície de contato por unidade de comprimento de deslizamento total, é dado por Q . Portanto:

$$Q = KA \quad (2.6)$$

Onde A é a área de contato real e é dada inicialmente como a razão da carga aplicada W pela dureza H da superfície, $A = W/H$ [1, 34].

$$Q = KW/H \quad (2.7)$$

Onde K é o coeficiente de desgaste adimensional e geralmente muito menor que 1. O coeficiente de desgaste K , também pode ser escrito em termos de k :

$$Q = K(W/H) = (K/H)W = kW \quad (2.8)$$

E, portanto k é usualmente dado por unidades de $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. Na qual o coeficiente de desgaste é inversamente proporcional à dureza da superfície [1].

Pela própria natureza dos filmes DLC, conclui-se que a dureza aumentará com o aumento das ligações sp^3 , até atingir um valor máximo, muito menor que o valor obtido pelo diamante (100 GPa). Partindo deste raciocínio, é de se esperar que os filmes ta-C tenham maior resistência ao desgaste que os filmes a-C:H. Sendo isto o que realmente ocorre, conforme a tabela 2.3 [1, 38].

Amostras de DLC puro e DLC-Si sobre substrato de Si_3N_4 [52], foram testadas para avaliar seu comportamento tribológico. Os resultados mostram que para o filme DLC-Si, em relação ao filme DLC puro o coeficiente de atrito foi menor para tensão -800V, quanto aos coeficientes de atrito para o DLC puro, praticamente não ocorreram variações significativas em relação a variação da tensão. No caso da taxa de desgaste, o filme DLC-Si apresentou taxas de desgaste maiores comparada ao filme DLC puro. As amostras foram depositadas com uma tensão de autopolarização de -200, -400, -600 e -800 V (tabela 2.4 [52]).

Tabela 2.3 - Comparação das taxas de desgaste para ta-C e a-C:H [1, 38].

	Taxa de desgaste ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$)
ta-C	10^{-9}
a-C:H	10^{-6} to 10^{-7}

Tabela 2.4 - Coeficientes de atrito e desgastes para substratos não revestido, revestido com DLC puro e revestidos com DLC-Si sobre os discos cerâmicos de Si_3N_4 , obtidos em condições experimentais diferentes, depois de 1350 m de distância percorrida de deslizamento contra pinos de aços inoxidáveis 316L [52].

Tipo de filme	Tensão (V)	Carga (N)	Velocidade de deslizamento (ms^{-1})	f	K ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$)
Não revestido	—	10	0.2	0.66	2.1×10^{-6}
Si_3N_4					
DLC-Si	-800	10	0.2	0.14	1.2×10^{-5}
		10	0.5	0.13	1.1×10^{-5}
DLC puro	-200	10	0.2	0.28	7.0×10^{-7}
	-200	20	0.2	0.27	3.3×10^{-6}
	-200	10	1.0	0.34	n.m.
	-400	20	0.2	0.23	2.0×10^{-6}
	-400	10	1.0	0.33	5.1×10^{-6}
	-600	20	0.2	0.28	n.m.
	-600	10	1.0	0.31	3.5×10^{-6}
	-800	10	0.2	0.22	2.3×10^{-6}
	-800	20	0.2	0.18	n.m.
	-800	10	1.0	0.20	3.5×10^{-6}
	-800*	10	0.2	0.29	n.m.
	-800*	20	0.2	0.24	n.m.
	-800*	10	1.0	0.32	3.5×10^{-6}

n.m.— desgaste não mensurável (abaixo do limite de detecção da microbalança).

*Substratos rugosos.

O desgaste adesivo ocorre pelo contato adesivo com a aspereza e com o aumento da tensão localizada das duas superfícies em contato. Se a ligação for fraca, não ocorre nenhum tipo de desgaste. Se a ligação de contato for forte, ocorrem ranhuras no material mais fraco, transferindo o material à superfície mais resistente. O desgaste adesivo e as taxas abrasivas do desgaste de uma superfície variam inversamente com sua dureza. O desgaste corrosivo é a forma de desgaste principal entre dois ou mais materiais no meio em que se encontram. Ocorre em velocidades elevadas com aumento gradual no coeficiente de atrito que aquece o local de contato, convertendo por exemplo, o diamante em grafite e o oxida formando CO₂, principalmente em contato com o aço onde o ferro age como catalisador desta transformação. Na tabela 2.5 [46], encontram-se alguns resultados do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste para os filmes de diamante, DLC e para DLC modificados.

Tabela 2.5 - Valores obtidos do coeficiente de atrito e a taxa de desgaste em diferentes condições para filmes de diamante, DLC e DLC modificado [46].

Propriedade	Filme de diamante	DLC não hidrogenado	DLC hidrogenado	DLC dopado/modificado
Estrutura	Diamante CVD	a-C ta-C	a-C:H ta-C:H	a-C:Me a-C:H:Me a-C:H:x Me = W, Ti, ... x = Si, O, N, F, B, ...
Estrutura atômica	sp ³	sp ² and sp ³	sp ² and sp ³	sp ² and sp ³
Contém (H)	–	>1%	10–50%	
μ em vácuo	0.02–1	0.3–0.8	0.007–0.05	0.03
μ em N ₂ seco	0.03	0.6–0.7	0.001–0.15	0.007
μ em ar seco	0.08–0.1	0.6	0.025–0.22	0.03
5–15% UR				
μ em ar úmido	0.03–0.15	0.05–0.23	0.02–0.5	0.03–0.4
15–95% UR				
μ em água	0.002–0.08	0.07–0.1	0.01–0.7	0.06
μ em óleo		0.03		
k em vácuo	1–1000	60–400	0.0001	
k em N ₂ seco	0.1–0.2		0.00001–0.1	
k em ar seco	1–5		0.01–0.4	
5–15% UR				
k em ar úmido	0.01–0.06	0.0001–400	0.01–1	0.1–1
15–95% UR				
k em água	0.0001–1	–	0.002–0.2	0.15
k em óleo		–		(0.1)

A taxa de desgaste é dada em unidades de 10⁻⁶ mm³/N·m. UR = umidade relativa

2.3 - Nitretação a plasma

O tratamento superficial de nitretação é definido como um tratamento termoquímico que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica, por difusão, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, no campo de estabilidade da ferrita, em temperaturas normalmente na faixa de 500 a 590 °C. Conseqüentemente, no processo de nitretação não ocorre nenhuma transformação de fase que não esteja relacionada com a precipitação de nitretos ou carbonitretos, quando presente também o carbono na liga ou no meio nitretante [40]. Os processos mais utilizados industrialmente são a nitretação em banhos de sais fundidos, denominado de nitretação líquida, e a nitretação com atmosfera gasosa de amônia, denominado de nitretação gasosa. A nitretação a plasma é um processo desenvolvido recentemente e de extremo impacto tecnológico decorrente de diversos fatores vantajosos.

Devido ao caráter básico de sua técnica, fazendo uso do plasma para a nitretação, este processo possui uma grande variedade de propriedades, além daquelas encontradas na nitretação convencional (líquida e gasosa), abrindo assim novas perspectivas no campo de endurecimento superficial dos materiais. O grande número de parâmetros de tratamento que podem ser convenientemente selecionados como a voltagem entre eletrodos, corrente, temperatura, pressão total e parcial dos gases, taxa de deposição, largura e frequência do pulso, dão ao processo de nitretação iônica, uma versatilidade muito maior que os processos convencionais [41]. Após a nitretação, a superfície possui, macroscopicamente, o mesmo aspecto que aquelas nitretadas convencionalmente. Existem, entretanto, consideráveis diferenças quando esta camada é observada através de um microscópio. A camada nitretada é composta de duas regiões distintas: *camada de compostos*, denominada também de camada branca, por seu aspecto ao microscópio óptico, mais externa e a *zona de difusão*, logo abaixo da camada de compostos que se estende em direção ao núcleo do substrato.

Ao contrário da nitretação convencional onde, praticamente, a espessura dessas duas regiões pode ser variada somente dentro de um limite muito estreito, a nitretação iônica oferece uma larga possibilidade de efetuar modificações, precisamente controláveis, nessas duas regiões. Se aceito o modelo proposto por Kölbel [42], o fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de sputtering. Os átomos de ferro que são arrancados da superfície podem combinar-se com os átomos de

nitrogênio, altamente reativos e presentes no plasma próximos à superfície do substrato, produzindo nitretos de ferro instáveis (FeN). Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N . O nitrogênio que é liberado deste processo pode difundir para o volume da peça, formando assim a zona de difusão. Observa-se que a camada de compostos é formada primeiro que a zona de difusão, ao contrário da nitretação convencional onde a camada branca surge após a saturação da matriz. Este surgimento da camada de compostos no início do tratamento de nitretação iônica já foi observado por alguns pesquisadores [40, 42]. Isto, sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico. A presença de grandes concentrações de hidrogênio na mistura nitretante produz camadas com espessuras superiores que aquelas nitretadas com nitrogênio puro, embora neste último a camada de compostos seja mais espessa [42]. O papel catalítico desenvolvido pelo hidrogênio, em termos da formação da camada de compostos mais rica em nitrogênio (Fe_2N) na superfície, é possivelmente o responsável pela camada mais espessa observada nesta condição. A nitretação iônica com nitrogênio puro, por outro lado, produzirá uma maior camada de compostos por causa da sua maior pressão parcial de nitrogênio presente [42]. Os pequenos tamanhos das partículas de nitretos observadas por MEV, assim como a saturação desses nitretos na camada, sugerem um mecanismo como descrito por Kölbl. Após a dissociação das moléculas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do catodo e os elétrons são direcionados para o anodo. A figura 2.23 [40], apresenta de forma esquemática os fenômenos que ocorrem no processo de nitretação por plasma de acordo com Kölbl.

A maior taxa de crescimento da camada nitretada ionicamente, comparada com aquela nitretada convencionalmente, pode ser explicada devido à formação imediata de nitretos na superfície, resultando num aumento do gradiente da concentração de nitrogênio muito superior ao processo convencional. Através desta dinâmica pode-se imaginar uma série de relações de espessuras entre a camada de compostos e a zona de difusão. Por exemplo, se a taxa de sputtering for aumentada, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede. Com isto espera-se que a zona de difusão aumente enquanto a camada de compostos diminui. Por outro lado, a taxa de sputtering depende da pressão do gás, da mistura, da voltagem e da temperatura. Modificando-se algumas destas variáveis, é possível obter-se estruturas diferentes de camadas nitretadas.

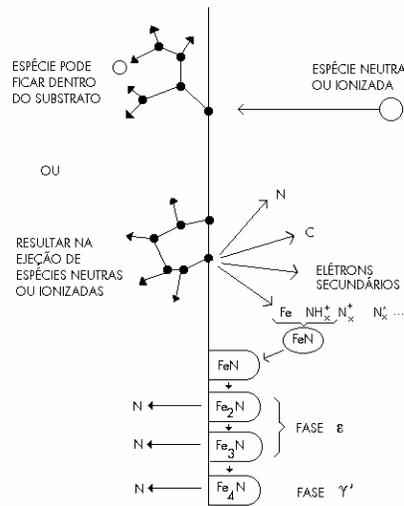


Figura 2.23 - Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença da nitretação por plasma [40].

Assim, tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos com a zona de difusão, como a relação de fases presentes na camada de compostos, ϵ -Fe₂₋₃N / γ' -Fe₄N podem ser largamente modificadas para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas. Sabe-se que camadas de compostos monofásicas (ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N) possuem propriedades mecânicas superiores às aquelas polifásicas [40, 42]. Nas camadas polifásicas existe uma alta tensão residual na região de transição entre as diferentes estruturas cristalinas (fcc e hcp), a qual pode dar origem a micro trincas se alguma tensão for aplicada. Uma camada de compostos monofásica ϵ , terá uma ótima resistência a corrosão, maior resistência ao deslizamento e maior dureza, entretanto, terá uma menor ductilidade que a camada γ' . Foi observado também que a camada γ' possui um menor coeficiente de atrito que a camada ϵ [42]. Uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de sputtering for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%. Um revestimento com estas características, ou seja, sem camada de compostos, oferece, normalmente, uma melhor resistência ao desgaste. Isto acontece porque não haverá nenhuma possibilidade de desprendimento da camada.

Conclui-se que não existe uma camada com qualidades universais, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada com uma determinada função. Devido à versatilidade do processo de nitretação iônica, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente obtida. Aços de baixa Liga - aços contendo elementos de liga em baixa concentração podem ser nitretados para formarem uma combinação de uma zona de difusão e uma camada de compostos, já discutido anteriormente. A camada de compostos pode consistir de uma fase ϵ ou uma fase γ' , dependendo do uso. A espessura da zona de difusão é dependente dos elementos de liga presentes no aço. Aços 4340, por exemplo, revenidos em 530 °C e nitretados em 480 °C, por 65 h, possuem uma dureza superficial em torno de 700 Hv, com uma espessura de camada de aproximadamente 500 μm . O mesmo aço agora revenido em e nitretado a 650 °C durante 24 h, apresenta uma dureza superficial de aproximadamente 800 Hv e espessura de camada de 400 μm . Esses aços assim nitretados, são utilizados para esferas de rolamentos, pino de direção, entre outros [40]. A tabela 2.6 adaptada [40], ilustra valores típicos de dureza, de profundidade de camada recomendada e tipo de camada de compostos formada na superfície. Estes resultados estão associados com uma aplicação particular, não significando, portanto, que estes valores não possam ser mudados se outra aplicação assim o exigir.

Tabela 2.6 - Alguns dados típicos da camada nitretada a plasma de diversos aços e ferros fundidos [40].

MATERIAL	DUREZA DO NÚCLEO (Vickers)	DUREZA DA SUPERFÍCIE (Vickers)	ESPESSURA (μm)	
			camada de compostos	camada total
aço carbono				
1010	180	250-400	10 - 15	375 - 750
1038	190	250-400	10 - 15	375 - 750
1060	200	250-400	10 - 15	375 - 750
aços baixa liga				
3310	210	500-700	7,5 - 10	300 - 375
4140	300	550-650	5 - 7,5	375 - 625
5132	300	500-600	5 - 7,5	375 - 625
aço p/ trab. quente				
H13	407	900-1150	2,5 - 5	250 - 375
H21	450	900-1150	5 - 7,5	250 - 500
aço p/ trab. a frio				
D2	646	950-1200	N/D	125 - 250
D3	513	850-1100	N/D	75 - 175
aço rápido				
M2	820	900-1200	N/D	25 - 100
aço inoxidável				
304	180	950-1200	N/D	75 - 125
420	290	900-1100	N/D	125 - 250
ferro fundido				
cinzento	260	350-400	10 - 15	125
nodular	260	400-600	10 - 15	125 - 250

3. METODOLOGIA

3.1 - Materiais e métodos

3.1.1 - Substrato

O substrato estudado tem o formato de um disco conforme a figura 3.1, feito de aço AISI 4340, com 40 mm de diâmetro e espessura de 4 mm. A composição química do aço é mostrada de acordo com a tabela 3.1 [54]. Antes da deposição, a superfície dos discos foi submetida a um processo de tratamento térmico de 860°C durante 10 min. e posteriormente, resfriado em óleo (têmpera), para buscar um melhor desempenho do aço quanto à dureza [67]. As superfícies dos discos foram submetidas a uma série de lixas d'água com granulações que variam de (100 a 1200). Em uma etapa seguinte, foram polidas com panos à base de pasta de diamante com tamanhos de grãos de (3 e 1 μm), nesta ordem, para obter rugosidades médias inferiores à Ra 0,1 μm . Antes da deposição foi realizada uma limpeza com álcool iso-propílico no ultra-som por 20 min., limpos com água deionizada e aspergido com ar comprimido. Todas as amostras foram devidamente identificadas com um número de série (ID. 01, ID. 02 e etc.).

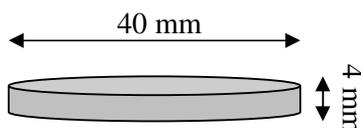


Figura 3.1 - Substrato de aço na forma de disco.

Tabela 3.1 - Composição química da liga de aço AISI 4340 [54].

Elementos	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	S	V	Al	Cu	Ti
Wt. (%)	0,400	0,220	0,690	1,660	0,770	0,230	0,016	0,012	0,004	0,016	0,120	0,002

3.1.2 - Deposição por r.f.-PECVD

A técnica de deposição empregada neste trabalho, foi a de deposição química à vapor assistida por plasma e estimulada por rádio frequência (r.f. - PECVD). Usando-se o processo de r.f. - PECVD, pode-se depositar filmes DLC a partir da decomposição de gases compostos de hidrocarbonetos em uma câmara (reator) que possui o um eletrodo (catodo) alimentado por uma fonte geradora de rádio frequência. Primeiramente, foram feitos tratamentos por plasma de Ar (argônio) com tensão de autopolarização (*self-bias*) $V_b = -800$ V, em todas as amostras e N_2 (nitrogênio) com $V_b = -800$ V, ambos sob pressão de 2 Pa, o objetivo desses tratamentos servem para limpar, remover espécies químicas indesejadas e melhorar a dureza superficial do substrato, respectivamente.

Antes da deposição do filme DLC, uma intercamada adesiva de a-Si:H ~ 350 nm com $V_b = -500$ V, foi necessária para que o filme DLC tivesse adesão à superfície do substrato de aço AISI 4340 [48].

Finalmente, os filmes a-C:H foram depositados de forma pura (DLC) ou modificado com a incorporação de Si (DLC-Si), sob pressão de 2 Pa para todos os filmes. Fixando a tensão de polarização em $V_b = -800$ V, e a utilização do gás precursor CH_4 (metano) puro ou com concentração de SiH_4 (silano) a 5%.

3.1.3 - Condições de deposição

Os tratamentos foram efetuados sob diferentes condições, em relação à nitretação e a incorporação de Si, fixando o valor da tensão de polarização (*bias voltage*) conforme mencionada na seção 3.1.2. O tempo de deposição, foi ajustado para obtenção de filmes com espessura, que variam entre 1 - 4 μm , baseando-se em curvas de taxas de deposições anteriormente estabelecidas [12]. A tabela 3.2, mostra as sequências de tratamentos das principais amostras de aço em função do tempo.

Tabela 3.2 - Ilustra as condições dos tratamentos aplicados em função do tempo.

Amostra	Argônio	Nitrogênio	a-Si:H	DLC	DLC-Si
ID. 04	<i>30 min.</i>	<i>4 h</i>	X	X	X
ID. 05	<i>30 min.</i>	X	<i>3 min.</i>	<i>2 h</i>	X
ID. 06	<i>30 min.</i>	<i>2 h</i>	<i>3 min.</i>	<i>2 h</i>	X
ID. 07	<i>30 min.</i>	<i>2 h</i>	<i>3 min.</i>	X	<i>2 h</i>
ID. 08	<i>30 min.</i>	X	X	X	X
ID. 09	X	X	X	X	X

3.1.4 – Tratamento duplex

Antes da deposição dos filmes, os substratos foram submetidos a um plasma de nitrogênio por um período de 2 h. Tentou-se ajustar o potencial ($V_b = -800V$), para que o substrato sofresse um aquecimento satisfatório e favorecendo a formação de nitretos sobre a superfície de maneira uniforme. Com a configuração do sistema de deposição disponível, não foi possível monitorar a variação de temperatura superficial sofrida pelo substrato durante a nitretação.

Terminada a fase de nitretação, sem “quebra” de vácuo, o próximo passo foi submeter o substrato a um plasma de silano (SiH_4) e assim, formar uma camada de a-Si:H sobre a superfície, para diminuir os gradientes de tensões entre o substrato e o filme, com isso obtendo uma melhor adesão. Finalmente, e novamente sem “quebra” de vácuo, foi gerado um plasma sobre o substrato com o gás precursor onde foi utilizado o metano (CH_4) puro ou metano incorporado com silano ($CH_4 + vol.5\% SiH_4$) dependendo da amostra. A figura 3.2, ilustra a formação das respectivas camadas, promovidas pelas etapas descritas anteriormente.

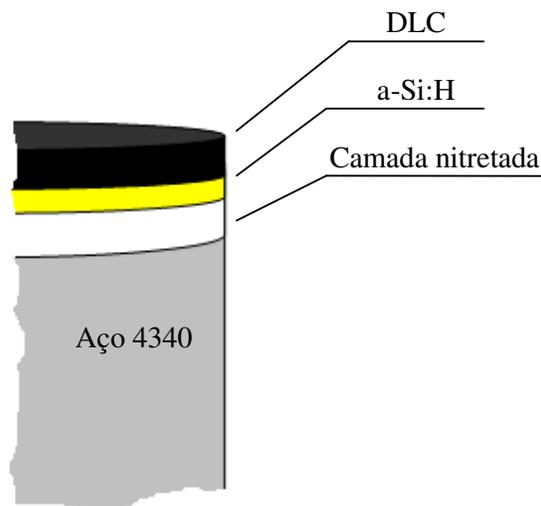


Figura 3.2 - O esquema mostra a formação de sucessivas camadas presentes sobre o substrato de aço AISI 4340.

3.2 - Caracterização dos filmes DLC e DLC-Si produzidos

3.2.1 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. O uso em conjunto da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e do feixe focalizado de íons (FIB) com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite sua imediata identificação e o FIB funciona como “bisturi” de íons que auxilia no corte e preparo das amostras. Além da identificação, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

As análises foram feitas pelo MEV (Quanta 200, FEI) no laboratório de MICROSCOPIA/DIMAT no modo alto vácuo, 20 kV e distância de trabalho próximo de 10 mm e as análises do FIB foram feitas no (Nova Nanolab, FEI), do INMETRO.

3.2.2 - Caracterização da rugosidade média (Ra)

O uso de um perfilômetro do tipo Dektak II foi empregado para determinar a rugosidade média (Ra) do substrato de aço AISI 4340 e dos filmes DLC e DLC-Si produzidos. A rugosidade média (Ra) representa a média em módulo das alturas dos picos e dos vales da superfície da amostra em relação a uma linha média. As medidas foram realizadas a partir de um comprimento de varredura com $L = 2$ mm, utilizando um padrão de varredura aleatório e radial (partindo do centro até a borda) da superfície das amostras com o perfilômetro, determinando seus perfis e a partir daí a sua rugosidade média (Ra). Para cada amostra foram realizadas quinze medidas e os valores de rugosidade média apresentados neste trabalho correspondem ao valor médio dessas medidas.

3.2.3 - Caracterização de adesão

A adesão dos filmes DLC ao substrato de aço AISI 4340 foi avaliada pelo método do riscamento “scratch test”. O equipamento utilizado no teste foi um tribômetro da CETR, conforme a figura 3.3 pertencente ao laboratório de Biomateriais e Tribologia da Divisão de Materiais LABIT/DIMAT do INMETRO. Foram testadas amostras com filmes DLC e DLC-Si. As cargas utilizadas foram de 1 a 15 N, variando linearmente em função do deslocamento da ponta sobre a amostra, com velocidade constante de 0,05 mm/s, sendo 4 riscos por amostra. O comprimento de cada risco foi de 5 mm.

A adesão dos filmes foi qualitativamente avaliada pela observação do modo de falha, onde teria ocorrido o primeiro deslocamento do filme. Após o teste, foi utilizado um microscópio óptico para capturar as imagens dos riscos. A ponta do riscador é feita de diamante com uma geometria Rockwell C com a conformidade da norma ISO (20502) [60].



Figura 3.3 - Tribômetro utilizado como ensaio de riscamento “scratch test”.

3.2.4 - Microindentação

A indentação é uma técnica usualmente utilizada para medir as propriedades micro e nanomecânicas dos materiais, sobretudo avaliando a dureza em filmes finos, onde as propriedades são dependentes da espessura [9]. Os testes micro e nanomecânicos consistem basicamente da obtenção de curvas de carregamento e descarregamento, versus profundidade de penetração da ponta de diamante a partir da superfície da amostra analisada.

As medidas de microdureza foram realizadas com indentador Vickers de modelo *CSM Instruments Micro Indenter (MHT)*, baseando-se na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. A figura 3.4 traz o aparelho de indentação Vickers e o desenho esquemático da ponta com forma piramidal de base quadrada. Para a determinação de microdureza, o equipamento oferece duas vias de análise: 1) *Por meio de determinação do tamanho das diagonais impressas por indentação*, utilizando as imagens do microscópio ótico e 2) *Por meio de cálculo numérico*, utilizando um programa do equipamento (versão 3.81.06). Uma mesa se movimenta com um motor, permitindo assim a localização das indentações por meio de um microscópio acoplado (figura 3.5), facilitando a determinação das diagonais (d1 e d2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide do ponto a ser indentado. Em seguida os principais parâmetros foram selecionados:

- Off set(calibração inicial de referência da ponta com a superfície da amostra): **15 mN**;
- Carga máxima: **75, 90, 100 e 250 mN**;
- Velocidade de indentação: **2 x (carga máx.) mN/min.**;
- Tempo de repouso: **0 s**;
- Número de indentações: **30**.

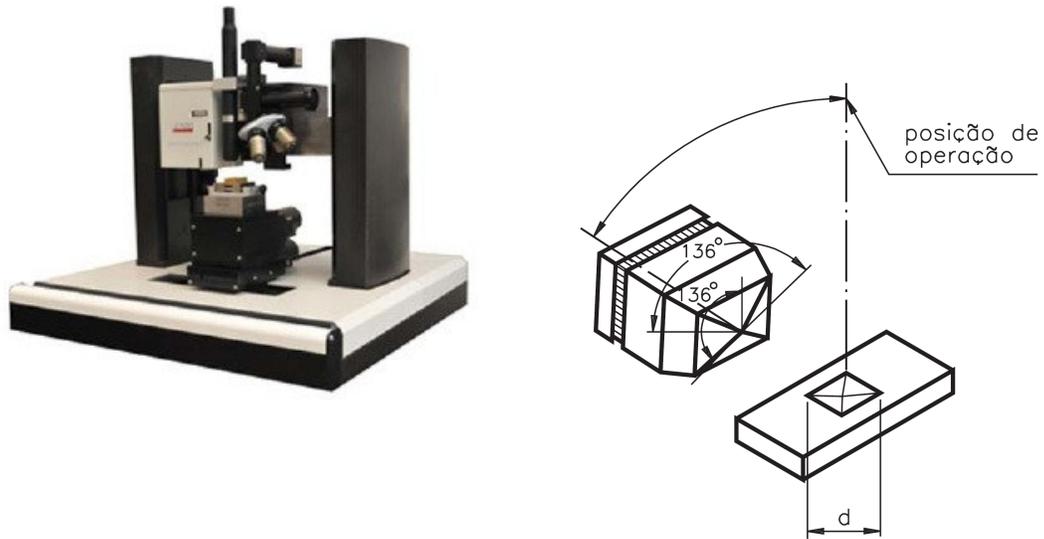


Figura 3.4 - Microindentador Vickers e a ponta de diamante piramidal com base quadrada.

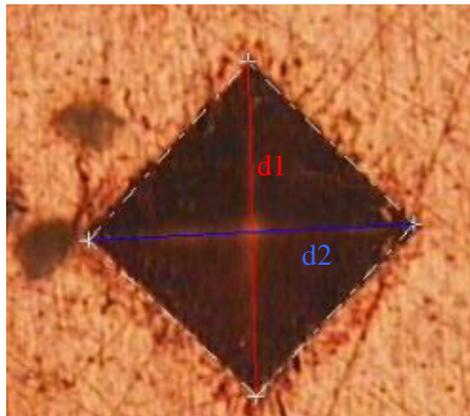


Figura 3.5 - Imagem de microindentação da amostra padrão de Cu do microscópio ótico para determinar d_1 e d_2 .

Durante a retirada do indentador, somente a porção elástica é recuperada, o que facilita a utilização de um método visual para medição no processo de contato, figura 3.6 [42].

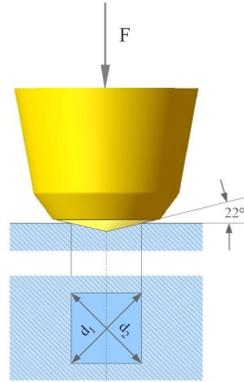


Figura 3.6 - Deformação elasto-plástica padrão em uma amostra após a indentação [42].

Durante a aplicação de carga a diagonal média pode ser dada por:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.1)$$

A área de contato projetada \$A\$, é descrita em função da geometria da ponta de diamante e independente da profundidade de contato total sob a carga máxima e depois a retirada da carga. Para um indentador ideal de Vickers, tem-se a seguinte relação para \$A\$:

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (3.2)$$

Portanto, a dureza Vickers pode ser obtida por:

$$H_v = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}} = \frac{P \cdot 2 \operatorname{sen}\left(68^\circ\right)}{d^2} \Rightarrow H_v = \frac{(1,8544) \cdot P}{d^2} \quad (3.3)$$

3.2.5 - Nanoindentação

No caso da nanoindentação, os experimentos foram realizados no laboratório LABIT/DIMAT do INMETRO, pelo método descrito por Oliver - Pharr [55, 56] e com a conformidade presente nas normas ISO [57, 58, 59]. O equipamento da empresa CETR e a ponta com a geometria Berkovich do nanoindentador, são ilustrados na figura 3.7 [58].

A nanodureza e módulo de elasticidade podem ser obtidos por meio de um ciclo de carregamento e descarregamento, como ilustrado na figura 3.8.

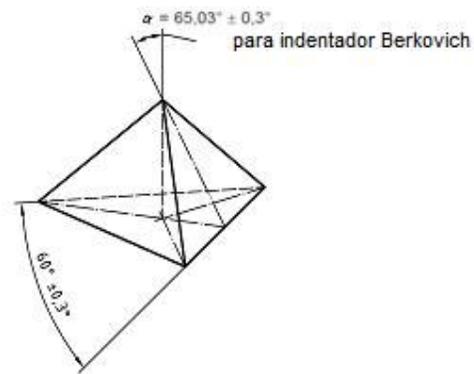
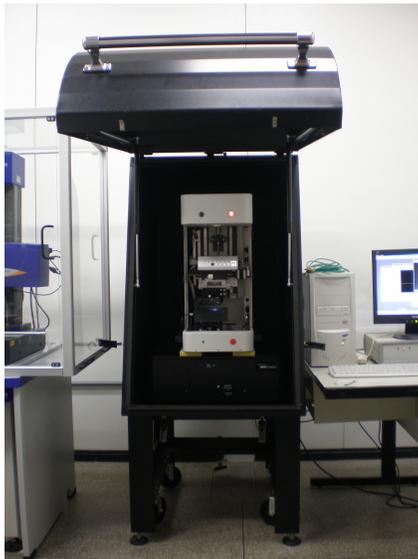


Figura 3.7 - Nanoindentador da CETR e a ponta de diamante piramidal com base triangular Berkovich [58].

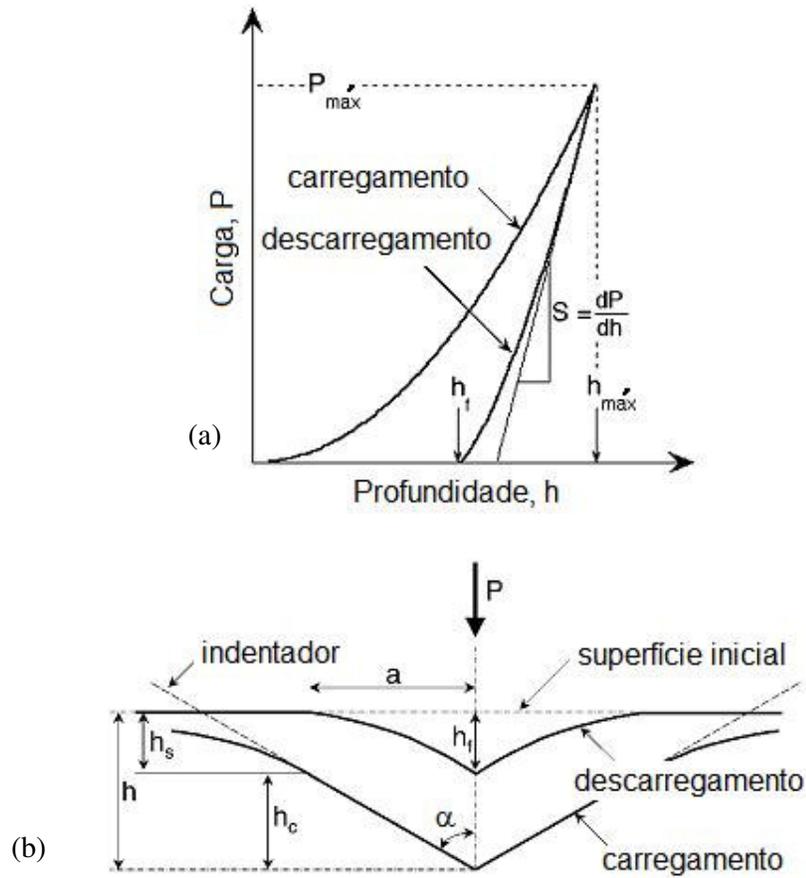


Figura 3.8 - (a) Curva típica de carga e descarga para um ensaio de indentação e (b) deformação elasto-plástica padrão em uma amostra durante e após a indentação [55].

Onde,

- $h_{máx.}$: profundidade máxima;
- $P_{máx.}$: carga máxima;
- h : profundidade da ponta do penetrador;
- h_c : profundidade de contato;
- h_f : profundidade residual;
- h_s : deslocamento da superfície no perímetro de contato;
- A_p : área de contato projetada em função de h_c ;
- H_{IT} : dureza medida pelo nanoindentador;
- E_{IT} : módulo elástico medido pelo nanoindentador;
- a : segmento residual.

Durante a aplicação de carga, o deslocamento pode ser dado por:

$$h = h_c + h_s \quad (3.4)$$

Assumindo que o “empilhamento” na borda de contato, seja desprezível o valor de h_s é dado por:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x.}}{S} \quad (3.5)$$

Onde, ε é uma constante que depende da geometria do indentador, sendo neste caso a geometria de ponta de Berkovich $\varepsilon = 3/4$ [57], e S é o coeficiente de rigidez. Portanto, usando a equação 3.5, para aproximar o deslocamento vertical da borda de contato, seguido da geometria devido ao aumento da profundidade, então é estabelecido contato limite entre o indentador e a superfície da amostra, que é dado por h_c :

$$h_c = h_{m\acute{a}x.} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x.}}{S} \quad (3.6)$$

A área projetada de contato A_p é descrita em função da geometria da ponta de diamante e da profundidade de contato h_c . Para um indentador com ponta de Berkovich ideal, tem-se a seguinte relação para A_p (modelo clássico de Oliver-Pharr) [55]:

$$A_p = f(h_c) \Rightarrow A_p = 24,5 \cdot h_c^2 \quad (3.7)$$

Finalmente, a dureza medida pelo indentador é dada por:

$$H_{IT} = \frac{P_{m\acute{a}x.}}{A_p} \quad (3.8)$$

O m3dulo de Young E_{IT} , pode ser obtido atrav3s do m3dulo el3stico reduzido E_r , com a seguinte rela33o [55]:

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}} \quad (3.9)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (3.10)$$

Onde,

ν_s , 3 a raz3o de Poisson da amostra de teste;

ν_i , 3 a raz3o de Poisson do indentador (para o diamante 0,07) [57];

E_r , 3 o m3dulo el3stico reduzido de contato entre a ponta e a amostra;

E_i , 3 o m3dulo el3stico da ponta do indentador (diamante $1,14 \times 10^6$ N/mm²);

C , 3 raz3o entre S/β , que relaciona a geometria da superf3cie de contato com a rigidez;

A_p , 3 3rea de contato projetada em fun33o de h_c .

3.2.6 - Caracterização tribológica

Os ensaios foram realizados no laboratório LABIT/DIMAT do INMETRO. O equipamento utilizado foi um Tribômetro da Marca CETR, de deslizamento (pino- sobre-plano) “reciprocating”, conforme ilustrado na figura 3.9. Os parâmetros relevantes para a realização dos ensaios foram:

- Carga normal: **5 N**;
- Amplitude de deslizamento: **5 mm**;
- Tempo de duração: **10.000 s**;
- Velocidade de deslizamento: **0,1 m/s**;
- Frequência: **10 Hz**;
- Ciclo motor: **600 RPM**;
- Distância percorrida: **1000 m**;
- Temperatura ambiente: **21 - 22 °C**;
- Umidade relativa: **56 - 58%**.

Como contra-corpo, foram utilizadas esferas de aço 440-C aço inoxidável, com diâmetro de 6,35 mm (1/4 in.), HRC 62. Antes dos ensaios, as amostras e os contra-corpos sofreram processo de limpeza em ultra-som com etanol por 5 minutos.

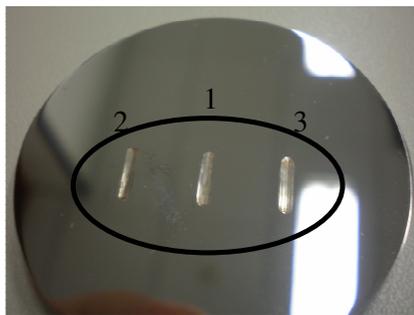


Figura 3.9 - Tribômetro com deslizamento “reciprocating” (pino-sobre-plano).

Com a intenção, não apenas de caracterizar o atrito, mas também de conhecer a resistência do filme, os ensaios foram organizados em número de três por amostra com os mesmos parâmetros e as mesmas condições, figuras 3.10 (a) e (b). Partiu-se de uma condição de carga igual a 5N, que foi adotada com base nos artigos [47, 52, 53] e também, por segurança, utilizou-se como referência o ensaio de “scratch” para ajustar a o valor da carga, exceto para o ensaio da amostra ID. 05, no primeiro ciclo, onde a distância percorrida foi a metade dos demais ensaios.

Os resultados das curvas de atrito, foram exportados diretamente em forma de banco de dados, que podem ser abertos no programa específico do equipamento ou exportados para um “filtro” de dados, onde seus valores gerados são médias, diminuindo assim a “massa” de dados podendo ser plotados em programas licenciados.

Para o cálculo do desgaste, um perfilômetro de marca Taylor Hobson (ver figura 3.11) foi usado como apalpador, sendo capaz de mapear as regiões de desgaste diretamente, e com isso, por meio do próprio programa foi possível calcular o volume do material desgastado para cada trilha, ver figura 3.12. Finalmente, uma vez determinado o volume de desgaste de cada trilha, é simples obter o cálculo da taxa de desgaste ocorrido no material.



(a)



(b)

Figura 3.10 - Amostras de aço puro (a) e recoberta com DLC (b), com suas respectivas trilhas.

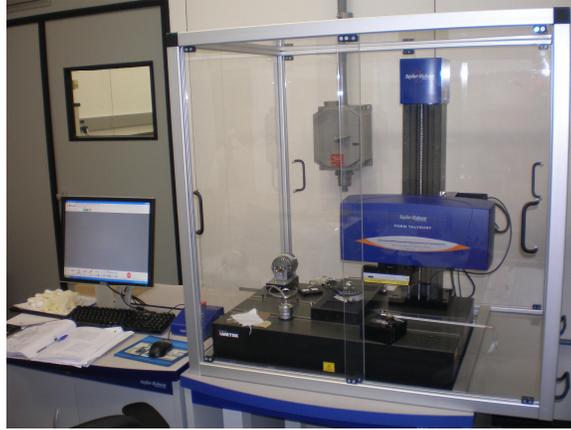


Figura 3.11 - Perfilômetro usado para determinação do volume de desgaste.

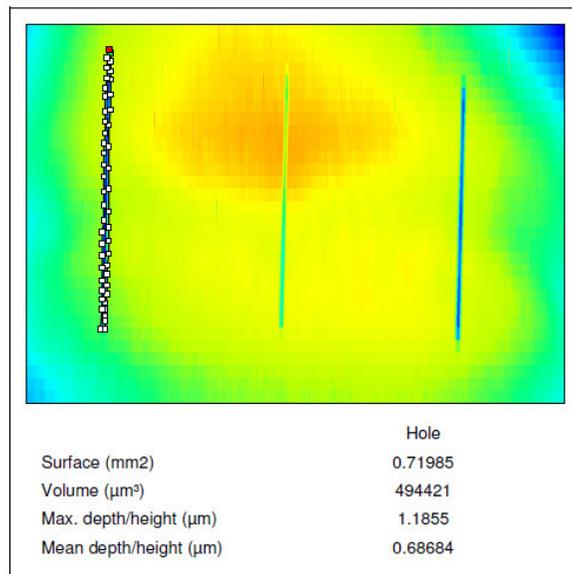


Figura 3.12 - Imagem de uma superfície nivelada, para cálculo do volume desgastado de cada trilha.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Propriedades dos filmes

Uma característica a ser destacada, em se tratando de filmes finos, é a espessura do filme. Convencionalmente, pode-se determinar a espessura do filme, utilizando-se um perfilômetro ao longo da superfície do filme devidamente preparado com formato de degrau, avaliando em média a diferença de nível da parte recoberta com filme e a outra não recoberta. Neste trabalho, a avaliação da espessura foi efetuada por outra técnica, auxiliada com o uso do (MEV) *Microscopia eletrônica de varredura* combinada com feixe de íons (FIB) *Feixe focalizado de íons*. As imagens das figuras 4.1 e 4.2, foram realizadas no laboratório de MICROSCOPIA/DIMAT do INMETRO onde, o processo revela camadas, podendo medir a espessura do filme, avaliar a estrutura de camadas intermediárias e a composição química da amostra.

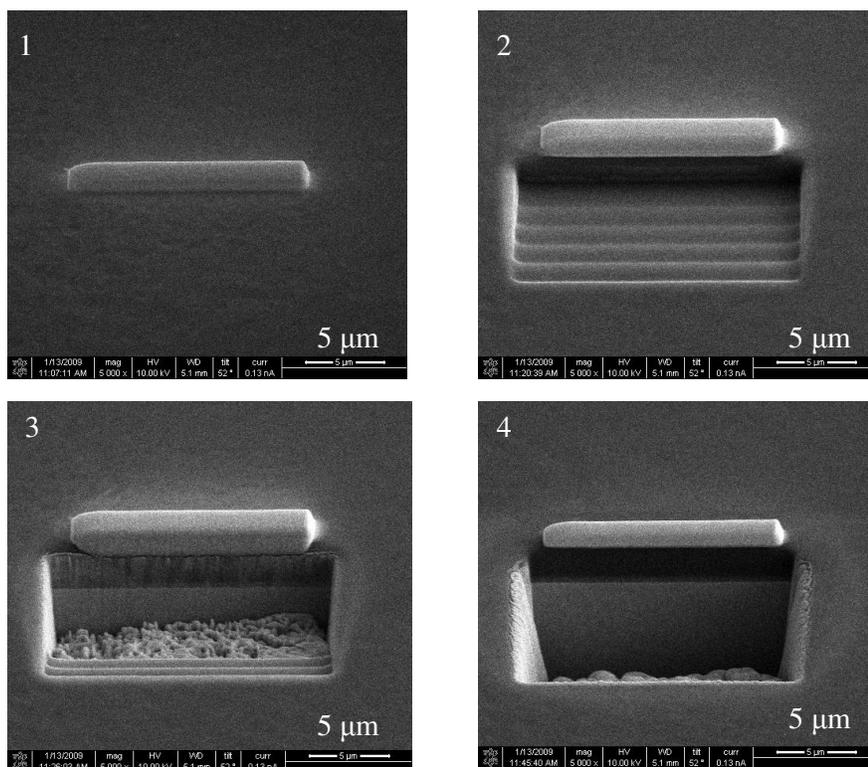


Figura 4.1 - Imagens de micrografia da amostra ID. 05, detalhando o processo de desbaste da superfície do filme, revelando as camadas mais internas.

A micrografia 1 da figura 4.1 mostra inicialmente um depósito de platina, com a finalidade de garantir proteção e integridade ao revestimento de DLC. Em seguida na micrografia 2, um processo de “sputtering” promovido pelo feixe íons de Gálio dá início ao desbaste da superfície, neste caso na forma de “degraus”. Na micrografia 3 o filme DLC começa a se revelar juntamente com o substrato. Note que há formação de um re-depósito na parte inferior. Finalmente na micrografia 4, o processo de “sputtering” está terminado e com um acabamento desejado revelando completamente os devidos revestimentos e o substrato da amostra, deixando-a preparada para ser analisada de perfil pelo MEV, como revelam as figuras 4.2 (a) e (b).

A figura 4.2 (a) mostra a sequência de camadas depositadas por platina, DLC, silício amorfo (a-Si:H) e finalmente o substrato AISI 4340. Em relação à figura 4.2 (b) tem-se a medida de espessura para o filme DLC ~ 2,4 µm e para a camada de silício amorfo ~ 350 nm, entre o filme e o substrato.

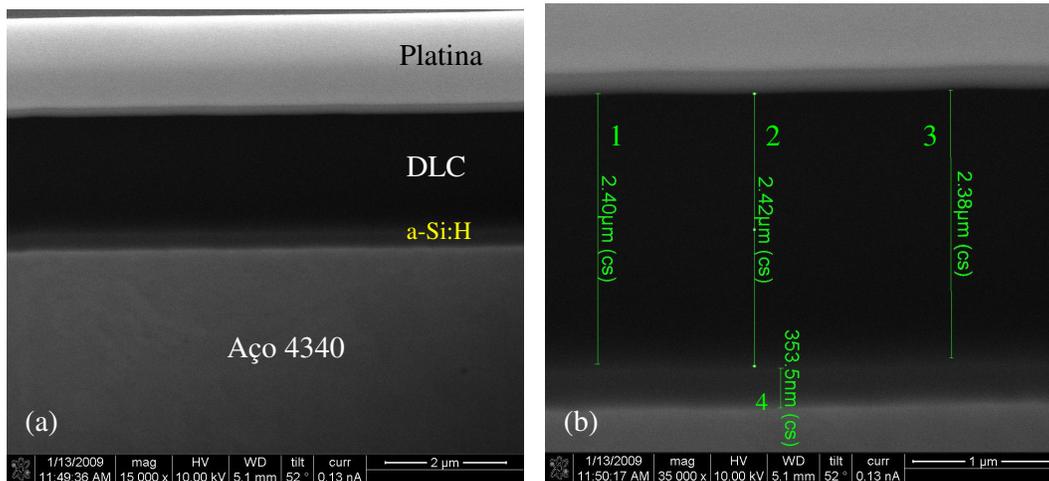


Figura 4.2 - (a) Revela as camadas de proteção de Platina (Pt) ao filme de DLC, seguido pelo silício amorfo (a-Si:H) e do substrato AISI 4340. (b) Os segmentos 1, 2 e 3, são valores médios de espessura para o DLC, e o segmento 4 está relacionado com a espessura da camada de silício amorfo entre o DLC e o substrato.

Outra análise realizada pelo MEV, foi caracterizar quimicamente a amostra ID. 05, obtendo espectros de energia dos elementos presentes na amostra para uma determinada área, com a técnica de (EDS) *Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x*. Na figura 4.3 revelam “picos” predominantes, como para o carbono presente na região do filme DLC, assim como a presença de silício devido a camada intermediária.

Foi possível além de fazer espectros característicos, ilustrando as regiões de concentrações dos elementos, que variam ao longo do perfil da amostra para cada elemento químico predominante como o Ga e Pt oriundos do FIB e também a presença Mn, Al e Fe que compõem o aço. Com isso, a identificação dos elementos permite ao equipamento mapear a distribuição destes elementos químicos presentes, gerando mapas composicionais de elementos desejados. A figura 4.4, mostra o mapeamento para os principais elementos presentes na amostra ID. 05.

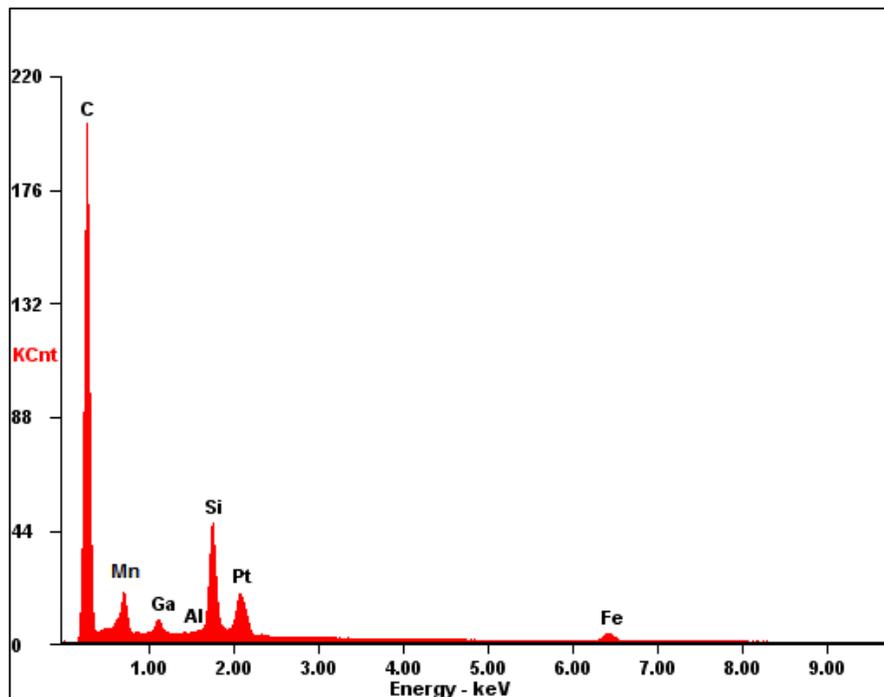


Figura 4.3 - Espectro característico de EDS evidenciando os elementos químicos presentes na amostra ID. 05 depositado em um substrato de aço AISI 4340.

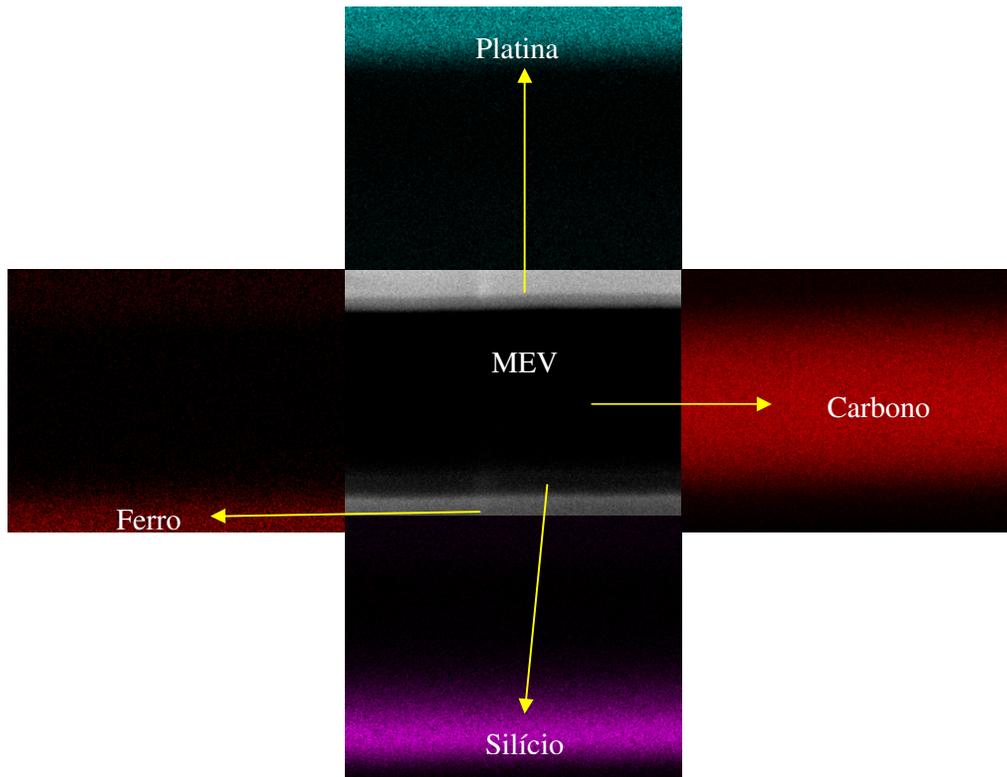


Figura 4.4 - Regiões com predominância dos principais elementos químicos na amostra ID. 05 vista de perfil de filme DLC depositada em um substrato de aço AISI 4340.

Outra característica física importante, no que diz respeito à qualidade da superfície é a rugosidade média (Ra). A tabela 4.1, mostra os resultados das amostras recobertas e não recobertas com o filme DLC.

Tabela 4.1 - Rugosidade média (Ra) das amostras nitretada, recoberta com DLC puro, nitretada e recoberta com DLC puro, nitretada e recoberta com DLC-Si, com plasma de argônio e finalmente, o aço polido AISI 4340.

<i>Amostra</i>	<i>Tratamento</i>	<i>Ra (μm)</i>	<i>Desvio padrão (μm)</i>	<i>Coef. de variação</i>
ID. 04	AISI 4340/N ₂	0,036	0,003	8,3%
ID. 05	DLC	0,035	0,003	8,6%
ID. 06	N ₂ /DLC	0,044	0,003	6,2%
ID. 07	N ₂ /DLC-Si	0,035	0,002	4,8%
ID. 08	AISI 4340/Ar	0,032	0,002	6,0%
ID. 09	AISI 4340	0,023	0,002	7,8%

As amostras nitretada (ID.04) e recoberta com DLC puro (ID.05), praticamente apresentaram o mesmo valor de rugosidade. Já a amostra nitretada/DLC (ID.06) apresentou um aumento da rugosidade, em relação ao aço nitretado (ID. 04) que pode estar relacionado com os defeitos na superfície gerados pela nitretação, combinada com o aumento da tensão interna do filme DLC podendo criar distorções na superfície. Em relação a amostra nitretada/DLC-Si (ID.07) a rugosidade apresentou valores semelhantes aos do aço nitretado (ID. 04). Na amostra (ID. 08) foi gerado um plasma de argônio com intuito de limpar a superfície, onde aparentemente notou-se um aumento na rugosidade em relação ao aço polido (ID. 09) devido ao bombardeio dos íons de argônio criando defeitos na superfície. A amostra (ID. 09) de aço polido, a rugosidade mostrou-se menor se comparada com as outras amostras.

4.2 - Ensaio de scratch

Os filmes foram submetidos a mesma variação linear crescente em módulo de carga (1 a 15 N), representado pela força normal F_z . A curva de força lateral F_x está relacionada com a força de atrito, conforme os gráficos observados nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 onde, estas curvas apresentam dois comportamentos distintos, antes de atingir o ponto crítico x , assim determinando sua carga crítica L_c correspondente e depois do ponto crítico. Em relação ao DLC na figura 4.5, na primeira parte de atuação da F_x antes do ponto crítico, o comportamento da força de atrito mostrou-se praticamente linear e crescente em módulo sem sofrer variações significativas até o ponto crítico em $x = 2,094 \text{ mm}$. A partir do ponto crítico até 5,0 mm, a curva F_x apresentou dispersões elevadas, isto se deve ao fato do revestimento do filme DLC dar início a formação de trincas, ocorrência de deslocamento do filme sobre o substrato nas linhas laterais, ver imagem do risco da figura 4.5, formando padrões de deslocamento característico para DLC sobre aço e com o deslocamento, a ponta do riscador entra em contato com outra superfície, modificando assim a força de atrito de forma significativa.

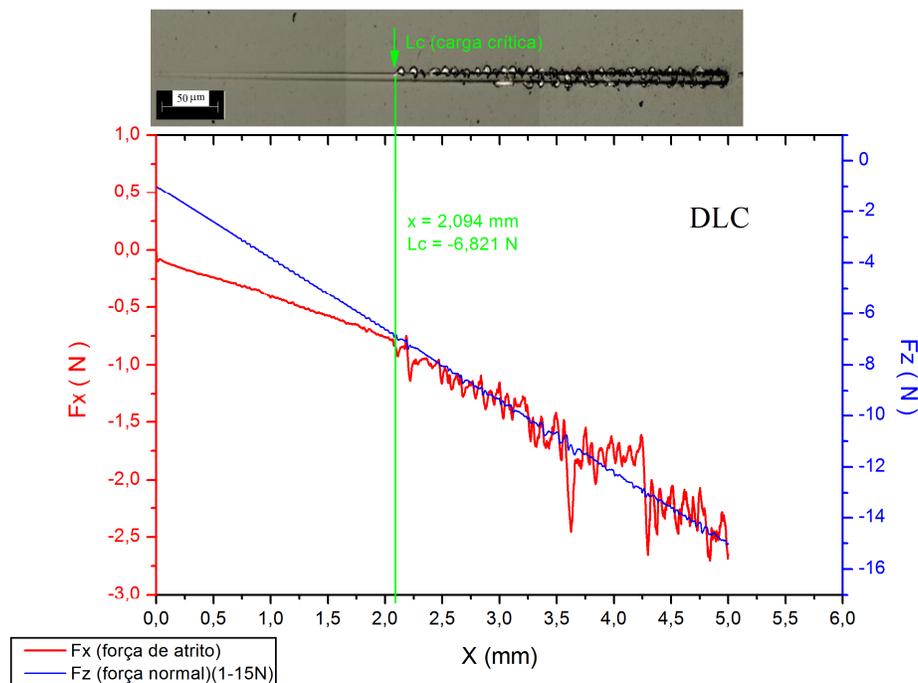


Figura 4.5 - Curvas de força indicando o ponto crítico do deslocamento na imagem de riscamento do filme DLC.

Em relação a amostra nitretada/DLC como mostra a figura 4.6, o padrão de deslocamento mostrou-se mais relevante e maior na região interna do risco, diferentemente da figura 4.5 e da figura 4.7 mais presente nas bordas. O ponto crítico ocorreu em $x = 1,622 \text{ mm}$, com carga crítica $L_c = -5,583 \text{ N}$.

Para a amostra nitretada/DLC-Si como mostra a figura 4.7, o deslocamento ocorreu em $x = 2,888 \text{ mm}$, com carga crítica $L_c = -9,041 \text{ N}$, onde o padrão de deslocamento apresentado mostrou-se bastante semelhante com o do filme DLC da figura 4.5. Na imagem do risco da figura 4.7, observou-se um deslocamento isolado antes de atingir o ponto crítico, isto pode ocorrer localmente sendo chamado de “evento isolado” [60], promovido por algum defeito do filme em sua produção, mas não comprometendo sua integridade ao longo do risco como pode-se notar na imagem do risco e no seu resultado.

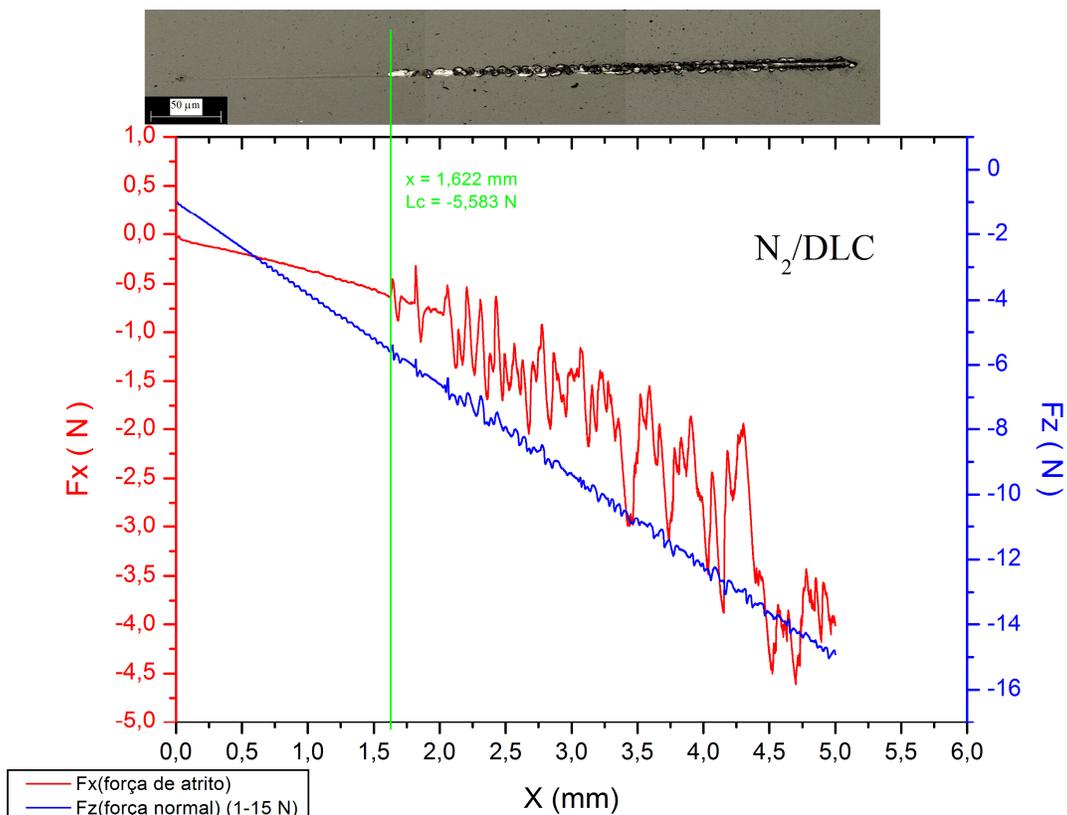


Figura 4.6 - Curvas de força indicando o ponto crítico do deslocamento na imagem de riscamento do filme N_2/DLC .

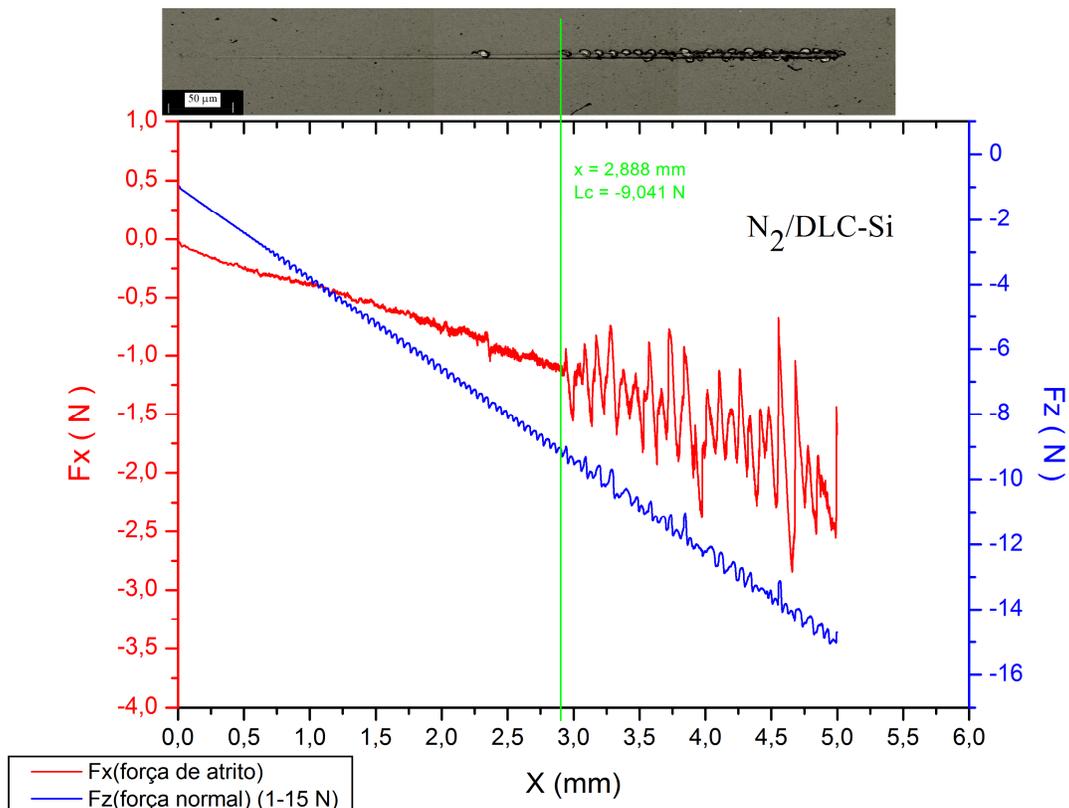


Figura 4.7 - Curvas de força indicando o ponto crítico do deslocamento na imagem de riscamento do filme $N_2/DLC-Si$.

Na comparação entre os riscos das figuras 4.5, 4.6 e 4.7, nota-se que a amostra nitretada/DLC obteve resultado com menor valor da carga crítica em relação as outras, seguido pela amostra com filme DLC puro e por último a amostra nitretada/DLC-Si, onde esta apresentou o melhor resultado [66]. O resultado reflete que o filme da amostra nitretada/DLC-Si melhorou de certa forma a adesão em relação ao filme da amostra nitretada/DLC em 23% da carga aplicada, mostrando de fato que a incorporação de silício afetou de forma razoável a adesão do filme ao substrato. A tabela 4.2, mostra os resultados da carga crítica L_c para todos os ensaios.

Tabela 4.2 - Cargas críticas (L_c) dos respectivos recobrimentos, submetidos ao deslocamento de 5 mm e a variação em módulo da carga normal linearmente crescente de (1 a 15 N).

	DLC	N₂/DLC	N₂/DLC-Si
Carga crítica L_c (N)	6,82	5,58	8,94
	7,08	5,50	9,04
	6,44	5,01	8,42
	7,00	5,00	8,57
	Média (N)	6,83	5,27
<i>Desvio Padrão (N)</i>	0,287	0,310	0,295
<i>Coef.de variação (%)</i>	4,2	5,9	3,4

4.3 - Ensaio de microdureza

A tabela 4.3 apresenta os valores de microdureza obtidos após a realização de dez indentações sobre o substrato de aço AISI 4340. O valor médio, o desvio padrão e o coeficiente de variação das medidas também estão indicados.

Tabela 4.3 - Valores de microdureza Vickers do aço AISI 4340.

Amostra: 4340		
ID: 05		
Carga: 250 mN		
d (μm)	H_v	
7,7	782	
7,5	824	
8,0	724	
8,1	707	
7,7	782	
8,1	707	
8,3	673	
8,1	707	
7,7	782	
8,2	689	
7,9	738	Média
0,26	50,5	Desvio padrão
3,3 %	6,8 %	Coef. de variação

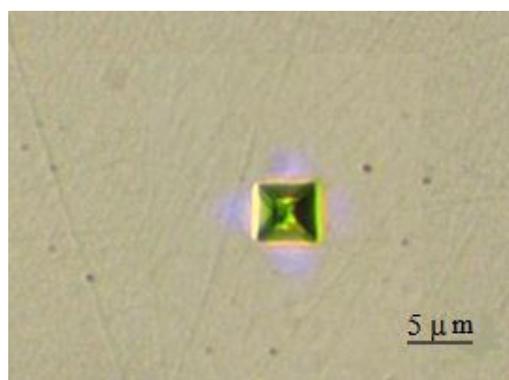


Figura 4.8 - Microindentaçao do Aço AISI 4340.

4.4 - Ensaio de nanodureza

Os resultados de nanodureza foram obtidos baseando-se no modelo clássico de Oliver-Pharr [55, 56] em conformidade com as normas ISO [57-59]. A seqüência de cargas utilizada foi: 7, 10, 20, 30, 40 e 50 mN. Para as amostras nitretada/DLC e com DLC puro, os valores de dureza na figura 4.9, se mantiveram em torno de (18 a 21 GPa), onde estes valores são encontrados na literatura [1, 2, 39]. No caso da amostra nitretada/DLC-Si, os valores de dureza diminuíram para uma faixa entre (12 a 16 GPa), onde também encontra-se dentro dos valores de dureza para DLC-Si [45].

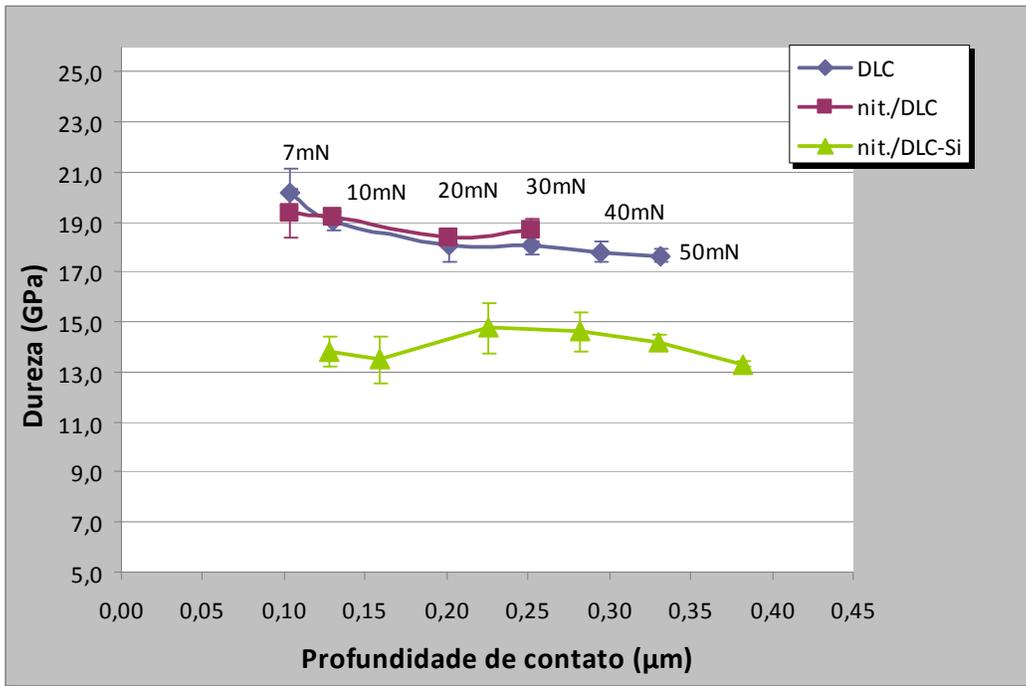


Figura 4.9 - Medidas de nanodureza dos filmes DLC e DLC-Si, em função da profundidade de contato (h_c).

Em relação ao módulo elástico (figura 4.10), foi possível observar que para as amostras nitretada/DLC e com DLC puro houve uma queda no valor do módulo entre 140 e 160 GPa para as cargas de 7 e 10 mN. Para as demais cargas, o módulo elástico se manteve em torno de 150 GPa.

Observa-se uma maior dispersão no módulo elástico da amostra nitretada/DLC-Si, entre 105 a 130 GPa, onde estes módulos são menores comparados com os valores encontrados na literatura. Esta dispersão é inerente ao método de medição aplicado. A partir de 0,2 μm de penetração o módulo elástico tende a tornar-se constante, e de acordo com a literatura os resultados esperados estariam em torno de 140 a 220 GPa [2, 39, 62, 63, 66].

Para a profundidade de contato superior a 0,25 μm , o limite de 10% da espessura do filme não é mais preservado, ver figura 4.11, e a influência do substrato de aço AISI 4340 é que passa a contribuir tanto na dureza, quanto no módulo elástico, respectivamente 6 a 7 GPa e 50 a 70 GPa. Os valores para dureza estão de acordo com valores usualmente encontrados. Se uma comparação for feita, segundo Robertson e Papakonstantinou [1, 45], este filme é classificado como duro. Onde as durezas relatadas variam entre 10 a 20 GPa.

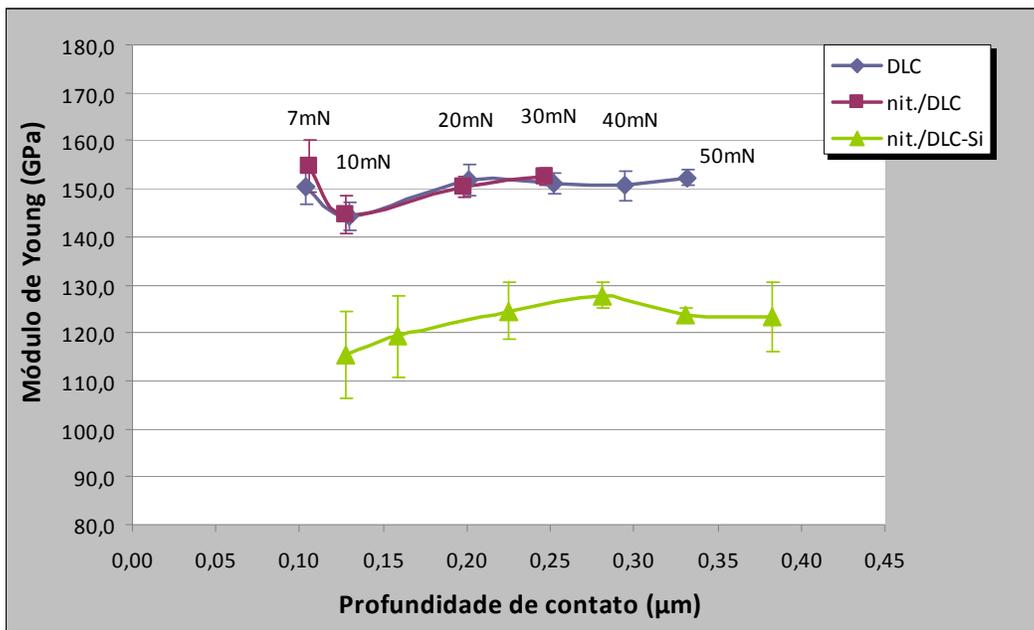


Figura 4.10 - Medidas do módulo elástico dos filmes DLC e DLC-Si, em função da profundidade de contato (h_c).

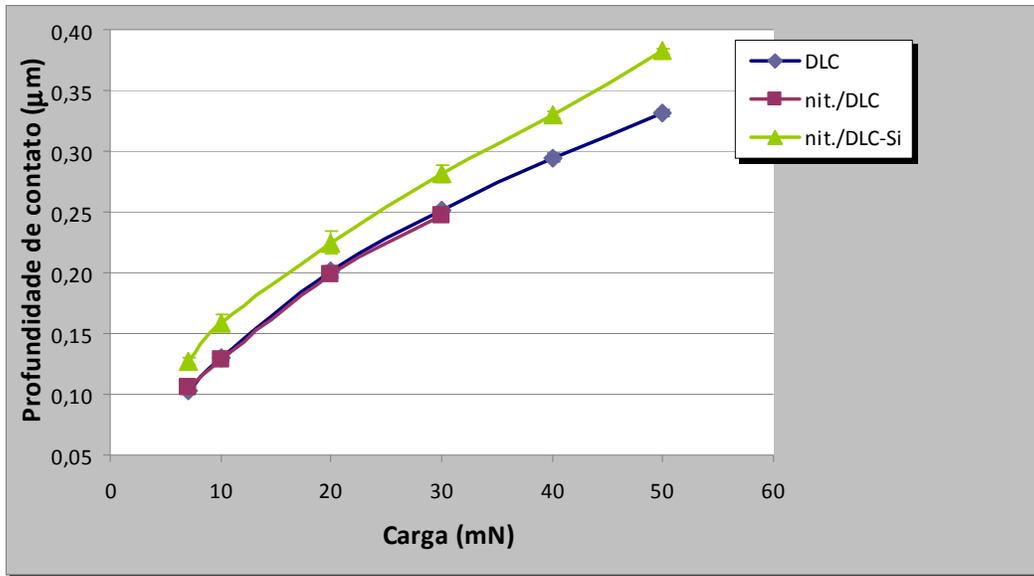


Figura 4.11 - Relação da profundidade de contato (h_c) entre os filmes DLC e DLC-Si, em função da carga máxima aplicada.

As curvas de carregamento e descarregamento para cada faixa de carga máxima das amostras de DLC puro, nitretada/DLC e nitretada/DLC-Si são mostradas nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14, respectivamente.

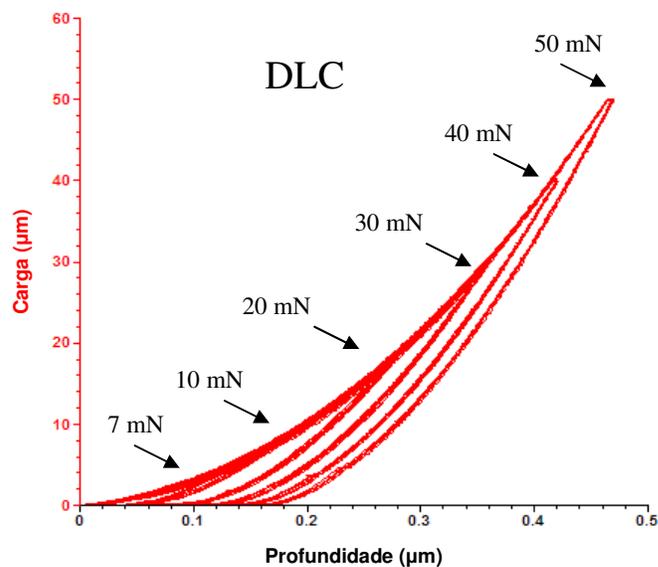


Figura 4.12 - Curvas de carregamento e descarregamento em função da profundidade máxima ($h_{m\acute{a}x.}$) para o filme DLC.

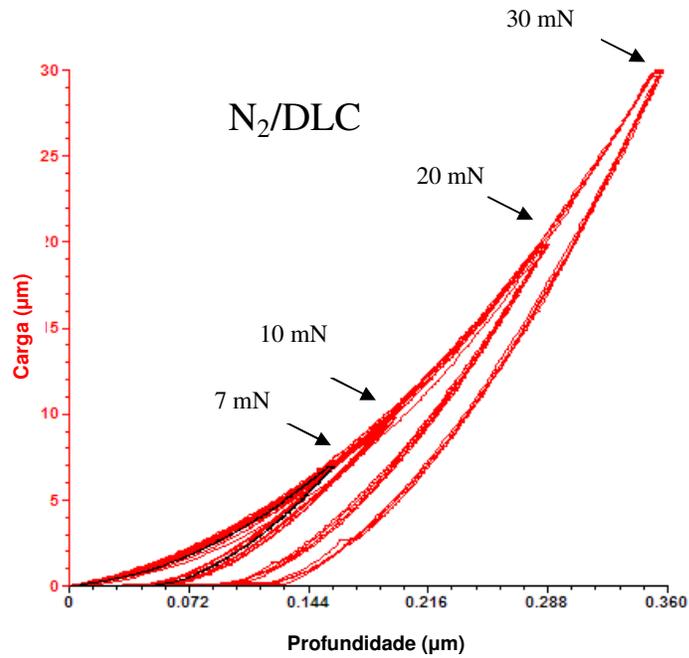


Figura 4.13 - Curvas de carregamento e descarregamento em função da profundidade máxima ($h_{\text{máx.}}$) para o filme N_2/DLC .

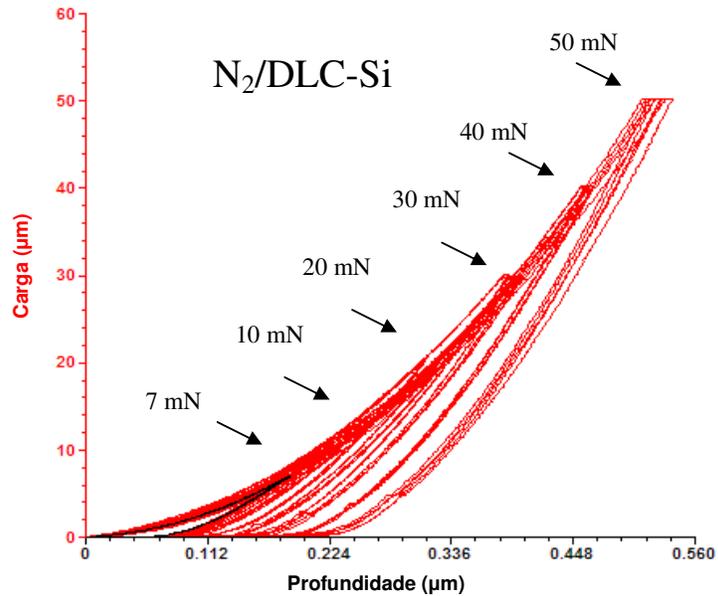


Figura 4.14 - Curvas de carregamento e descarregamento em função da profundidade máxima ($h_{\text{máx.}}$) para o filme $\text{N}_2/\text{DLC-Si}$.

4.5 - Ensaios tribológicos

4.5.1 - Atrito

Para o aço AISI 4340 e seus respectivos revestimentos de DLC, foram realizados ensaios com as mesmas condições, ver seção 3.2.3, e referenciados em J. R. Gomes *et al.* [52] e R. F. Silva *et al.* [53]. A figura 4.15, mostra a comparação dos resultados obtidos para as amostras revestidas com filme DLC puro, nitretada/DLC, nitretada/DLC-Si e para o aço AISI 4340.

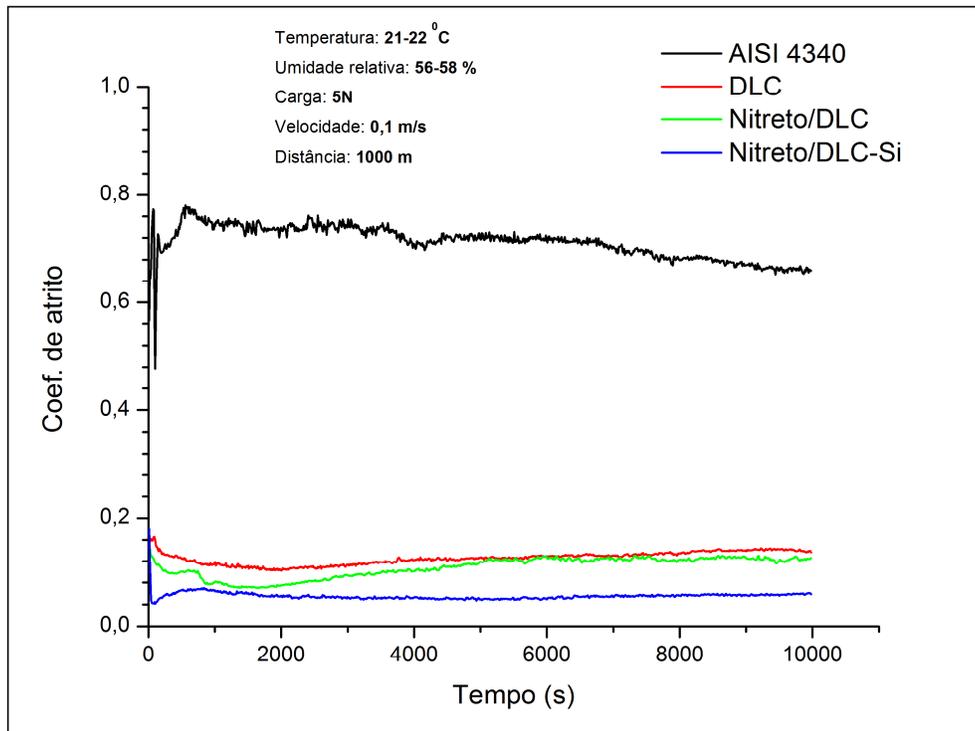


Figura 4.15 - Comparação entre as curvas de atrito dos filmes DLC e DLC-Si e o aço AISI 4340.

O valor médio do coeficiente de atrito da amostra de aço ficou em torno de 0,71. Comparando diretamente o resultado apresentado pela amostra não revestida, com o valor obtido para as com revestimento, em torno de 0,13 para filme DLC puro, e de 0,11 para a amostra nitretada/DLC, nota-se uma grande redução média para ambos os filmes em torno de 81%. Em relação à amostra nitretada/DLC-Si, com valor médio de 0,05, constatou-se uma redução muito mais significativa de atrito de aproximadamente 93%.

Isto pode ser explicado pelo modelo de atrito de filmes a-C:H:Si apresentado por Oguri e Arai [61, 64, 65]. De acordo com este modelo, o SiO_2 e H_2O são formados durante os ensaios em atmosfera ambiente. Enquanto na fase inicial do ensaio a presença de SiO_2 normalmente apresenta um coeficiente alto contra o aço, no decorrer do ensaio se torna lubrificante devido à adsorção de água na superfície de SiO_2 , e o coeficiente tende a diminuir. Isto é chamado “lubrificação contaminante” e foi descoberto para cerâmica de Si. Além disso, pode haver deposição de material do filme nas esferas de aço, alterando as condições de superfície de aço vs. filme para filme vs. filme [39, 61]. A figura 4.16 mostra uma comparação somente entre as curvas de atrito dos filmes DLC e DLC-Si, com ampliação para uma melhor visualização do comportamento do atrito nos estágios iniciais para cada ensaio. Na etapa inicial a curva da amostra nitretada/DLC-Si apresentou um valor maior em relação às demais e logo ocorreu uma queda abrupta atingindo um valor mínimo em torno de 0,04. A partir de 100 s tornou a crescer e estabilizou-se próximo de 0,07 até 1000 s. As amostras de DLC e nitretada/DLC apresentaram praticamente o mesmo valor de partida.

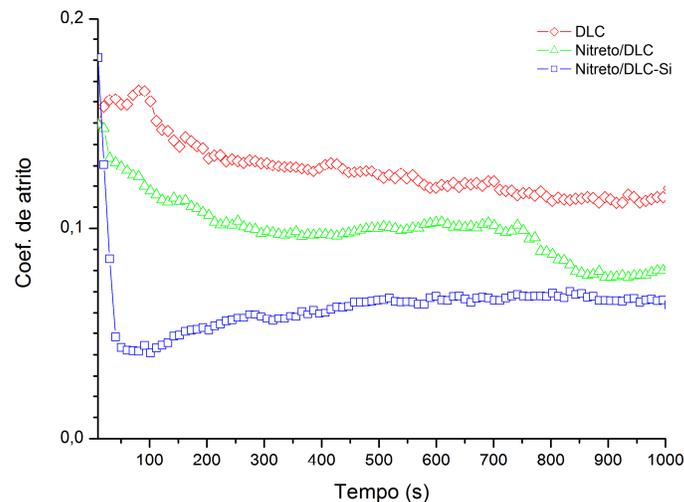


Figura 4.16 - Ampliação das curvas de atrito dos filmes DLC e DLC-Si.

4.5.2 - Desgaste

Os resultados de desgaste foram obtidos juntamente dos ensaios para a determinação do coeficiente de atrito abordado anteriormente, na seção 4.4.1. Antes da avaliação do desgaste, foi necessário determinar o volume de desgaste de cada trilha por amostra. Na tabela 4.4, encontra-se o volume de duas trilhas do material desgastado por amostra de filme DLC, nitretada/DLC, nitretada/DLC-Si e de aço AISI 4340 [39, 52].

Tabela 4.4 - Relação de amostras com suas respectivas trilhas, onde para cada trilha tem-se cinco medições de volume de desgaste.

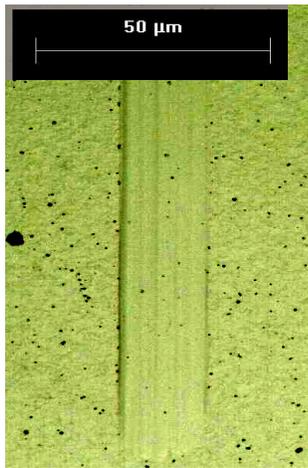
AMOSTRA	DLC $10^{-3}x$ (mm ³)		Nit./DLC $10^{-3}x$ (mm ³)		Nit./DLC-Si $10^{-3}x$ (mm ³)		AISI 4340 $10^{-1}x$ (mm ³)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Trilha	1	2	1	2	1	2	1	2
Volume 01	0,312	0,309	0,416	0,494	3,54	2,65	1,666	1,627
Volume 02	0,314	0,305	0,440	0,508	3,71	2,64	1,666	1,626
Volume 03	0,296	0,295	0,387	0,512	3,76	2,75	1,665	1,627
Volume 04	0,302	0,293	0,394	0,502	3,56	2,81	1,666	1,626
Volume 05	0,295	0,316	0,409	0,496	3,71	2,82	1,665	1,627
<i>Média</i>	0,304	0,304	0,410	0,503	3,66	2,74	1,666	1,627
<i>Desvio padrão</i>	0,009	0,009	0,021	0,008	0,097	0,088	*	*
<i>Coef. de variação</i>	2,9%	3,1%	5,1%	1,5%	2,7%	3,2%	*	*

* *Valor desprezível*

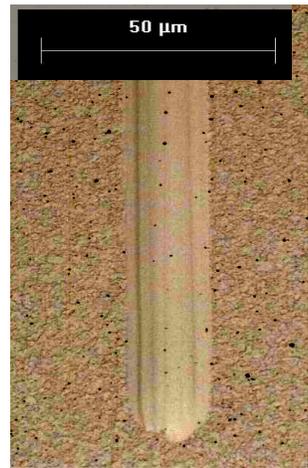
As trilhas de desgaste, foram analisadas qualitativamente em um microscópio ótico, para se ter uma idéia do desgaste que sofreram. As imagens da figura 4.17, revelam o dano ocorrido nos filmes DLC e DLC-Si.

Comparando as duas trilhas da figura 4.17 (a) e (b), aparentemente não se percebe de forma clara que os desgastes tenham ocorrido de forma diferente entre os filmes. Em relação a figura 4.17 (c), nota-se um desgaste acentuado na região inferior da figura “região brilhante”, onde provavelmente revela a superfície do substrato de aço AISI 4340. A amostra nitretada/DLC-Si foi cortada transversalmente, em relação as trilhas de desgaste com a intenção de verificar se o filme sofreu desgaste de fato ou se o

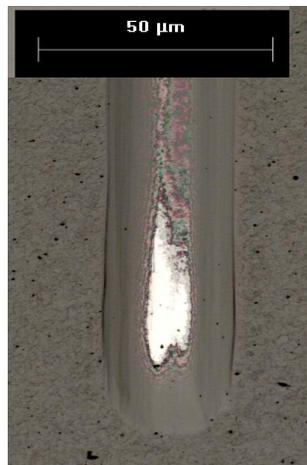
filme e o substrato sofreram deformação plástica, interferindo na medição do volume desgastado do material. As figuras 4.18 (a) e (b) são micrografias transversais obtidas por MEV que mostram a forma das trilhas 1 e 2, respectivamente, para a amostra nitretada/DLC-Si após os ensaios de desgaste. Os cortes foram realizados na metade do comprimento das trilhas. Como pode ser observado, tanto o filme, quanto o substrato não sofreu deformação plástica.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.17 - Comparação entre as trilhas de desgaste das amostras com filme DLC (a), nitretada/DLC (b) e nitretada/DLC-Si (c).

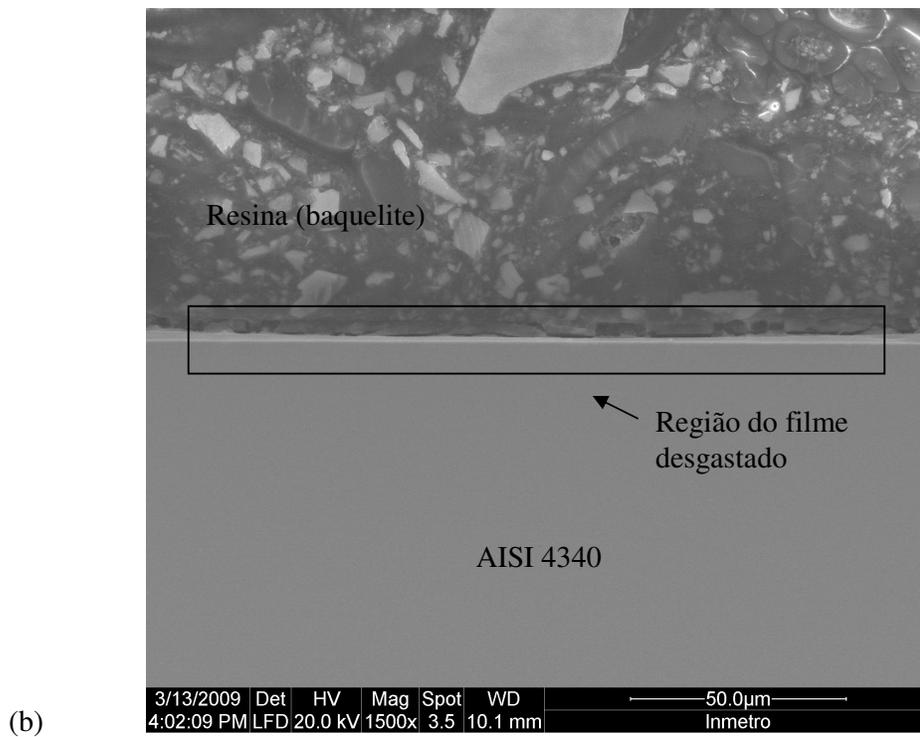
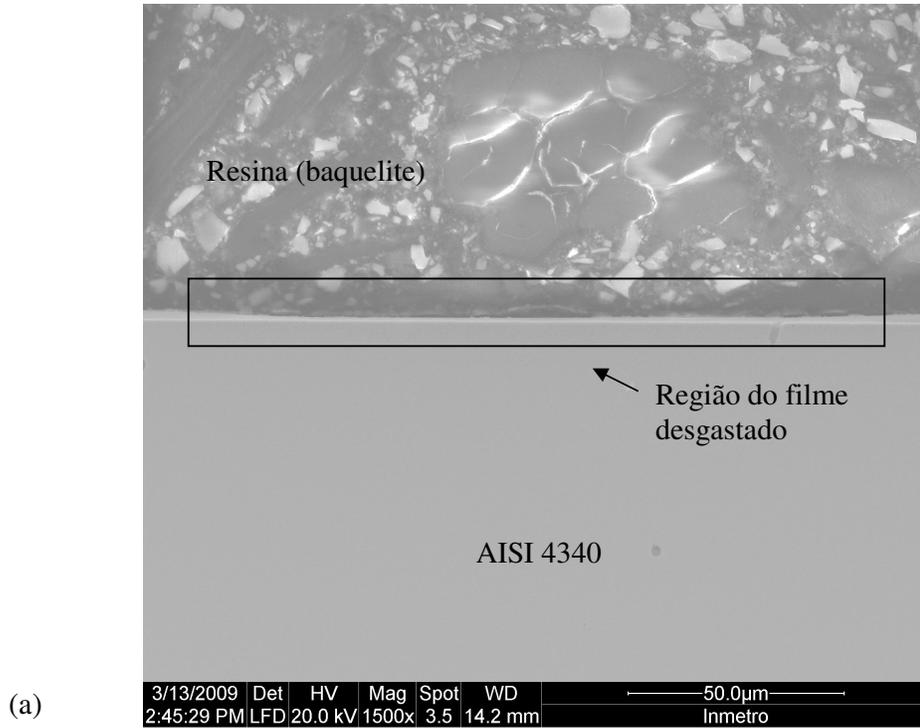


Figura 4.18 - As micrografias confirmam o desgaste ocorrido apenas pelo filme, sem a deformação do substrato tanto para trilha 1 (a), quanto para trilha 2 (b).

Como foi mencionado para o caso do atrito, na seção 4.4.1, este perfil de desgaste aparentemente mostra que pode ter sido causado também pela presença de SiO_2 [61, 64, 65] e tem contribuição direta com o processo de desgaste. A formação deste particulado tem um caráter abrasivo, favorecendo um maior desgaste de ambas as superfícies de contato (filme e esfera). Porém, outros mecanismos de desgaste podem estar envolvidos, como o desgaste adesivo.

Quando se trata de desgaste outra grandeza que é bastante expressiva é o valor da taxa de desgaste. Esta taxa depende diretamente do volume desgastado da trilha da amostra, inversamente da carga aplicada e da distância total percorrida do ensaio, ver seções 2.2.2 e 3.2.3 . A figura 4.19 mostra as taxas de desgaste dos filmes submetidos às mesmas condições do substrato de aço AISI 4340.

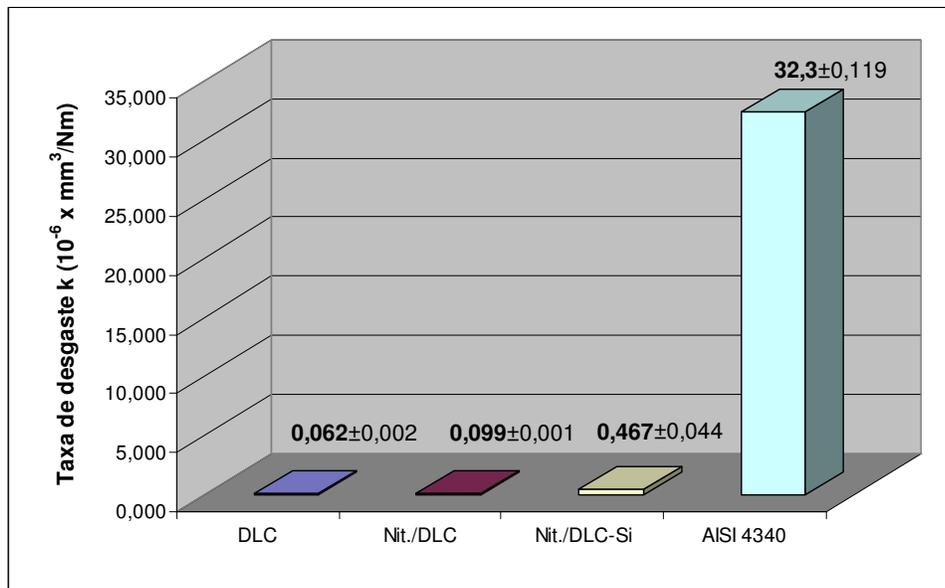


Figura 4.19 - Taxas de desgaste das amostras com filme DLC, nitretada/DLC, nitretada/DLC-Si e o aço AISI 4340.

Fazendo uma comparação direta apenas entre os filmes DLC e o DLC-Si, os filmes DLC obtiveram os melhores resultados, comparado com o filme DLC-Si, apresentando taxa de $(0,06 \text{ a } 0,1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm})$ para os filmes DLC e $(0,47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm})$ para o DLC-Si. A figura 4.20 mostra de forma significativa a diferença de desgaste para os filmes DLC em relação ao filme DLC-Si.

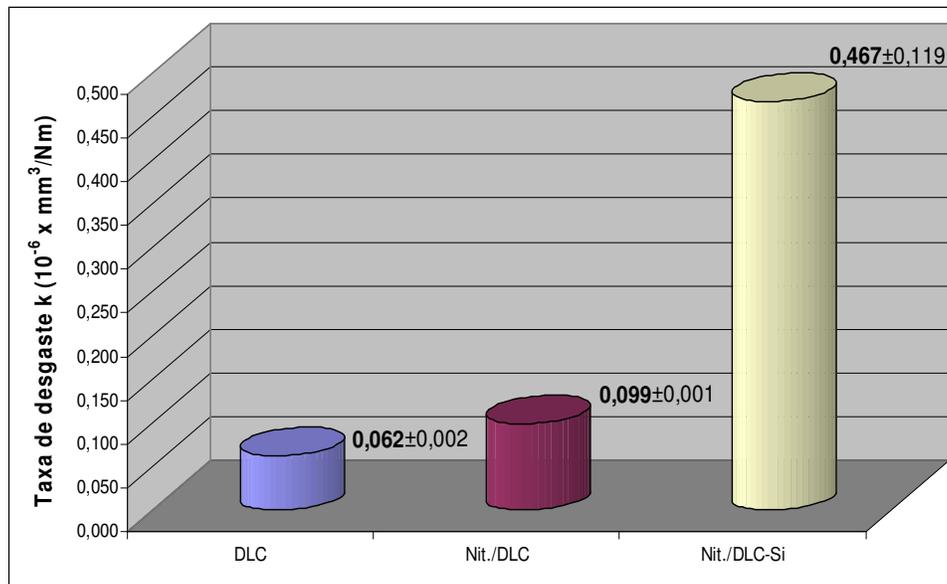


Figura 4.20 - Taxas de desgaste das amostras apenas entre os filmes DLC e DLC-Si.

5. CONCLUSÃO

Durante a evolução do trabalho, filmes DLC foram estudados com intuito de verificar se a nitretação do substrato de aço combinada com a incorporação de Si nos filmes, seria capaz de influenciar de forma significativa o desempenho dos mesmos. As características mecânicas e tribológicas foram analisadas e a maneira com que modificam o comportamento dos filmes em atrito e no desgaste foi discutido. De fato, uma metodologia para caracterizar estes filmes deve fornecer respostas com relação à sua aplicabilidade em componentes de motores e máquinas em gerais.

Portanto, pode-se concluir que:

- O resultado mostra que o silício incorporado no filme da amostra nitretada/DLC-Si afetou fortemente o ensaio de risco, melhorando a adesão do filme em relação ao filme da amostra nitretada/DLC em 23% da carga crítica;
- Para as amostras nitretada/DLC e com DLC puro, os valores de dureza se mantiveram em torno de (18 a 21 GPa) e da amostra nitretada/DLC-Si, o silício incorporado influenciou os valores de dureza diminuindo para uma faixa entre (12 a 16 GPa);
- O módulo elástico para as amostras nitretada/DLC e com DLC puro mantiveram-se em torno de (140 a 160 GPa) e para a amostra nitretada/ DLC-Si, o silício incorporado contribuiu com o aumento da dispersão entre (105 a 130 GPa);
- Em relação ao coeficiente de atrito, constatou-se uma redução significativa desta propriedade comparando-se o valor obtido para o aço AISI 4340 (0,71) com os valores obtidos para as amostras com DLC (0,13) e nitretada/DLC (0,11). O valor de coeficiente de atrito médio obtido para a amostra nitretada/DLC-Si (0,05) mostrou que a incorporação de silício ao filme contribui para uma redução ainda maior (93% em relação ao aço AISI 4340) do coeficiente de atrito;

- No caso da taxa de desgaste, os filmes DLC sem a presença de silício obtiveram os melhores resultados de resistência se comparados com o filme DLC-Si, apresentando taxas de $(0,06 \text{ a } 0,1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm})$ para os filmes DLC e $(0,47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm})$ para o filme DLC-Si. Dessa forma, apesar de contribuir para a redução do atrito a incorporação de silício ao filme contribuiu para uma maior taxa de desgaste.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de dar continuidade ao trabalho de produção e caracterização de filme DLC modificado, sugerem-se outros aspectos a serem considerados:

- Produzir amostras com outros elementos de dopagem;
- Produzir um banco de amostras em maior número e com geometria variada;
- Controlar e monitorar a temperatura de nitretação e com tempo de exposição ao plasma de nitrogênio superior ao de 2h;
- Produzir outros filmes duplex;
- Investigar a caracterização química e estrutural, detalhadamente;
- Avaliar a tensão interna dos filmes;
- Ensaiar em condições tribológicas próxima do real.

7 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – Robertson, J. “Diamond-like amorphous carbon”, *Material Science and Engineering*, R37, (2002)129-281.
- [2] – Grill, A. “Diamond-like carbon: state of the art”, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 428–434.
- [3] – Jacob, W., Möller, W. “On the structure of thin hydrocarbon films”, *Appl. Lett.*, 63 (1993) 1771.
- [4] – Deshpandey, C. V., Bunshah, R. F. “Diamond and diamond like films: Deposition processes and properties”, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7 (3), (1989) 2294 - 2302.
- [5] – Robertson, J. “Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons”, *Phys. Rev.*, 68 (2), (1992) 220-223.
- [6] – Aisenberg, S., Chabot, R. “Ion-Beam deposition of thin films of diamond like carbon”, *J. Appl. Phys.*, 42 (7), (1971)2953-2958.
- [7] – Bhushan, B. “Chemical, mechanical and tribological characterization of ultra-thin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments”, *Diamond and Related Materials*, (8), (1999)1985-2015.
- [8] – Lifshitz, Y. “Diamond-like carbon - present status”, *Diamond and Related Materials*, (8), (1999)1659-1676.
- [9] – Saha, R., Nix, W. D. “Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation”, *Acta Materialia*, (50), (2002)23–38.
- [10] – Ohring, M., *The Materials Science of thin Films*. Academic Press, 2^a ed., Inc. (2001).
- [11] – Choi, Y., Lee H. W., Song J.S., Song, Y.S. *et al.* “Alternatively matched r.f.-PECVD system for diamond synthesis”, *Materials Science and Engineering*, B39, (1996) L10-L13.
- [12] – Damasceno, J. C., *Produção de ligas amorfas hidrogenadas de carbono e silício com alta dureza e reduzida tensão interna*. Dissertação* de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2000).
- [13] – Hytry, R., Boutard-Gabillet, D. “Pressure and power dependence of self-bias, sheath thickness, and deposition rate in confined methane plasmas at 13.56 MHz”, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (6), (1996)752-754.

- [14] – Zarowin, C. B. “Relation between the RF discharge parameters and plasma etch rates, selectivity, and anisotropy”, *J. Vac. Sci. Technol.* A2 (4) (1984)1537-1549.
- [15] – Catherine, Y., Couderc, P. “Electrical characteristics and growth kinetics in discharges used for plasma deposition of amorphous carbon”, *Thin Solid*, 144 (1986)265-280.
- [16] – Capote, G., Bonetti, L. F., Santos, L. V., Corat, E. J., Trava-Airoldi, V.J. “Influência da intercamada de silício amorfo na tensão total e na aderência de filmes de DLC em substratos de Ti6Al4V”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 25 (1), (2006)5-10.
- [17] – Robertson, J., O'Reilly, P. “Electronic and atomic structure of amorphous carbon”, *Phys. Rev. B*, 35 (6), (1987)2946-2957.
- [18] – Robertson, J. “Electronic structure of diamond-like carbon”, *Diamond and Related Materials*, (6), (1997)212-218.
- [19] – Robertson, J. “Structural models of a-C and a-C:H”, *Diamond and Related Materials*, (4), (1995)297-301.
- [20] – Erdemir, A. “The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon”, films *Surface and Coatings Technology*, (146 –147), (2001)292–297.
- [21] – Gåhlin, R., Larsson, M., Hedenqvist, P. *et al.* “ME-C:H coatings in motor vehicles”, *Wear*, (249), (2001)302–309.
- [22] – Dongping, L., Yanhong, L., Baoxiang, C. “Surface Roughness of Various Diamond-Like Carbon Films”, *Plasma Science & Technology*, vol.8, No.6, (2006).
- [23] – Podgornik, B., Vižintin, J. “Tribology of thin films and their use in the field of machine elements”, *Vacuum*, 68, (2003)39–47.
- [24] – Jacobsohn, L. G., Freire, F. L. Jr. “Influence of the plasma pressure on the microstructure and on the optical and mechanical properties of amorphous carbon films deposited by direct current magnetron sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 17 (5), (1999)2841-2849.
- [25] – Stoney, G., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 82, 172, (1908).
- [26] – Wu, W. J. *et al.* “Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings”, *Diamond and Related Materials*, 7,(1998) 1478–1484.
- [27] – Casiraghi, C., Ferrari, A. C., Robertson, J. “Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons”, *Phys. Rev.*, B 72, 085401, (2005).

- [28] – Lobo, A. O., Martin, A. A., Antunes, E. F., Trava-Airoldi, V. J., Corat, E. J. *et al.* “Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24 (2), (2005)98-103.
- [29] – Thomsen, C. and Reich, S. “Double Resonant Raman Scattering in Graphite”, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (24), (2000)5214-5217.
- [30] – Palshin, V., Tittsworth, R. C. *et al.* “X-ray absorption spectroscopy, simulation and modeling of Si-DLC films”, *Journal of materials science*, 37, (2002) 1535 – 1539.
- [31] – Varma, A. *et al.* “Structure-property relationship of Si-DLC films”, *Surface and Coatings Technology*, 148 (2001) 305–314.
- [32] – Damasceno, J. C. *et al.* “Deposition and evaluation of DLC-Si protective coatings for polycarbonate materials”, *Thin Solid Films*, 420–421 (2002) 195–199.
- [33] – Damasceno, J. C., Camargo, S.S. Jr. “DLC-SiO_x nanocomposite films deposited from CH₄ :SiH₄:O₂ gas mixtures”, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 6279–6282.
- [34] – Hutchings, I. M. “Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25, (1992) A212-A221.
- [35] – Miyoshi, K., Murakawa, M., Watanabe, S., Takeuchi, S., Miyake, S., Wu, R. L.C. *et al.* “CVD diamond, DLC, and c-BN coatings for solid film lubrication”, *Tribology Letters*, 5, (1998)123–129.
- [36] – Bowden, F. P., Tabor, D. “Friction, lubrication and wear: a survey of work during the last decade”, *Brit. J. Appl. Phys.*, 17, (1966)1521-1544.
- [37] – Miyoshi, K. “Considerations in vacuum tribology (adhesion, friction, wear, and solid lubrication in vacuum)”, *Tribology International*, 32, (1999) 605–616.
- [38] – Voevodin, A. A. *et al.* “Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon”, *Diamond and Related Materials*, (5) (1996) 1264-1269.
- [39] – Gangopadhyay, A. “Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films”, *Tribology Letters*, 5 (1998) 25–39.
- [40] – Júnior, C. A., *Nitretação a plasma-fundamentos e aplicações*. São Paulo, (1989).
- [41] – Kölbel, J., “*Die Nitridschichtbildung bei der Glimmnitrierung*”, Forschungsbericht des Landes NRW – Nr 115, Köln, Opladen: Westdeutscher Verlag, 1965.
- [42] – Pinedo, C. E., *Fundamentos da nitretação sob plasma para o tratamento superficial de aços e ligas especiais*. Atibaia, São Paulo (2004)1 – 19.

- [43] – Damasceno, J. C. *et al.* “Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates”, *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000)247-252.
- [44] – Choy, K. -L., Felix, E. “Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates”, *Materials Science and Engineering*, A278 (2000) 162–169.
- [45] – Papakonstantinou, P., Zhao, J.F, Lemoine, P. *et al.* “The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films”, *Diamond and Related Materials*, 11, (2002)1074–1080.
- [46] – Holmberg, K. *et al.* “Friction and wear of coated surfaces - scales, modelling and simulation of tribomechanisms”, *Surface & Coatings Technology*, 202, (2007)1034–1049.
- [47] – Kennedy, F. E. *et al.* “Tribological behavior of hard carbon coatings on steel substrates”, *Wear*, 255 (2003) 854–858.
- [48] – Nöthe, M.*et al.* “Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers”, *Applied Surface Science*, 179 (2001) 122-128.
- [49] – Evans, R. D. *et al.* “The effects of structure, composition, and chemical bonding on the mechanical properties of Si-aC:H thin films”, *Surface and Coatings Technology*, 157 (2002) 197–206.
- [50] – Gilmore, R., Hauert, R. “Control of the tribological moisture sensitivity of diamond-like carbon films by alloying with F, Ti or Si”, *Thin Solid Films*, 398 – 399 (2001) 199–204.
- [51] – Camargo, S. S. Jr. *et al.* “Silicon-incorporated diamond-like coatings for Si₃N₄ mechanical seals”, *Thin Solid Films*; 482 (2005) 221–225.
- [52] – Gomes, J. R. *et al.* “Tribological properties of silicon nitride ceramics coated with DLC and DLC-Si against 316L stainless steel”, *Vacuum*, 81 (2007) 1448–1452.
- [53] – Vila, M. *et al.* “Ultra-high performance of DLC-coated Si₃N₄ rings for mechanical seals”, *Wear*, 265 (2008) 940–944.
- [54] – CERTIFICADO DE QUALIDADE;“Tenax aço e ferro Ltda.”, °0017191143911.
- [55] – Oliver, W. C., Pharr, G. M. “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology”, *J. Mater. Res.*, Vol. 19, No. 1, Jan 2004.

- [56] – Hay, J. L., Pharr, G. M. “Instrumented Indentation Testing”, *ASM Handbook Volume 08: Mechanical Testing and Evaluation*, (2007) 231-242.
- [57] – ISO 14577-1, *Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method (2002)1-25*.
- [58] – ISO 14577-2, *Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 2: Verification and calibration of testing machines (2002)1-21*.
- [59] – ISO 14577-3, *Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 3: Calibration of reference blocks (2002) 1-9*.
- [60] – ISO 20502, *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)- Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing, (2005)1-31*.
- [61] – Michler, T. *et al.* “Continuously deposited duplex coatings consisting of plasma nitriding and a-C:H:Si deposition”, *Surface and Coatings Technology*, 111 (1999) 41–45.
- [62] – Lee, K. -R. *et al.* “Structural dependence of mechanical properties of Si incorporated diamond like carbon films deposited by RF plasma-assisted chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, 308–309 (1997) 263–267.
- [63] – Zhao, J. F.*et al.* “A study of microstructure and nanomechanical properties of silicon incorporated DLC films deposited on silicon substrates”, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001)1070-1075.
- [64] – Oguri, K., Arai, T. “Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition”, *Surf. Coat. Technol*, 47 (1991) 710–721.
- [65] – Oguri, K., Arai, T. “2 Different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor-deposition”, *J. Mater. Res.*, 7 (6) (1992) 1313–1316.
- [66] – Shum, P.W. *et al.* “Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films deposited on implanted steel substrates”, *Thin Solid Films*, 458 (2004) 203–211.
- [67] – ASM HANDBOOK, “Heat treating”. Ed. ASM International, Vol. 4, 291-302.