

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**RONALDO JUNIOR DOS SANTOS**

**SÍNTESE DE FILMES FINOS a-C:H PELA TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO E  
DEPOSIÇÃO POR IMERSÃO EM PLASMA**

SOROCABA

2011

RONALDO JUNIOR DOS SANTOS

**SÍNTESE DE FILMES FINOS a-C:H PELA TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO E  
DEPOSIÇÃO POR IMERSÃO EM PLASMA**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, área de concentração em Ciência e Engenharia de Interfaces.

Orientador Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

SOROCABA

2011

Santos, Ronaldo Junior dos.

Síntese de filmes finos a-C:H pela técnica de implantação e deposição por imersão em plasma. / Ronaldo Junior dos Santos, 2011. 122 f.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Sorocaba, 2011

1. Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). 2. Aço 16MnCr5. 3. IIDIP (Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma. 4. Propriedades mecânicas e tribológicas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciência. II. Título.

**RONALDO JUNIOR DOS SANTOS**

**SÍNTESE DE FILMES FINOS a-C:H PELA TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO E DEPOSIÇÃO POR IMERSÃO EM PLASMA**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", área de concentração em Ciência e Engenharia de Interfaces.

Banca Examinadora:

(Orientador) Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

Instituição: Universidade Estadual Paulista - Unesp – Sorocaba

Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Instituição: Universidade Estadual Paulista - Unesp – Guaratinguetá

Prof. Dr. Tiago Fiorini da Silva

Instituição: Universidade de São Paulo – USP - São Paulo

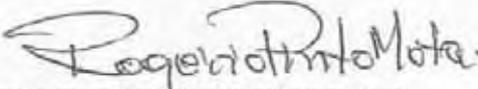
SOROCABA

2011

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RONALDO JUNIOR DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 09 dias do mês de dezembro do ano de 2011, às 09:00 horas, no(a) Campus Experimental da UNESP de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Campus Experimental da UNESP de Sorocaba, Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Prof. Dr. TIAGO FIORINI DA SILVA do(a) Departamento de Física Nuclear / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RONALDO JUNIOR DOS SANTOS, intitulado "SÍNTESE DE FILMES FINOS a-C:H PELA TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO E DEPOSIÇÃO POR IMERSÃO EM PLASMA". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

  
Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA

  
Prof. Dr. TIAGO FIORINI DA SILVA

Dedico esta dissertação de Mestrado:

A Deus, por me dar forças e capacidades para superar os obstáculos que se  
fazem em minha vida.

À minha mãe, a Sra. Nauita, pelo amor e incansável incentivo.

À minha querida esposa Simone,  
pelo amor e cumplicidade vividos juntos.

e ao meu filho Gabriel, razão da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, a quem confio toda a minha vida e minha glória.

A minha família, alicerce da minha vida.

Ao prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto pela orientação e conhecimento transmitido.

Aos Professores Dr. Nilson C. da Cruz, Sandro Donnini Mancini e Steven F. Durrant pelo aprendizado.

À Dr<sup>a</sup>. Lúcia Vieira Santos pelas medições de atrito e Raman.

À Dr<sup>a</sup>. Prof<sup>a</sup>. Elidiane Cipriano Rangel pelas medições de nanoindentação.

Ao Dr. Tiago Fiorini da Silva pela disponibilidade.

Ao Dr. Prof. Rogério Pinto Mota pela disponibilidade.

Aos amigos Fernando, Péricles, Pomim e Nazir pela troca de conhecimentos.

A todos os colegas do LaPTec pelo companheirismo.

Aos Srs. Cumino, Wander, Gilvan, Ivan, Amauri, Gilson, Carlos, Renato e Airton da Schaeffler Brasil pelo suporte na realização deste trabalho.

A todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

Ao CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.

**Albert Einstein**

SANTOS, R. J., **Síntese de filmes finos a-C:H pela técnica de implantação e deposição por imersão em plasma**. 2011. 122f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Sorocaba, 2011.

## RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades tribológicas e mecânicas de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) na superfície de uma liga de aço 16MnCr5. Filmes de a-C:H foram aplicados com o objetivo de aumentar a dureza superficial e reduzir o coeficiente de atrito entre superfícies de elementos de motores. As amostras foram obtidas a partir do aço liga 16MnCr5, através de tiras metálicas. Os substratos foram inicialmente limpos por um processo de lichamento, lavagem e subseqüentemente por um procedimento a plasma. Os filmes foram então depositados utilizando-se plasmas de baixas temperaturas de misturas de hidrocarbonetos e gases nobres. Foi utilizada a técnica híbrida de implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP), aplicando-se pulsos de alta tensão negativa às amostras para promover a deposição mediante à implantação iônica. Neste caso, o metano (CH<sub>4</sub>) diluído em argônio foi utilizado como mistura precursora da formação do filme. Foi investigado o efeito da amplitude dos pulsos de polarização, da proporção de metano e do tempo de implantação nas propriedades dos filmes. As espectroscopias de infravermelho e Raman foram empregadas para se avaliar a composição química e a microestrutura dos filmes. A análise dos espectros Raman associada às análises do módulo de elasticidade e coeficiente de atrito apresenta características de filme com teores de hidrogênio em torno de 20%. A molhabilidade dos filmes foi determinada pela técnica de ângulo de contato utilizando-se água deionizada como líquido de prova. De uma forma geral, os resultados revelaram que os filmes são levemente receptivos à água e tal fenômeno foi atribuído à presença de grupos polares na superfície do material. A topografia da superfície foi determinada por perfilometria e microscopia de força atômica (AFM), enquanto a morfologia superficial das superfícies foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. A rugosidade manteve-se estável em todas as séries de implantações. A dureza das amostras

foi medida por nanoindentação, revelando resultados característicos de a-C:H depositados a plasmas: durezas entre 13 e 21 GPa. Verificou-se que os filmes preparados com maiores proporções de metano e maiores tempos de implantação apresentaram os maiores valores de dureza. O coeficiente de atrito foi determinado pela técnica de esfera contra disco com um movimento recíproco linear, e os seus resultados demonstram que o filme obtido com 80% de metano em sua concentração apresentou melhor desempenho prático.

Os filmes obtidos neste trabalho pela técnica IIDIP, em temperatura ambiente, sobre as amostras de aço ao cromo 16MnCr5, utilizando o CH<sub>4</sub> como gás precursor diluído em argônio, com as condições de processo e aparato tecnológico empregado, apresentam resultados motivadores, quando verificamos que em alguns casos a dureza superficial foi aumentada mais de vinte vezes, bem como o coeficiente de atrito foi reduzido pela metade; características que demonstram que essa técnica é eficiente, limpa e econômica quando comparamos com as técnicas de deposição a plasma que lançam mão do uso de intercamadas de silício ou de porta amostras aquecidos entre 100 e 300 °C e principalmente quando comparamos com o processo convencional de nitretação gasosa realizado em fornos com temperatura entre 500 °C.

**Palavras-chave:** Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), aço 16MnCr5, propriedades tribológicas e mecânicas, IIDIP (Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma).

SANTOS, R. J., **Synthesis of a-C:H thin films by plasma immersion ion implantation and deposition technique**. 2011. 122f. (Mastering on Science and Technology of Materials) – UNESP, Sorocaba, 2011.

### **ABSTRACT**

This work investigated the tribological and mechanical properties produced by a film of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) on the surface of an alloy steel 16MnCr5. The a-C:H films were applied to increase the surface hardness and reduce the coefficient of friction between surfaces of engine components. The samples were obtained from alloy steel 16MnCr5 through metallic strips. The substrates were initially cleaned in a process of sanding and washing and subsequently in a plasma processing. The films were made using low temperature plasmas of hydrocarbons and noble gas mixtures. The plasma immersion ion implantation and deposition (II-DIP), was used, applying high negative voltage pulses to the samples to promote deposition by ion bombardment. Methane (CH<sub>4</sub>) diluted in argon was used as the gas mixture for film formation. The effects of the pulse magnitude, the proportion of methane and deployment time on the properties of the films were investigated. Infrared and Raman spectroscopy were employed to evaluate the films chemical composition and microstructure. The analysis of the Raman spectra along with the elastic modulus and coefficient of friction indicates a film with a hydrogen content of around 20%. The receptivity of the films to water was analyzed by contact angle ( $\theta$ ) measurements which revealed a moderated affinity to water ( $\theta \sim 80^\circ$ ) as a consequence of a low concentrations of polar groups on the film surface. The surface topography was determined by profilometry and atomic force microscopy (AFM), while the surface morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM), respectively. The roughness did not vary greatly among the samples. The hardness of the samples was measured by nanoindentation, varying between 13 and 21 GPa that are characteristic of plasma deposited a-C:H. It was found that films prepared with higher proportions of methane and higher deposition times presented the highest hardness values. The coefficient of friction was

determined by hard sphere technique using a linear reciprocating motion, and the results show that the film obtained with 80% methane concentration presented the best practical performance. The obtained films through IIDIP technique on samples of chrome steel 16MnCr5 using argon diluted and CH<sub>4</sub> as precursor gas in the conditions of technological process and apparatus employed, presented highly motivating results as in some cases the hardness was increased more than twenty times, and the coefficient of friction was reduced by half. Those demonstrated characteristics shows this technique more efficient, cleaner and economical when compared with the plasma deposition techniques which uses a interlayer of silicon or heated port samples between 100 and 300 °C and especially when compared to the conventional gas nitriding process performed in furnaces with temperatures between 500 °C .

**Keywords:** Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H), 16MnCr5, Tribological and mechanical Properties, PIID (Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition).

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 REVISÃO TEÓRICA</b> .....	21
<b>2.1 Carbono Amorfo Hidrogenado</b> .....	21
2.1.1 Estrutura química do carbono.....	26
2.1.2 Hibridização.....	26
<b>2.2 Mecanismos de Deposição de Filmes a-C:H</b> .....	27
<b>2.3 PECVD</b> .....	30
2.3.1 Relação entre energia, voltagem-corrente no plasma.....	34
<b>2.4 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP)</b> .....	37
<b>2.5 Propriedades Mecânicas e Tribológicas</b> .....	38
<b>2.6 Aço - Propriedades Físicas e Aplicações</b> .....	41
<b>2.7 Nitretação Gasosa</b> .....	43
<b>3 DETALHES EXPERIMENTAIS</b> .....	44
3.1 Preparação das Amostras.....	44
3.2 Processo de Remoção de Óxidos e Implantação por IIDIP.....	44
<b>4 TÉCNICAS DE ANÁLISES EMPREGADAS</b> .....	47
4.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.2 Espectroscopia Raman.....	48
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.4 Ângulo de Contato.....	52
4.5 Perfilometria.....	54
4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	55
4.7 Nanoindentação.....	56
4.8 Estudo Tribológico.....	58
4.9 Espectrometria de Absorção Óptica (OES).....	59
<b>5 RESULTADOS</b> .....	61
<b>5.1 Filmes a-C:H Depositados para Tempos Diferentes de Implantação</b> .....	61
5.1.1 Espessura, rugosidade e topografia.....	61

5.1.2	Estrutura molecular e composição química.....	66
5.1.3	Molhabilidade e aderência.....	72
5.1.4	Dureza.....	73
5.1.5	Coeficiente de atrito e análise da trilha.....	74
<b>5.2</b>	<b>Filmes a-C:H depositados em diferentes amplitudes dos pulsos.....</b>	<b>85</b>
5.2.1	Espessura e rugosidade.....	85
5.2.2	Estrutura molecular e composição química.....	86
5.2.3	Molhabilidade e aderência.....	91
5.2.4	Dureza.....	91
<b>5.3</b>	<b>Filmes a-C:H depositados em diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>.....</b>	<b>92</b>
5.3.1	Espessura e rugosidade.....	93
5.3.2	Estrutura molecular e composição química.....	94
5.3.3	Molhabilidade e aderência.....	100
5.3.4	Dureza.....	101
5.3.5	Coeficiente de atrito e análise da trilha.....	102
<b>5.4</b>	<b>DISCUSSÃO.....</b>	<b>113</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>115</b>
<b>7</b>	<b>PRODUÇÃO BIBILOGRÁFICA.....</b>	<b>117</b>
7.1	Trabalhos Apresentados em Congressos.....	117
7.2	Trabalhos a Serem Publicados.....	117
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>118</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de fases ternários de carbonos amorfos (ROBERTSON, 2002).....	23
Figura 2.2 Isotropia do carbono (ROBERTSON, 2002). ....	24
Figura 2.3 (a) Esquema da estrutura molecular dos filmes de a-C:H + hidrofílico (b) + hidrofóbico (ROBERTSON, 2002). ....	25
Figura 2.4 Representação das três formas de hibridizações do carbono. ....	27
Figura 2.5 Processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes a-C:H (ROBERTSON, 2002). ....	28
Figura 2.6 Conceito de penetração, implantação direta, implantação de recuo e relaxação. ....	29
Figura 2.7 Curva característica da ddp versus corrente entre dois eletrodos. ....	34
Figura 2.8 regiões do plasma.....	36
Figura 2.9 Representação esquemática de um procedimento IIDIP. ....	38
Figura 3.1 Sistema de remoção de óxidos e produção de filmes finos por IIDIP. ....	45
Figura 4.1 Representação da transição do fóton. ....	49
Figura 4.2 (a) Espectro Raman característico de um filme a-C:H e (b) Modelo de espectro Raman de filmes a-C:H a 514,5 nm (CASIHAGUI, 2005). ....	50
Figura 4.3 Esquema ilustrativo da representação de forças de origem Coulombiana quando uma gota de água depositada sobre uma superfície. ....	53
Figura 4.4 Fotografia do perfilômetro utilizado neste trabalho. ....	55
Figura 4.5 (a) Foto do microscópio de força atômica utilizado neste trabalho, (b) Esquema de aquisição de imagens através do AFM ....	55
Figura 4.6 (a) Detalhe da geometria e (b) impressão da ponta Berkovich. ....	57
Figura 4.7 Esquema do sistema esfera sobre disco. ....	59
Figura 4.8 Esquema de um espectrômetro para OES. ....	60
Figura 5.1 Espessura dos filmes em função do tempo de implantação .....	62
Figura 5.2 Comparativo da rugosidade média (Ra) dos filmes para diferentes tempos de implantação obtidos por Perfilometria e AFM. ....	63
É observado uma tendência entre os valores obtidos nas medições realizadas utilizando as técnicas de perfilometria e AFM. ....	63

Figura 5.3 Imagens de AFM da topografia com 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ de área dos filmes sintetizados em função do tempo de deposição 1800 s (a), 3600 s (b), 5400 s (c) e 7200 s (d).....	65
Figura 5.4 Espectros de IR dos filmes depositados por IIDIP com diferentes tempos de implantação e medidos sobre a liga 16MnCr5. ....	66
Figura 5.5 Espectros de MEV para o aço 16MnCr5 como recebido. ....	67
Figura 5.6 Espectros adquiridos por MEV-EDX dos filmes sintetizados com 1800 s (a), 3600 s (b), 5400 s (c) e 7200 s (d).....	69
Figura 5.7 Análises de traços de elementos químicos por (OES).....	70
Figura 5.8 Deconvoluções dos espectros Raman (a) FWHM, (Pos (G)), ( $I_D/I_G$ ) (b) dos filmes depositados com 1800 s, 3600 s, 5400 s e 7200 s. ....	71
Figura 5.9 Ângulo de contato em função do tempo de implantação. ....	72
Figura 5.10 Dureza em função da profundidade de penetração da ponta para diferentes tempos de implantação 1800 s, 3600 s, 5400 s e 7200 s.....	73
Figura 5.11 Comparativo entre os coeficientes de atrito e suas respectivas trilhas (a) 1800 s, (b) 3600 s, (c) 5400 s, (d) 7200 s.....	75
Figura 5.12 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 1800 s.....	78
Figura 5.13 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 3600 s.....	80
Figura 5.14 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 5400 s.....	82
Figura 5.15 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 7200 s.....	84
Figura 5.16 Espessura dos filmes com diferentes amplitudes de polarização. ....	85
Figura 5.17 Rugosidade dos filmes em função da amplitudes dos pulsos de polarização. As linhas pontilhadas representam a rugosidade inicial de cada substrato como-recebido.....	86
Figura 5.18 Espectros de infravermelho dos filmes depositados pela IIDIP com diferentes magnitudes de pulsos de alta tensão. ....	87
Figura 5.19 Espectro EDS da superfície do aço 16MnCr5.....	90
Figura 5.20 Ângulo de contato em função dos pulsos de polarização. ....	91
Figura 5.21 Comportamento da dureza dos filmes em função de diferentes tensões de polarização. ....	92

Figura 5.22 Espessura dos filmes em diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> .....	93
Figura 5.23 Rugosidade dos filmes em diferentes concentrações de Metano. ....	94
Figura 5.24 Espectros de infravermelho dos filmes depositados pela IIDIP. ....	95
Figura 5.25 Espectro EDS da superfície do aço 16MnCr5.....	98
Figura 5.26 Análise da concentração de carbono superficial.....	99
Figura 5.27 Deconvolução dos espectros Raman (a) e suas características I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> , Pos (G) e FWHM (b). ....	99
Os filmes apresentaram espectros semelhantes onde podem ser verificados pela deconvolução das bandas de espectroscopia Raman. ....	100
Figura 5.28 Ângulo de contato em diferentes concentrações de Metano. ....	101
Figura 5.29 Dureza dos filmes obtidos em diferentes concentrações de CH <sub>4</sub> . ....	102
Figura 5.30 Comparativo entre os coeficientes de atrito e suas respectivas trilhas produzidas com (a) 90, (b) 80, (c) 60 e (d) 50 % de concentração de CH <sub>4</sub> . ....	104
Figura 5.31 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito...	107
Figura 5.32 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito...	109
Figura 5.33 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito...	111
Figura 5.34 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito...	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite.....	25
Tabela 2.2 Energia de dissociação de moléculas.....	31
Tabela 2.3 Energia de ionização dos átomos/ moléculas.....	32
Tabela 2.4 Composição Química do aço 16MnCr5 conforme norma DIN.....	42
Tabela 2.5 Características do aço 16MnCr5.....	42
Tabela 5.1 Comparativo entre filmes comerciais e produzidos em laboratório...	114

## 1 INTRODUÇÃO

A fim de se obter características de superfícies revestidas que apresentam elevada dureza, resistência química, transparência ótica e baixo coeficiente de atrito, é cada vez maior a pesquisa e desenvolvimento de filmes a-C:H. Tais filmes apresentam aplicações, que se estendem em todas as áreas da ciência, tais como revestimentos protetivos, dispositivos eletrônicos, dispositivos microeletromecânicos, na biomedicina, etc. As propriedades dos filmes a-C:H estão fortemente ligadas a sua microestrutura, com o seu teor de hidrogênio e com a proporção de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ . Sabe-se que o bombardeamento iônico em torno de 150 eV durante o processo de implantação, favorece a formação de grupos  $sp^3$ . Essa energia transferida pelo impacto inelástico por íons na região do plasma favorece o rompimento de ligações  $sp^2$  e a formação de ligações  $sp^3$ . Quanto maior a proporção de hibridizações  $sp^3$  mais as características do filme se assemelham as do diamante.

No entanto, quanto maior a proporção de hibridizações  $sp^3$ , maior o nível de tensões entre o filme e o substrato, podendo causar instabilidade estrutural e o deslocamento do filme, sendo este um dos maiores desafios no estudo desta tecnologia. (Anders, 2000).

A origem da tensão residual usualmente pode ser classificada em duas: (i) a intrínseca, que é devido à diferença de parâmetro de rede entre o filme e o substrato, (ii) a térmica, em virtude da diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o filme de diamante e o substrato. Devido a este inconveniente, um estudo específico se faz necessário para cada aplicação, a fim de ajustar a tensão entre filme e substrato a níveis aceitáveis, permitindo forte adesão do filme ao substrato, não comprometendo as demais propriedades alcançadas pelo filme a-C:H. Neste trabalho a técnica utilizada para a preparação dos filmes foi a Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP), onde assim como no processo de Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) a deposição de espécies químicas é estimulada pelo plasma. Contudo o porta amostra é polarizado com pulsos de alta tensão negativa que atraem os íons positivos do plasma em direção à amostra.

A IIDIP é uma técnica limpa, economicamente viável e bastante versátil, podendo eliminar a necessidade de camadas intermediárias a base de Si ou porta amostras aquecidos, a fim de melhorar a estabilidade física dos filmes de a-C:H ao substrato. Visando reduzir o coeficiente de atrito e aumentar a dureza superficial do aço 16MnCr5, utilizado como substrato, foi desenvolvido neste trabalho filmes de a-C:H através da técnica IIDIP. Atualmente processos capazes e mais econômicos se fazem necessários no mercado altamente competitivo, exigindo cada vez mais estudo e desenvolvimento de novos processos e tecnologias.

Neste trabalho foi investigado como os efeitos das variações da intensidade dos pulsos de polarização, da concentração de metano ( $\text{CH}_4$ ) e do tempo de implantação do plasma influenciam na composição química e microestrutural dos filmes, na rugosidade, molhabilidade, dureza, coeficiente de atrito, morfologia e topografia das amostras da liga de aço ao cromo 16MnCr5 amplamente utilizado na indústria automobilística na confecção de peças de construção mecânica que exigem elevada dureza superficial, tais como eixos de transmissão, tuchos, balancins, eixos ranhuradas, etc.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

Essa sessão apresenta a revisão teórica utilizada neste trabalho.

### 2.1 Carbono Amorfo Hidrogenado

Carbono amorfo hidrogenado é um nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono com estrutura amorfa. Alguns contêm acima de 50% de hidrogênio (a-C:H), enquanto outros contêm menos que 1% de hidrogênio (a-C).

Os filmes de carbono amorfo contêm frações significantes de hibridizações  $sp^3$ , dando a eles atrativas propriedades físicas e mecânicas, que são, até certo ponto, similares às do diamante (GRILL, 1999).

Os filmes de a-C:H podem apresentar características metaestáveis com hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  e possuem propriedades semelhantes às do diamante. Eles podem ser considerados como uma forma intermediária entre o diamante e a grafite. As propriedades dos filmes de a-C:H variam dependendo da quantidade de hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  e da concentração de hidrogênio nos mesmos. O diamante é um material que possui propriedades bem conhecidas e determinadas. As propriedades dos filmes de a-C:H apresentam transição entre as propriedades do diamante, da grafite e de polímeros. Dessa forma, as propriedades mecânicas e tribológicas dependem da estrutura atômica obtida (ROBERTSON, 2002).

Os filmes a-C:H possuem estrutura amorfa composta por carbonos hibridizados nas formas  $sp^2$  e  $sp^3$  (pode-se também encontrar  $sp^1$ ). As hibridizações  $sp^2$  podem formar anéis grafiticos/aromáticos ou cadeias olefinicas ou ambos, enquanto as hibridizações  $sp^3$  formam tetraedros e ligações terminais -  $CH_n$  ( $n = 1,2,3$ ). Portanto, nos filmes de a-C:H existe uma grande variedade de tipos estruturais que podem se arranjar geometricamente de diversas formas: anéis, cadeias, tetraedros, etc. Essa diversidade de estrutura dificulta sua completa caracterização, tornando necessário, a utilização de diversas técnicas de análise microestrutural, quando se estuda esse tipo de material.

Os filmes de “a-C:H” contêm tipicamente frações menores que 50% de hibridizações  $sp^3$ , enquanto que os filmes “a-C” podem conter 85% ou mais desta hibridização. O termo DLC (Diamond Like Carbon) é comumente utilizado para designar a forma hidrogenada do carbono tipo diamante (a-C:H), enquanto que o termo “ta-C” (carbono tetraédrico) é utilizado para designar a forma não hidrogenada (a-C). A elevada dureza dos filmes “ta-C” é atingida por meio das altas energias das partículas empregadas durante a formação do filme. É assumido que neste caso o filme cresce por subimplantação ao invés da condensação convencional como ocorre nos filmes DLC (SCHULTRICH, 1998). Estudos de filmes de carbono amorfo têm sido realizados desde 1971, quando (AISENBERG, 1971) obteve os primeiros filmes DLC, alcançando-se maturidade no entendimento dos mecanismos de crescimento, propriedades dos materiais e o uso em aplicações industriais.

Para a obtenção da estrutura metaestável do DLC, os filmes podem ser gerados por técnicas de PECVD ou PVD (Deposição física de vapor). Entretanto, dependendo do tipo de filme aplicado e do material do substrato, se faz necessário criar uma interface entre os dois materiais a fim de diminuir a tensão entre o filme produzido e o substrato. Isso se faz necessário devido aos elevados valores de tensão gerados nos filmes depositados por estas técnicas, tornando maior o custo e o tempo de processo.

Uma possível alternativa para contornar este inconveniente é a utilização de uma técnica híbrida de deposição para o preparo do DLC: a IIDIP, que permite que o processo de deposição ocorra simultaneamente ao de implantação. Nos estágios iniciais do processo, espécies recém depositadas são deslocadas para o substrato, resultando na mistura de átomos na interface de separação entre os dois materiais.

A diluição do substrato com elementos do filme, que também pode ocorrer pela implantação direta de íons do plasma, proporciona uma melhor adesão entre o filme e substrato do que a verificada em filmes aplicados utilizando a técnica de PECVD. Quando a espessura do filme alcança um valor crítico, íons não alcançam mais o substrato e a energia depositada pelo bombardeamento iônico será decisiva na definição das propriedades dos filmes.

A figura 2.1 apresenta um diagrama de fase ternária das ligações dos filmes de a-C:H e ligas de carbono-hidrogênio nas várias formas possíveis de

mistura do carbono (ROBERTSON, 2002). Nos vértices do diagrama ternário encontram-se os pontos para 100% de ligações  $sp^2$  (grafite),  $sp^3$  (diamante) e para hidrogênio. As concentrações de estados  $sp^2$ ,  $sp^3$  e hidrogênio são responsáveis pela estrutura e propriedades físicas e químicas dos filmes de a-C:H.

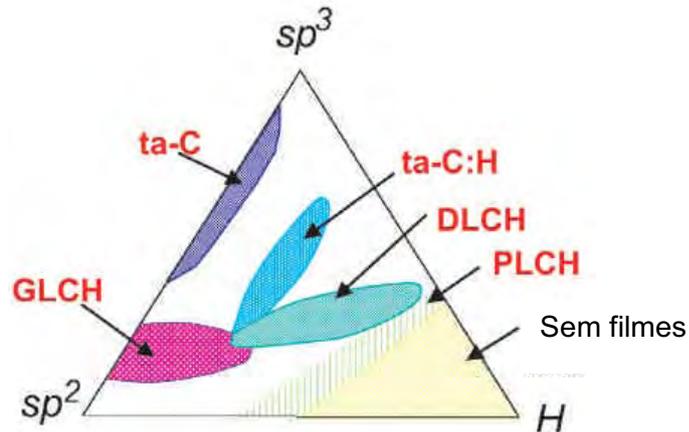


Figura 2.1 Diagrama de fases ternários de carbonos amorfos (ROBERTSON, 2002).

Os três vértices do diagrama correspondem ao diamante ( $sp^3$ ), grafite ( $sp^2$ ) e hidrogênio (H), respectivamente. Dependendo do teor de hibridizações  $sp^3$  e do teor de H, DLC pode ser classificado como: ta-C (tetrahedral amorphous carbon), que não contém H e tem conteúdo de ligações C-C  $sp^3$  superior a 60%; PLCH (polymer-like a-C:H) se o conteúdo de H for superior a 40% e se as hibridizações  $sp^3$  forem de até 70%; DLCH (Diamond-Like a-C:H) se H é de 20-40%; GLCH (graphite-like a-C:H) se H é abaixo de 20% e o conteúdo  $sp^3$  é inferior a 20%. Em ta-C: H (hydrogenated tetrahedral amorphous carbon), o conteúdo  $sp^3$  pode chegar a ~ 70%, enquanto o teor de H é de 25-35% e o teor de ligações C-C  $sp^3$  é muito maior do que em PLCH. DLCH tem um teor de  $sp^3$  menor do que ta-C: H, para um mesmo teor de H dado.

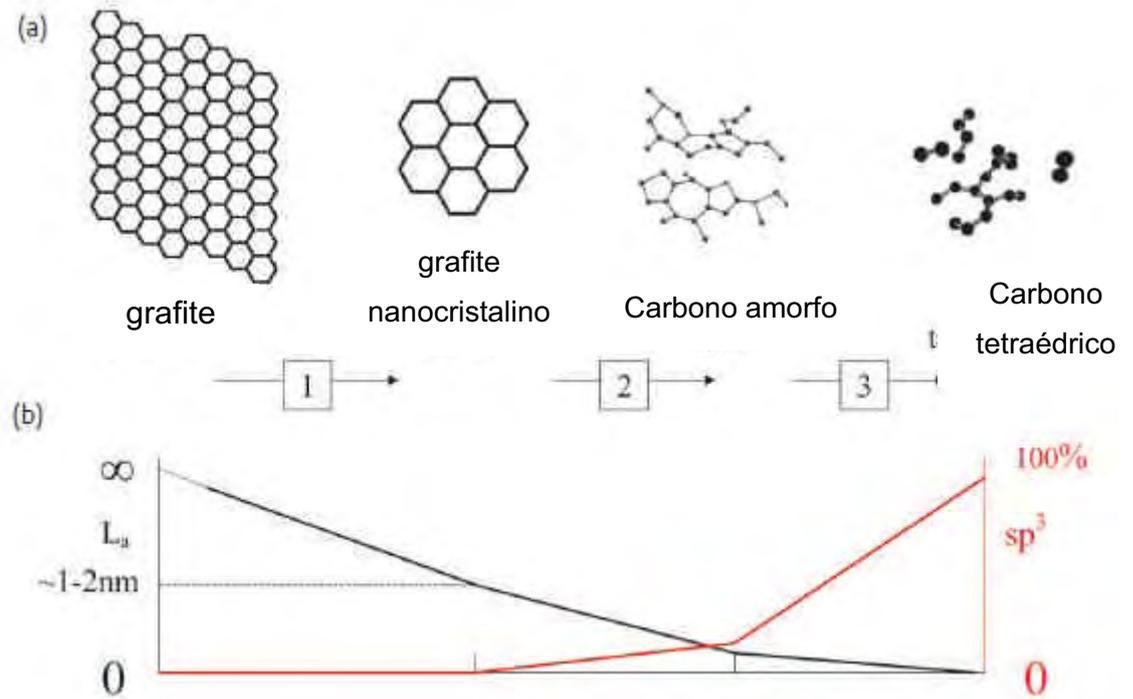


Figura 2.2 Isotropia do carbono (ROBERTSON, 2002).

A figura 2.2 (a) apresenta a variação da configuração de ligações  $sp^2$  ao longo das três fases de amorfização. E a figura 2.2 (b) apresenta a comparação esquemática da evolução do tamanho dos grupos formados por ligações do tipo  $sp^2$  ( $L_n$ ; linha preta) e variação das ligações  $sp^3$  (linha vermelha). Nota-se que nos estágios (1) e (2), uma forte diminuição do tamanho dos grupos correspondentes as ligações  $sp^2$  ocorre, enquanto que um aumento discreto dos grupos correspondentes a ligações  $sp^3$  ocorre. No entanto, o oposto é observado na fase (3), onde ocorre um acentuado aumento dos grupos de ligações  $sp^3$  e uma redução dos grupos correspondentes a ligações  $sp^2$ . A figura 2.3 apresenta a estrutura molecular dos filmes de a-C:H, (a) tipo polímero depositado a plasma e (b) tipo grafite (cluster  $sp^2$ ) descrito por YASUDA, 1985.

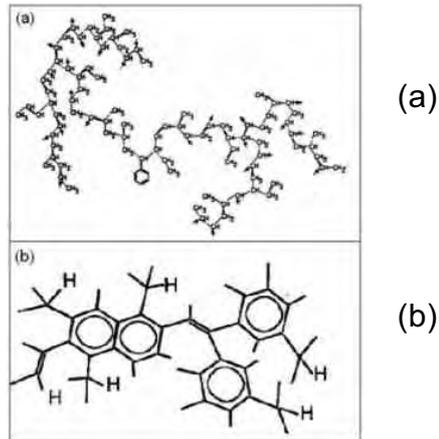


Figura 2.3 (a) Esquema da estrutura molecular dos filmes de a-C:H + hidrofílico (b) + hidrofóbico (ROBERTSON, 2002).

Dentre as várias propriedades dos filmes a-C:H, pode-se citar uma elevada dureza mecânica, elevado módulo de elasticidade, uma baixa rugosidade superficial, inércia química tanto em meio alcalino quanto ácido, elevada resistividade elétrica, instabilidade térmica acima de 325°C e semi-condutividade (ROBERTSON, 2002).

A tabela 2.1 apresenta algumas propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite conforme TEIXEIRA, 2005.

Tabela 2.1 Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite (ROBERTSON, 2002).

	<b>Diamante</b>	<b>Carbono amorfo</b>	<b>Grafite</b>
Estrutura Cristalina	Cúbica a = 3,567 Å	Amorfa, mistura de hibridizações sp <sup>3</sup> e sp <sup>2</sup>	Hexagonal a=4,7 Å e c=6,79 Å
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,51	1,8 – 2,0	2,26
Estabilidade Química	Inerte, ácidos inorgânicos	Inerte, ácidos e solventes inorgânicos	Inerte, ácidos inorgânicos
Dureza (Vickers kg/mm <sup>2</sup> )	7000 – 10000	900 – 3000	-----
Índice de refração	2,42	1,8 – 2,2	2,15 (  c); 1,8 (⊥c)
Transparência	UV – VIS – IR	VIS – IR	Opaco
Gap ótico (eV)	5,5	2,0 – 3,0	-----
Resistividade (Ω cm)	> 10 <sup>6</sup>	10 <sup>10</sup> 10 <sup>13</sup>	0,4 (  c); 3,28 (⊥c)

Constante dielétrica	5,7	4 – 9	2,6 ( $\parallel c$ ); 3,28 ( $\perp c$ )
% $sp^3$	100	a-C 1 – 90 a-C:H, duro 30 – 60 a-C:H, macio 50 – 80	0
% H	-----	a-C 0 a-C:H, duro 10 – 40 a-C:H, macio 40 – 65	-----

### 2.1.1 Estrutura química do carbono

O carbono é um dos poucos elementos que tem a capacidade de compartilhar elétrons com átomos de outros elementos ou com outros átomos de carbono, formando quatro ligações covalentes. Em seu estado fundamental, o carbono apresenta a configuração  $1s^2 2s^2 2p^2$ , porém quando reage com outro átomo, ele sofre o fenômeno denominado hibridização, onde ocorre a excitação dos dois elétrons 2s para os orbitais 2p vazios. Isso pode ocorrer de três maneiras distintas, dependendo das condições ambientais (como por exemplo, temperatura e pressão) dando origem aos orbitais híbridos  $sp^3$  (tetraédrico),  $sp^2$  (trigonal) e  $sp^1$  (linear). Cada forma alotrópica do carbono apresentará propriedades distintas designadas por sua configuração atômica.

O diamante, por exemplo, apresenta elevada dureza devido ao fato de que os quatro elétrons de valência do carbono se unem aos átomos adjacentes através de fortes ligações  $\sigma$ . O grafite, por sua vez, apresenta os 3 elétrons de valência dos orbitais híbridos  $sp^2$  formando fortes ligações  $\sigma$  entre esses orbitais com seus três vizinhos no mesmo plano, enquanto que o quarto elétron forma ligações  $\pi$  com os átomos vizinhos. Fracas forças de Van der Waals dominam as ligações entre os planos fazendo do grafite um material com propriedades de dureza muito baixa quando comparado ao diamante, por exemplo, e de ação lubrificante. (ROBERTSON, 2002).

### 2.1.2 Hibridizações

O carbono pode ser encontrado na natureza em diferentes formas alotrópicas, tais como: o grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos (SCHULTRICH, 1998). Pode ser encontrado também em formas amorfas como: o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o carbono amorfo. Carbono amorfo hidrogenado é uma forma metaestável de carbono amorfo e pode apresentar hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  (VOEVODIN, 1997). Na configuração  $sp^3$ , o carbono forma quatro orbitais  $sp^3$ , para fazer fortes ligações  $\sigma$  com os átomos adjacentes.

Na configuração  $sp^2$ , são formadas três orbitais  $sp^2$  para realizar as  $\sigma$  e o quarto orbital forma uma ligação  $\pi$  com o átomo vizinho. Para a hibridação tipo  $sp^1$ , há duas ligações  $\sigma$  ao longo do eixo x e duas ligações  $\pi$ , como visto na figura 2.4.

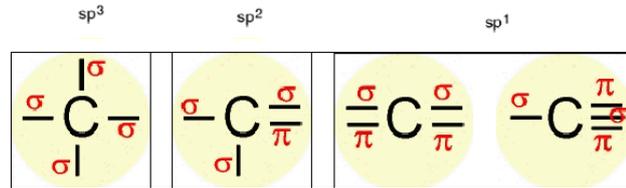


Figura 2.4 Representação das três formas de hibridizações do carbono.

## 2.2 Mecanismos de Deposição de Filmes a-C:H

Os filmes de a-C:H foram produzidos pela primeira vez em 1969. Desde 1971 os filmes de a-C:H têm sido produzidos por diversas técnicas de deposição. Entre estas técnicas, estão os processos de deposição química a vapor assistido por plasma DC ou RF (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), os processos de deposição física (Sputtering), processos de deposição por feixe de íons e processos de deposição por vapor químico (CVD – *Chemical Vapor Deposition*).

Nas duas últimas décadas tem-se observado um grande avanço em técnicas para modificação da superfície. Essas técnicas fazem uso de plasmas, lasers, feixes de íons e feixes de elétrons como fontes energéticas para alteração estrutural, composicional ou ambas da superfície, ou ainda para a deposição de filmes finos. Os materiais modificados superficialmente são aplicados numa variedade de campos, incluindo dispositivos opto-eletrônicos, isolantes térmicos, revestimentos ou deposição tribológicas e revestimentos decorativos.

Quando espécies ionizadas são usadas para modificação da superfície, elas podem ser empregadas de dois diferentes modos. Um deles é a implantação iônica, a qual consiste de um fluxo iônico com uma alta energia média por íon; o segundo método é a deposição assistida por plasma (PECVD), onde elétrons livres presentes no gás são acelerados pela força elétrica. Colisões destes elétrons primários com espécies no estado gasoso correspondem ao fenômeno fundamental de excitação do plasma. Esses processos oferecem a possibilidade de variar amplamente as propriedades dos filmes através do controle dos

parâmetros do plasma (densidade de elétrons, energia e função distribuição). As possibilidades de combinações desses parâmetros dão origem às mais diversas técnicas de processamento de filmes por plasma como a íon plating, sputtering dc e sputtering rf, magnetron sputtering, nitretação iônica entre outras.

Existe por implantação iônica uma série de processos ocorrendo durante a deposição de um filme de a-C:H, conforme ilustrado na figura 2.5.

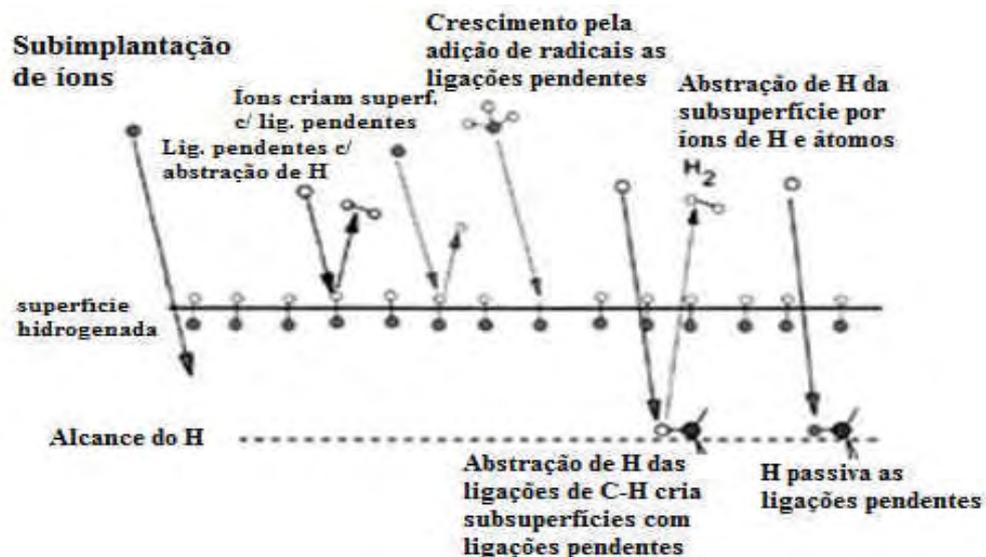


Figura 2.5 Processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes a-C:H (ROBERTSON, 2002).

Espécies neutras e íons de baixa energia não conseguem penetrar no material e são simplesmente anexadas à superfície através de ligações  $sp^2$ . Outro processo é a formação de ligações pendentes na superfície devido à abstração de espécies tanto pelo bombardeamento iônico quanto pela reação de H com grupos C-H formando moléculas de  $H_2$ . Moléculas neutras e espécies de baixa energia podem utilizar estas ligações pendentes para se conectarem à superfície.

Então, nos primeiros instantes do processo, o filme cresce pela adesão de espécies de baixa energia ao substrato, formando uma camada essencialmente constituída por grupos  $sp^2$ . À medida que íons de C são subimplantados em regiões intersticiais da camada amorfa, pela implantação direta ou de recuo (Figura 2.6), há aumento na densidade local fazendo com que os átomos daquela região restabeleçam suas ligações de acordo com a nova densidade. Altas densidades locais favorecem a estabilização da configuração  $sp^3$  sob a  $sp^2$ .

Portanto, o papel da implantação iônica é o de criar uma região de tensão no filme que favoreça a estabilização da configuração  $sp^3$ .

Com o aumento da energia, cresce o fluxo de íons de C que consegue atravessar a superfície, aumentando a proporção de átomos intersticiais e conseqüentemente a fração de grupos  $sp^3$  na estrutura. Entretanto, quando a energia do íon de C é aumentada além de certo limiar, tanto a profundidade de implantação e a energia térmica cresce. Neste processo, os íons perdem uma pequena fração da energia para penetrar a superfície e cerca de 30% de energia em colisões elásticas com núcleos (deslocamentos). O restante da energia é dissipada na forma de agitação térmica das espécies (fônons). Ou seja, há aquecimento da região afetada pela passagem do íon e o aumento na temperatura faz com que os átomos intersticiais retornem a superfície, produzindo relaxamento da estrutura para um estado de baixa densidade. Nestas condições a hibridização  $sp^2$  volta a ser favorecida. Ou seja, a criação de grupos  $sp^3$  depende fortemente da energia do íon implantado.

A energia média por íon de C subimplantado deve estar entre 100 e 200 eV para favorecer o crescimento de carbono tetraédrico no filme. Como no processo de PIID, pode-se variar os parâmetros intrínsecos (como a energia dos íons) através do controle dos parâmetros do processo, pode-se com esta técnica otimizar a precipitação de grupos com hibridização  $sp^3$  na estrutura (Robertson, 2002).

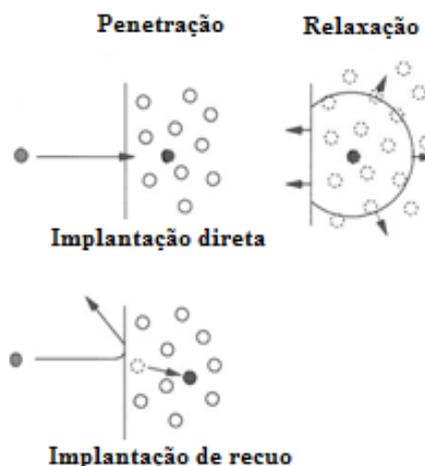


Figura 2.6 Conceito de penetração, implantação direta, implantação de recuo e relaxação.

## 2.3 PECVD

O plasma é considerado o quarto e mais energético estado da matéria, sendo definido como um gás consideravelmente ionizado. Então a concentração de íons em um plasma é substancialmente maior que em um sistema no estado gasoso. O termo "plasma" também referido como "descarga elétrica", "descarga gasosa" ou "descarga luminescente" se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas (OLIVER, 1992).

Como o processo de ionização é essencial para se estabelecer o estado de plasma é necessário fornecer energia para um sistema gasoso. Deste modo, é necessário uma quantidade de energia para remover um elétron do seu átomo ficando o elétron removido a uma distância tal do cátion formado que o torne completamente livre da atração eletrostática.

Uma das maneiras mais simples de se estabelecer e manter um sistema em estado de plasma é pela aplicação de campos elétricos a um gás a baixa pressão (1 a 100 Pa). Elétrons livres presentes no gás são acelerados pela força elétrica, aumentando suas energias. Colisões destes elétrons primários com espécies no estado gasoso correspondem ao fenômeno fundamental de excitação do plasma. Quando ocorre uma colisão inelástica entre um elétron rápido e um átomo ou molécula do gás, energia suficiente pode ser transferida para a promoção de elétrons do átomo para níveis de maior energia, produzindo uma espécie em estado excitado. Como os estados excitados são pouco estáveis, os elétrons tendem a voltar para o nível fundamental emitindo luz, razão pela qual os plasmas também são chamados de descargas luminescentes. A radiação emitida é tida como um efeito colateral do processo de plasma, mas tem algumas implicações importantes em um procedimento a plasma e atualmente é muito empregada para iluminação de ambientes, lâmpadas coloridas para uso em painéis de propaganda e na formação de imagens em televisores.

### **Dissociação**

O processo possível quando a colisão inelástica acontece entre um elétron energético e uma molécula do gás é a fragmentação da ligação formando radicais livres. Isto ocorre quando a energia transferida concentra-se em uma ligação química específica da espécie alvo. Como os radicais livres são altamente reativos, eles tendem a reagir com as superfícies expostas ao plasma

satisfazendo as ligações pendentes. Moléculas compostas de dois ou mais átomos exibem um processo de ionização complicado.

Geralmente as moléculas são dissociadas (INAGAKI, 1996) em átomos antes de a ionização ocorrer, uma vez que a energia de dissociação ilustrado na equação (2.1) é razoavelmente baixa se comparada com a energia de ionização.

A tabela 2.2 apresenta a energia de dissociação de algumas moléculas, conforme ilustrado na eq. (2.1).

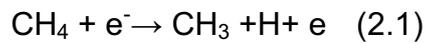


Tabela 2.2 Energia de dissociação de moléculas.

ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DAS MOLÉCULAS			
DISSOCIAÇÃO	ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO (eV)	DISSOCIAÇÃO	ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO (eV)
H + H	4,4	C-Cl	3,5
OH + H	4,7	N-H	4,0
O + O	5,1	O-H	4,8
N + O	6,1	O-O	1,5
N + N	9,1		
C + O	10,0		
C-C	3,6		
C=C	6,4		
C-H	4,3		
C-N	3,2		
C=N	9,3		
C-O	3,7		
C=O	7,8		
C-F	5,4		

### Ionização

Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons. Tal processo, ilustrado na eq. (2.2) é de fundamental importância para a

manutenção de uma descarga luminescente, pois permite que os elétrons perdidos sejam repostos e que a energia continue sendo transferida do campo para as espécies gasosas. Os dois elétrons formados no processo podem ser acelerados, adquirindo energia suficiente para causarem novas ionizações (multiplicação de elétrons), ajudando na manutenção da descarga.

A tabela 2.3 apresenta a energia de ionização de algumas espécies atômicas.

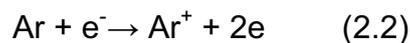
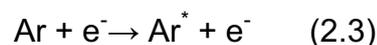


Tabela 2.3 Energia de ionização dos átomos/moléculas.

ENERGIA DE IONIZAÇÃO DOS GASES	
ÁTOMO / MOLÉCULA	ENERGIA DE IONIZAÇÃO (eV)
H	13,6
He	24,59
C	11,27
N	14,53
O	13,62
F	17,42
Ar	15,76
CH <sub>4</sub>	10,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11,4

### Excitação

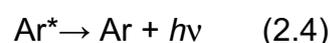
Se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderá haver a excitação, conforme ilustrado na eq. (2.3).



onde \* representa um estado excitado.

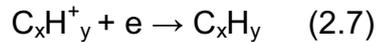
### Relaxação ou emissão

Após a excitação das espécies, haverá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons, conforme ilustrado nas equações (2.4) e (2.5).



## Recombinação

Quando espécies ionizadas chocam-se com uma superfície, elétrons desta superfície são liberados, neutralizando as espécies do plasma pelos seguintes processos de recombinação, conforme ilustrado na equação (2.6) e (2.7).



Quando as colisões entre elétrons rápidos e espécies do gás são elásticas, não há alteração na configuração interna de energia das espécies e o resultado da transferência de energia é somente um aumento na energia cinética média das espécies do gás. A temperatura do gás é elevada neste caso.

Um processo mais raro, que ocorre principalmente quando compostos eletronegativos estão presentes na mistura de gases, é a fixação de elétrons a espécies com alta afinidade eletrônica formando íons negativos. Tal processo ocorre quando espécies como o flúor ou o cloro são adicionados ao plasma, mas, de uma forma geral, suas concentrações são baixas quando comparadas a de elétrons.

As características intrínsecas do plasma, que incluem a concentração de elétrons e íons, energia média destas espécies, o potencial de plasma e o livre caminho médio das espécies são de fundamental importância para o resultado de um processamento a plasma. Tais parâmetros podem ser variados através dos parâmetros extrínsecos empregados na excitação da descarga tais como, a pressão total dos gases, a potência e a frequência do sinal de excitação, fatores geométricos do sistema de plasma e temperatura da amostra. Ou seja, pode-se variar o resultado de um tratamento a plasma controlando-se estes parâmetros. Com isto, pode-se expor um material ao plasma e alterá-lo de diferentes maneiras: incorporando ou removendo espécies químicas, alterando a topografia superficial, produzindo implantação iônica ou ainda, depositando-se filmes.

Como os plasmas de baixa temperatura são estabelecidos com pressões de gases abaixo da atmosférica, o consumo de compostos químicos e energia elétrica é consideravelmente baixo, tornando o processo extremamente atrativo para aplicações industriais. Além disto, um procedimento a plasma é seco, limpo e perfeitamente possível de ser escalonado para viabilizar produções em larga escala.

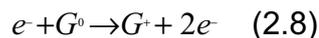
### 2.3.1 Relação entre energia, voltagem-corrente no plasma

#### Energia

Um importante parâmetro do plasma é o grau de ionização, que é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Plasma com um grau de ionização muito menor que a unidade é dito fracamente ionizado. Este tipo de plasma, também denominado de plasma frio, é utilizado no processo da IIDIP.

#### Voltagem-corrente no plasma

Quando uma diferença de potencial (ddp) é aplicada entre dois eletrodos, contidos num sistema hermeticamente fechado e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons, conforme ilustrado na equação 2.8:



onde  $G^0$  é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e  $G^+$  representa um íon deste gás.

Devido a essa produção de cargas, é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre eletrodos dada pela curva da figura 2.7.

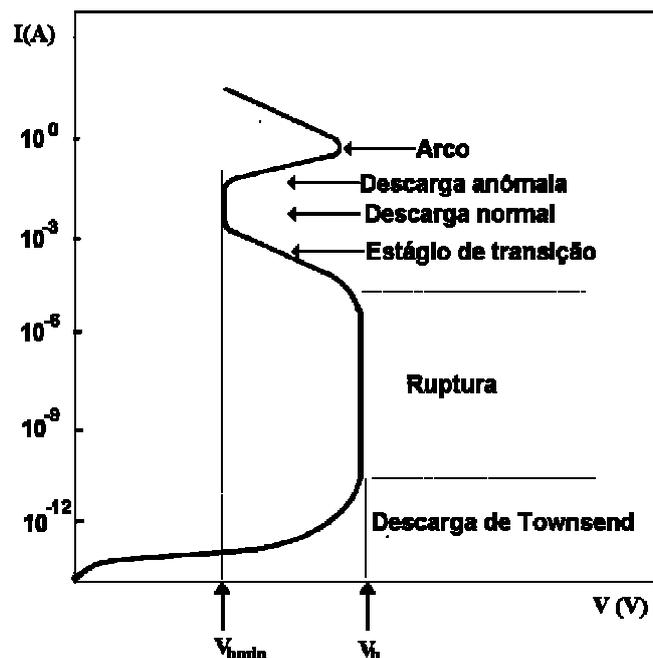


Figura 2.7 Curva característica da ddp versus corrente entre dois eletrodos.

A figura 2.7 apresenta a curva característica da ddp versus corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases descrita por (JUNIOR, 2008). Esta curva possui três regiões distintas: Na primeira região a corrente elétrica é muito baixa porque ela é proporcional apenas à velocidade com que os íons e elétrons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições, o gás se comporta como um condutor ôhmico, cuja condutividade depende da velocidade de produção de íons e elétrons, do coeficiente de recombinação e da mobilidade das cargas. À medida que a ddp aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, conseqüentemente, decresce a taxa de aumento da corrente elétrica com a ddp. Evidentemente, se taxa de produção dos íons e elétrons permanecer constante ao se aumentar a ddp, chega-se a uma condição limite na qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de se recombinar, gerando assim uma corrente de saturação. Se depois de alcançada a saturação, continua-se aumentando a ddp entre os eletrodos, a corrente voltará a aumentar porque os elétrons possuem uma energia suficiente para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais. Devido a esses elétrons adicionais, uma avalanche de cargas é produzida e uma tensão de ruptura  $V_b$  surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga, entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga de "Townsend". Nestas condições, íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o catodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto sustentada. O fluxo de elétrons secundários emitidos depende dos diferentes coeficientes de emissão devido a essas espécies incidentes. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o catodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto sustentada. Nessa condição, o gás se torna brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é chamada de descarga Normal. A corrente nessa descarga aumenta abruptamente para satisfazer ao circuito externo. Quando a ddp é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da ddp para

uma pressão constante. Esta região, chamada de região "anômala", é usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e portanto maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme. Esta descarga é auto sustentada porque o íon gerado é acelerado para o catodo, produzindo novos elétrons secundários, que por sua vez produzirão novos íons. Para valores de corrente superiores ao valor máximo da descarga anômala, o aquecimento do catodo será substancial e a emissão termiônica contribuirá sensivelmente para o aumento da corrente, fazendo com que a descarga seja mantida a uma baixa tensão e alta corrente, originando o arco elétrico. Na descarga luminescente anômala, existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente.

A figura 2.8 apresenta as regiões do plasma durante a descarga luminescente anômala, apresentando regiões escuras e luminosas (JUNIOR, 2008).

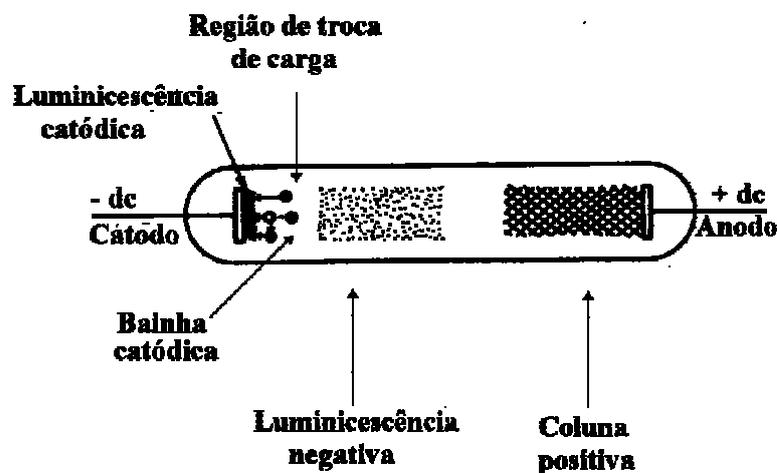


Figura 2.8 regiões do plasma.

A região luminosa próxima ao catodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do material do catodo. Ela surge devida à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o início dessa luminescência e o catodo existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a região catódica (catodo e bainha) é responsável pela quase totalidade da queda de tensão aplicada

entre os eletrodos, sendo aí onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações, excitações e produção de elétrons secundários (JUNIOR, 2008).

## **2.4 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP)**

Uma técnica que apresenta grande potencial para o preparo de a-C:H é a Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP). A IIDIP combina dois processos na formação do filme: a deposição por PECVD e o bombardeamento iônico pela IIP. Na IIDIP, a configuração experimental utilizada é a mesma da empregada no processo de implantação iônica por imersão em plasma. A única diferença é a composição química do gás ou mistura de gases utilizados para excitar o plasma. Compostos contendo carbono ou espécies metálicas são empregados para excitar um plasma de deposição, enquanto a polarização do porta-amostra com pulsos de alta tensão negativa é a responsável pela aceleração de íons presentes em direção ao porta-amostra. Durante a aplicação dos pulsos, íons positivos são acelerados e implantados nas superfícies expostas ao plasma. Durante os intervalos dos pulsos, a deposição ocorre pelo método convencional de PECVD. Nos instantes iniciais do processo, as espécies recém-depositadas podem receber energia dos íons rápidos e serem implantadas na região próxima da superfície do substrato. Este procedimento é conhecido como implantação de recuo e juntamente com a implantação direta, promove a formação de uma camada na superfície do substrato com espécies do filme. Esta interface permite a formação de ligações químicas entre espécies do filme e do substrato, aumentando a adesão do filme ao substrato. Além disto, a criação de uma camada na superfície do substrato contendo espécies do filme diminui a formação de tensões no filme devido à diferença de coeficiente de expansão térmica. O processo de diluição, ou seja, a criação de uma camada híbrida, contendo espécies do filme no substrato, ocorre até que a espessura do filme seja maior que a profundidade de penetração dos íons. A partir deste momento, o bombardeamento iônico será de fundamental importância na definição das propriedades do filme. Em outras palavras, as características da camada em crescimento serão alteradas *in situ* pelo bombardeamento iônico. O grau de alteração depende da energia dos íons implantados, que pode ser ajustada tanto

pelos parâmetros dos pulsos como pelos parâmetros do plasma (ANDERS 2000). A figura 2.9 apresenta a representação esquemática de um procedimento IIDIP.

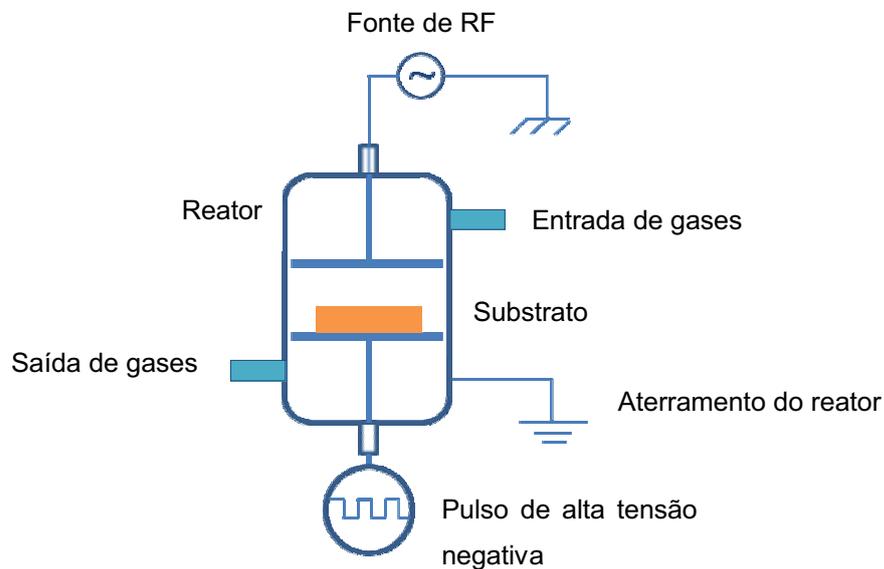


Figura 2.9 Representação esquemática de um procedimento IIDIP.

## 2.5 Propriedades Mecânicas e Tribológicas

Em uma situação tribológica ocorre a interação de duas superfícies sólidas em um determinado ambiente, resultando em duas manifestações exteriores:

- Dissipação de energia na forma de calor, devido à resistência ao movimento representada pelo coeficiente de atrito.
- Modificação das características básicas das superfícies durante o escorregamento; elas podem se tornar mais, ou menos rugosas, terem suas durezas alteradas ou perderem material através do processo de desgaste.

O processo de desgaste pode ser definido como uma mudança dimensional cumulativa e indesejável causada pela remoção gradual de partículas discretas das superfícies em contato e com movimento relativo, devido a ações mecânicas.

O desgaste pode ser classificado em quatro modos:

**Por adesão**

O desgaste por adesão ocorre quando segundo a teoria do atrito de adesão, fortes soldagens a frio são formadas nos pontos de contato entre os picos da superfície; quando estas soldagens são rompidas para permitir a continuidade do escorregamento, severos danos são causados a superfície.

**Por abrasão**

O desgaste por abrasão ocorre quando uma superfície rugosa e dura desliza sobre uma superfície mais mole, provocando a remoção de partículas da superfície mais mole.

**Por corrosão**

O desgaste por oxidação ocorre em velocidades de escorregamento elevadas. A extensão deste tipo de desgaste depende da capacidade dos materiais em sofrer oxidação, com movimento relativo. O ambiente em que os materiais estão inseridos tem grande influência neste tipo de desgaste.

**Por fadiga superficial**

O desgaste por fadiga superficial ocorre quando duas superfícies atuam em contato com rolamento. O movimento de rolamento produz tensões cíclicas que podem levar a uma falha por fadiga do material, fazendo com que uma trinca se forme e se propague abaixo da superfície, provocando o lascamento e surgimento de uma partícula superficial macroscópica, com a formação de uma cavidade.

O diamante possui propriedade de baixo atrito devido a sua natureza fortemente inerte ou muito passiva nas interfaces de contato em deslizamento (ANDERS, 2000).

Estudos propuseram que o baixo atrito dos filmes de diamante estava associado com a falta de forças adesivas entre as superfícies do diamante em contato, devidos aos gases adsorvidos da atmosfera, como hidrogênio, oxigênio e moléculas de água, e que poderiam reagir e passivar as ligações pendentes de carbono na superfície do diamante e então levar a redução de adesão e atrito.

Estudos mais recentes confirmaram que o coeficiente de atrito de diamante contra diamante em atmosfera não controlada pode chegar à ordem de 0,02 a 0,05. O chamado "atrito super baixo" ocorre porque uma

vez que todos os átomos de carbono estejam totalmente passivados a superfície fica quimicamente muito inerte, não havendo quase interação com o material do contra corpo durante o deslizamento (MASCAGNI, 2009).

Em ultra alto vácuo, o coeficiente de atrito do diamante aumenta até uma ordem de grandeza comparado com resultados obtidos quando testado a pressão atmosférica.

Em ambientes ultra-limpos e ultra-secos, ou seja, alto vácuo ou em altas temperaturas ambientes, as superfícies do diamante em deslizamento exibem altos coeficientes de atrito e desgaste, principalmente porque os contaminantes da superfície são dissociados ou removidos mecanicamente e conseqüentemente não estão disponíveis para passivar as ligações sigma incompletas das superfícies (SHUM, 2004).

Conhecendo esse mecanismo, foram desenvolvidos técnicas para passivar os filmes de carbono, como por exemplo, átomos de flúor, e então atingir coeficiente de atrito e desgaste extremamente baixos (ROBERTSON, 2001).

Estudos comprovaram que o coeficiente de atrito e o comportamento de desgaste de filmes de carbono amorfo estão fortemente relacionados com as interações químicas entre o filme e moléculas de oxigênio conforme demonstrado por CASIRAGUI, 2005.

O uso de revestimento de carbono vem se destacando cada vez mais academicamente e na indústria como uma forma de reduzir as perdas por atrito e desgaste. Normalmente, fornecedores industriais disponibilizam uma gama enorme de revestimentos, composições e técnicas de deposição. ANDERS, 2000 estimou que em torno de 30 milhões de peças com revestimento são utilizadas pela indústria automobilística anualmente.

## 2.6 Aço – Propriedades Físicas e Aplicações

### Aço ao carbono

Os aços são classificados em aços carbono ou aço liga. Aços ao carbono basicamente são ligas de ferro (Fe) e carbono (C), com teor de carbono até 2,0%. A partir deste teor a liga passa a ser denominada ferro fundido. Apesar desta definição, normalmente outros elementos estão presentes nos aços carbono tais como: fósforo (P), enxofre (S), manganês (Mn) e silício (Si).

Fósforo e enxofre são encontrados em teores sensíveis nos aços, como consequência de contaminação da matéria-prima, sendo normalmente uma impureza indesejável.

O manganês aumenta a temperabilidade, soldabilidade e o limite a resistência a tração, seus teores normalmente estão em torno de 0,6-0,9%. Silício eleva os limites de escoamento de resistência dos aços, elemento estabilizador da ferrita e assim reduz a formação de carbonetos, auxiliando na decomposição da cementita ( $Fe_3C$ ) em ferrita.

Resumidamente podemos dizer que o aço carbono não tem elemento de liga e possui elementos residuais como Si, Mn, P e S. Podem ser classificados como de baixo, médio e alto teor de carbono.

### Aço ao Cromo

O aço liga apresenta teores de C, Si, Mn, P e S e elementos de liga. A presença de elementos de liga muda as curvas TTT (Tempo, temperatura, transformação) do diagrama de fase Fe-C, aumentam a resistência a tração, confere propriedades especiais como resistência à corrosão, estabilidade a altas e baixas temperaturas, controlam o tamanho de grão, além de intensificar propriedades como dureza, ductibilidade, tenacidade, elasticidade, maleabilidade, plasticidade, temperabilidade.

Os elementos de liga mais comuns são (Cr, Ni, V, Mo, W, Co, B, Cu, Mn, Si). Podem ser classificados em dois grupos, como aços de baixa liga com percentuais de até 5% ou aços de alta liga com percentuais acima de 5% para pelo menos um de seus elementos de liga.

O cromo confere a liga de aço aumento da resistência à corrosão e ao calor, aumento da resistência ao desgaste e dureza em aços de baixa liga.

Apresenta como características, média temperabilidade, soldabilidade e forjabilidade. A liga de aço ao cromo como substrato utilizada neste trabalho foi a DIN 16MnCr5 ou ABNT 5115. A motivação da escolha foi por ser a liga ao cromo mais utilizada na indústria automobilística e é classificado como aço liga para cementação. Tem como aplicações automotivas peças de construção mecânica que exigem elevada dureza superficial, tais como eixos de transmissão, tuchos, balancins, eixos ranhuradas, etc. Normalmente essa liga é submetida a processos convencionais como nitretação gasosa ou nitretação líquida para conferir a superfície maior dureza. A tabela 2.4 apresenta a composição química e a tabela 2.5 apresenta as características do aço 16MnCr5.

Tabela 2.4 Composição química do aço 16MnCr5 conforme norma DIN.

Análise de fundido	Elemento Químico	De (%)	Até (%)
	C	0,14	0,18
	Si		0,10
	Mn	1,0	1,20
	P		0,020
	S		0,008
	Cr	0,85	1,05
	Cu		0,10
	Ni		0,10
	Al	0,020	0,070
	N	0,0036	0,0080

Tabela 2.5 Características do aço 16MnCr5.

Temperatura Normalização °C	Dureza (Normal.) HB	Temperatura Recozimento °C	Dureza Recozido Hb	Temperatura Têmpera °C	Dureza Tempera HRc	Meio	Dureza Laminado HB
900	130-210	890	180	870	39-47	óleo	130-210

## 2.7 Nitretação Gasosa

Neste processo, a nitretação é realizada numa atmosfera de amônia ( $\text{NH}_3$ ) numa temperatura entre 500 e 565°C. A amônia, nestas condições, dissocia-se parcialmente na superfície da peça liberando assim nitrogênio, de acordo com a equação (2.9).



O processo é controlado medindo o fluxo de amônia e determinando a porcentagem de dissociação. A porcentagem de dissociação aumenta através do aumento da temperatura ou diminuindo o fluxo de amônia. Tipicamente o processo é conduzido numa condição tal que a dissociação de amônia esteja entre 15 e 30%. Este processo produz uma camada frágil, rica em nitrogênio, conhecida como camada branca, seguida de uma zona de difusão. Uma alternativa é o processo Floe, o qual consiste de uma nitretação em dois estágios. Ela é realizada com a finalidade de minimizar a camada branca. Consiste em nitretar a peça inicialmente em 525°C, com 20% de dissociação de amônia, durante 5 a 8 h, seguido de outra etapa em 550°C com uma dissociação de amônia entre 80 e 85%. Este segundo estágio serve como um ciclo de difusão com a superfície tendo uma alta concentração de nitrogênio (GIL, 2006).

### 3 DETALHES EXPERIMENTAIS

São apresentados nesta sessão os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

#### 3.1 Preparação das Amostras

Amostras do aço 16MnCr5 foram obtidas de lâminas de aço utilizadas no processo produtivo de estampagem de peças automotivas. As amostras foram cortadas com 20x20x5mm (comprimento, largura e espessura) respectivamente e preparadas por linchamento com lixas 120, 200, 600 e 1200 de granulometria. A cada mudança de lixa, as amostras foram giradas a 90° e lavadas com água. O próximo passo do processo de limpeza foi o polimento das amostras com feltro e suspensão de alumina de tamanho de grão de 3-6 µm. Finalmente os substratos foram limpos com água deionizada, álcool e secas com secador industrial. Após este ciclo, as amostras foram submetidas à deposição pela técnica de IIDIP.

#### 3.2 Processo de Remoção de Óxidos e Implantação por IIDIP

A figura 3.1 apresenta o sistema de tratamento a plasma pertencente ao do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unesp de Sorocaba, empregado nos processos de limpeza por ablação e deposição dos filmes a-C:H por IIDIP: (a) fotografia do sistema de deposição/tratamento a plasma utilizado nos experimentos; (1) reator câmara cilíndrica de aço inox de aproximadamente 6 litros de volume, com entrada de gases, saída para o sistema de vácuo e flange para a conexão do medidor de pressão; dentro do reator existem dois eletrodos horizontais circulares de aço inoxidável, dispostos paralelamente, sendo que o eletrodo inferior normalmente é utilizado como porta-amostra (2) bomba de vácuo (3) válvulas agulhas (4) medidor de pressão (5) fonte de radiofreqüência. (b) fotografia da fonte de pulsos de alta-tensão (c) fotografia da tela do osciloscópio que apresenta o pulso de alta tensão utilizado nesse trabalho.

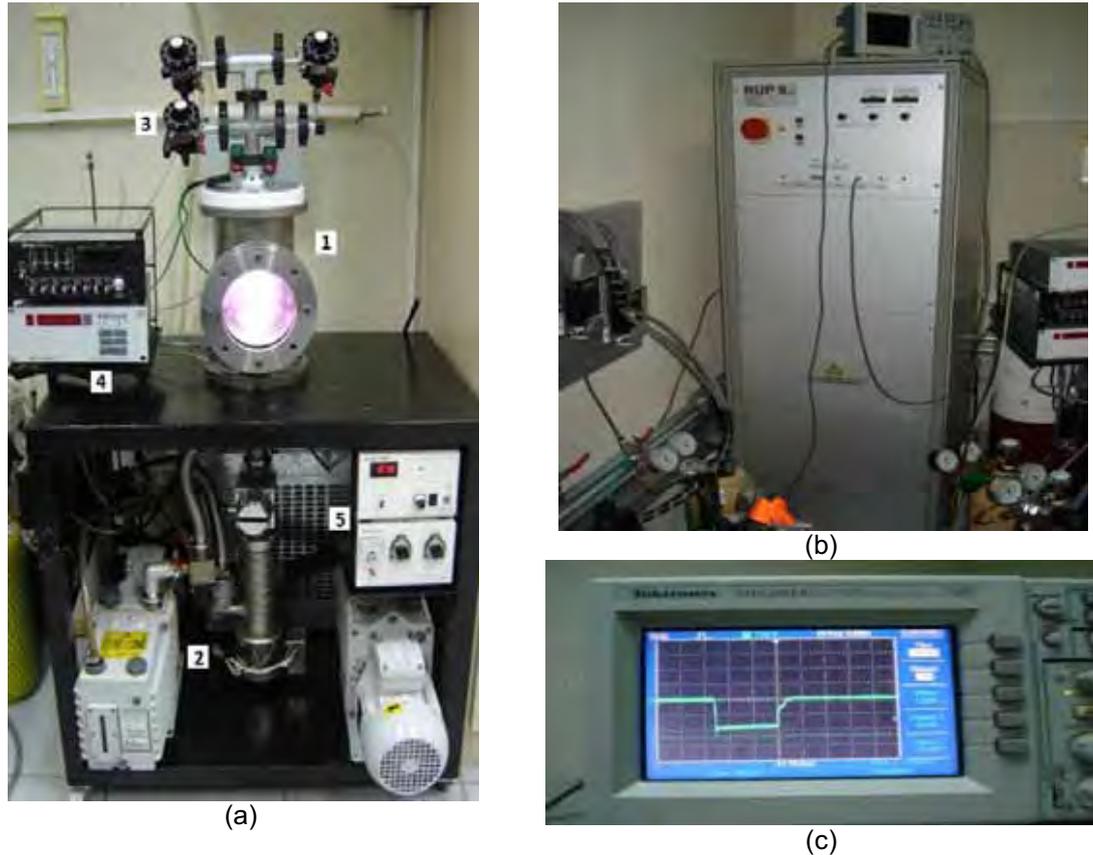


Figura 3.1 Sistema de remoção de óxidos e produção de filmes finos por IIDIP.

O sistema é inicialmente evacuado por uma bomba de palhetas rotativa modelo Edwards E2M18, com velocidade de bombeamento de  $18 \text{ m}^3/\text{h}$ , para a obtenção dos níveis de pressão adequados para o estabelecimento do plasma. A introdução de gases no reator é realizada através tubos de poliamida flexíveis sendo o controle de entrada realizado através de válvulas agulhas modelo Edwards LV 10k. A pressão no interior da câmara é monitorada por um sensor de membrana capacitiva modelo Edwards Barocel 600.

Após o processo de limpeza química, as amostras foram colocadas sobre o porta-amostra, no interior do reator, e submetidas ao procedimento de ablação a plasma para remoção de óxidos (Oliveira, 2008). Para tal, o plasma foi estabelecido a partir de misturas de 50% de Ar e 50% de  $\text{H}_2$  a uma pressão total de 1,3 Pa. Já para o processo de implantação o plasma gerado foi excitado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao porta-amostra enquanto o eletrodo superior e as paredes do reator foram aterradas. O tempo de duração do processo foi de 600s. Neste procedimento, a pressão P de trabalho foi de 4,1 Pa.

Subseqüentemente, o filme foi depositado sem expor os substratos à atmosfera. Foram admitidos gás metano e argônio no reator e o plasma de deposição foi excitado por um sistema de radiofreqüência, onde a potência e a freqüência do sinal de excitação do plasma foram de 100 W e 13,56 MHz, respectivamente. Inicialmente, investigou-se o efeito da magnitude dos pulsos de polarização nas propriedades dos filmes. As amostras foram polarizadas com pulsos de alta tensão negativa com amplitudes de - 2400 V, - 3600 V, - 4800 V e - 6000 V. A taxa de aplicação e o tempo de duração dos pulsos foram fixados respectivamente em 300 Hz e de 30  $\mu$ s. Em uma segunda etapa deste estudo, foi estabelecido uma condição ótima de tensão de - 3600 V de polarização que foi utilizada para a realização de uma segunda série de experimentos no qual se variou a proporção de metano entre 50%, 60%, 80% e 90%. Em um terceiro experimento manteve-se a condição ótima de polarização de - 3600 V e a condição ótima de proporção de metano de 80% e variou-se o tempo de obtenção dos filmes entre 1800 s, 3600 s, 5400 s e 7200 s. Em todas as 3 séries de deposição a pressão de trabalho manteve-se a mesma, e foi de 5,5 Pa. Os parâmetros adotados neste trabalho foram baseados na observação de trabalhos anteriores do próprio grupo de estudos do LaPTec, de algumas orientações de especialistas da área, além de artigos, dissertações e teses estudados (MOROSOFF, 1990), (MARINS, 2010), (MARTINATTI, 2011).

## 4 TÉCNICAS DE ANÁLISE EMPREGADAS

São apresentados nesta sessão as técnicas de caracterização de materiais utilizadas neste trabalho.

### 4.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica de caracterização de materiais, utilizada na identificação da natureza química de diversos tipos de materiais; sendo rápida e relativamente de baixo custo. A região do infravermelho de maior interesse para análises químicas é a região intermediária de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . A espectroscopia no infravermelho é baseada na transmissão de um feixe de radiação com frequência, ou número de onda, variável e na detecção do mesmo após interação com o material.

Todas as moléculas vibram, mesmo em temperaturas extremamente reduzidas, na mesma faixa de frequência utilizada na espectroscopia infravermelho. Então, quando um feixe de radiação no infravermelho é transmitido através de uma amostra e existem grupos que vibram em uma das frequências características do feixe, radiação é absorvida promovendo a molécula para níveis vibracionais mais elevados. Quando o feixe incidente é comparado com o transmitido, nota-se diminuição súbita na intensidade, produzindo mínimos naquela região. Variando-se o número de onda do feixe incidente, produz-se um espectro que apresenta bandas ou picos de absorção característicos de cada molécula absorvedora, criando uma impressão digital da amostra. Isso faz com que a espectroscopia no infravermelho seja útil para vários tipos de análise.

Todavia, nem todas as vibrações possíveis dentro de uma molécula resultarão em uma banda de absorção na região do infravermelho. Para ativar a vibração deve haver uma mudança de momento dipolo durante a vibração. Isto significa que não são observadas absorções no infravermelho para moléculas homonucleares. Os equipamentos mais antigos usam redes de difração para varrer toda a região de interesse e formar o espectro, mas eles são lentos e ineficientes. Os equipamentos modernos utilizam o método da Transformada de Fourier, que varrem toda a faixa do espectro de forma simultânea, sendo possível obter o espectro completo em poucos segundos.

Neste trabalho, o equipamento usado para as medidas de absorção no infravermelho foi um espectrômetro JASCO, FT/IR410 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP. Cada filme foi submetido a 64 varreduras, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Nesta configuração, o feixe atravessa o filme, encontra a superfície metálica e é refletido de volta, passando duas vezes por toda a sua extensão. Este método, conhecido como IRRAS (InfraRed Reflectance-Absorbance Spectroscopy), aumenta a intensidade das bandas e melhora a relação sinal-ruído do espectro.

## 4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é baseada no espalhamento inelástico de uma radiação monocromática. Quando uma luz monocromática de energia  $h\nu_0$  encontra a matéria (um gás, líquido ou sólido), existe uma pequena possibilidade de que ela seja espalhada na mesma frequência em que ela foi incidida. Isto ocorre quando o objeto em questão (por ex. uma molécula) é muito menor que o comprimento de onda da luz, produzindo um espalhamento chamado de “Rayleigh”. A nuvem eletrônica da molécula também é perturbada por vibrações moleculares e é possível que as oscilações vibracionais e óticas interajam levando ao espalhamento. Quando a energia do fóton espalhado é menor que a energia do fóton incidente, ocorre um espalhamento de linha espectral chamada Stokes, e o fóton tem uma frequência dada, conforme ilustrado na eq. (4.1).

$$h\nu = h\nu_0 - (E_n - E_0) = h\nu_0 - h\nu_n, \quad (4.1)$$

onde  $E_n$  é o novo estado quântico superior e  $\nu_n$  é a frequência da energia vibracional no estado quântico  $E_n$ . Quando a energia do fóton espalhado é maior que a energia do fóton incidente, ocorre um espalhamento cuja linha espectral é denominada de anti-Stokes. Este fenômeno pode ocorrer quando as moléculas estão em um estado excitado e perdem energia, voltando ao estado fundamental. A energia do fóton emitida é dada, conforme ilustrado na eq. (4.2).

$$h\nu = h\nu_0 + h\nu_n \quad (4.2)$$

A diferença de energia da radiação incidente e da radiação espalhada é chamada de deslocamento Raman. A figura 4.1 apresenta a transição do fóton do nível básico para um nível excitado em um espalhamento Raman (MARONGON, 2002). A diferença de energia entre as linhas Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman com relação à energia de excitação dão informações sobre os níveis de vibração molecular.

A espectroscopia Raman é a melhor ferramenta para a caracterização de filmes de carbono amorfo. Em filmes de a-C:H, o espectro Raman apresenta a formação de duas bandas características, as bandas G e D. A formação da banda G surge devido ao estiramento de todas as hibridizações  $sp^2$  presentes na estrutura. A formação da banda D surge com a desordem dos cristais de grafite devido a existência de ligações  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  (CASIRAGHI, 2005).

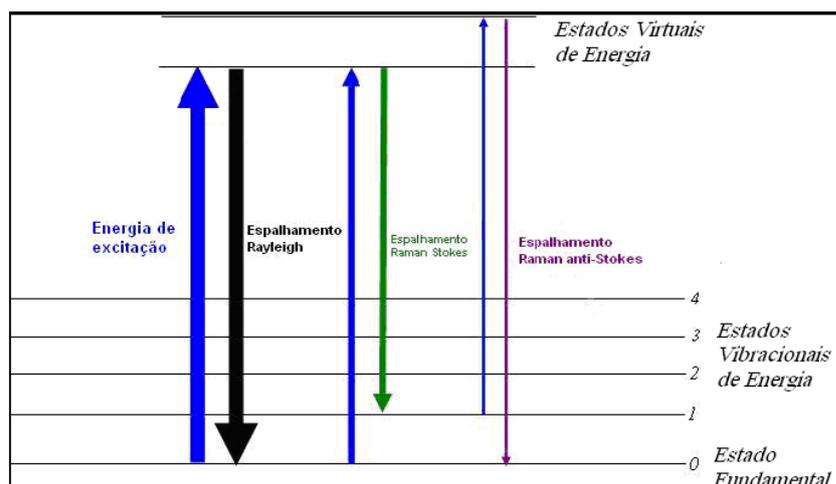


Figura 4.1 Representação da transição do fóton.

A figura 4.2 (a) e (b) apresenta o espectro Raman característico de um filme a-C:H. De acordo com a figura 4.2 (a) e (b), nota-se que ocorre um aumento nas hibridizações  $sp^3$  e na quantidade de ligações desordenadas a medida que a posição da banda G desloca-se para a esquerda, correspondendo a filmes com estruturas mais próximas à do diamante. Por outro lado, à medida que a posição da banda G desloca-se para a direita, tem-se um aumento da formação de aglomerados de carbono.

As variáveis que levam a estimativa das propriedades do filme são: o percentual de hidrogênio (%H); a razão entre  $I_D/I_G$ , onde  $I_D$  é a intensidade do pico D (Desordem) e  $I_G$  é a intensidade do pico G (Grafite). A razão  $I_D/I_G$  representa a relação das áreas abaixo das bandas

D e G e é obtida pela deconvolução Gaussiana das respectivas curvas. Esta relação pode fornecer informações importantes a respeito da microestrutura do filme, pois a sua variação deve-se ao aumento ou à diminuição do grau de desordem dos anéis formados pelas ligações com hibridizações  $sp^2$  e também a variação na fração de cadeias gráficas  $sp^2$  (SHRADER, 1995).

Outra informação que pode ser obtida de espectros Raman é o percentual de hidrogênio no filme conforme método proposto por CASIRAGHI, 2005, baseado na determinação da inclinação da linha de base do espectro Raman, que aparece devido à fotoluminescência do hidrogênio, utilizando o laser de 514 nm.

Os espectros Raman apresentados neste trabalho foram obtidos utilizando-se um equipamento Renishaw Modelo S2000, com laser de argônio iônico em 514,5 nm pertencente o Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos. As amostras foram preparadas sobre substratos de vidro para tais medidas. A figura 4.3 (b) apresenta um modelo de espectro Raman de filmes a-C:H obtidos a 514,5 nm (CASIHAGUI, 2005).

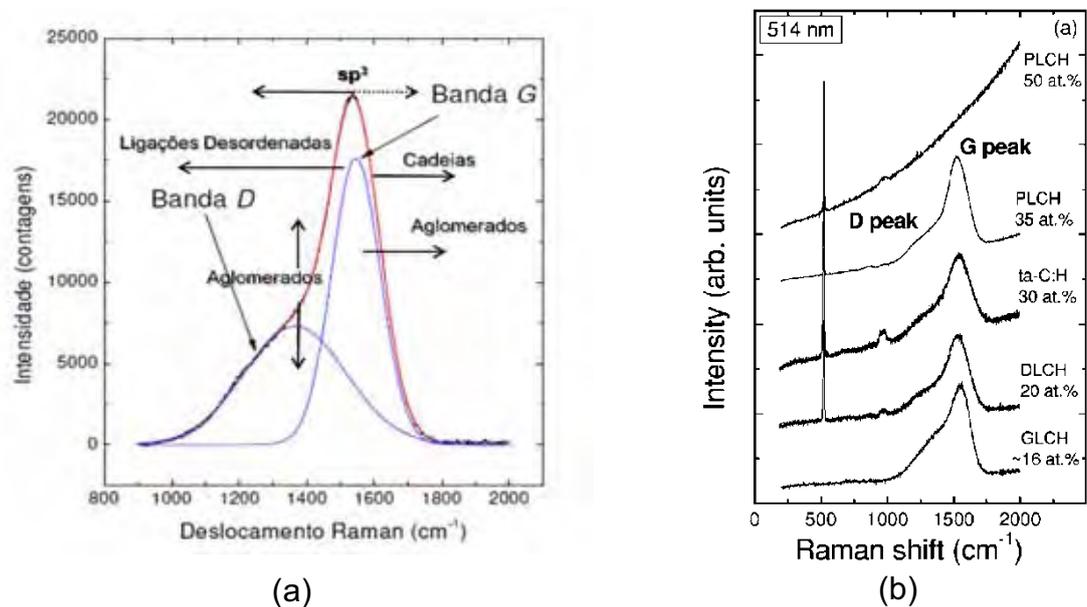


Figura 4.2 (a) Espectro Raman característico de um filme a-C:H e (b) Modelo de espectro Raman de filmes a-C:H a 514,5 nm (CASIHAGUI, 2005).

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza elétrons em vez de luz para formar uma imagem. Desde o seu desenvolvimento no início dos anos 50, os microscópios eletrônicos de varredura tem proporcionado o desenvolvimento de novas áreas de estudo nas comunidades da ciência médica e física. Tal equipamento tem permitido aos pesquisadores examinar uma variedade muito maior de espécies, devido às vantagens que ele proporciona em relação aos microscópios tradicionais que incluem uma grande profundidade de campo, e também resolução muito maior, permitindo que o espécime em análise possa ser ampliado em níveis muito mais elevados.

Em um microscópio eletrônico de varredura, o feixe de elétrons é produzido na parte superior do equipamento dentro de uma coluna em alto vácuo a partir de um filamento de tungstênio, por efeito termiônico. O feixe é acelerado por uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo ( 0,3 a 30 kV) e o feixe passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Ao atingir a amostra, o feixe interage com a região de incidência até uma profundidade que pode variar de 0,5 a 6,0  $\mu\text{m}$ , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, e gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem.

Para a formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na combinação dos pontos de varredura no plano xy com o conjunto de intensidades correspondentes originadas pelos detectores de elétrons retro-espalhados ou de elétrons secundários. Quando a amostra é varrida, a tela do monitor é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.

#### **EDX**

O EDX (energy dispersive x-ray detector) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são arrancados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para

sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição do material em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual.

As imagens das superfícies das amostras foram obtidas para se avaliar morfologia da superfície após a deposição dos filmes a-C:H. Para a aquisição das micrografias foram utilizados os detectores de elétrons retroespalhados (BSED) e elétrons secundários (ETD). A energia do feixe de elétrons utilizado foi igual a 20 kV. O microscópio utilizado foi um Quanta Inspect S – FEI Company do Laboratório Metalúrgico do Departamento de Engenharia de Materiais da Schaeffler Brasil.

#### **4.4 Ângulo de Contato**

Uma maneira de se estudar as propriedades termodinâmicas de superfície das primeiras monocamadas de um sólido é através de experimentos de ângulo de contato. De acordo com esta técnica, uma gota de um líquido de prova, como a água, é depositada sobre a superfície do material. Sabe-se que o formato assumido pela gota é determinado por diversos fatores, incluindo o relevo da superfície e as forças atuando entre as espécies da superfície e do líquido. As últimas incluem as químicas, de Van der Waals e das ligações de hidrogênio. As forças de Van der Waals consistem em interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e dipolos instantâneos produzidos pelo movimento de elétrons dentro das moléculas (Forças Dispersivas de London).

Portanto, a análise do formato da gota sobre a superfície revela informações úteis sobre as espécies presentes nas primeiras monocamadas do material. Uma maneira de quantificar esta interação é através do ângulo de contato,  $\theta$ , definido como o ângulo na interseção entre um plano tangente à gota e

a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme mostrado na figura 4.3.



Figura 4.3 Esquema ilustrativo da representação de forças de origem Coulombiana quando uma gota de água depositada sobre uma superfície.

Para valores de  $\theta$  menores, o líquido se espalha mais sobre a superfície do sólido, ou molha mais, enquanto para valores de  $\theta$  maiores, ocorre um menor espalhamento do líquido. Quando  $\theta=0$ , o líquido se espalha completamente e quando  $\theta$  é igual a  $\pi$  ( $180^\circ$ ) não há espalhamento.

A relação do ângulo de contato de um líquido, L, sobre um sólido, em estado de equilíbrio, com as energias superficiais dos materiais em contato é descrita pela Equação (4.4) de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4.4)$$

Nessa equação,  $\gamma_{SV}$  é a tensão superficial na interface sólido vapor,  $\gamma_{SL}$  é a tensão superficial na interface sólido líquido,  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial na interface líquido vapor e  $\theta$  é o ângulo formado entre a gota e a superfície.

Para as medições de ângulo de contato as amostras foram preparadas sobre lâminas de vidro e utilizando-se água deionizada como líquido de prova. Três gotas de água foram depositadas sobre diferentes pontos da amostra e o ângulo de contato foi medido por 10 vezes em cada lado da gota. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos 60 valores obtidos em cada amostra, seguidos de seus respectivos desvios padrão. Para a realização destes testes foi empregado um goniômetro Ramé-Hart 100 e o programa RHI 2001, Imaging, disponibilizado pelo fabricante do goniômetro. As medidas foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental da UNESP Sorocaba.

## 4.5 Perfilometria

Para esta técnica utiliza-se uma ponta deslizante sobre uma superfície para detectar desníveis entre regiões. Então, para medir a espessura de um filme depositado sobre um substrato é necessário delinear um degrau durante a deposição do filme. Para tal, uma fita adesiva do tipo Kapton é usada como máscara sobre uma área parcial do substrato para evitar a deposição do filme. Ao final da deposição a máscara é retirada, formando um degrau entre a superfície do filme e a superfície do substrato. A ponta do perfilômetro é suavemente posicionada na superfície, percorre um comprimento pré-determinado que compreenda a interface filme/substrato e a diferença de altura é então registrada pelo perfilômetro. Através destes dados é possível calcular a taxa de deposição e o rendimento do processo através da relação da espessura da camada e do tempo de deposição.

Como a perfilometria é sensível à diferença de altura, a passagem da ponta sobre uma determinada região da amostra permite também a determinação de sua rugosidade. Através dos dados da varredura e de cálculos geralmente realizados por programas computacionais, pode ser determinada a rugosidade. As medidas de espessura em Å ( $10^{-10}$  m) e rugosidade superficial média, em Ra, foram realizadas utilizando-se em um perfilômetro (Veeco, Dektak 150) do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP ilustrado na figura 4.4.

Para realizar as medidas, os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro contendo uma parte da superfície protegida com fita de Kapton (5413, 3M), especialmente indicada para processos conduzidos em baixa pressão, como os processos a plasma. Após a deposição a fita adesiva foi retirada e as medidas de espessura foram então realizadas. Para cada amostra foram realizadas três medições de espessura em diferentes regiões do degrau. A rugosidade foi medida em uma região afastada da região do degrau para que este não influenciasse o resultado da medição da rugosidade, para cada amostra foram realizadas três medições em diferentes regiões, onde 4000 pontos foram varridos num comprimento de extensão de 500  $\mu\text{m}$ . A resolução vertical do aparelho é da ordem de 10 Å. Os resultados de espessuras e rugosidades foram apresentados como média aritmética acompanhada dos respectivos desvios padrão.



Figura 4.4 Fotografia do perfilômetro utilizado neste trabalho.

#### 4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM do inglês Atomic Force Microscopy) possibilita o estudo das superfícies com resolução superior à obtida com a microscopia de varredura eletrônica, além de propiciar a obtenção de dados adicionais, como força magnética, força elétrica, rugosidade e dados Tribológico. A figura 4.6 ilustra a foto do microscópio de força atômica da Park Instruments modelo XE-100, que está alocado no LaPTec da UNESP/Sorocaba e que foi utilizado neste trabalho.

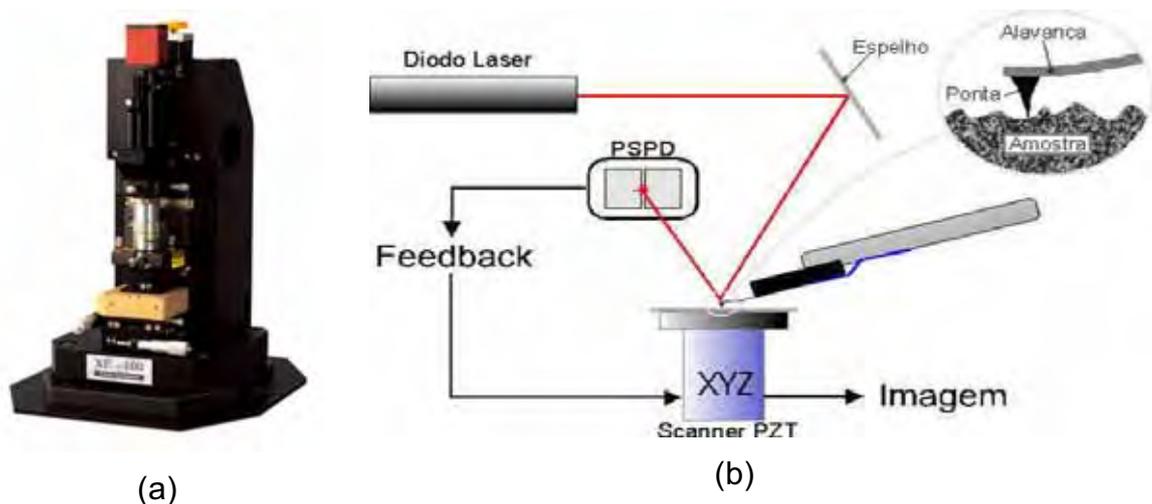


Figura 4.5 (a) Foto do microscópio de força atômica utilizado neste trabalho, (b) Esquema de aquisição de imagens através do AFM

O microscópio de força atômica trabalha com uma alavanca, chamada (cantilever), que consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior é crescida

uma ponta com dimensão de poucos microns. Para percorrer a amostra de forma a obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezo elétricas, capazes de realizar movimentos nas três dimensões (xyz), com precisão de angstroms (Å). Durante esta varredura, emprega-se também um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incide sobre o cantilever e reflete e um sensor de quatro quadrantes. O sensor do tipo piezoelétrico fornece informações de localização para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura, e permitir a obtenção da imagem. Durante a varredura, forças de atração ou repulsão que variam em função da distância entre o cantilever e a amostra podem atuar. As forças de atração podem ter origem tanto em fatores físicos, como a capilaridade e a interação de Van der Waals, ou químicos, como a afinidade entre o cantilever e a amostra. A força de repulsão deve-se à interação colombiana. A imagem obtida por AFM é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do cantilever. A figura 4.6 (b) ilustra o funcionamento do microscópio de força atômica.

#### **4.7 Nanoindentação**

Uma das técnicas mais promissoras que surgiram com a aplicação da nanotecnologia na ciência de materiais e na engenharia foi a nanoindentação. Este procedimento é muito útil para avaliar as propriedades mecânicas em escala nanométricas.

Nesta técnica o processo de compressão e descompressão do indentador, que produz o seu deslocamento no eixo normal a superfície da amostra, é registrado com grande precisão, e este registro permite calcular a dureza do material (DOERNER, 30).

Os dados resultantes do processo de nanoindentação são tratados com a aproximação matemática de Oliver e Pharr (OLIVER, 1992), e expressam como resultado final da análise, os valores de dureza em função do deslocamento do nanoindentador no interior da amostra.

A geometria da ponta do indentador pode ser cônica, cilíndrica ou piramidal. Para indentadores com ponta de diamante, a geometria usada normalmente é a piramidal, devido a dificuldade de se usinar o diamante em outros perfis. Neste trabalho foi utilizada uma ponta com geometria piramidal triangular (Berkovich). A

figura 4.6 apresenta (a) detalhe da geometria (sem escala) da ponta do nanoindentador (Berkovich) e (b) vista em corte da indentação da amostra.

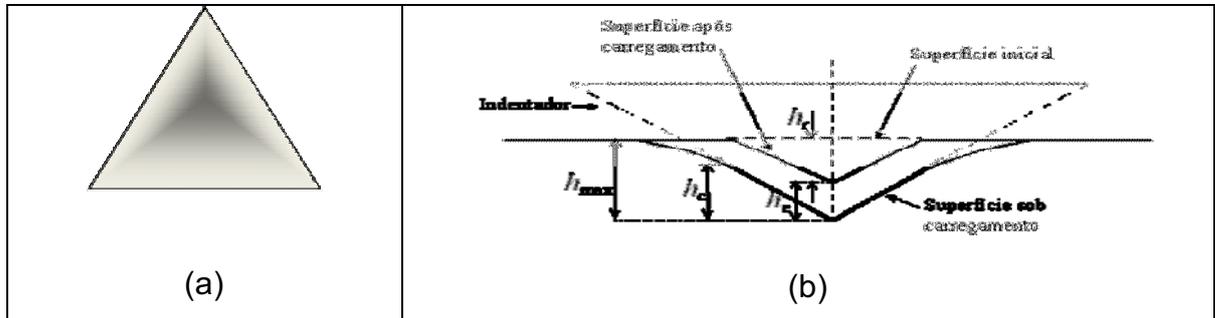


Figura 4.6 (a) Detalhe da geometria e (b) impressão da ponta Berkovich.

As relações de compressão e deslocamento da ponta com geometria simples são expressas, conforme ilustrado na eq. (4.7).

$$(4.7)$$

Onde  $P$  é a força de compressão do nanoindentador,  $h$  é o seu deslocamento elástico,  $m$  é um índice que varia de acordo com a geometria da ponta e  $\alpha$  é uma constante determinada empiricamente pelo ajuste do equipamento e que leva em consideração a força de compressão.

A profundidade da indentação realizada pela ponta na amostra é chamada de  $h_c$  e é estimada a partir dos dados do carregamento, sendo expressa, conforme ilustrado na eq. (4.8).

$$\text{—} \quad (4.8)$$

Para a ponta Berkovich  $E = 0,75$ ,  $h_{\max}$  é máxima profundidade atingida pela ponta sob a máxima compressão  $P_{\max}$  e  $S$  é a rigidez do material analisado, medida experimentalmente e determinada, conforme ilustrado na eq. (4.9).

$$(4.9)$$

Onde  $h_f$  é um parâmetro determinado experimentalmente. A figura 4.7 (b) apresenta uma vista em corte de uma nanoindentação e identifica os parâmetros utilizados nos cálculos.

A estimativa da área de contato é feita através da forma geométrica de um indentador Berkovich, conforme ilustrado na eq. (4.10).

$$A = 24,56h_c^2 \quad (4.10)$$

Após a determinação da área de contato através dos dados de compressão e deslocamento, a dureza pode ser calculada, conforme ilustrado na eq. (4.11).

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.11)$$

Neste trabalho, as análises de dureza foram realizadas usando um nanoindentador do tipo Hysitron modelo TriboIndenter equipado com uma ponta de diamante Berkovich, função de carga: múltipla carga, carga máxima 1000  $\mu\text{N}$ , carga mínima 100  $\mu\text{N}$ , matriz 1x1, tempo de aplicação e remoção 1 s, tempo de permanência 1 s . Para cada uma das 10 cargas, foram realizadas 15 medidas. Os resultados de cada ponto representa a média entre as medidas realizadas.

#### 4.8 Estudo Tribológico

Neste estudo, foi utilizado o método de esfera sobre disco, onde basicamente uma esfera travada em um dispositivo desliza sobre sob a ação de uma força normal em relação a uma superfície em movimento do tipo recíproco linear (vai-vem). Permite testar a carga dinâmica real normal, a força de atrito, o coeficiente de atrito e a profundidade de desgaste. Opcionalmente, pode também medir parâmetros adicionais, de emissão acústica de contato, resistência elétrica de contato e temperatura. A figura 4.7 apresenta a representação da força normal (F) aplicada sobre a esfera e a velocidade recíproco linear (v) empregada.

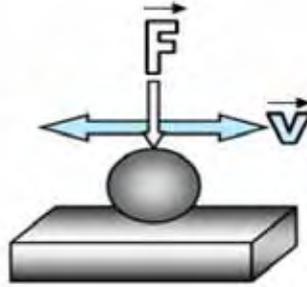


Figura 4.7 Esquema do sistema esfera sobre disco.

O objetivo deste estudo é analisar o comportamento tribológico (desgaste e atrito) dos filmes produzidos e aplicados como revestimento dos substratos do aço liga 16MnCr5, com a finalidade de avaliar a dureza e o coeficiente de atrito. Foram realizados ensaios tribológicos utilizando um tribômetro do tipo CETR – UMT (ultra micro tribômetro), em uma temperatura de  $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$  e com uma umidade relativa de 50%. Utilizou-se o módulo recíproco linear com um deslocamento de 10 mm, uma esfera de aço Inox AISI 4040 de 4 mm de diâmetro travada ao dispositivo, uma força constante de 2 N, e uma velocidade de 10 mm/s durante 300 s. O equipamento utilizado se encontra no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos.

#### 4.9 Espectrometria de Absorção Ótica (OES)

A OES é freqüentemente usada para analisar filmes de superfície e revestimentos formados em materiais metálicos, uma vez que pela técnica de OES permite analisar a composição quantitativa do revestimentos. OES tem várias vantagens: simples preparação de amostra, curto tempo de medição e relativa sensibilidade. A composição dos elementos na superfície por OES são obtidos através da medição de emissões de intensidades durante a descarga sem brilho em ultra alto vácuo. O princípio de operação é bastante simples. Na descarga luminescente, um sputtering catódico é usado para remover uma camada superficial do material da superfície da amostra. Uma vez dentro do plasma, os átomos removidos da superfície são excitados por colisões com elétrons e átomos metaestáveis do gás de arraste. O espectro característico emitido pelos átomos excitados é medido no espectrômetro. A figura 4.8 apresenta um esquema de um espectrômetro para OES conforme BARROS, 2011. Este espectrômetro utiliza uma grade côncava no círculo de Rowland, ou

configuração de Paschen-Runge, e tubos fotomultiplicadores para detecção da luz.

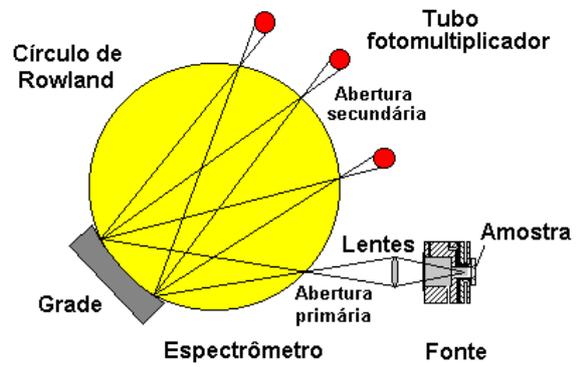


Figura 4.8 Esquema de um espectrômetro para OES.

## 5. RESULTADOS

Nesse capítulo são apresentados os resultados e discussões a partir das observações realizadas no desenvolvimento deste trabalho.

### 5.1 Filmes a-C:H Depositados para Tempos Diferentes de Implantação

Nesta seção são apresentados os resultados da análise dos filmes depositados por IIDIP em substratos de aço 16MnCr5 em função do tempo de implantação. Lâminas de vidro também foram utilizadas para a realização das análises da espessura dos filmes e das medições do ângulo de contato. Para a limpeza iônica das amostras, utilizou-se o procedimento a plasma desenvolvido por OLIVEIRA, 2008. Ao final deste processo, os filmes foram depositados utilizando-se plasmas com concentrações fixadas em 80% de metano (CH<sub>4</sub>) diluído em 20% de argônio (Ar) a partir de tempos diferentes de implantação que variaram entre 1800 s, 3600 s, 5400 s e 7200 s. Neste procedimento, a pressão de base do sistema foi de 2,8 Pa. A potência de excitação da descarga foi de 100 W e a pressão (P) total dos gases foi de 5,5Pa. As amostras foram polarizadas durante a deposição com pulsos negativos de – 3600 V de amplitude e 30 μs de largura, a uma taxa de aplicação de 300 Hz. Investigou-se o efeito do tempo de implantação iônica sobre os parâmetros: espessura, rugosidade e topografia (perfilometria e AFM), estrutura e composição química (espectroscopia no infravermelho, EDS, OES e Raman), molhabilidade (ângulo de contato), dureza (nanoindentação) e coeficiente de atrito (esfera sobre disco) dos filmes, sendo os resultados apresentados nas seções subseqüentes.

#### 5.1.1 Espessura, rugosidade e topografia

A figura 5.1 apresenta a espessura, L, para os diferentes tempos de implantação utilizados na produção dos filmes.

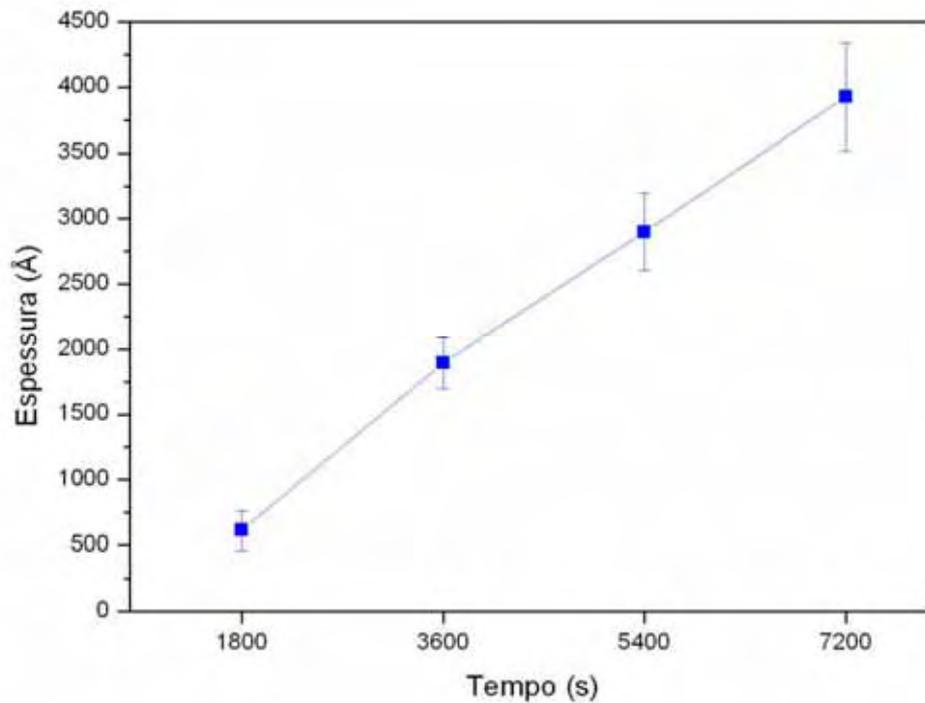


Figura 5.1 Espessura dos filmes em função do tempo de implantação

A rugosidade média ( $R_a$ ) é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de medição. A rugosidade  $R_a$  pode ser calculada pela Equação 5.1:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y| dx = \frac{A}{L} \quad (5.1)$$

A figura 5.2 apresenta a rugosidade média,  $R_a$  das amostras, preparadas diretamente sobre as amostras de aço 16MnCr5 para diferentes tempos de implantação do plasma no reator durante o procedimento de deposição dos filmes. Para a deposição com tempo de implantação de 7200 s, observa-se o menor valor da rugosidade ( $R_a$ ). Conforme trabalho realizado por (SALVATORI, 2006) no início da deposição do filme a rugosidade tende a aumentar tornando-se maior que a inicial, devido à deposição ocorrer mais rapidamente nos picos do que nos vales.

Com o aumento da espessura do filme, a rugosidade diminui devido ao preenchimento dos vales gerado pelo crescimento lateral da superfície conforme descrito por (BARABASI, 1995).

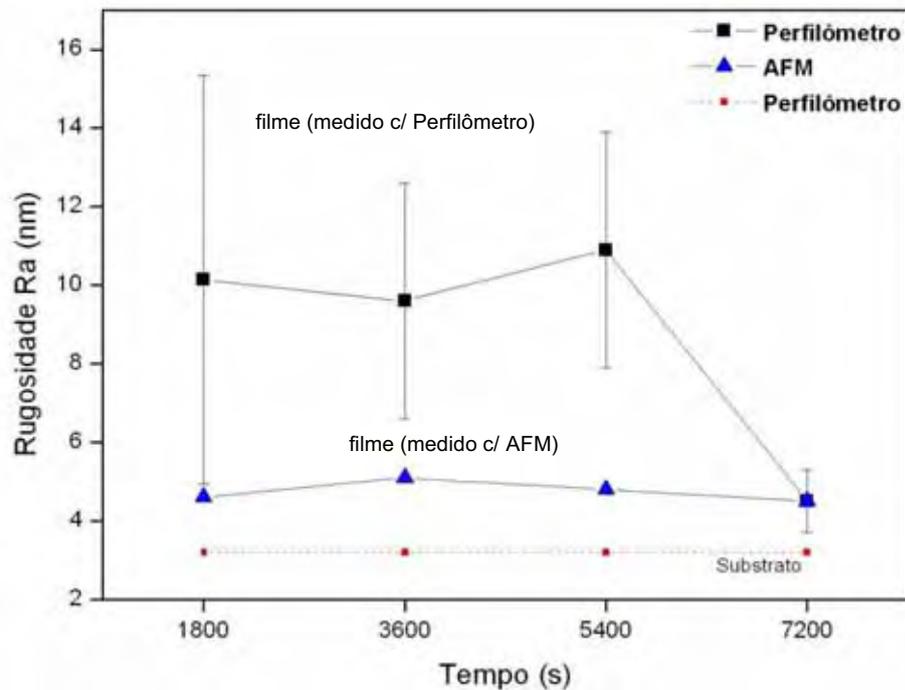
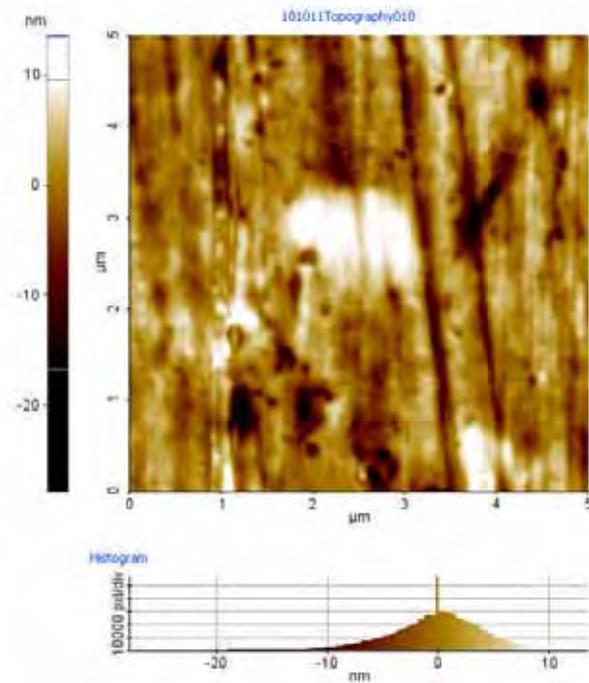


Figura 5.2 Comparativo da rugosidade média (Ra) dos filmes para diferentes tempos de implantação obtidos por Perfilometria e AFM.

É observado uma tendência entre os valores obtidos nas medições realizadas utilizando as técnicas de perfilometria e AFM.

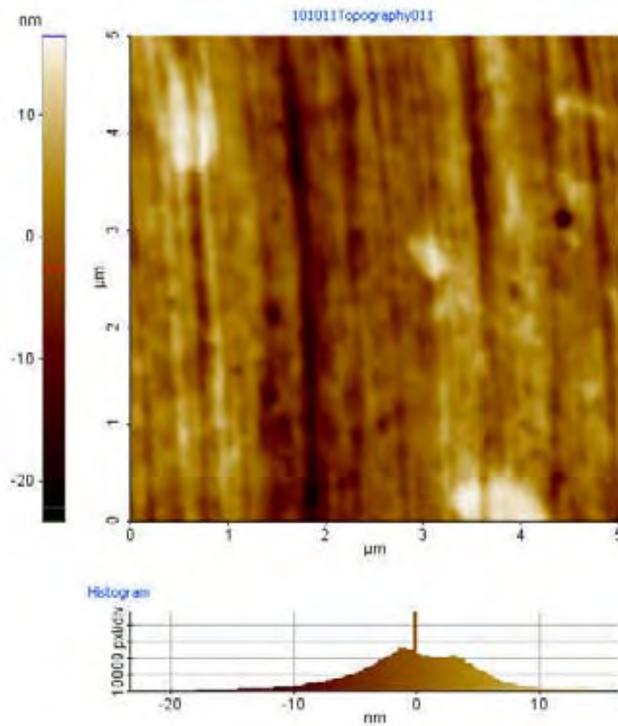
A figura 5.3 exibe a topografia da superfície dos filmes implantados sobre a superfície do aço 16MnCr5 realizadas pelo microscópio de força atômica, modo não contato, com uma frequência de 310kHz, taxa de varredura de 1Hz e resolução de 1024 pixels com tempo de deposição de 1800 s (a), 3600 s (b), 5400 s (c) e 7200 s (d). Através das imagens de topografia de uma região analisada com  $25 \mu\text{m}^2$  ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) das superfícies dos filmes produzidos neste trabalho é possível verificar a existência de picos e vales com variação máxima de amplitude de aproximadamente 50 nm e ocorrência de intensa variação destes picos na topologia dos filmes. No entanto, é observado no filme depositado com 5400 s a menor variação em amplitude e menor ocorrência de picos e vales. Isto demonstra que os filmes sintetizados apresentam uma superfície homogênea e conformais. As linhas paralelas verticais observadas nos filmes representam o sentido dos sulcos deixados na superfície do substrato pelo processo de

polimento. Os pontos claros nas imagens de AFM indicam os pontos mais altos e os escuros os mais baixos.



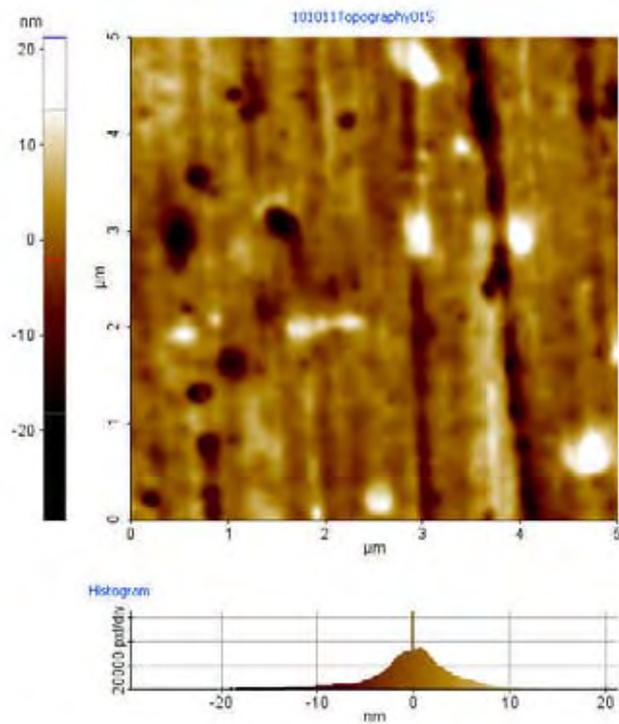
File Name	101011Topography010
Head Mode	NC-AFM
Source	Topography
Data Width	1024 (px)
Data Height	1024 (px)
X Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Y Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Scan Rate	1 (Hz)
Z Servo Gain	1
Set Point	1.1877E3 (nm)
Amplitude	1.6942E3 (nm)
Set. Frequency	310.1E3 (Hz)

(a)



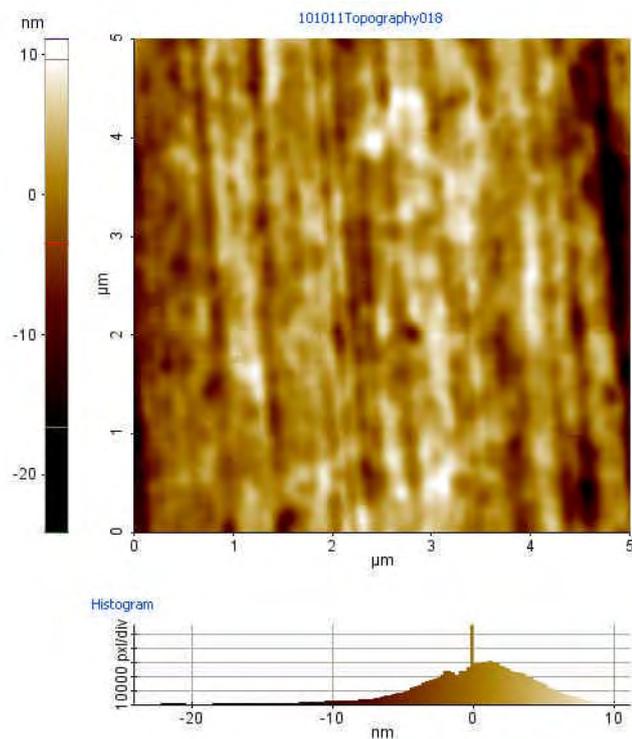
File Name	101011Topography011
Head Mode	NC-AFM
Source	Topography
Data Width	1024 (px)
Data Height	1024 (px)
X Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Y Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Scan Rate	1 (Hz)
Z Servo Gain	1
Set Point	1.1877E3 (nm)
Amplitude	1.6942E3 (nm)
Set. Frequency	310.1E3 (Hz)

(b)



File Name	101011Topography015
Head Mode	NC-AFM
Source	Topography
Data Width	1024 (pxl)
Data Height	1024 (pxl)
X Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Y Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Scan Rate	1 (Hz)
Z Servo Gain	1
Set Point	1.1877E3 (nm)
Amplitude	1.6942E3 (nm)
Sel. Frequency	310.1E3 (Hz)

(c)



File Name	101011Topography018
Head Mode	NC-AFM
Source	Topography
Data Width	1024 (pxl)
Data Height	1024 (pxl)
X Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Y Scan Size	5 ( $\mu\text{m}$ )
Scan Rate	1 (Hz)
Z Servo Gain	1.2
Set Point	1.1877E3 (nm)
Amplitude	1.6942E3 (nm)
Sel. Frequency	310.1E3 (Hz)

(d)

Figura 5.3 Imagens de AFM da topografia com 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  de área dos filmes sintetizados em função do tempo de deposição 1800 s (a), 3600 s (b), 5400 s (c) e 7200 s (d).

### 5.1.2 Estrutura molecular e composição química

A figura 5.4 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes depositados sobre o aço 16MnCr5 polido, produzidos com diferentes tempos de implantação.

Os espectros dos filmes sintetizados não apresentaram ligações características de filmes a-C:H do tipo modo de estiramento C-H entre 2800 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , C-C e modo de flexão C-H abaixo de 2000  $\text{cm}^{-1}$  (SILVA, 2003).

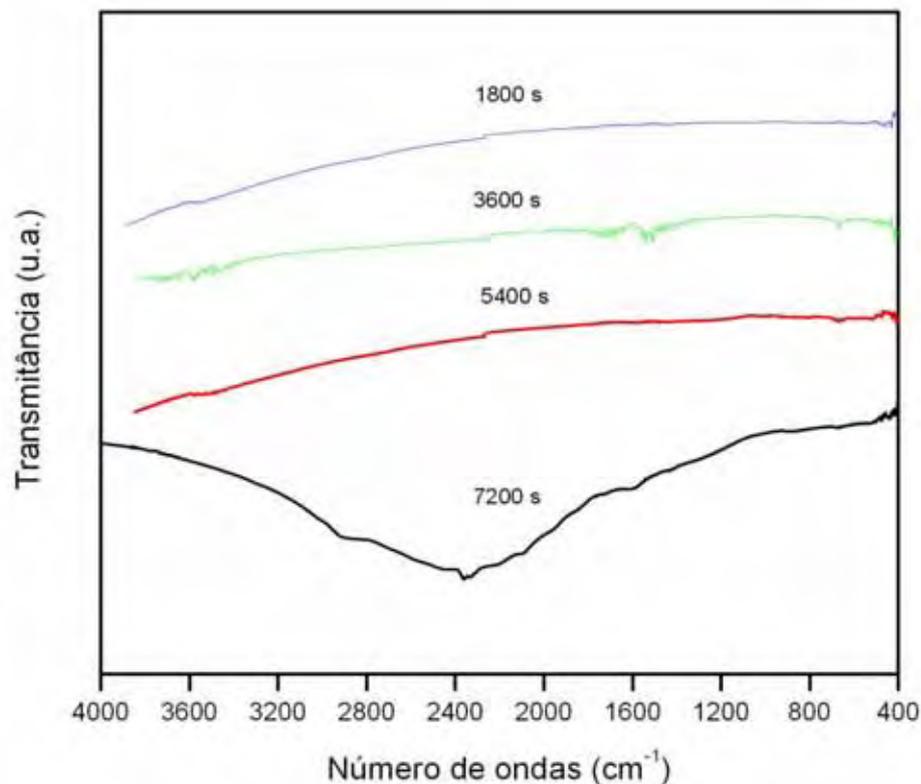


Figura 5.4 Espectros de IR dos filmes depositados por IIDIP com diferentes tempos de implantação e medidos sobre a liga 16MnCr5.

A partir dos resultados obtidos pode-se notar que nenhuma banda é explicitada.

Desta forma, não é possível dizer que os filmes têm estrutura típica de carbonos amorfos hidrogenados. Devido a este resultado, outras técnicas como MEV e OES foram utilizadas para confirmar a síntese do filme de carbono sobre o substrato.

A figura 5.5 apresenta espectros da superfície do aço 16MnCr5 como recebido, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura utilizando-se os detectores de elétrons retroespalhados, BSE. E com o auxílio das informações obtidas nos espectro EDS adquiridos a partir de uma área específica, pode-se identificar elementos provenientes da liga presentes no aço 16MnCr5 como Fe, Cr, Mn e C presentes na superfície da amostra.

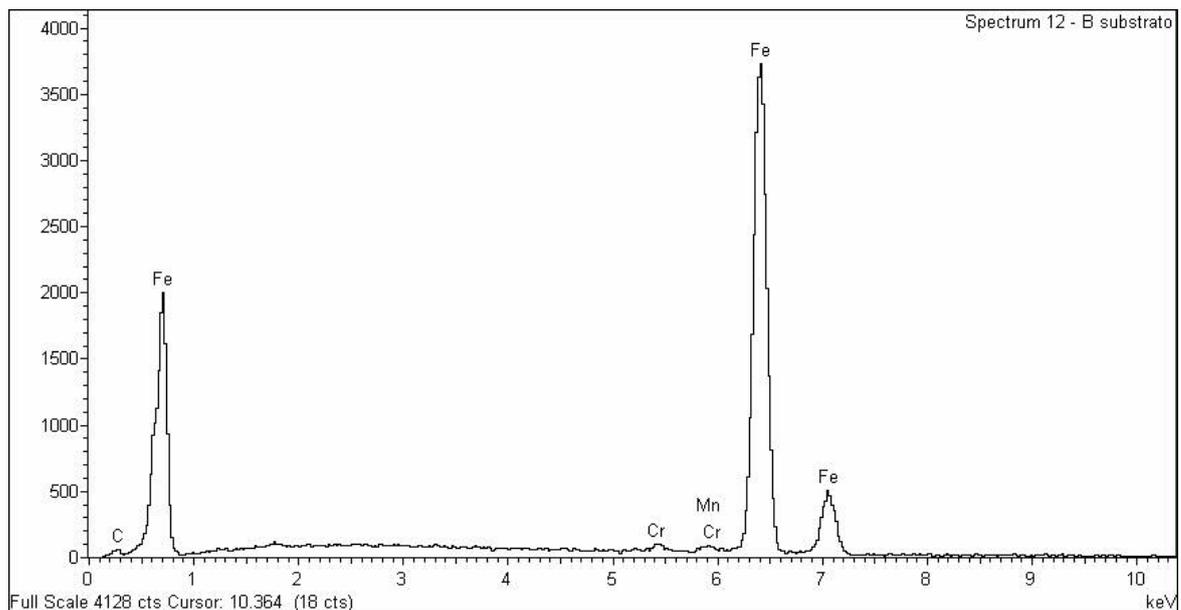
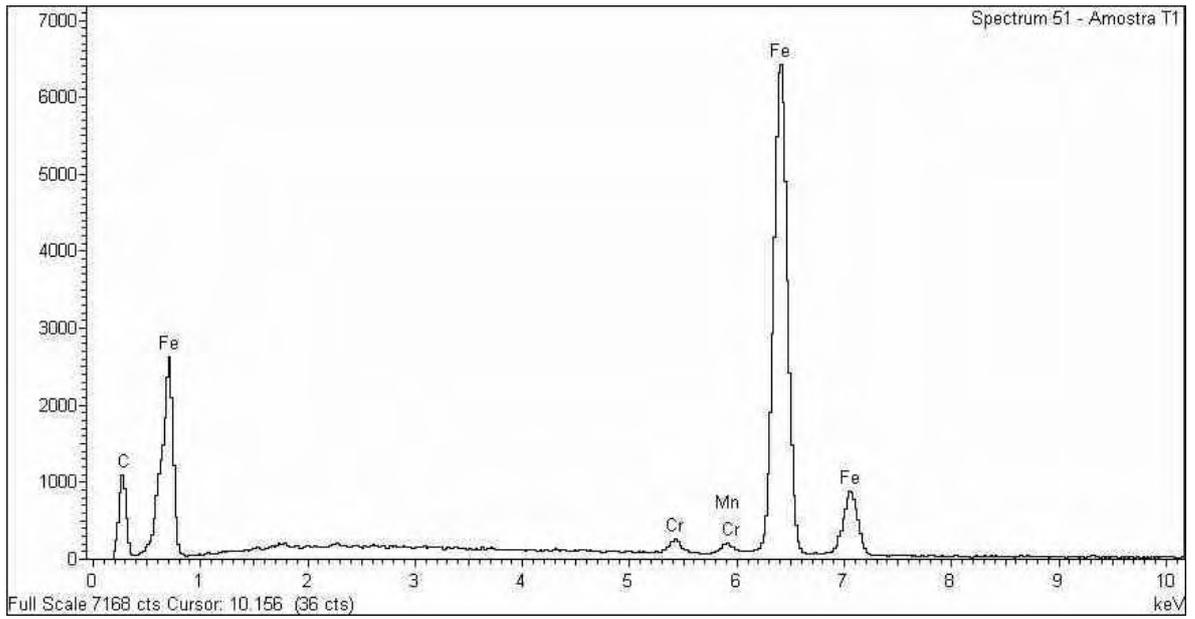
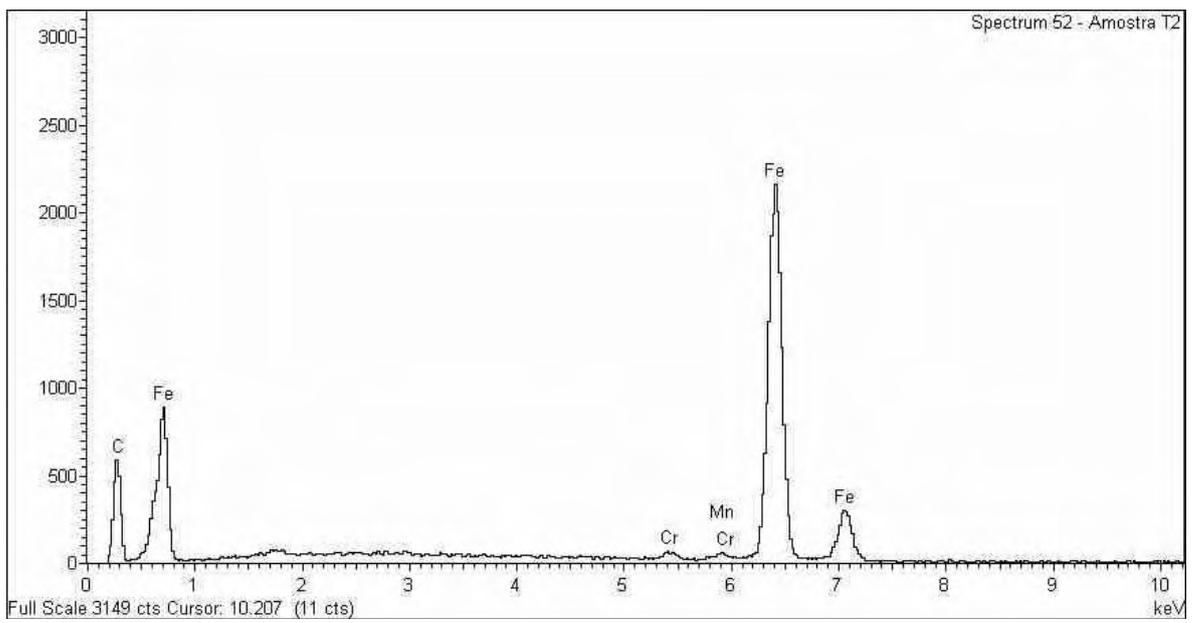


Figura 5.5 Espectros de MEV para o aço 16MnCr5 como recebido.

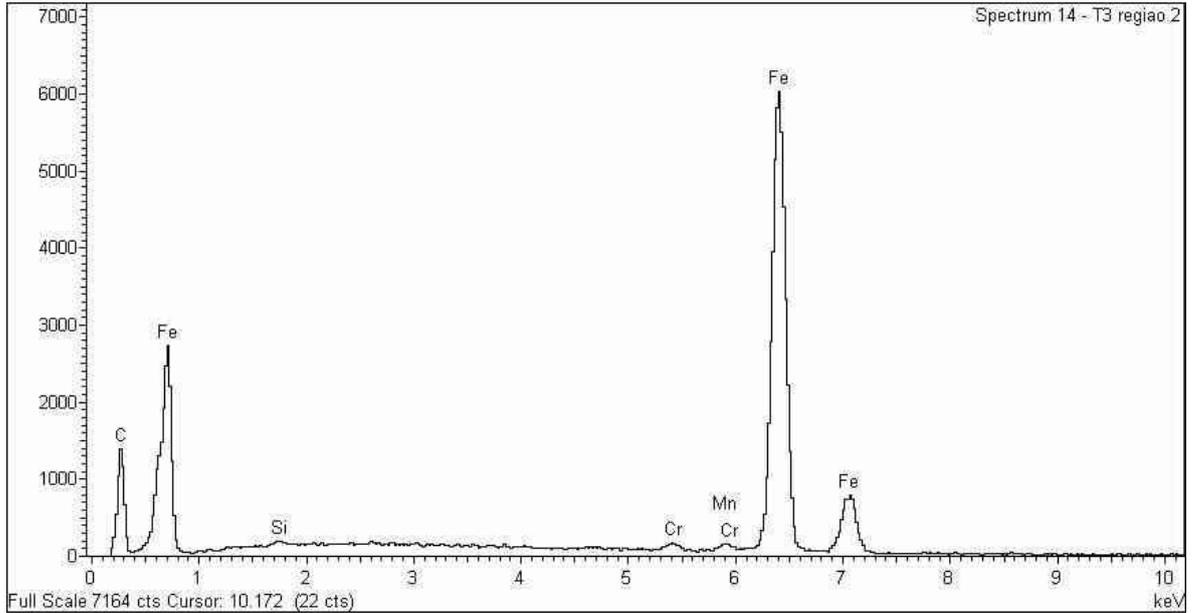
A figura 5.6 apresenta o espectro da superfície do aço 16MnCr5 através de microscopia eletrônica de varredura utilizando-se os detectores de elétrons retroespalhados, BSE após a deposição dos filmes com 1800 s (a), 3600 s (b), 5400 s (c) e 7200 s (d).



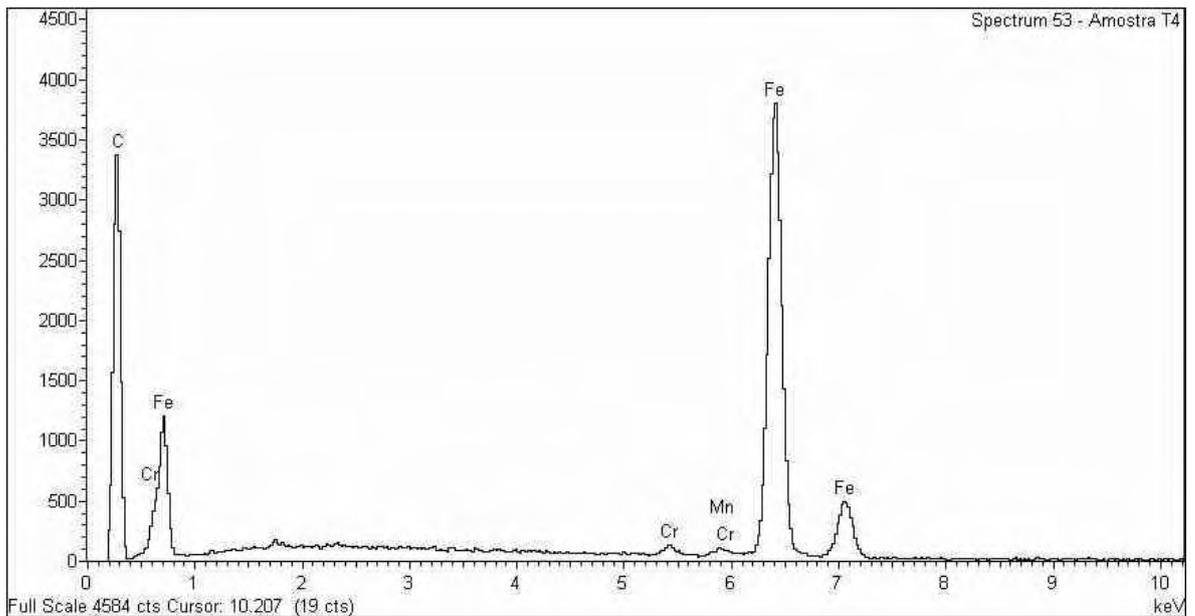
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.6 Espectros adquiridos por MEV-EDX dos filmes sintetizados com 1800 s (a), 3600 s (b), 5400 s (c) e 7200 s (d).

Os resultados desta seção permitem afirmar que, para todos os tempo de implantação, houve o crescimento de um filme com carbono sobre a camada do aço 16MnCr5, evidenciado pela intensificação do sinal do elemento C no espectro de EDS.

A figura 5.7 apresenta o gráfico que representa a análise de traços de elementos químicos superficiais da liga 16MnCr5 com diferentes tempos de implantação por espectrometria de emissão óptica (OES).

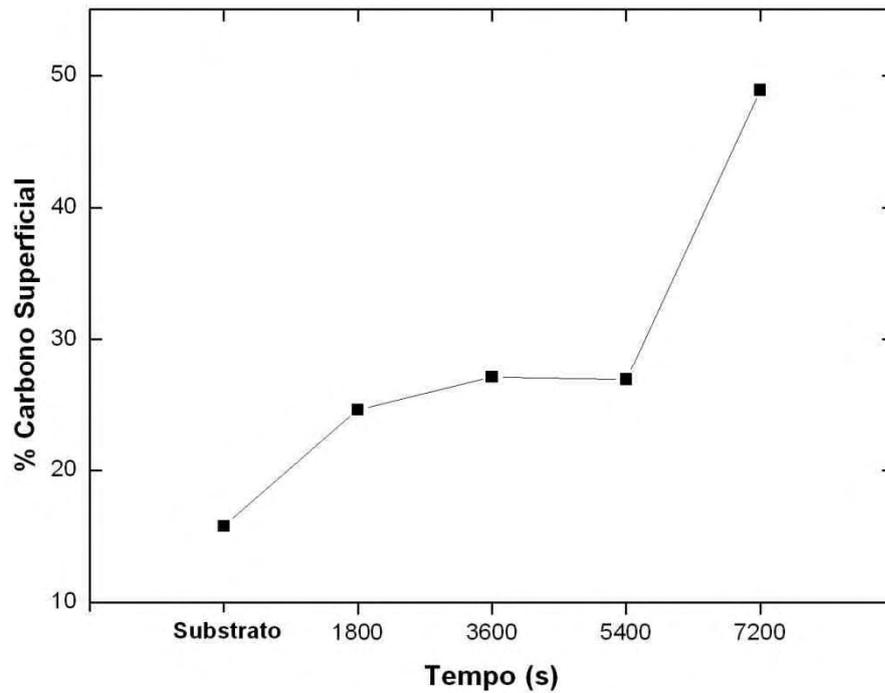


Figura 5.7 Análises de traços de elementos químicos por (OES).

Pode-se observar um aumento da concentração do elemento carbono com o aumento do tempo de implantação dos filmes. Essa análise evidencia o crescimento de um filme de carbono sobre a superfície do substrato.

A figura 5.8 apresenta as deconvoluções dos espectros Raman (a), a largura das bandas (FWHM), posições das bandas G (Pos (G)) e as relações entre as intensidade ( $I_D/I_G$ ) (b) dos filmes depositados pela IIDIP diretamente sobre as superfícies dos substratos, variando-se os tempos de implantação.

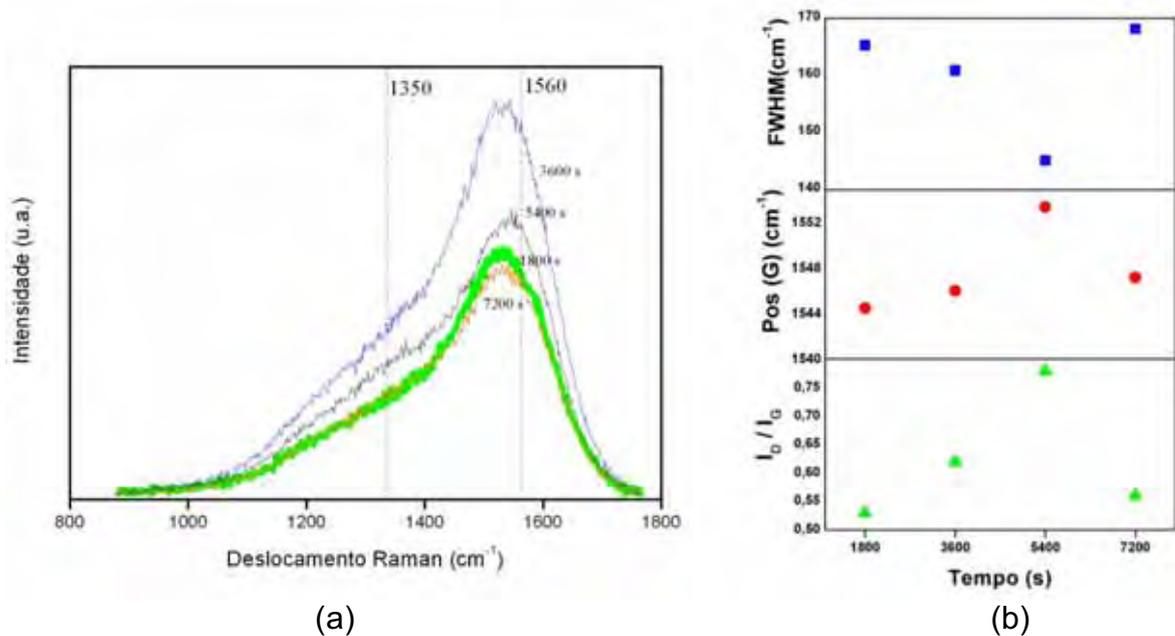


Figura 5.8 Deconvoluções dos espectros Raman (a) FWHM, (Pos (G)), ( $I_D/I_G$ ) (b) dos filmes depositados com 1800 s, 3600 s, 5400 s e 7200 s.

Através dos resultados do ajuste dos espectros Raman obtidos, pode-se dizer que os filmes apresentaram espectros muito semelhantes, que podem ser verificados pela deconvolução das bandas de espectroscopia Raman. Observa-se que o espectro é característico de um filme DLC, apresentando duas bandas largas parcialmente superpostas denominadas D e G, localizadas em torno de 1350 e 1560  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, exatamente como encontrado na literatura (ROBERTSON, 2002), característicos de filmes de alta dureza, alta densidade e teor de carbono de até 20% de C denominando (GLCH) ou de 20% a 40% de C denominando (DLCH) (FERRARI, 2001). Na Figura 5.8 (b), são apresentadas a razão das intensidades das bandas D e G,  $I_D/I_G$ , assim como a posição e a largura da banda G em função do tempo de implantação. Sugere-se que as mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas D e G podem estar ligadas a variações estruturais dos filmes, como a razão das hibridizações de carbono  $sp^3/sp^2$  e o tamanho dos cristais nos filmes (DOOLITTLE, 1986). Destes gráficos, pode-se observar a razão das intensidades dos picos D e G,  $I_D/I_G$ . A posição do pico da banda G e a largura da banda G não apresentaram um padrão relacionado com o tempo de implantação dos filmes.

Dos resultados obtidos da análise dos espectros de espalhamento Raman, pode-se sugerir que o aumento do tempo de implantação resulta em filmes com aumentado caráter grafítico. O deslocamento da banda G para valores maiores, assim como o incremento da razão  $I_D/I_G$  são indicações deste comportamento. Esta grafitação dos filmes sugere uma diminuição da razão  $sp^3/sp^2$  com o tempo de implantação.

### 5.1.3 Molhabilidade e Aderência

A figura 5.9 apresenta o ângulo de contato,  $\theta$ , das amostras para tempos diferentes de implantação. Tais resultados foram obtidos dos filmes sintetizados sobre laminas de vidro no mesmo dia em que as deposições foram realizadas.

Pode-se afirmar que o ângulo de contato para esta série tem uma média de ( $\sim 75^\circ$ ), demonstrando que os filmes são hidrofílicos.

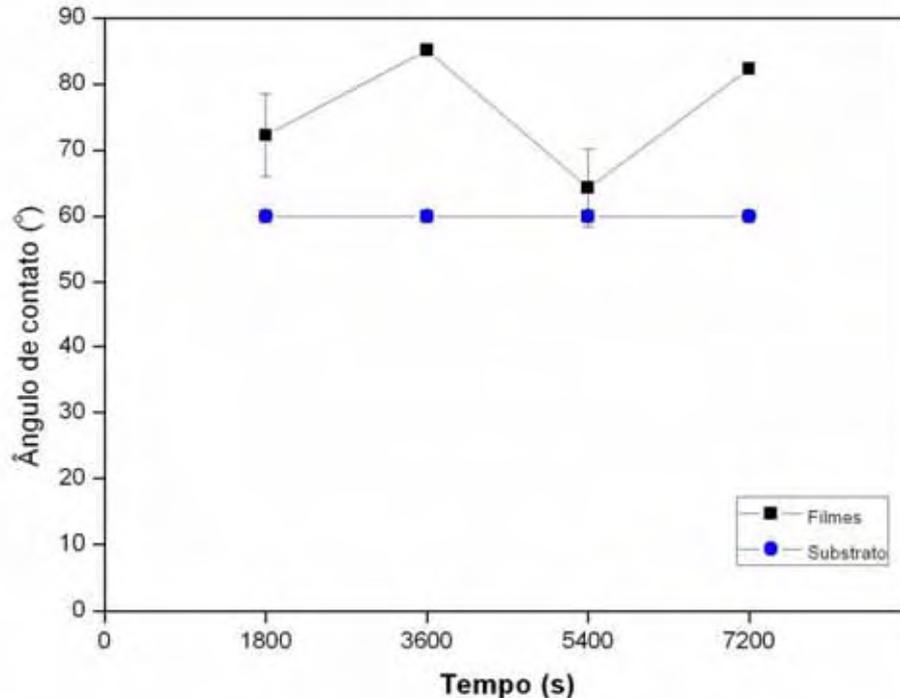


Figura 5.9 Ângulo de contato em função do tempo de implantação.

A aderência está fortemente associada com tensões na interface, dependendo principalmente dos diferentes coeficientes de dilatação da interface entre o filme produzido e do substrato. O teste de aderência utilizado foi o da fita scotch (Fita Scotch 3M). De acordo com os resultados, a aderência dos filmes depositados sobre os substratos metálicos foi considerada boa. Mesmo os filmes mais espessos, depositados com maiores tempos de implantação mantiveram-se fixados aos substratos.

#### 5.1.4 Dureza

A figura 5.10 apresenta a dureza  $H$ , dos filmes depositados pela técnica IIDIP sobre o aço 16MnCr5 variando-se os tempos de implantação entre 1800 s, 3600 s, 5400 s e 7200 s.

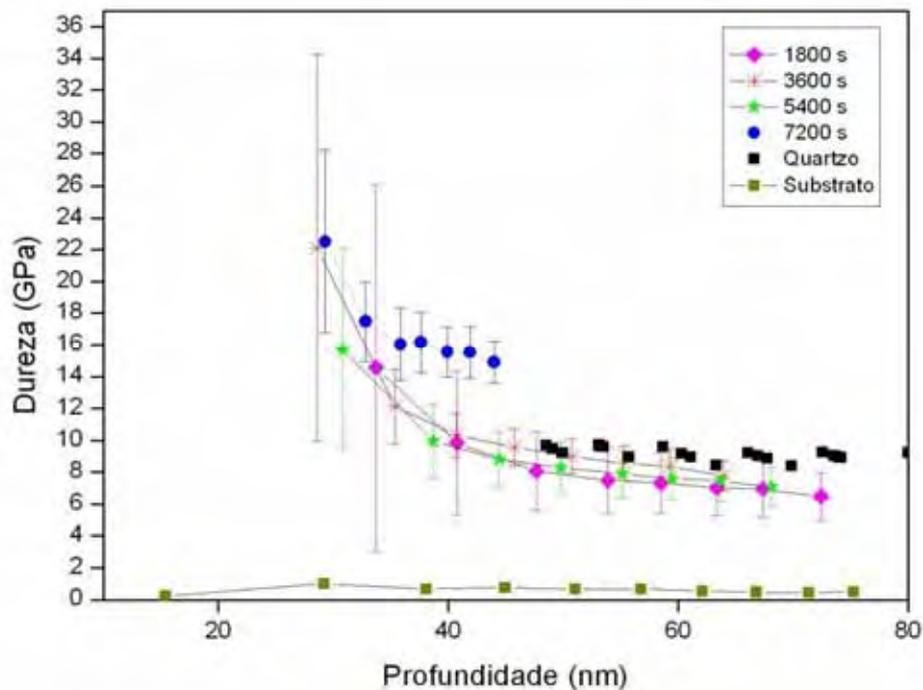


Figura 5.10 Dureza em função da profundidade de penetração da ponta para diferentes tempos de implantação 1800 s, 3600 s, 5400 s e 7200 s.

A dureza do substrato como recebido (0,7 GPa) é apresentada. Todas as medições de dureza foram realizadas a uma profundidade de 15% da espessura do filme, para minimizar a influência da dureza do substrato. Considerando a calibração do nanoindentador feita pela ponta de quartzo, os valores de dureza

para o quartzo apresentam valores consistentes (entre 8,0 e 9,7 GPa). O filme que apresentou o maior valor de dureza foi o depositado com 3600 s. Todos os filmes apresentam valores de dureza acima dos valores de dureza do substrato.

Os valores obtidos de dureza dos filmes (entre 9 e 22 GPa ou entre 917 e 2243 HV) apresentam em alguns casos 20 vezes maiores que a dureza do substrato.

#### 5.1.5 Coeficiente de atrito e análise da trilha

Nesta seção é apresentado o resultado do estudo tribológico, onde é apresentado o coeficiente de atrito,  $\mu$ , das amostras preparadas diretamente sobre o aço 16MnCr5 com diferentes tempos de implantação, e da análise da trilha utilizando microscópio óptico com ampliação de 100x e MEV.

A figura 5.11 apresenta os coeficientes de atrito,  $\mu$ , das amostras preparadas diretamente sobre o aço 16MnCr5 com diferentes tempos de implantação. Os resultados foram obtidos para o par esfera de aço AISI 4040 e os filmes depositados em diferentes.

É possível verificar um aumento da largura das trilhas que correspondem a um aumento do coeficiente de atrito para os filmes sintetizados com 3600 s, 5400 s e 7200 s o que não ocorre com o filme depositado com 1800 s, o que sugere uma condição de menor atrito. O comportamento de,  $\mu$ , para a amostra que recebeu o filme depositado com um tempo de 1800 s, onde é observado que o valor de  $\mu$  inicia-se em 0,2 e manteve-se constante até o final do teste 300 s sem romper o filme. O valor inicial de  $\mu$  0,18 para o filme implantado com 3600 s sofreu um acréscimo até o patamar de 0,4 em 70 s onde houve a ruptura do filme e a interação do tribômetro na medição do coeficiente entre a esfera e o substrato; onde permaneceu até o final do teste 300 s. O comportamento de  $\mu$  para a amostra que recebeu o filme depositado com concentração 5400 s é observado que o valor de  $\mu$  inicia-se em 0,2 e mantém até 260 s onde a partir deste atinge 0,3 até o final do teste. O valor inicial de  $\mu$  0,18 mantêm continuamente com tempo de implantação de 7200 s até o 150 s onde a partir deste ponto sofre um acréscimo constante até o patamar de 0,35 atingindo o final do teste em 300 s.

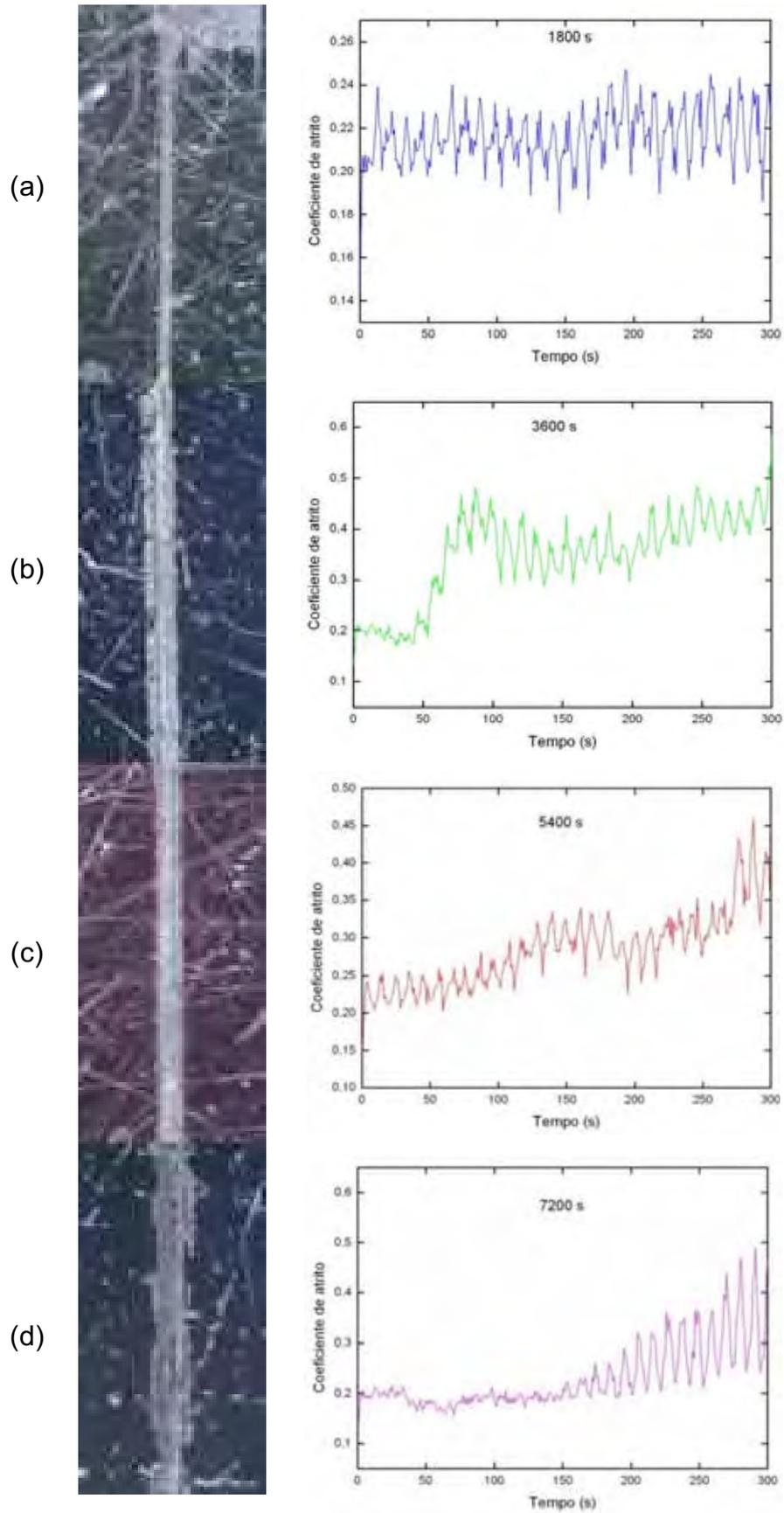
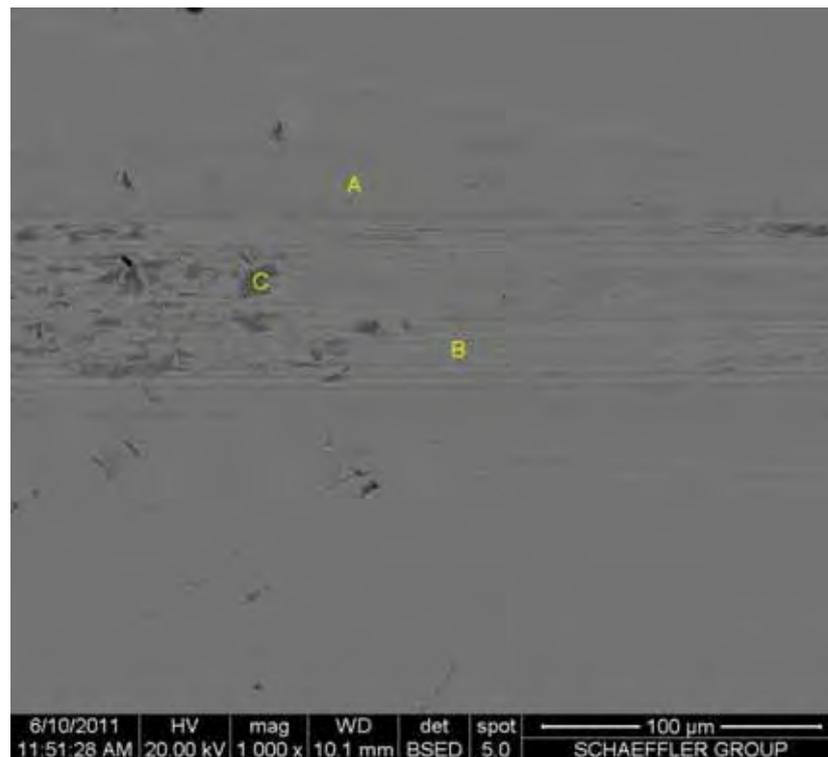


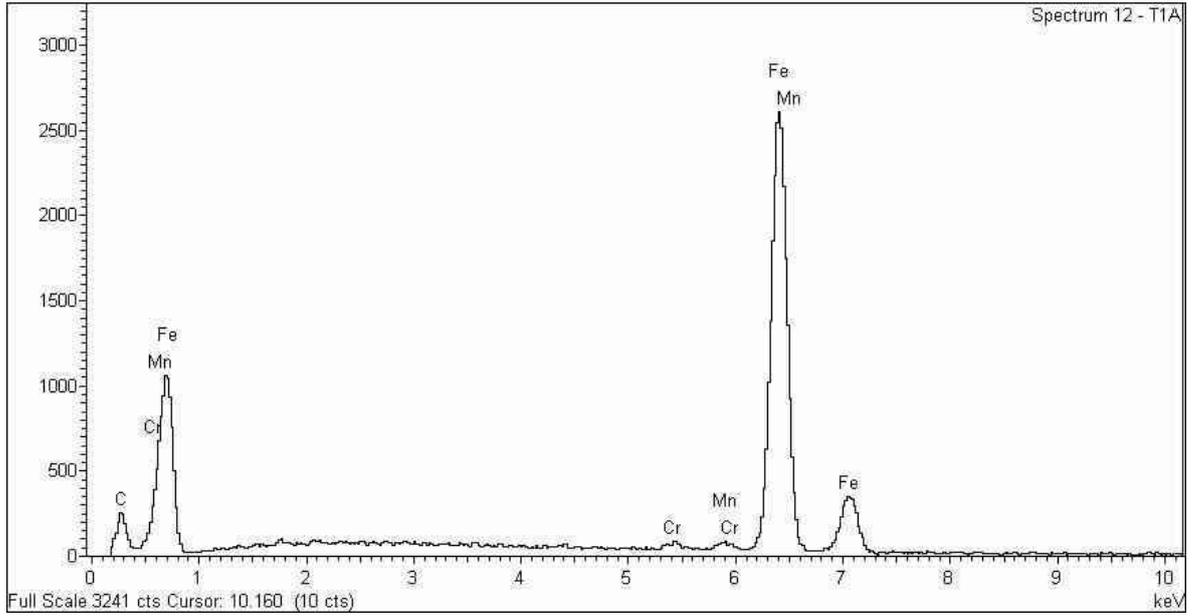
Figura 5.11 Comparativo entre os coeficientes de atrito e suas respectivas trilhas  
 (a) 1800 s, (b) 3600 s, (c) 5400 s, (d) 7200 s.

A figura 5.12 apresenta imagens de uma região da trilha impressa pelo movimento da esfera em contato com a superfície do filme depositado com tempo de implantação de 1800 s diretamente sobre o aço 16MnCr5. A trilha é claramente identificada na figura (a). No ponto “A” desta imagem, verifica-se que não ocorreu desgaste conforme constatado pelo espectro de EDS desta região (b) onde se evidencia a presença dos elementos de liga do substrato e também um pequeno pico de intensidade de carbono. No ponto “B” verifica-se que o desgaste ocorreu por abrasão do filme, no entanto, atingindo o substrato conforme sugerido pelo espectro de EDS deste ponto (c).

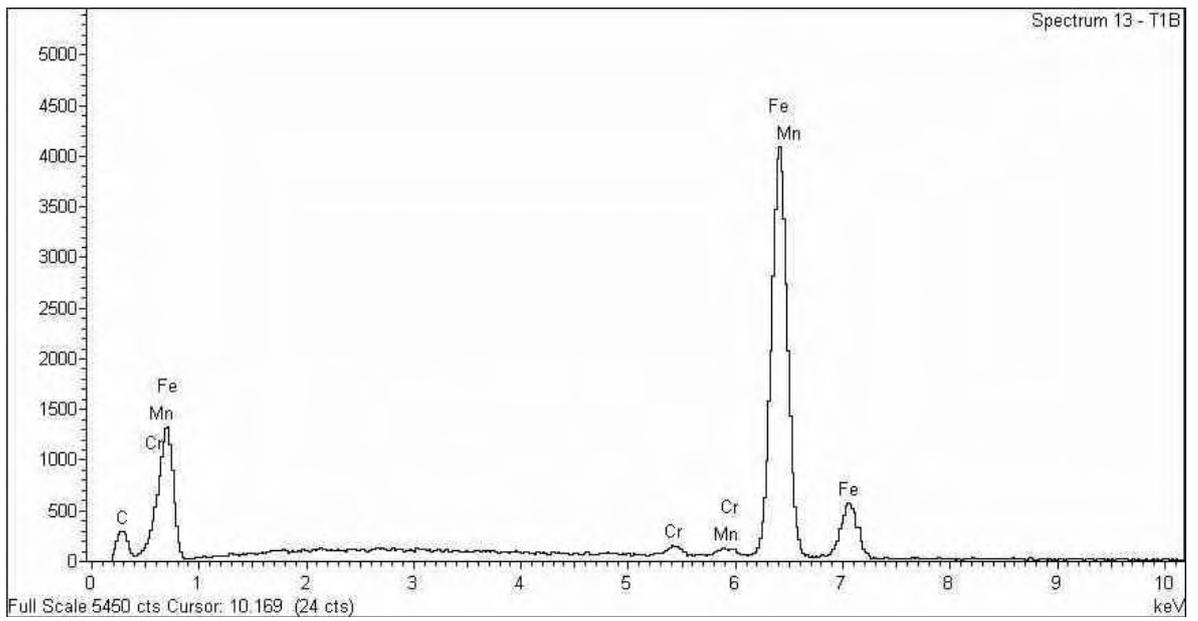
No ponto “C” desta imagem, verifica-se que não ocorreu desgaste conforme constatado pelo espectro de EDS desta região (d) onde se evidencia a presença dos elementos de liga do substrato e também um pequeno pico de intensidade de carbono.



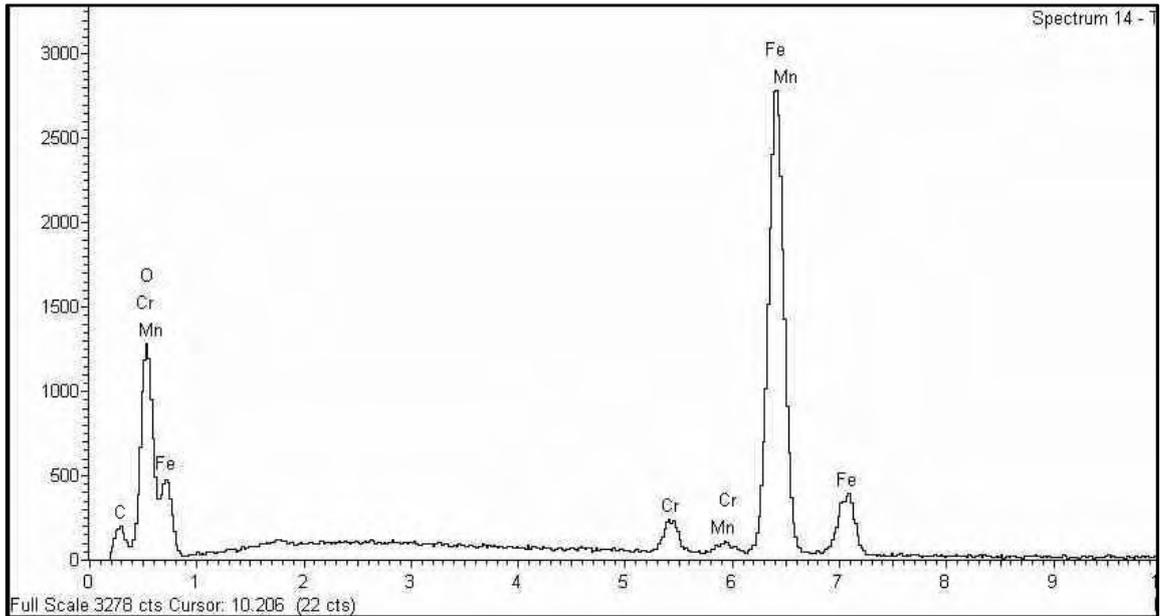
(a)



(b)



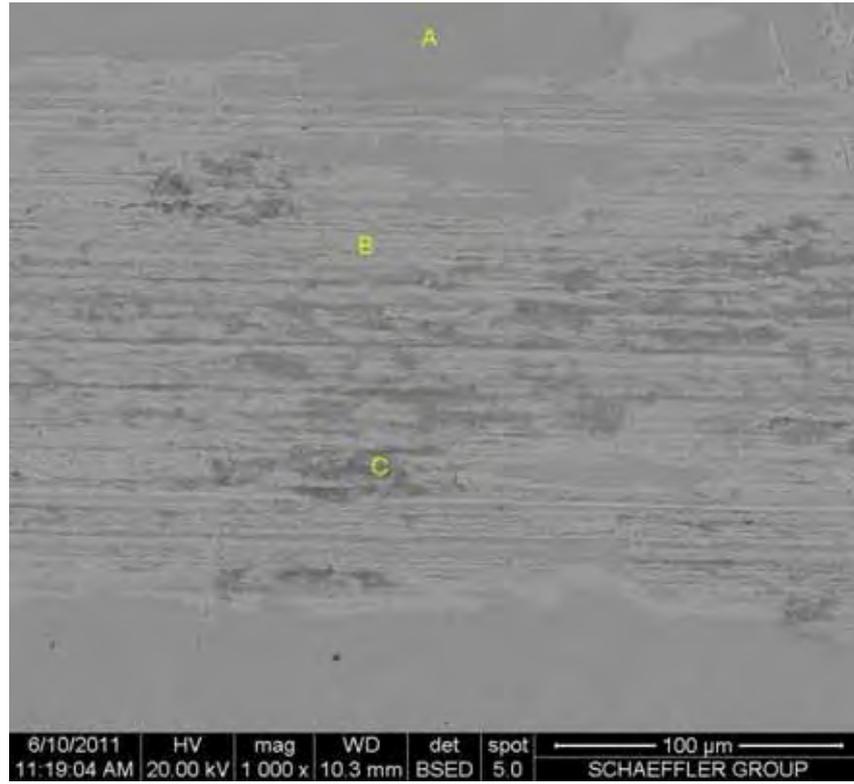
(c)



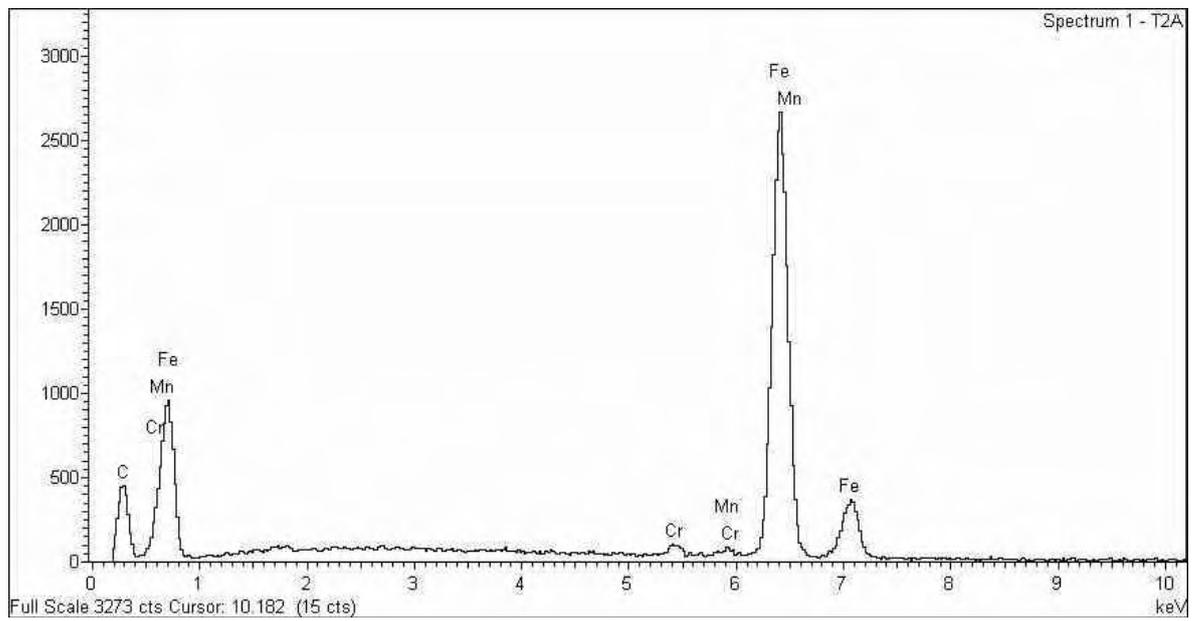
(d)

Figura 5.12 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 1800 s.

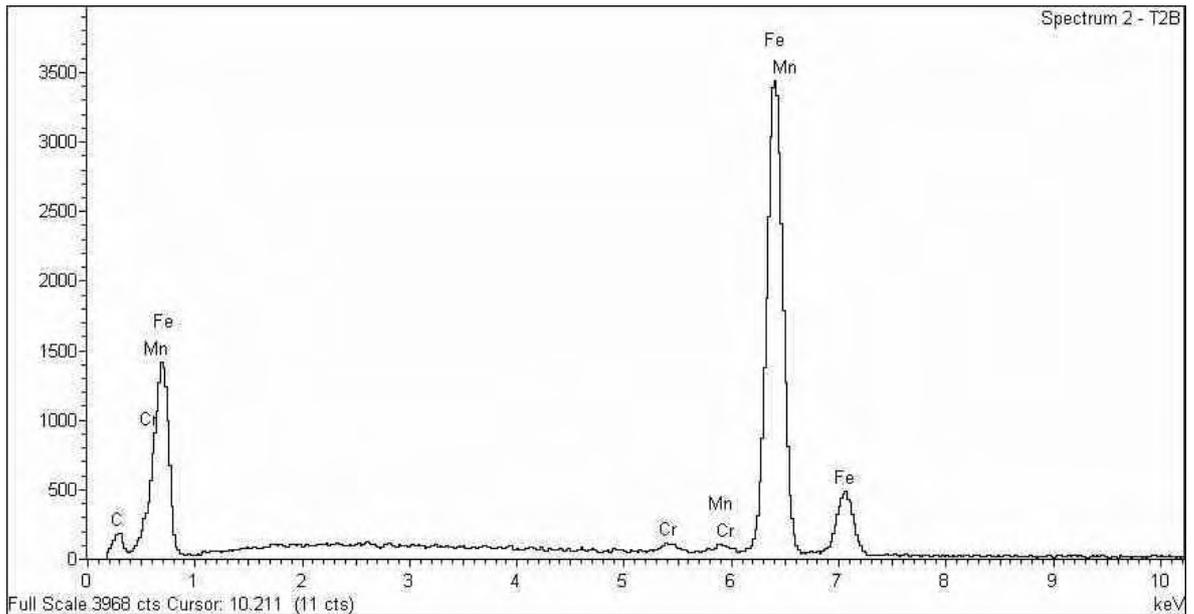
A figura 5.13 apresenta imagens da análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço 16MnCr5 com tempo de implantação de 3600 s (a) regiões para análise no detector BSE, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.



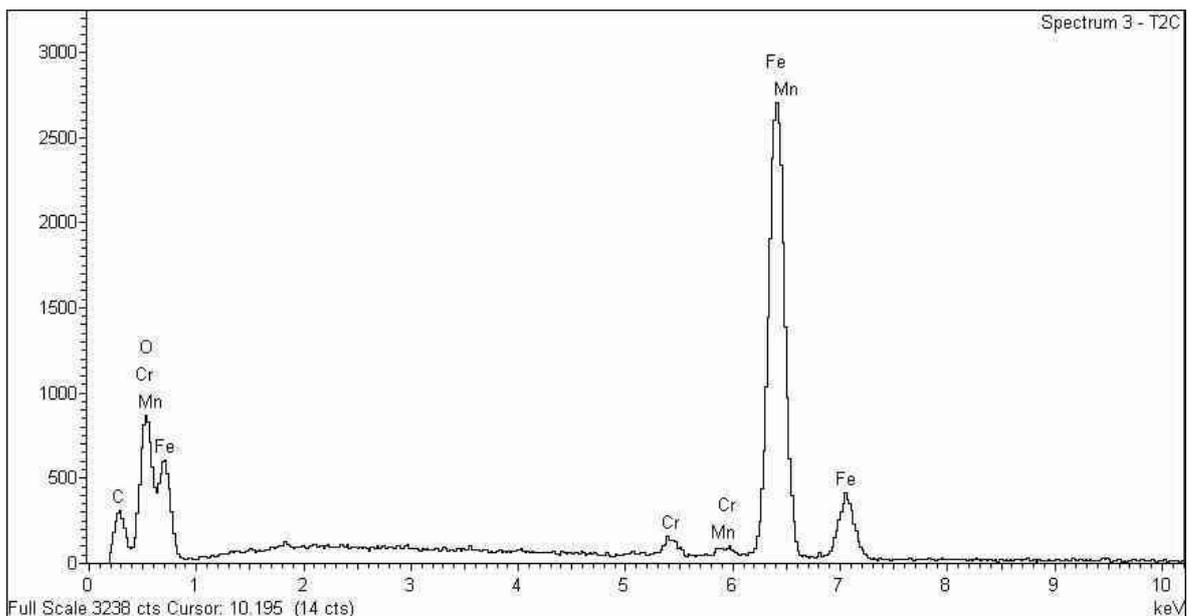
(a)



(b)



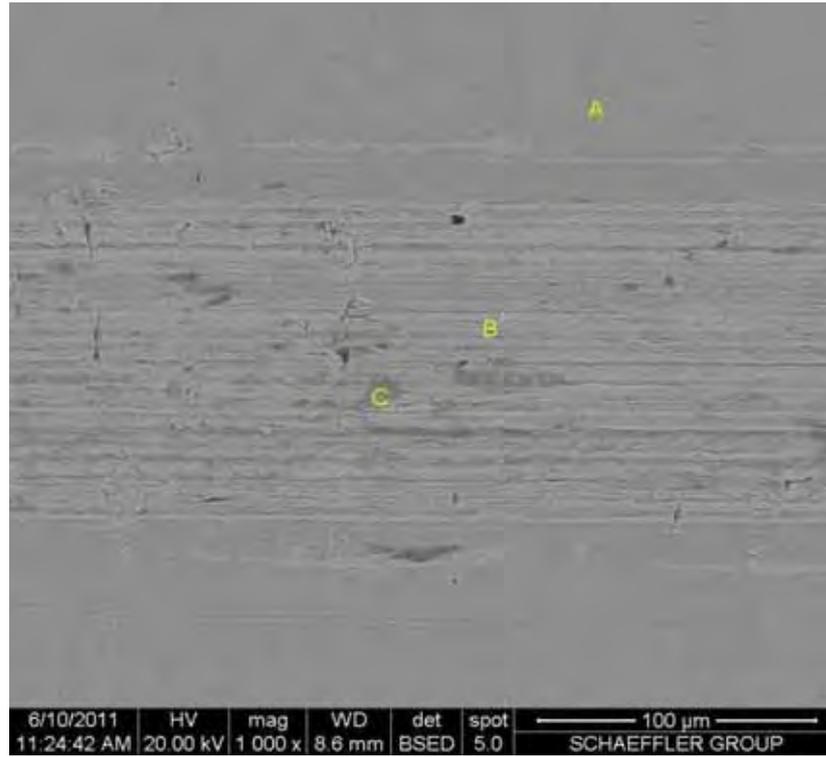
(c)



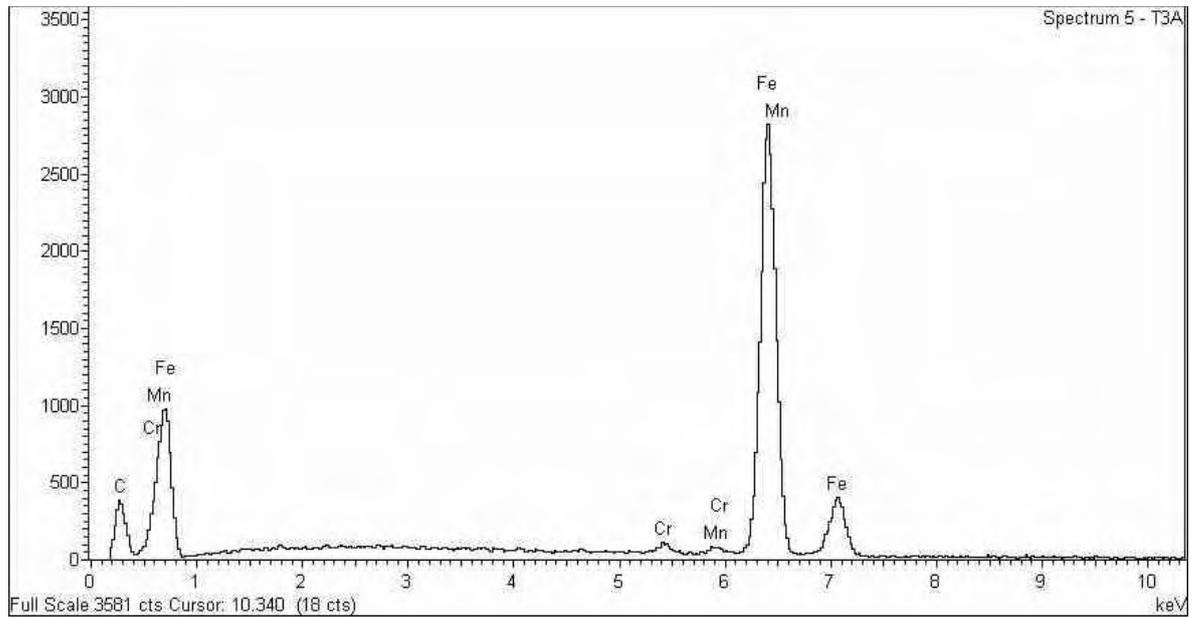
(d)

Figura 5.13 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 3600 s.

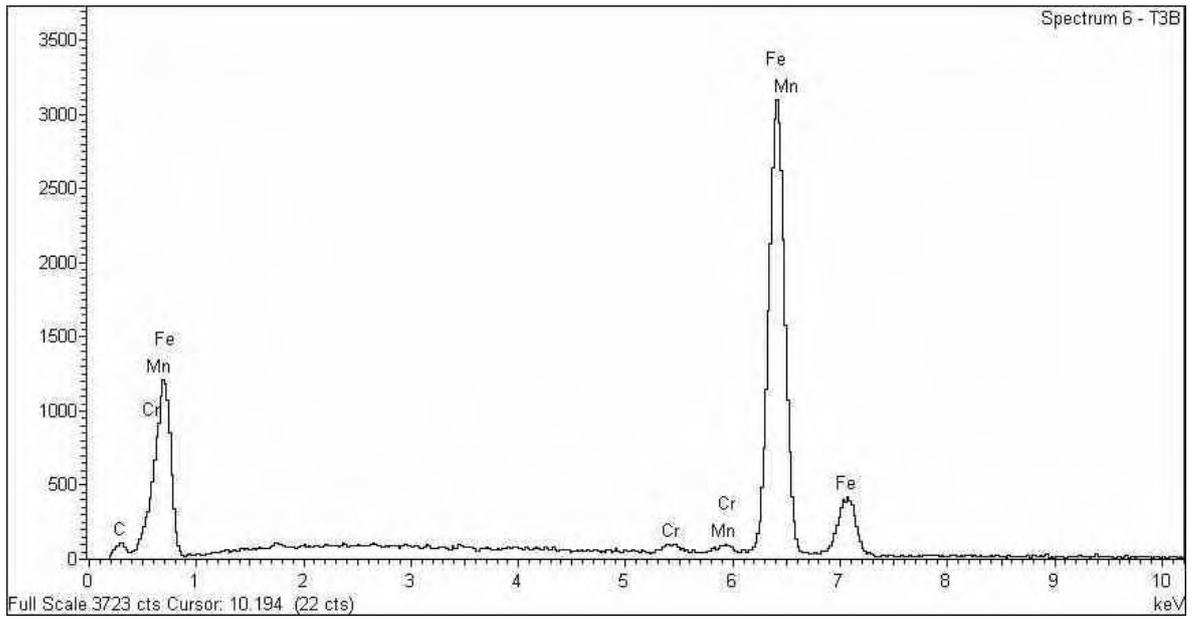
A figura 5.14 apresenta imagens da análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço 16MnCr5 com tempo de implantação de 5400 s (a) regiões para análise no detector BSE, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.



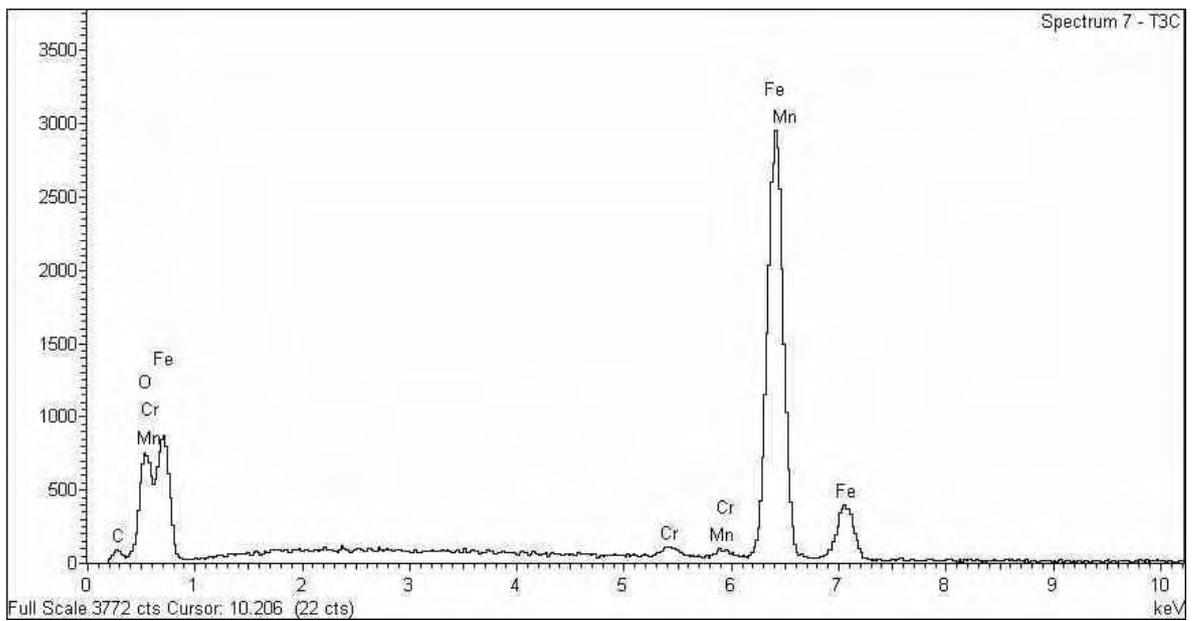
(a)



(b)



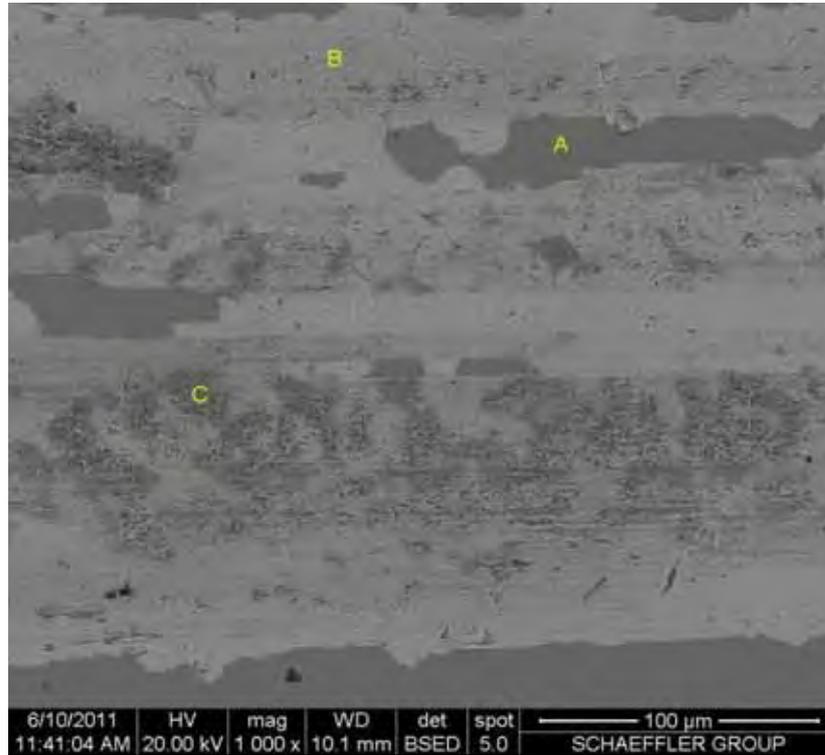
(c)



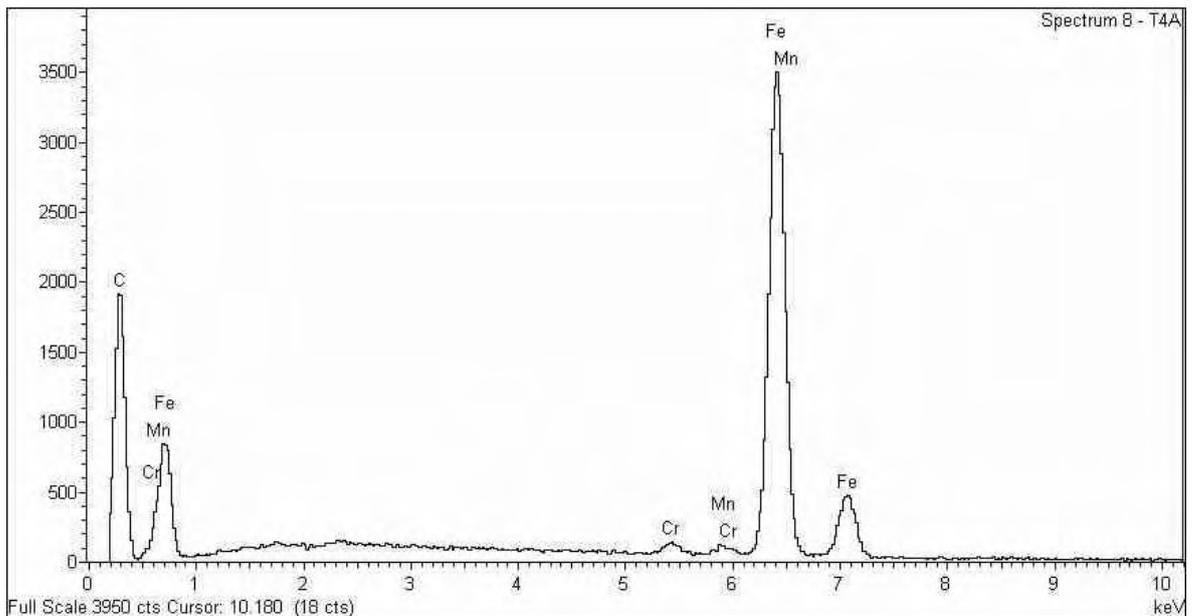
(d)

Figura 5.14 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 5400 s.

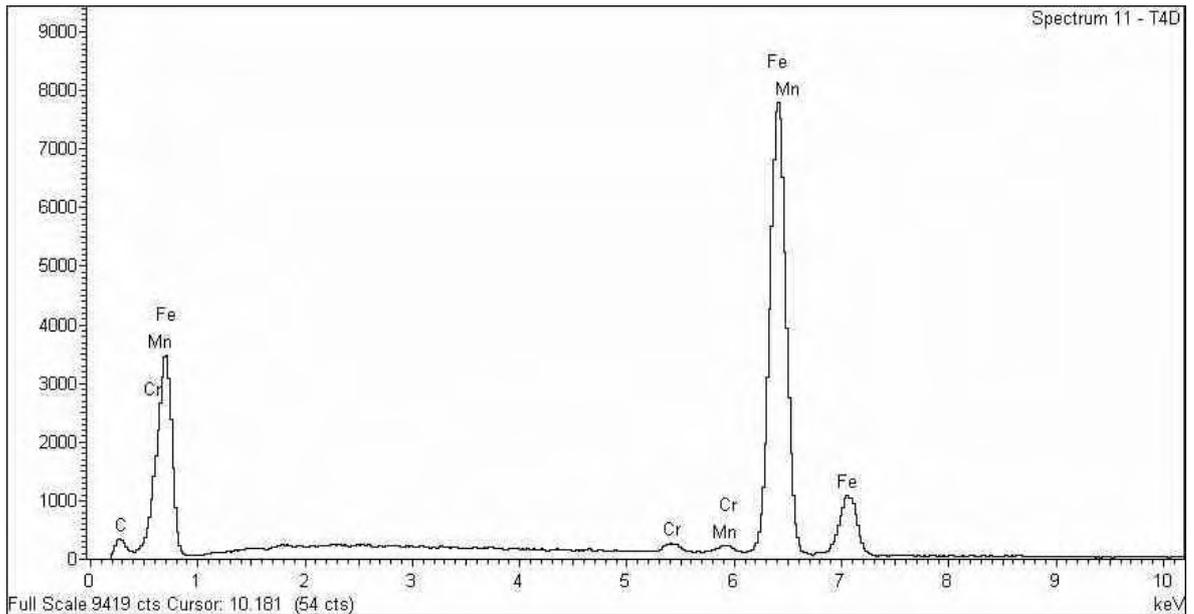
A figura 5.15 apresenta imagens da análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço 16MnCr5 com tempo de implantação de 7200 s (a) regiões analisadas pelo detector BSE, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.



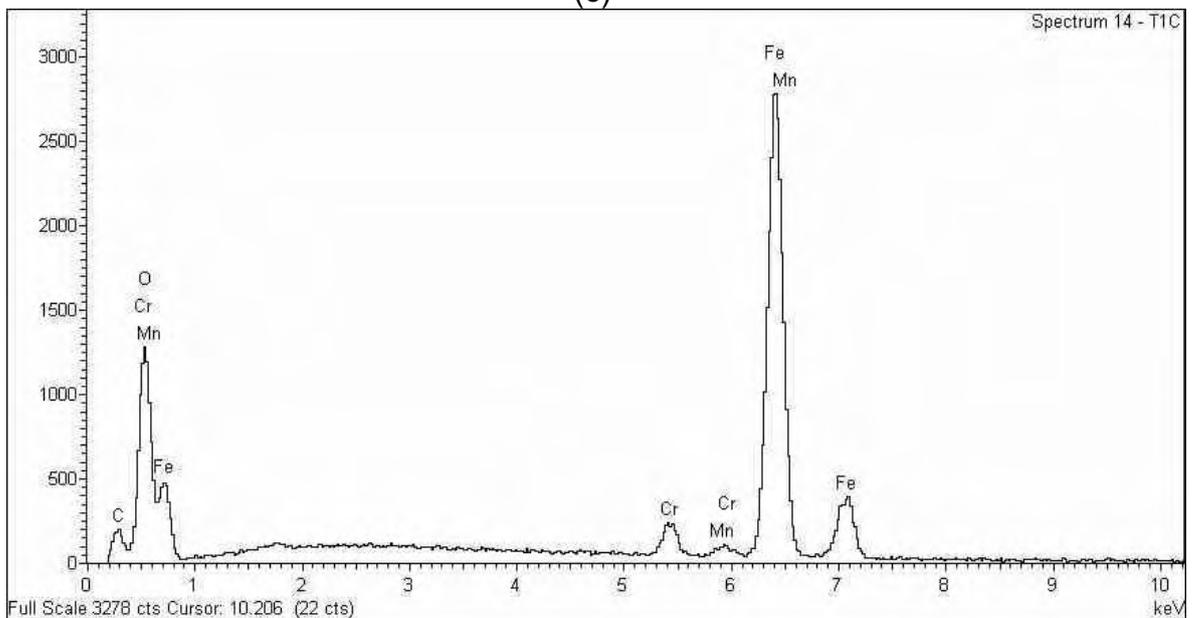
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.15 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o filme sintetizado com 7200 s.

A partir dos resultados de coeficiente de atrito e de desgaste superficial das amostras preparadas diretamente sobre o aço 16MnCr5, pode-se afirmar que os melhores resultados, foram obtidos nas amostras sintetizadas com o tempo de 5400 s.

## 5.2 Filmes a-C:H Depositados em Diferentes Amplitudes dos Pulsos

Nesta seção são apresentados os resultados da análise dos filmes preparados pela IIDIP em substratos de aço DIN 16MnCr5 em função das diferentes amplitudes dos pulsos. Lâminas de vidro também foram utilizadas para a realização das análises da espessura, de ângulo de contato e FT-IR.

### 5.2.1 Espessura e rugosidade

A figura 5.16 mostra a espessura,  $L$ , dos filmes em função das diferentes amplitudes dos pulsos. Tais resultados foram obtidos a partir dos filmes depositados sobre lâminas de vidro. Nota-se que há diminuição na espessura dos filmes quando se altera a amplitude dos pulsos de - 2.400 V para - 6000 V. Este comportamento pode ser explicado, se considerado o aumento da energia cinética dos íons acelerados em direção ao substrato com o aumento da tensão de polarização, e assim, a energia transferida para moléculas neutras presentes no plasma pelo impacto com os íons. O grau de dissociação e conseqüentemente a taxa de crescimento do filme diminuem (INAGAKI, 1996)

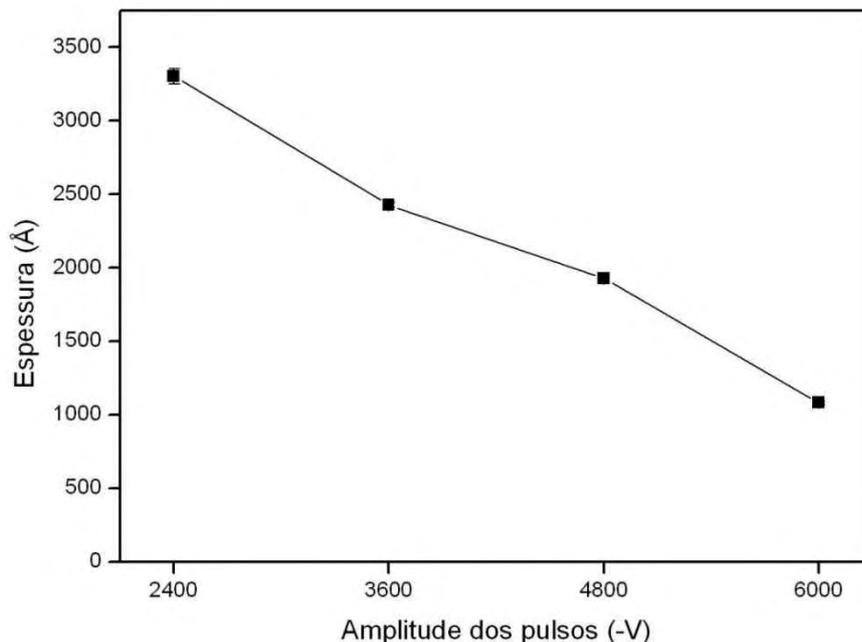


Figura 5.16 Espessura dos filmes com diferentes amplitudes de polarização.

A figura 5.17 mostra a rugosidade das superfícies em função das amplitudes dos pulsos de polarização para as amostras de aço 16MnCr5. As rugosidades dos respectivos substratos após procedimento de limpeza a plasma também são apresentadas pelas linhas pontilhadas na figura.

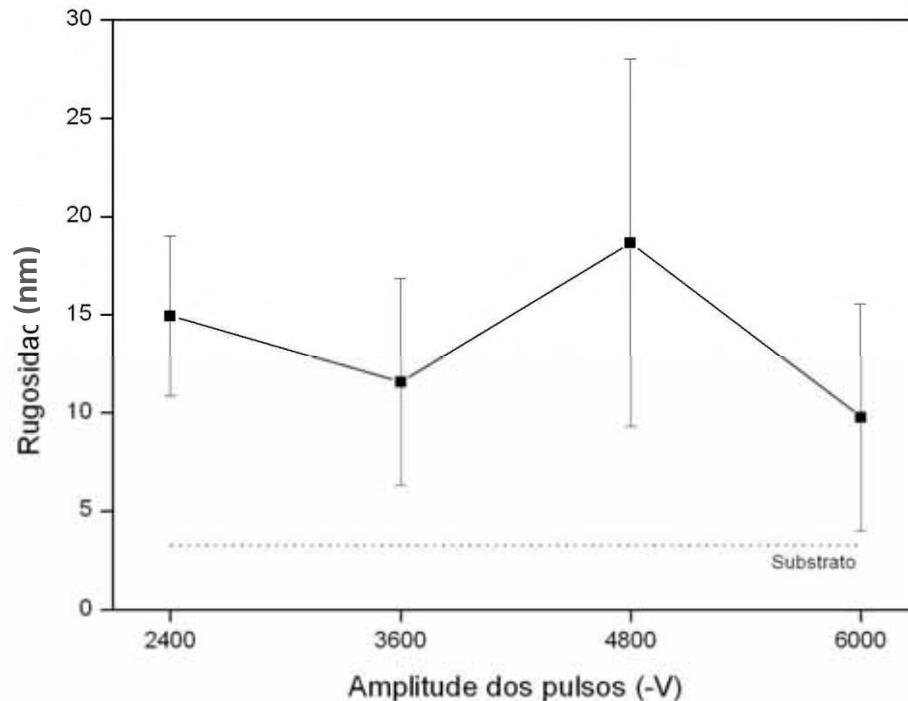


Figura 5.17 Rugosidade dos filmes em função da amplitudes dos pulsos de polarização. As linhas pontilhadas representam a rugosidade inicial de cada substrato como-recebido.

### 5.2.2 Estrutura molecular e composição química

Nesta seção são apresentados os resultados de espectroscopia de infravermelho dos filmes depositados sobre aço 16MnCr5 polido.

A figura 5.18 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes depositados sobre o aço 16MnCr5 polido, produzidos com diferentes amplitudes de polarizações.

Os espectros dos filmes sintetizados não apresentaram ligações características de filmes a-C:H do tipo modo de estiramento C-H entre 2800 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , C-C e modo de flexão C-H abaixo de 2000  $\text{cm}^{-1}$  (SILVA, 2003).

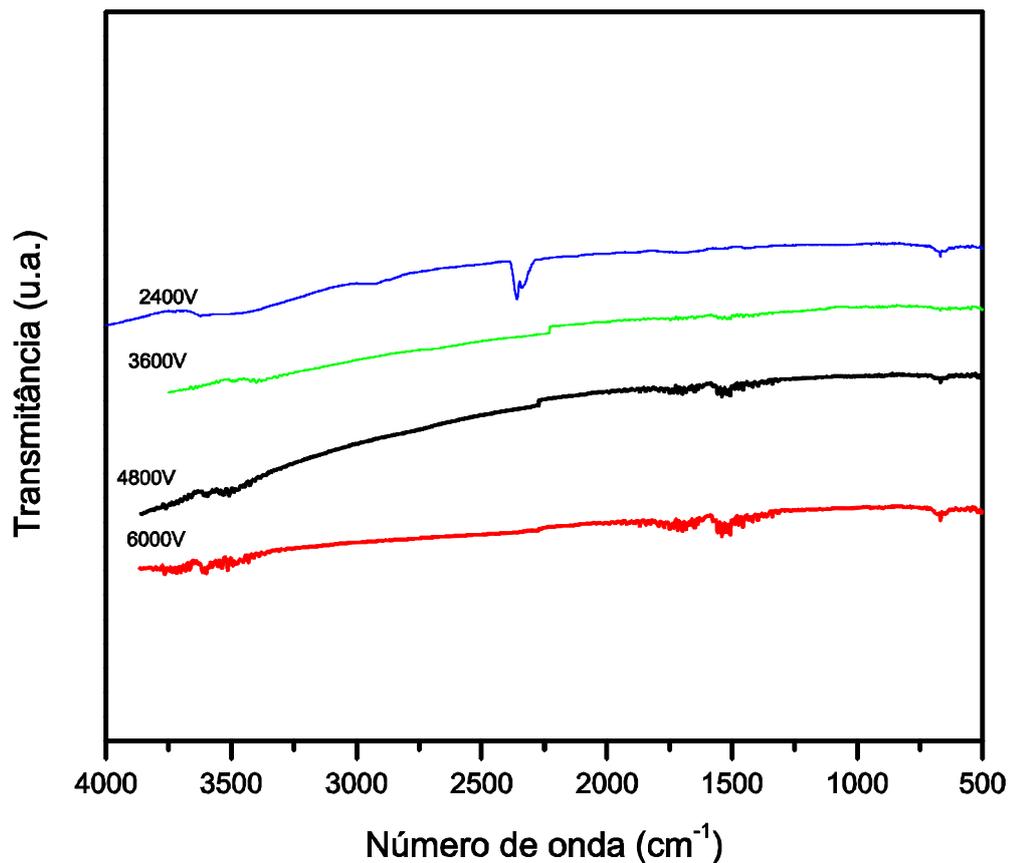
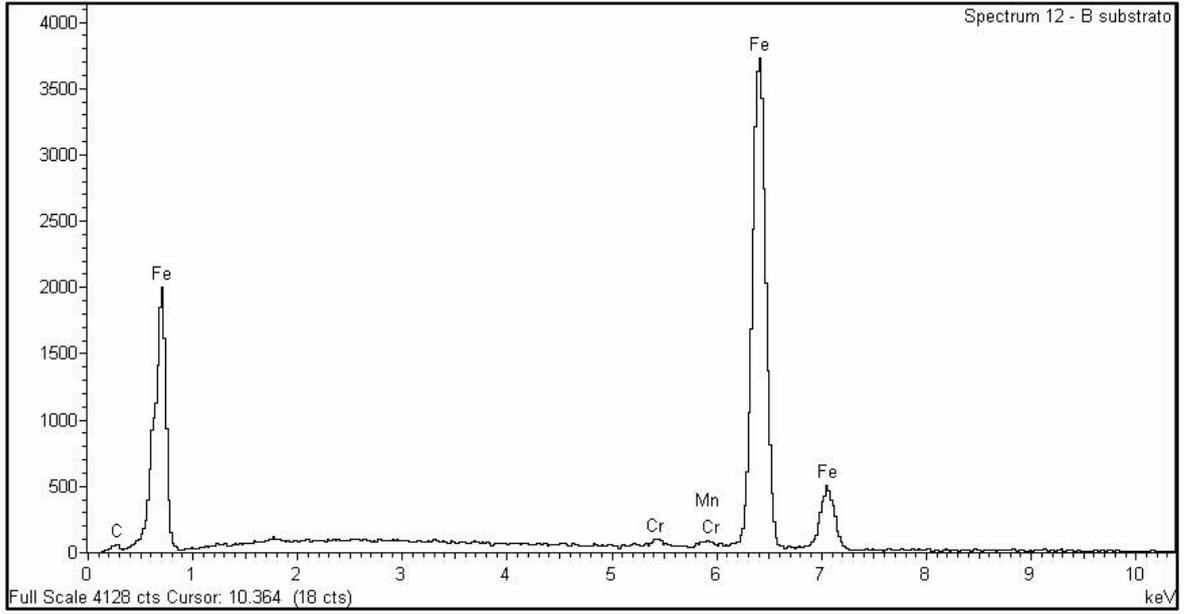


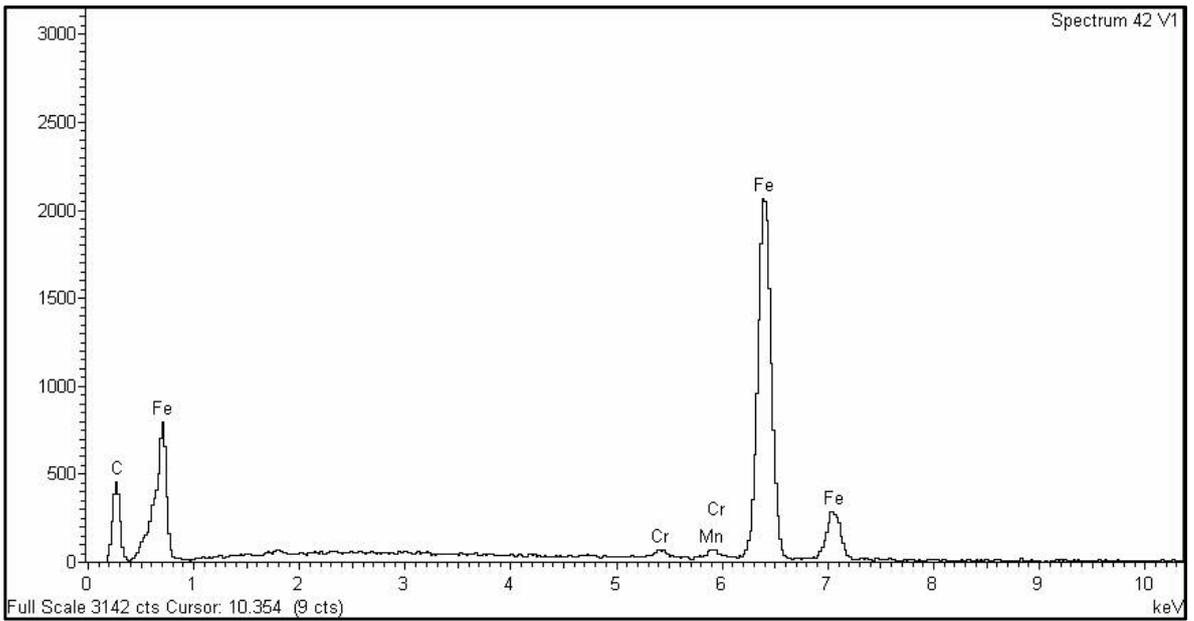
Figura 5.18 Espectros de infravermelho dos filmes depositados pela IIDIP com diferentes magnitudes de pulsos de alta tensão.

A partir dos resultados obtidos pode-se notar que nenhuma banda é explicitada. Desta forma, não é possível afirmar que os filmes têm estrutura típica de carbonos amorfos hidrogenados. Devido a este resultado, a técnica de MEV foi utilizada para confirmar a síntese do filme de carbono sobre o substrato.

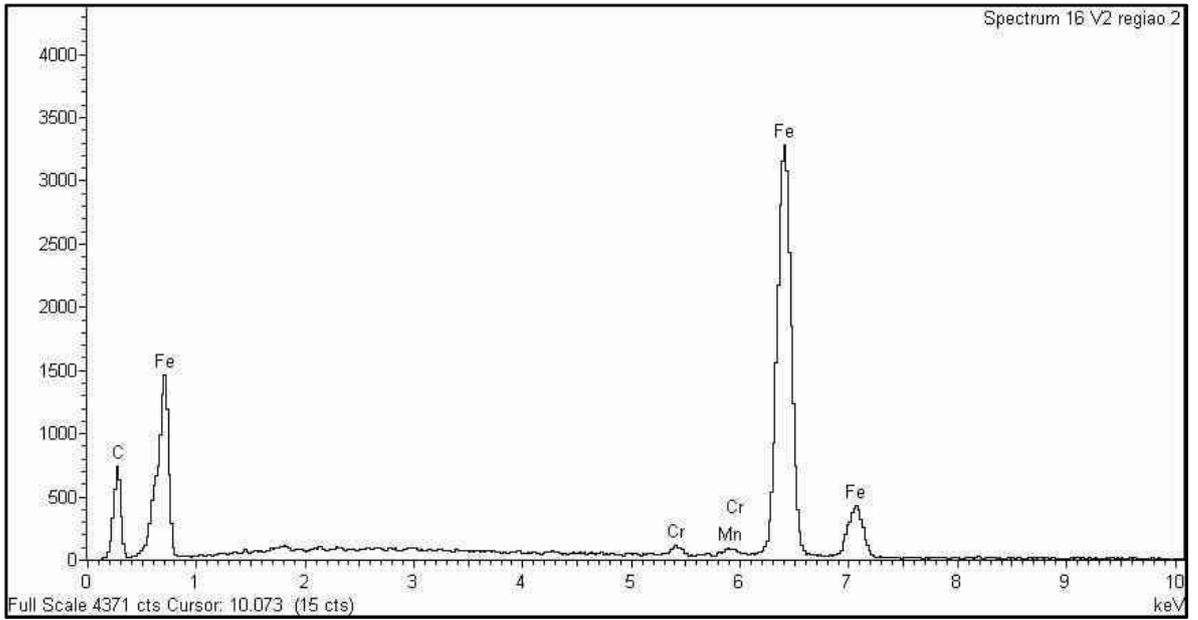
A figura 5.19 mostra o espectro EDS da superfície do aço 16MnCr5 como recebido (a), e das superfícies do aço 16MnCr5 que receberam o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de polarização de - 2400V (b), - 3600V (c), - 4800V (d) e - 6000V (e)



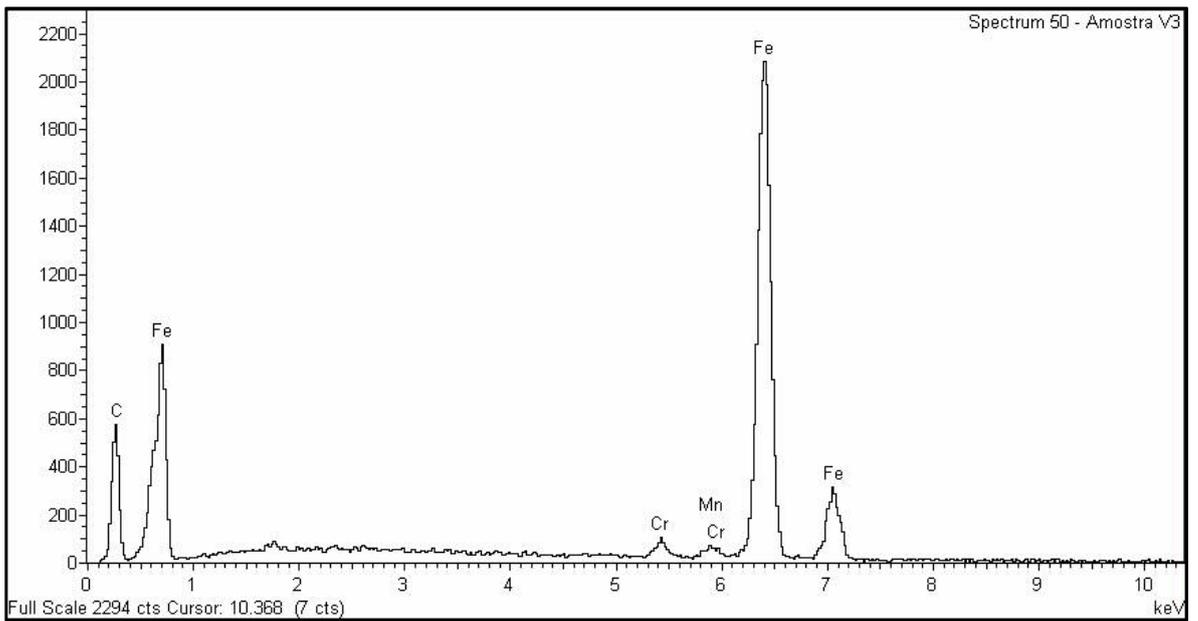
(a)



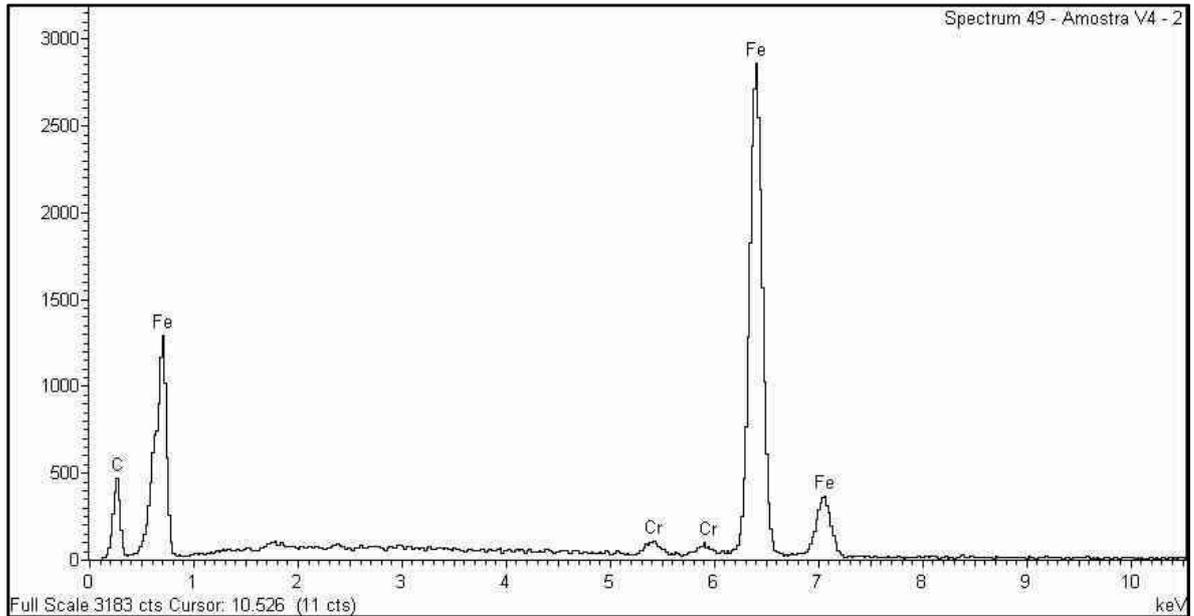
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.19 Espectro EDS da superfície do aço 16MnCr5.

### 5.2.3 Molhabilidade e Aderência

A figura 5.20 mostra o ângulo de contato,  $\theta$ , da superfície do filme preparado sobre o vidro em função da amplitude dos pulsos de polarização.

Todos os resultados apresentados nesta figura foram adquiridos imediatamente após o processo de deposição. Para a amostra preparada com pulsos de - 2400 V, valores de  $\theta$  em torno de  $87^\circ$  foram obtidos. Aumentando-se para valores de - 3600 V, - 4800 V e - 6000 V resultou em valores de ângulo de contato entre  $83^\circ$ ,  $85^\circ$  e  $92^\circ$ , respectivamente; constatando-se um aumento médio de 6% com relação à amostra preparada com a menor tensão de polarização. Muito embora a molhabilidade seja um resultado de interações eletroestáticas promovidas entre espécies do líquido de prova e das espécies das primeiras monocamadas do material acredita-se que o método de deposição pela IIDIP produz uma camada uniforme com características do volume do material muito parecidas com as de superfície.

Considerando que a margem de erro do procedimento de medida é de  $4^\circ$  pode-se afirmar que o ângulo de contato para esta série tem uma média de ( $\sim 85^\circ$ ), mostrando que os filmes são hidrofílicos.

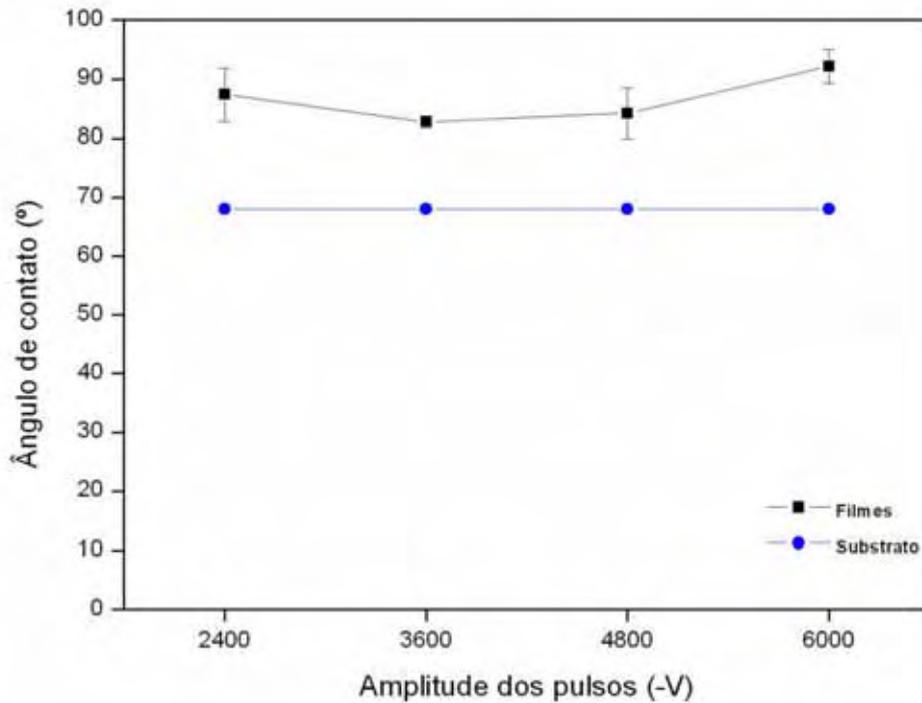


Figura 5.20 Ângulo de contato em função dos pulsos de polarização.

A aderência está fortemente associada com tensões na interface, dependendo principalmente dos diferentes coeficientes de dilatação da interface entre o filme produzido e do substrato. O teste de aderência utilizado foi o da fita Scotch (Fita Scotch 3M). De acordo com os resultados, a aderência dos filmes depositados sobre os substratos metálicos foi considerada boa. Mesmo os filmes mais espessos, produzidos a partir de maiores concentrações de metano mantiveram-se fixados aos substratos.

#### 5.2.4 Dureza

A figura 5.21 exibe o comportamento da dureza em função do pulso de polarização de alta tensão sobre o aço 16MnCr5. Os filmes depositados sobre o aço empregando-se os pulsos de - 2400 V, - 3600 V, - 4800 V e - 6000 V.

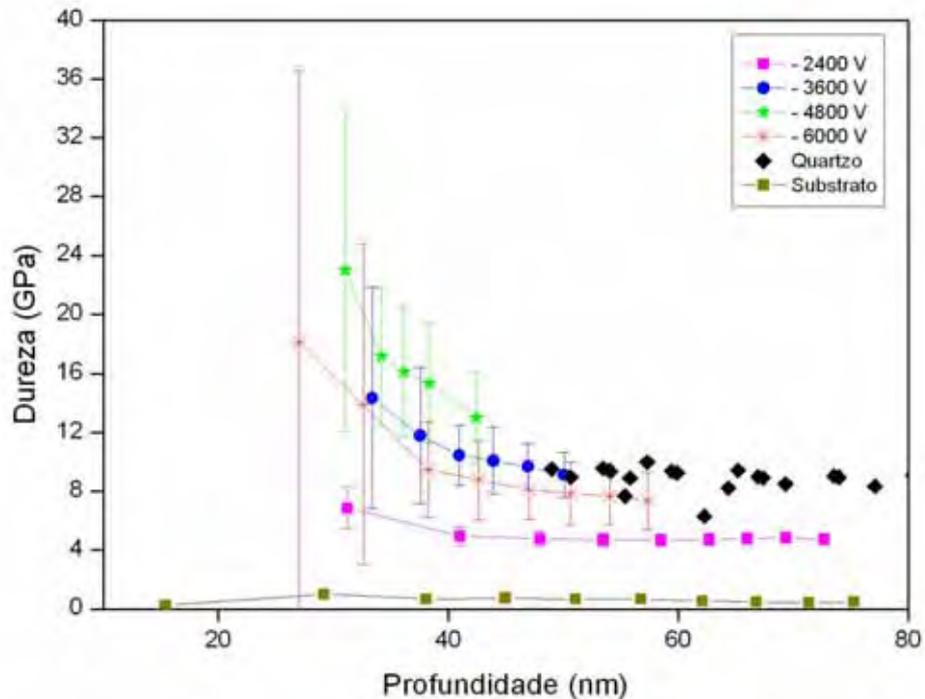


Figura 5.21 Comportamento da dureza dos filmes em função de diferentes tensões de polarização.

A dureza do substrato como recebido (0,7 GPa) é apresentada. Todas as medições de dureza foram realizadas a uma profundidade de 15% da espessura do filme, para minimizar a influência da dureza do substrato. Considerando a calibração do nanoindentador feita pela ponta de quartzo, os valores de dureza para o quartzo apresentam valores consistentes (entre 8,0 e 9,7 GPa).

O filme que apresentou o maior valor de dureza foi o filme depositado com – 3600 V. Os valores obtidos de dureza dos filmes (entre 12 e 22 GPa ou 1224 e 2243 HV) revelaram em alguns casos 20 vezes maiores que a dureza do substrato.

### 5.3 Filmes a-C:H Depositados em Diferentes Concentrações de CH<sub>4</sub>

Nesta seção são apresentados os resultados da análise dos filmes depositados por IIDIP sobre substratos de aço 16MnCr5 em função das diferentes concentrações de metano diluídos em argônio. A potência de excitação da descarga foi de 100 W e a pressão (P) total dos gases foi de 5,5Pa.

As amostras foram polarizadas durante a deposição com pulsos negativos de - 3600 V de amplitude e 30  $\mu$ s de largura, a uma taxa de aplicação de 300 Hz.

O tempo de deposição foi de 5400 s. Investigou-se o efeito da concentração de metano das caracterizações realizadas.

### 5.3.1 Espessura e rugosidade

A figura 5.22 mostra a espessura, L, dos filmes em função das diferentes concentrações de metano empregadas na produção do plasma. Percebe-se um aumento da espessura com o aumento da concentração de metano. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da concentração de metano dos gases aumentar a disponibilidade de moléculas orgânicas precursoras da formação do filme.

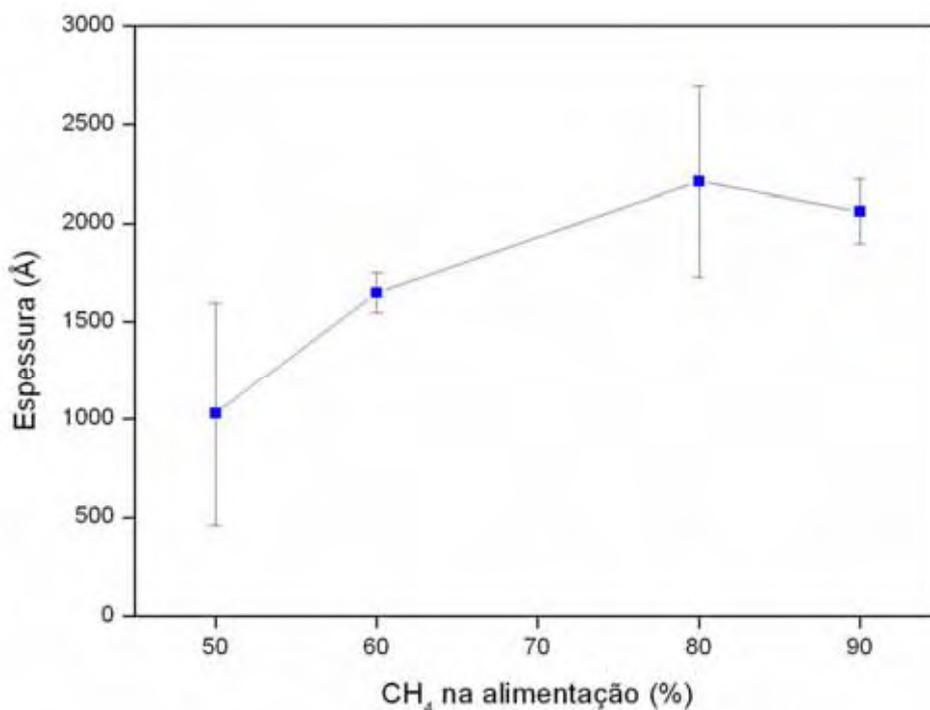


Figura 5.22 Espessura dos filmes em diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>.

A figura 5.23 exhibe a rugosidade média das amostras, Ra, preparadas diretamente sobre o aço 16MnCr5 em diferentes concentrações de metano na formação do plasma no reator durante o procedimento de deposição dos filmes.

Para maiores concentrações de metano observa-se uma queda na Ra.

Conforme trabalho realizado por (Salvatori, 2008), no início da deposição do filme a rugosidade tende a aumentar tornando-se maior que a inicial, devido à deposição ocorrer mais rapidamente nos picos do que nos vales. Com o aumento da espessura do filme, a rugosidade diminui devido ao preenchimento dos vales gerado pelo crescimento lateral da superfície. O menor valor de rugosidade foi obtido usando-se plasmas com 60% de concentração de metano.

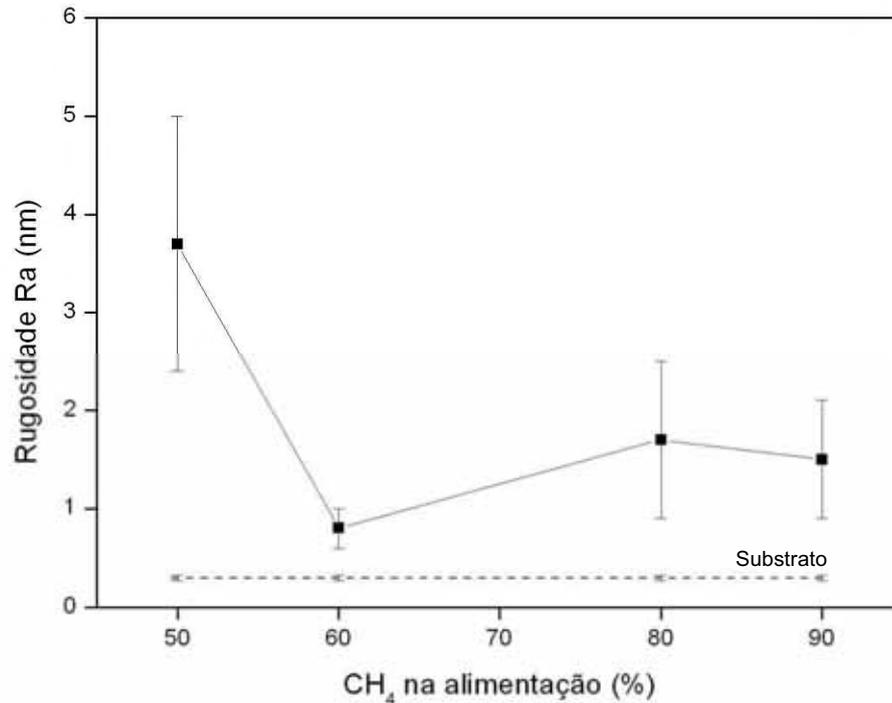


Figura 5.23 Rugosidade dos filmes em diferentes concentrações de Metano.

### 5.3.2 Estrutura molecular e composição química

A figura 5.4 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes depositados sobre o aço 16MnCr5 polido, produzidos com diferentes tempos de implantação.

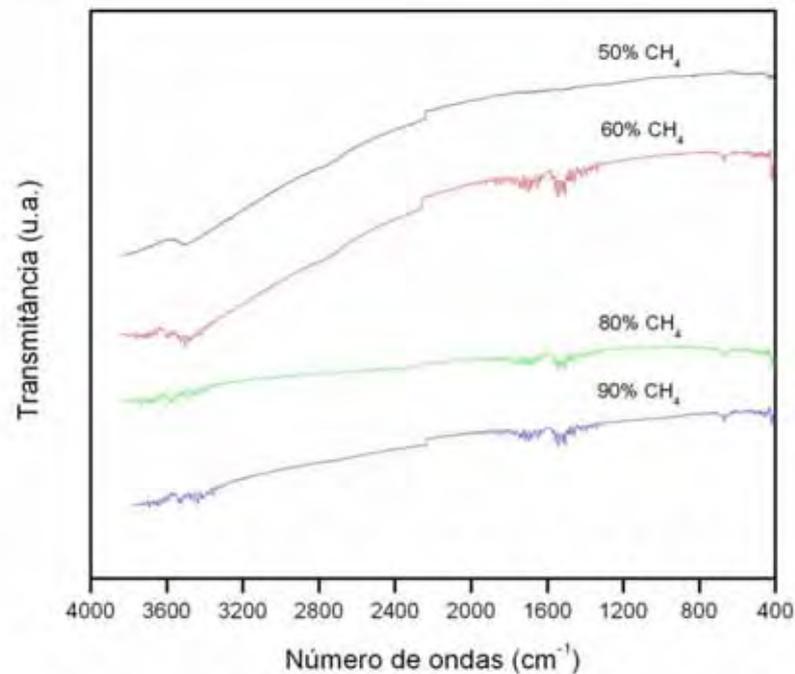


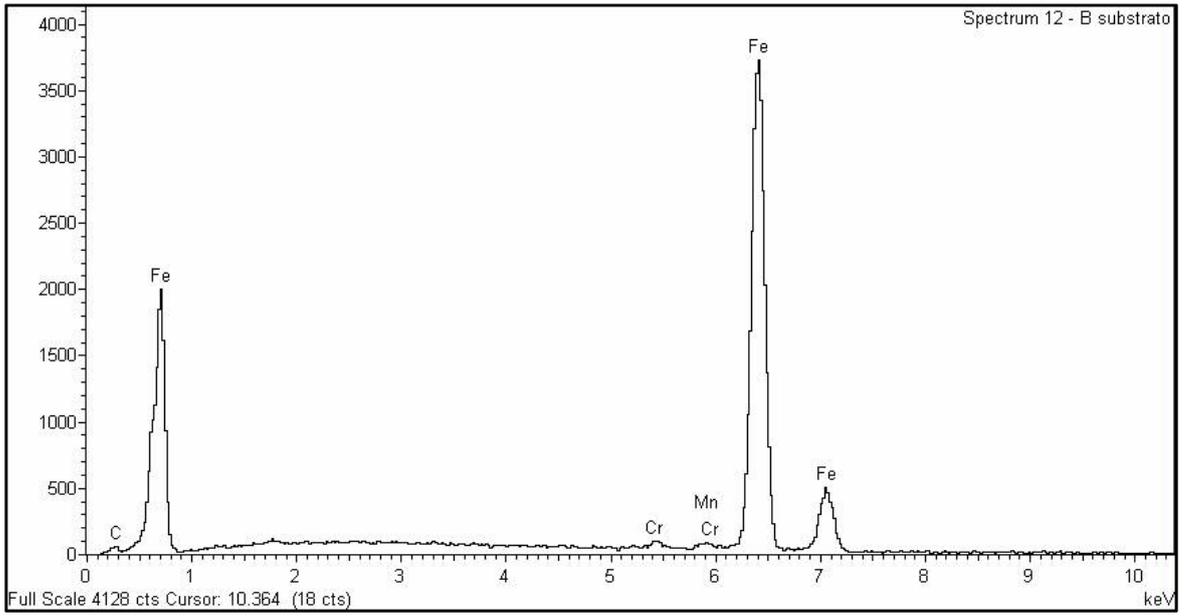
Figura 5.24 Espectros de infravermelho dos filmes depositados pela IIDIP.

A partir dos resultados obtidos pode-se notar que nenhuma banda é explicitada. Os espectros dos filmes sintetizados não apresentaram ligações características de filmes a-C:H do tipo modo de estiramento C-H entre 2800 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , C-C e modo de flexão C-H abaixo de 2000  $\text{cm}^{-1}$ . (SILVA, 2003).

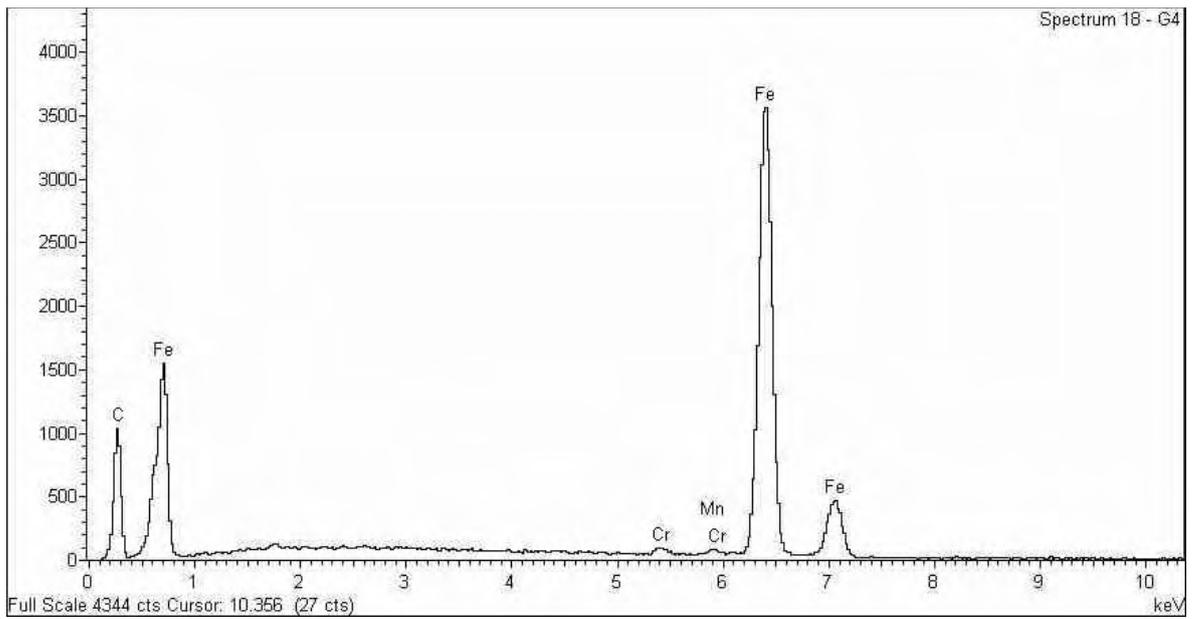
Desta forma, não é possível dizer que os filmes têm estrutura típica de carbonos amorfos hidrogenados.

Devido a este resultado, outras técnicas como MEV e OES foram utilizadas para confirmar a síntese do filme de carbono sobre o substrato.

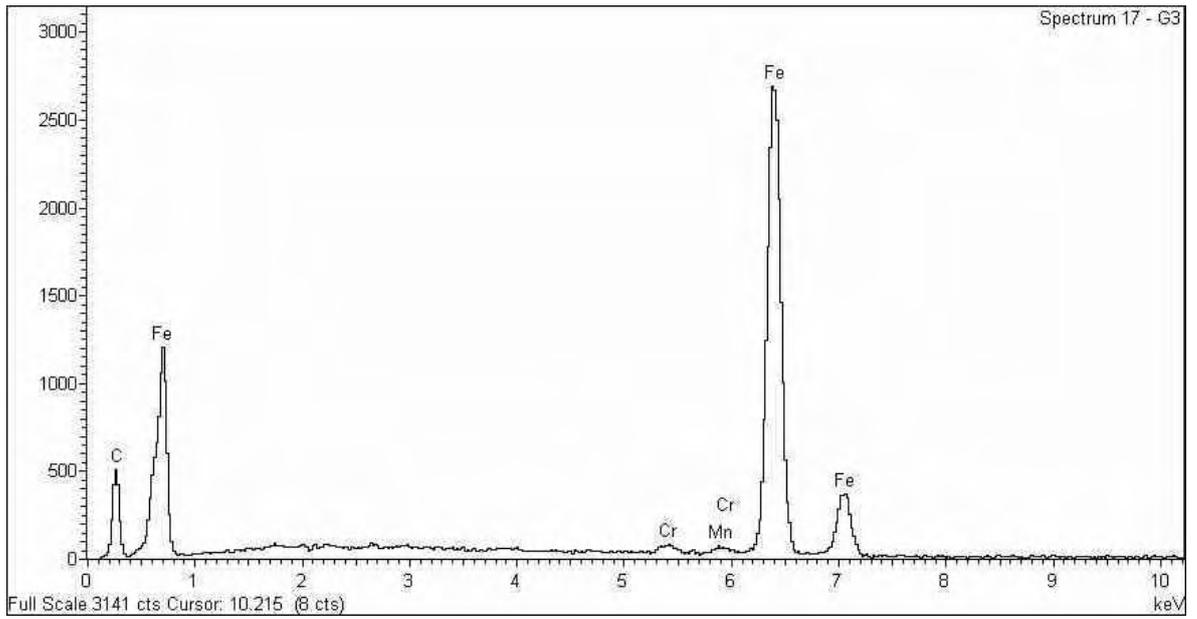
A figura 5.25 mostra o espectro EDS da superfície do aço 16MnCr5 como recebido (a), e das superfícies do aço 16MnCr5 que receberam o filme depositado a plasma utilizando concentrações de metano na alimentação em 50% (b), 60% (c), 80% (d) e 90% (e).



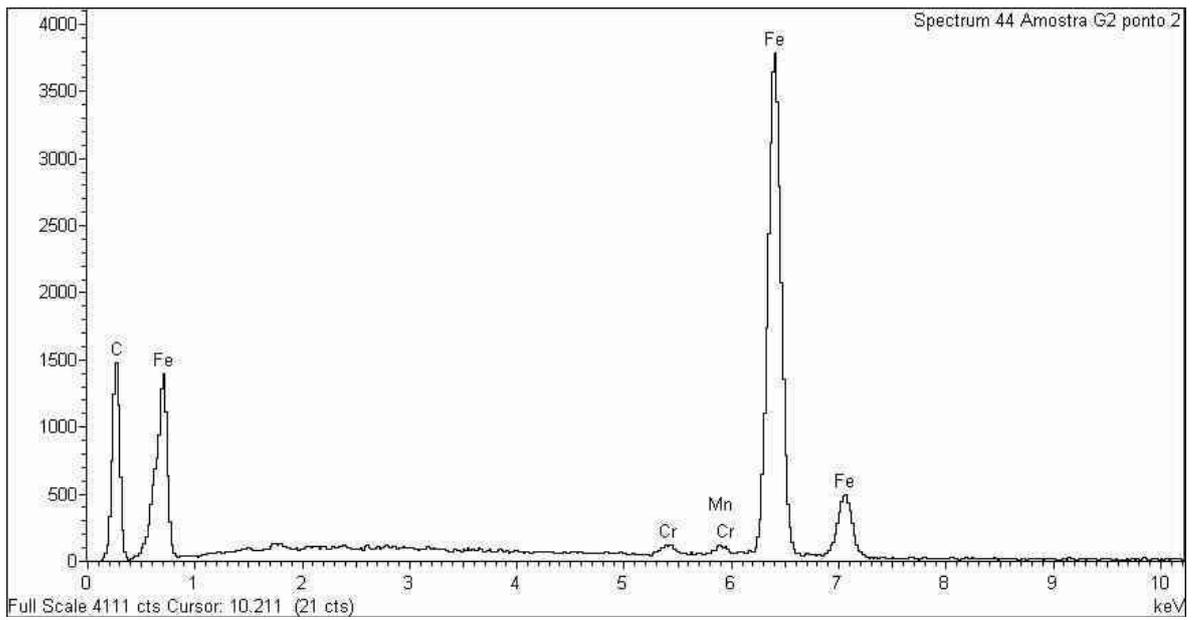
(a)



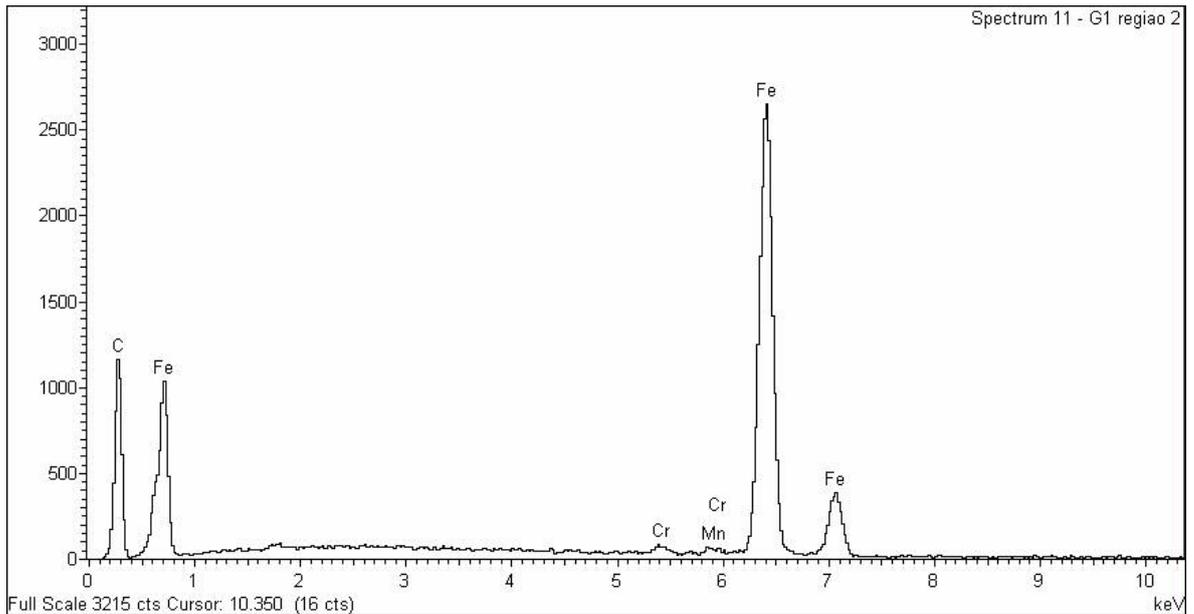
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.25 Espectro EDS da superfície do aço 16MnCr5.

Os resultados desta seção permitem afirmar que para quaisquer valores de concentração de metano empregado na alimentação houve crescimento de um filme de carbono sobre a camada do aço 16MnCr5, evidenciado pela intensificação do sinal do elemento C no espectro obtido através de microscopia eletrônica de varredura utilizando-se os detectores de elétrons retroespalhados quando comparado com o espectro da liga como recebida, onde pode-se identificar elementos provenientes da liga presentes no aço 16MnCr5 como Fe, Cr, Mn e principalmente identificar o baixo sinal do elemento C presente na superfície da amostra.

Os resultados referentes a análises de traços de elementos químicos superficiais de ligas ferrosas e não ferrosas com a utilização da técnica de espectrometria de emissão óptica (OES) também são apresentados.

Através da figura 5.26 é possível observar um aumento gradual da concentração de carbono na superfície dos filmes com o aumento da concentração de metano. Isso se deve ao fato de haver uma maior disponibilidade de átomos de carbono na alimentação do plasma.

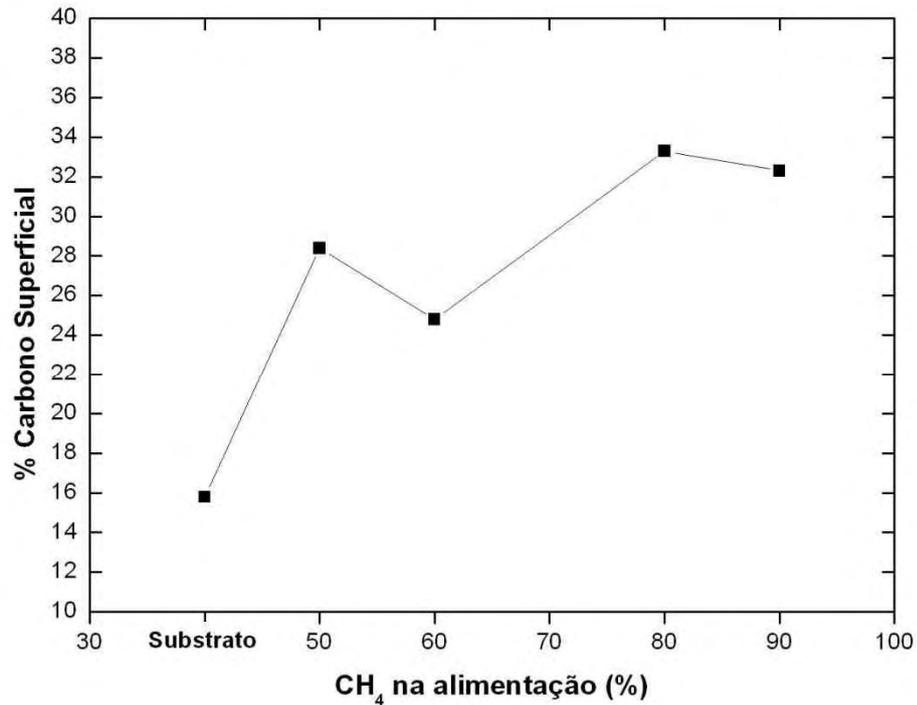


Figura 5.26 Análise da concentração de carbono superficial

A figura 5.27 (a) exibe a deconvolução dos espectros Raman e (b) a largura das bandas (FWHM), posições das bandas G (Pos (G)) e as relações entre as intensidade ( $I_D/I_G$ ) dos filmes depositados pela IIDIP diretamente sobre as superfícies dos substratos, variando-se as concentrações de  $CH_4$ .

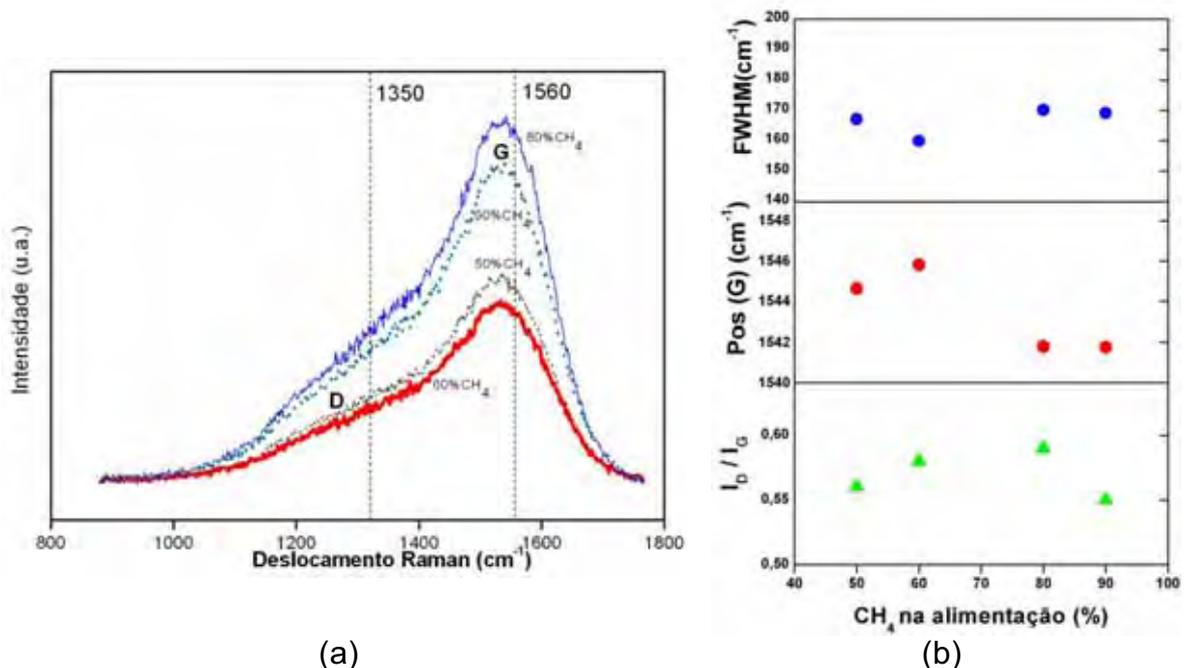


Figura 5.27 Deconvolução dos espectros Raman (a) e suas características  $I_D/I_G$ , Pos (G) e FWHM (b).

Os espectros Raman exibem picos assimétricos localizados em cerca de  $1542\text{ cm}^{-1}$  geralmente observado em filmes do tipo carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) (ROBERTSON, 2002) característicos de filmes de alta dureza, alta densidade e teor de carbono de até 20% de C denominando (GLCH) ou de 20% a 40% de C denominado (DLCH) (ROBERTSON, 2001).

De acordo com a Figura 5.27 (b), os valores de largura de banda G (FWHM), da posição G e relação das intensidade  $I_D/I_G$  obtidos por deconvoluções gaussianas das curvas respectivas, comprovam um aumento nas hibridizações  $sp^3$ .

Os filmes apresentaram espectros semelhantes onde podem ser verificados pela deconvolução das bandas de espectroscopia Raman.

### 5.3.3 Molhabilidade e Aderência

A figura 5.28 mostra o ângulo de contato,  $\theta$ , das amostras em função da concentração de metano. Tais resultados foram obtidos das amostras preparadas sobre lâmina de vidro no mesmo dia em que as deposições foram realizadas.

Considerando-se que a margem de erro do procedimento de medida é de  $4^\circ$  pode-se afirmar que o ângulo de contato para esta série tem uma média de ( $\sim 82^\circ$ ), demonstrando que os filmes são hidrofílicos.

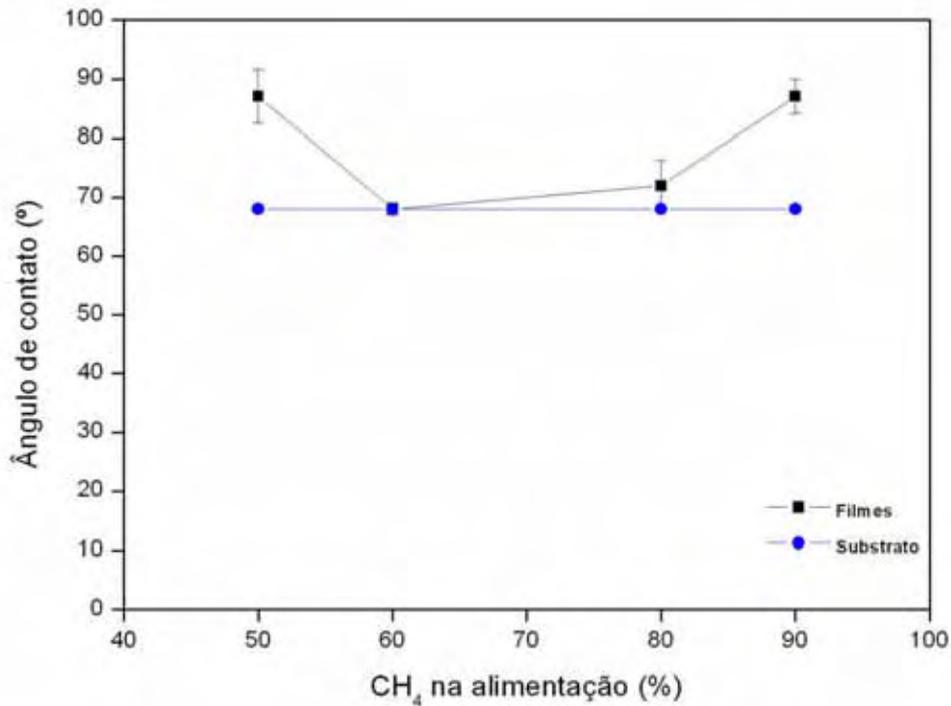


Figura 5.28 Ângulo de contato em diferentes concentrações de Metano.

A aderência está fortemente associada com tensões na interface, dependendo principalmente dos diferentes coeficientes de dilatação da interface entre o filme produzido e do substrato. O teste de aderência utilizado foi o da fita scotch. De acordo com os resultados, a aderência dos filmes depositados sobre os substratos metálicos foi considerada boa.

Mesmo os filmes mais espessos, com maiores concentrações de metano mantiveram-se fixados aos substratos.

#### 5.3.4 Dureza

A figura 5.29 mostra a dureza dos filmes depositados pela IIDIP sobre o aço 16MnCr5 variando-se os valores de concentrações de metano entre 50%, 60%, 80% e 90%.

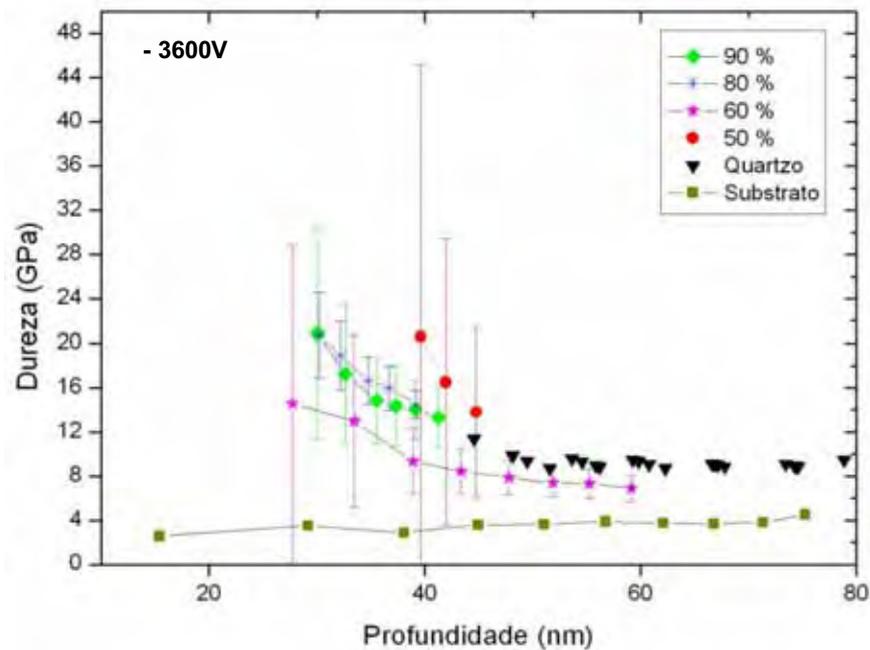


Figura 5.29 Dureza dos filmes obtidos em diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$ .

A dureza do substrato como recebido (0,7 GPa) é apresentada. Todas as medições de dureza foram realizadas a uma profundidade de 15% da espessura do filme, para minimizar a influência da dureza do substrato.

Considerando a calibração do nanoindentador feita pela ponta de quartzo, os valores de dureza para o quartzo apresentam valores consistentes (entre 8,0 e 9,7 GPa). Os filmes que apresentaram os maiores valores de dureza foram os filmes depositados com as maiores concentrações de metano (80 e 90%). Os valores obtidos de dureza dos filmes (entre 13 e 21 GPa ou 1326 e 2141 HV) foram em alguns casos 20 vezes maiores que a dureza do substrato. Esses resultados estão fortemente relacionados a estrutura dos filmes sintetizados.

### 5.3.5 Coeficiente de atrito e análise da trilha

Nesta seção é apresentado o resultado do estudo tribológico, onde é apresentado o coeficiente de atrito,  $\mu$ , das amostras preparadas diretamente sobre o aço 16MnCr5 com diferentes concentrações de metano; a análise da trilha foi feita utilizando microscópio óptico com ampliação de 100x e MEV.

Os resultados foram obtidos para o par esfera de aço AISI 4040 e os filmes depositados. A figura 5.30 apresenta o comportamento de,  $\mu$ , para a amostra que

recebeu o filme depositado com concentração de 50% de CH<sub>4</sub> onde pode ser observado que o valor de  $\mu$  inicia-se em 0,2 decresce continuamente até 80 s, alcançando 0,14, e a partir deste ponto cresce continuamente onde atingi 0,3 em 300 s. O valor inicial de,  $\mu$ , cresceu continuamente com concentração de 60% de CH<sub>4</sub> até o patamar de 0,45 até o final do teste 300 s. O comportamento de,  $\mu$ , para a amostra que recebeu o filme depositado com concentração de 90% de CH<sub>4</sub> é observado que o valor de  $\mu$  inicia-se em 0,2 mas decresce continuamente até 100 s, alcançando 0,14, e a partir deste ponto cresce continuamente onde atingi 0,4 em 250 s que indica o rompimento do filme e a interação do tribômetro na medição do coeficiente entre a esfera de aço e o substrato. Finalmente o valor inicial de  $\mu$  0,14 mantém continuamente com concentração de 80% de CH<sub>4</sub> até o patamar de 0,23 onde permaneceu até o final do teste 300 s sem que houvesse a ruptura do filme.

É possível verificar um aumento da largura das trilhas que correspondem a um aumento do coeficiente de atrito para os filmes depositados com 50%, 60% e 90% de metano, o que não ocorre com o filme depositado com 80% de metano, o que sugere uma condição de atrito menor.

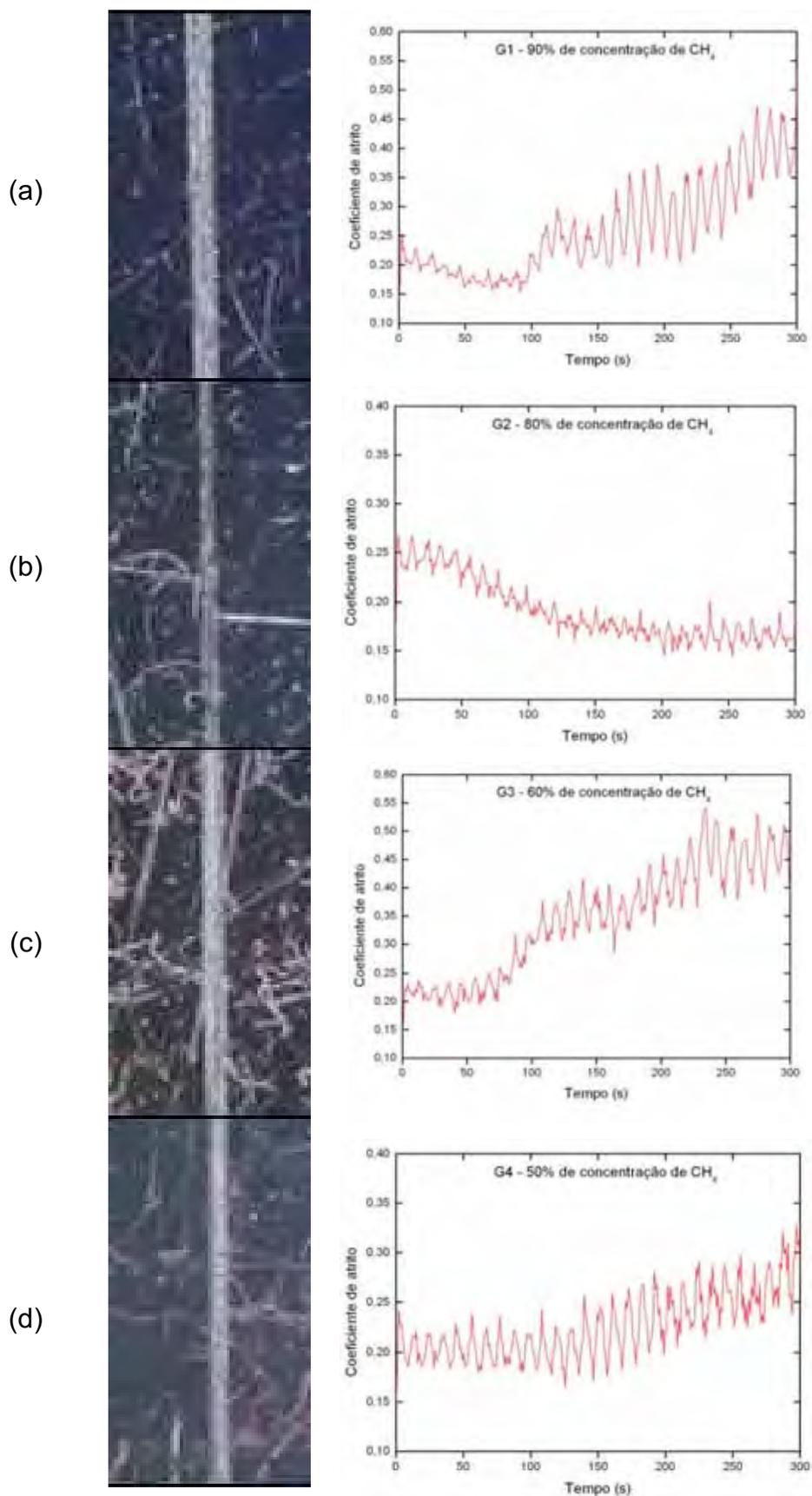
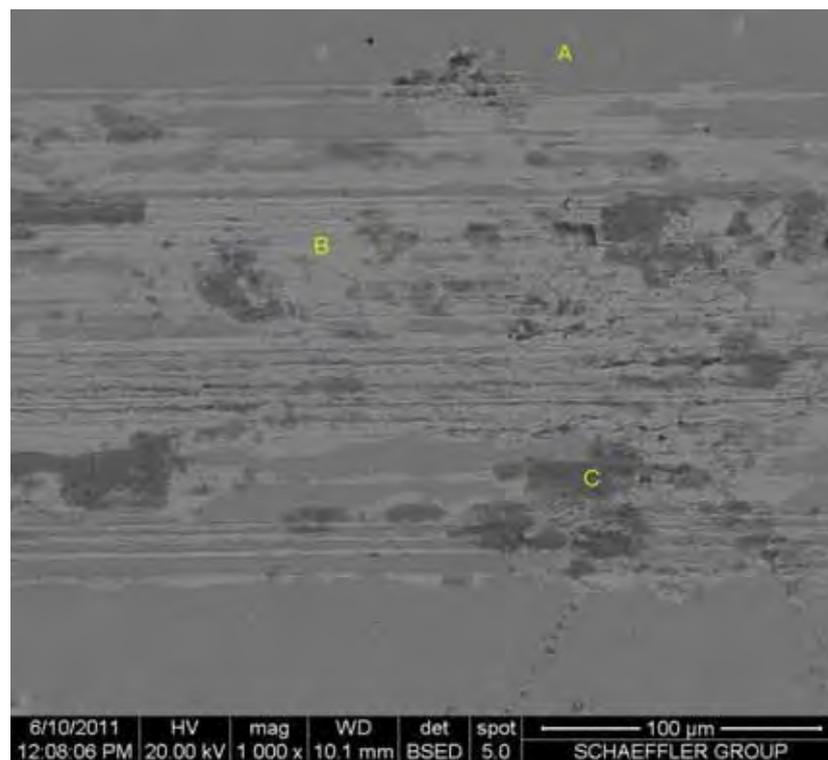


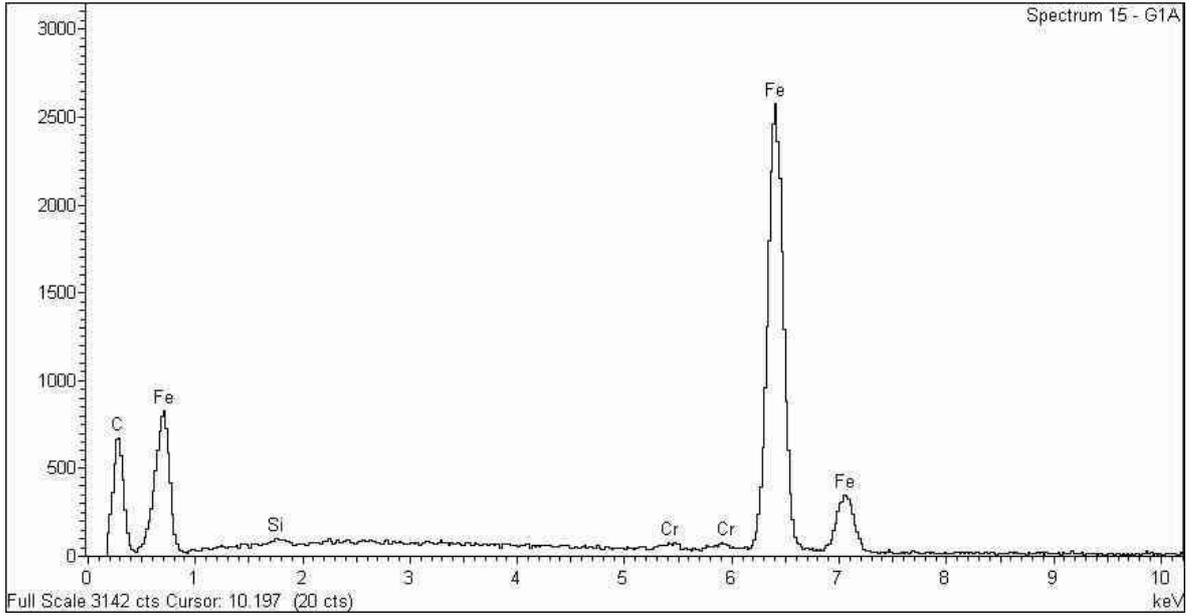
Figura 5.30 Comparativo entre os coeficientes de atrito e suas respectivas trilhas produzidas com (a) 90, (b) 80, (c) 60 e (d) 50 % de concentração de CH<sub>4</sub>.

A figura 5.31 mostra imagens da trilha deixada pelo movimento da esfera em contato com a superfície do filme depositado com concentração de 50% de  $\text{CH}_4$  diretamente sobre o aço 16MnCr5. A trilha é claramente identificada na imagem sendo os detalhes mais facilmente observados na figura (a). No ponto “A” desta imagem, verifica-se que não ocorreu desgaste conforme constatado pelo espectro de EDS desta região (b) onde se evidencia a presença dos elementos de liga do substrato e também um pequeno pico de intensidade do elemento C.

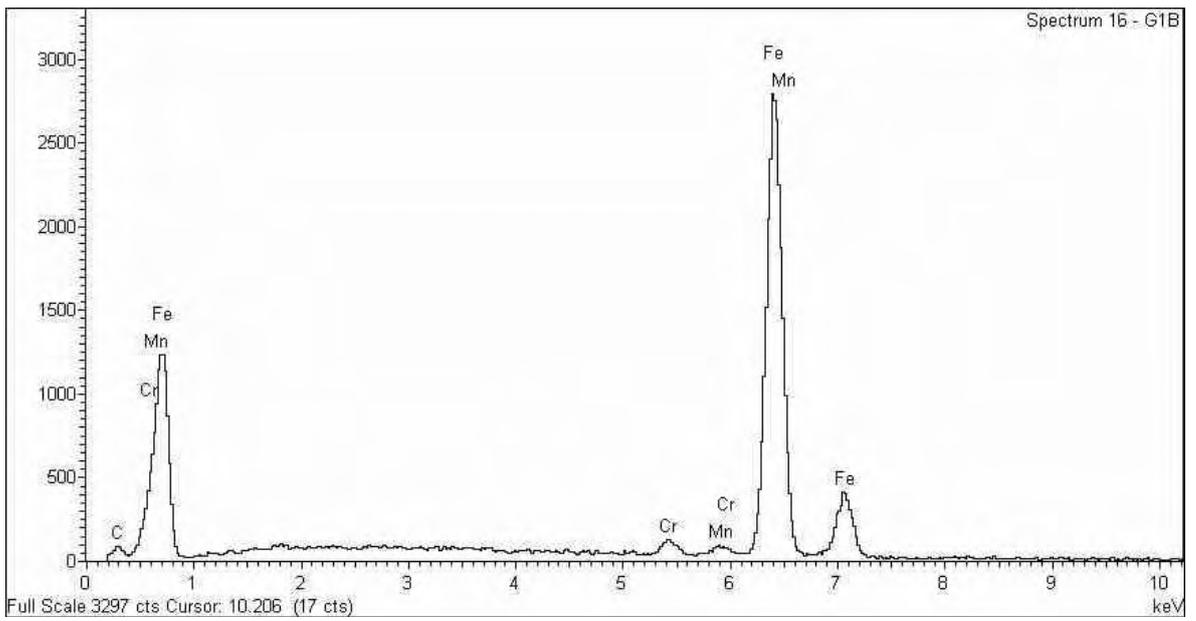
Verificou-se também que houve a incorporação de oxigênio da atmosfera, devido ao fato da superfície ter sido ativada pelo atrito, e o aparecimento de um pequeno pico de carbono, indicando resíduos do filme. No ponto “B” verifica-se que o desgaste ocorreu por abrasão, e atingindo o substrato, conforme sugerido pelo espectro de EDS na figura (c). O ponto “C” mostra a superfície do filme com pontos de oxidação devido a ativação do substrato (d).



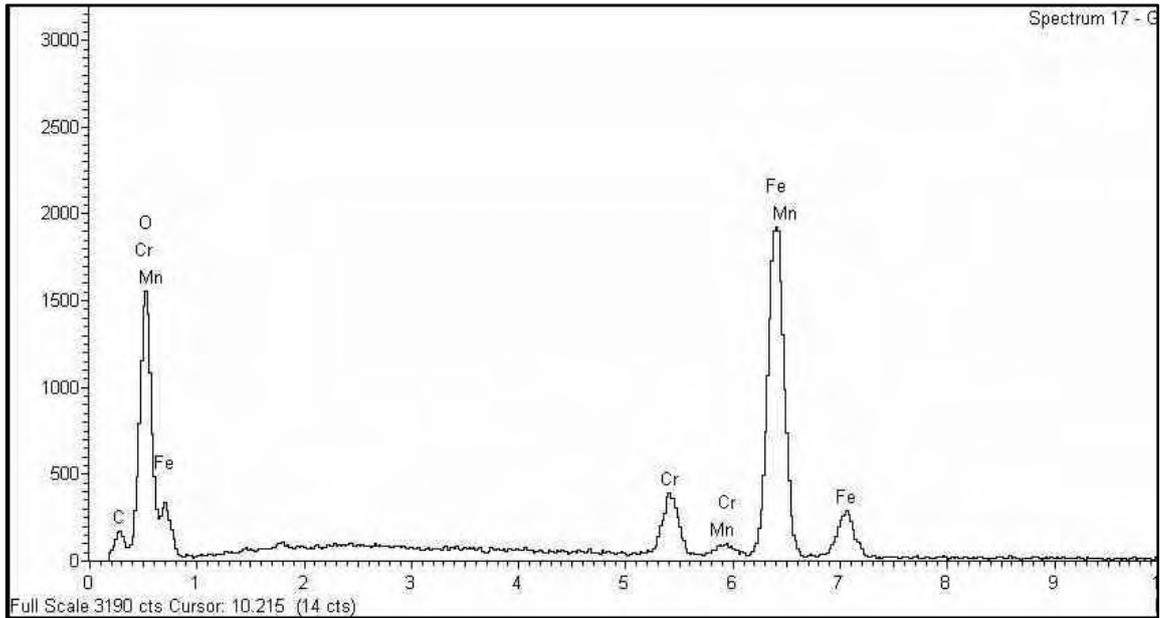
(a)



(b)



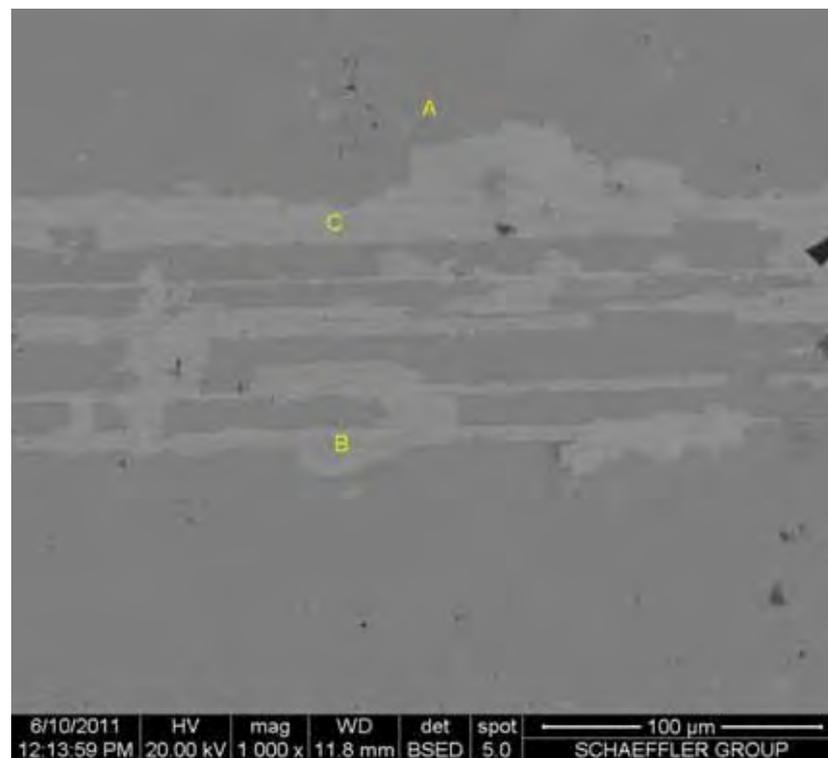
(c)



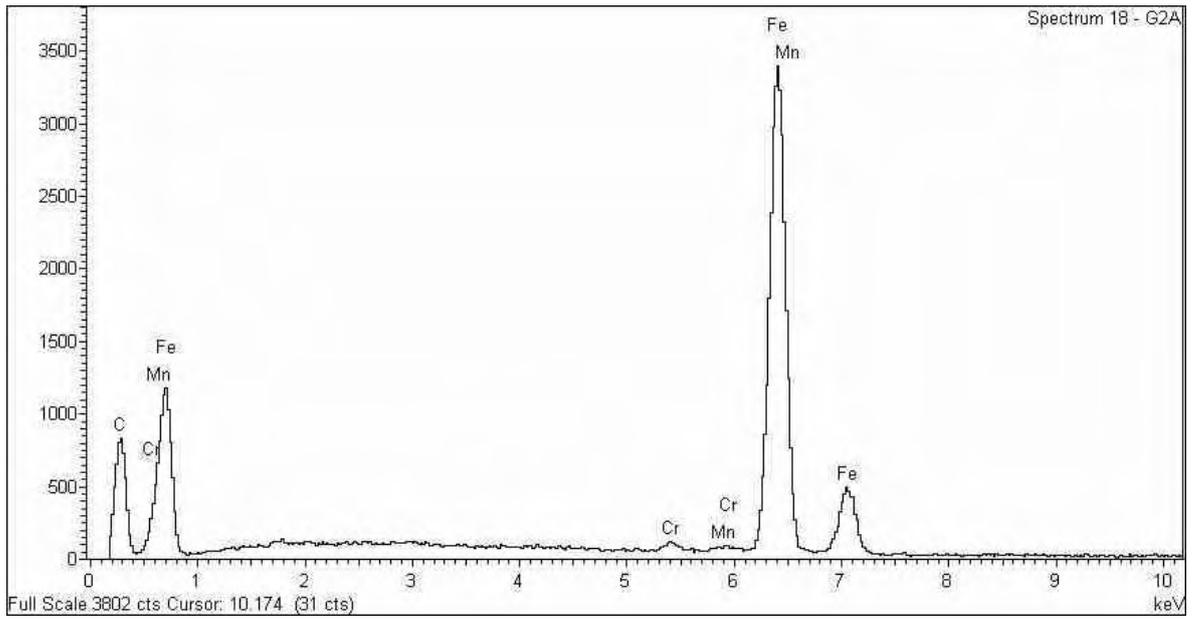
(d)

Figura 5.31 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito.

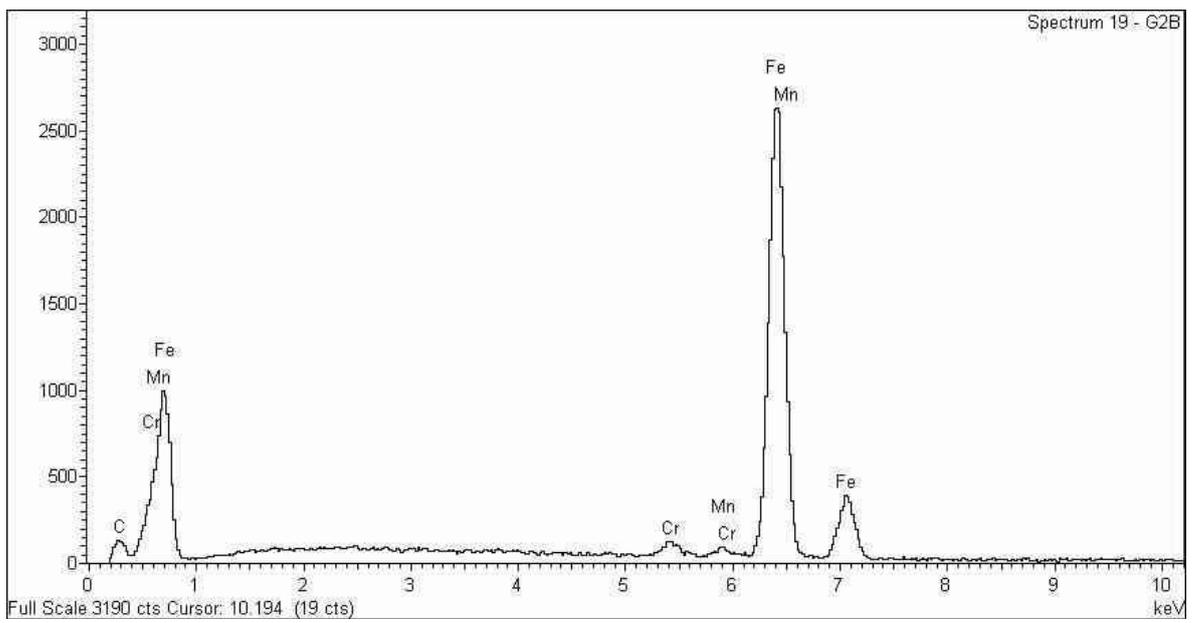
A figura 5.32 mostra imagens da trilha deixada pelo movimento da esfera em contato com a superfície do filme depositado com concentração de 60% de  $\text{CH}_4$  diretamente sobre o aço 16MnCr5.



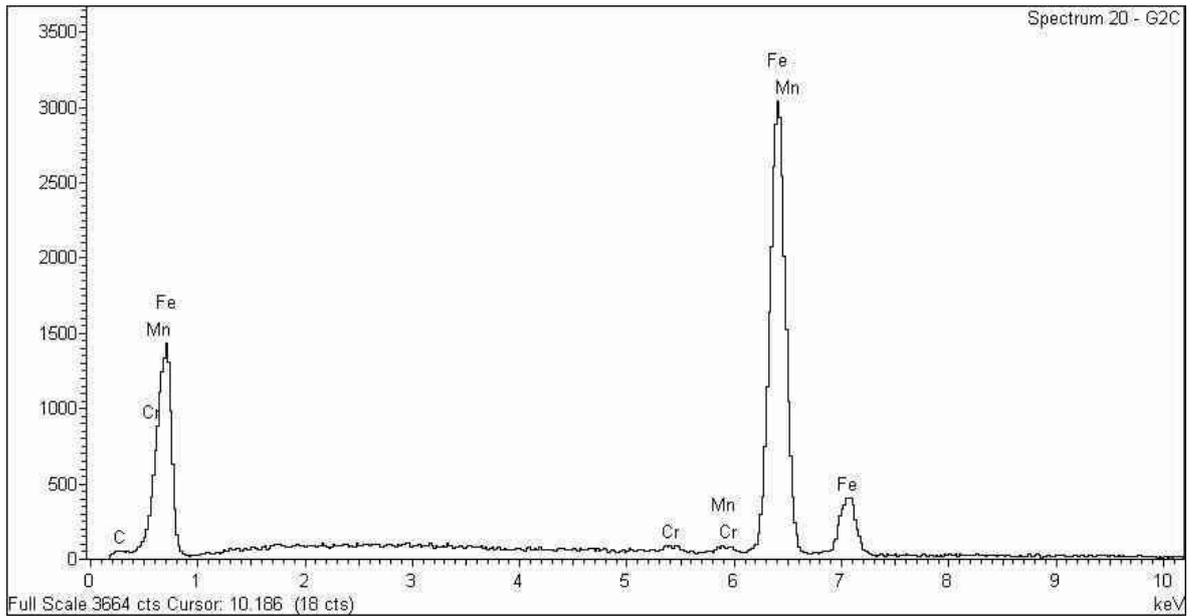
(a)



(b)



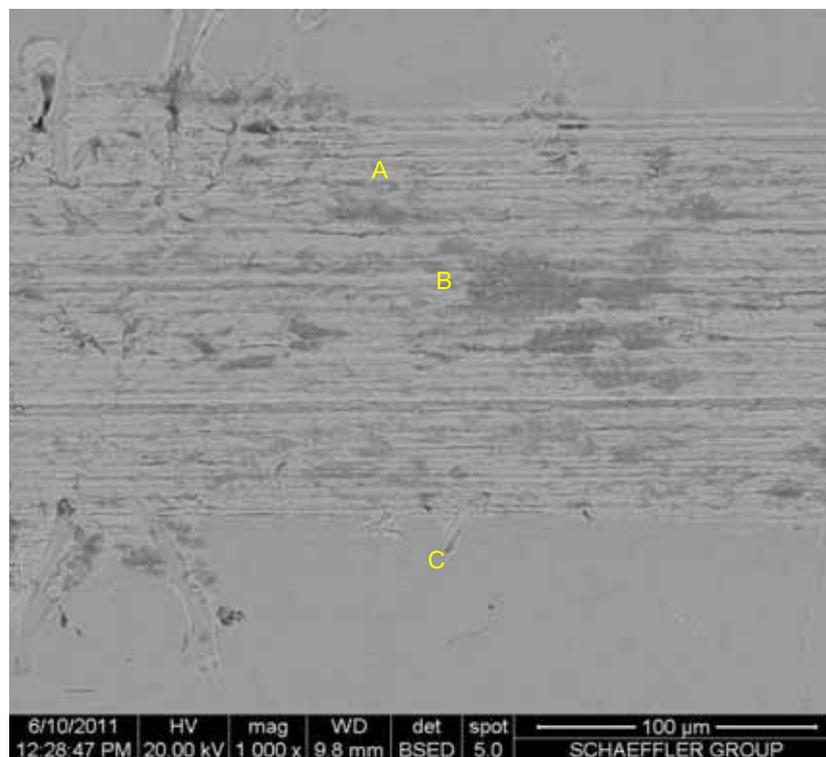
(c)



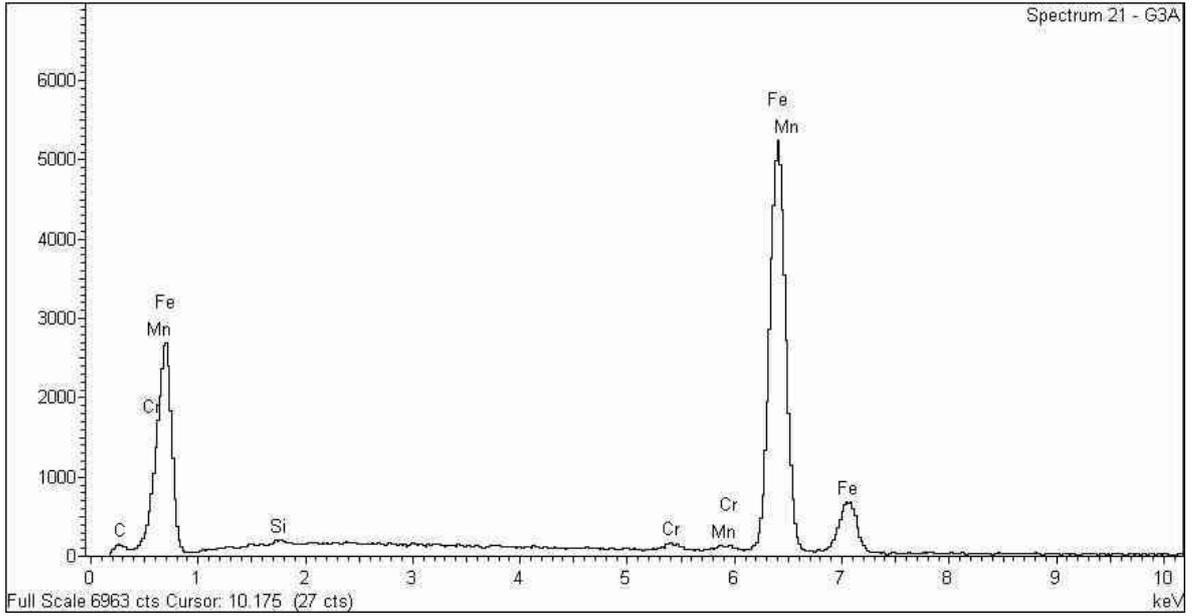
(d)

Figura 5.32 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito.

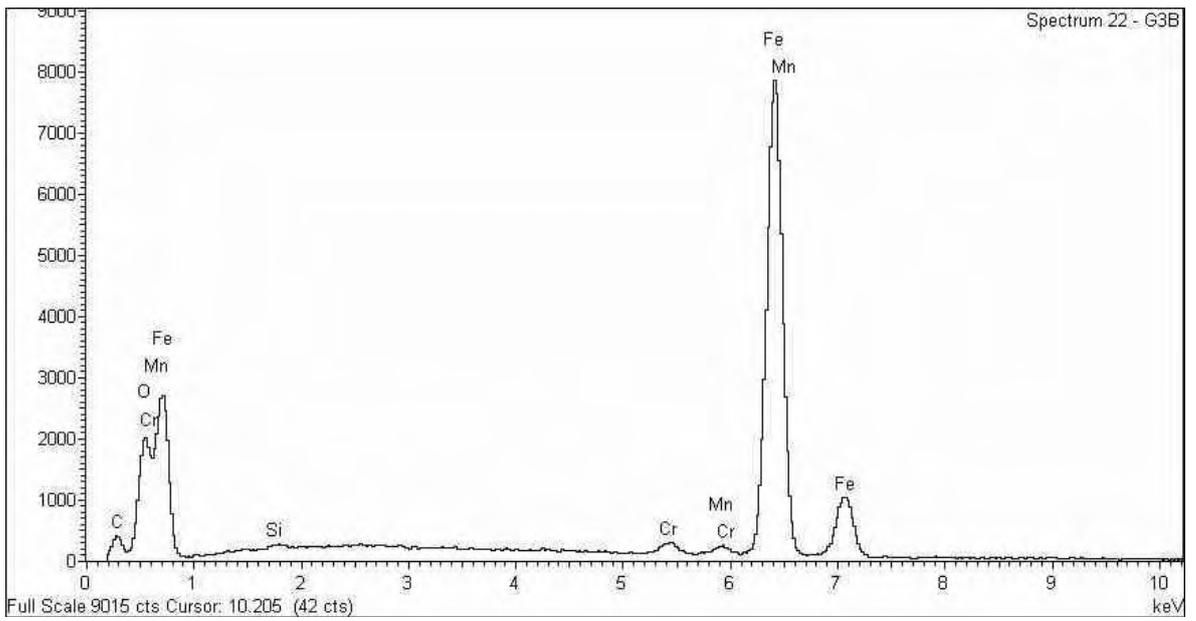
A figura 5.33 mostra imagens da trilha deixada pelo movimento da esfera em contato com a superfície do filme depositado com concentração de 80% de  $\text{CH}_4$  diretamente sobre o aço 16MnCr5.



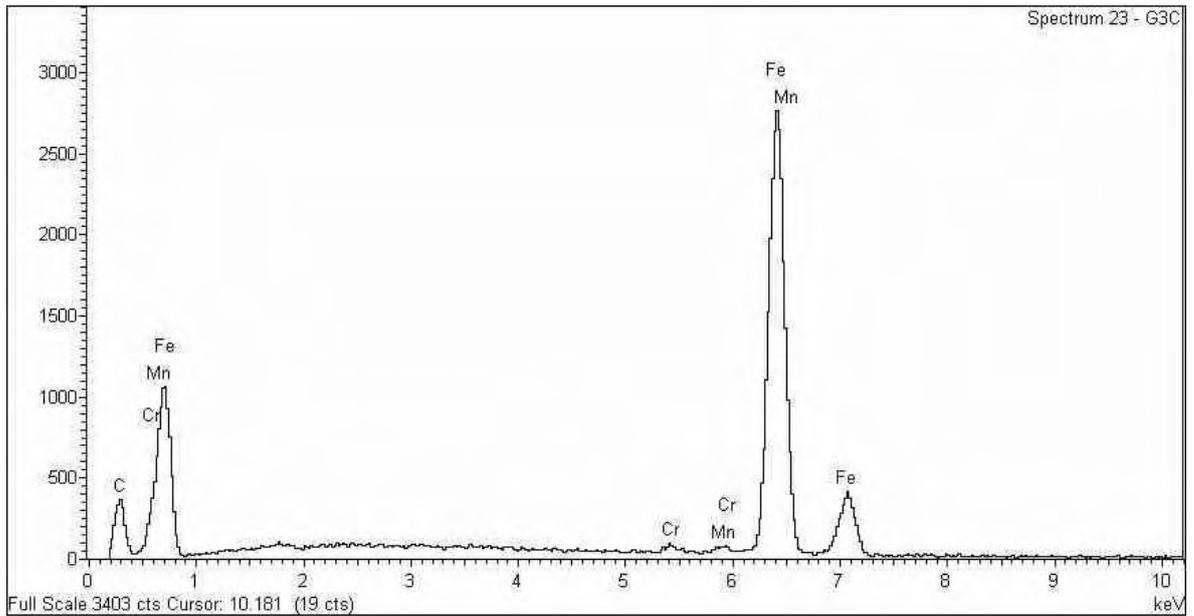
(a)



(b)



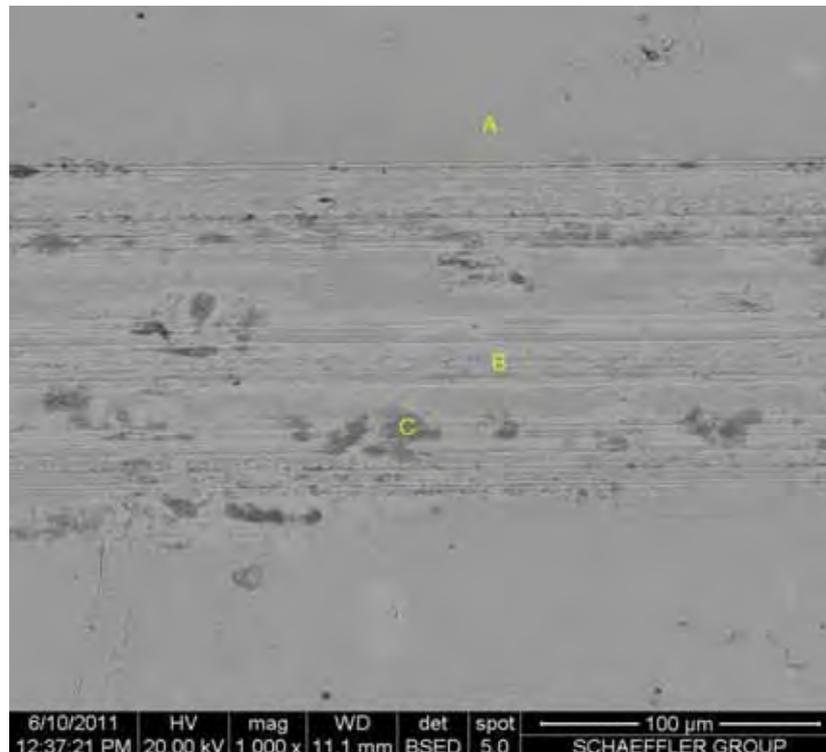
(c)



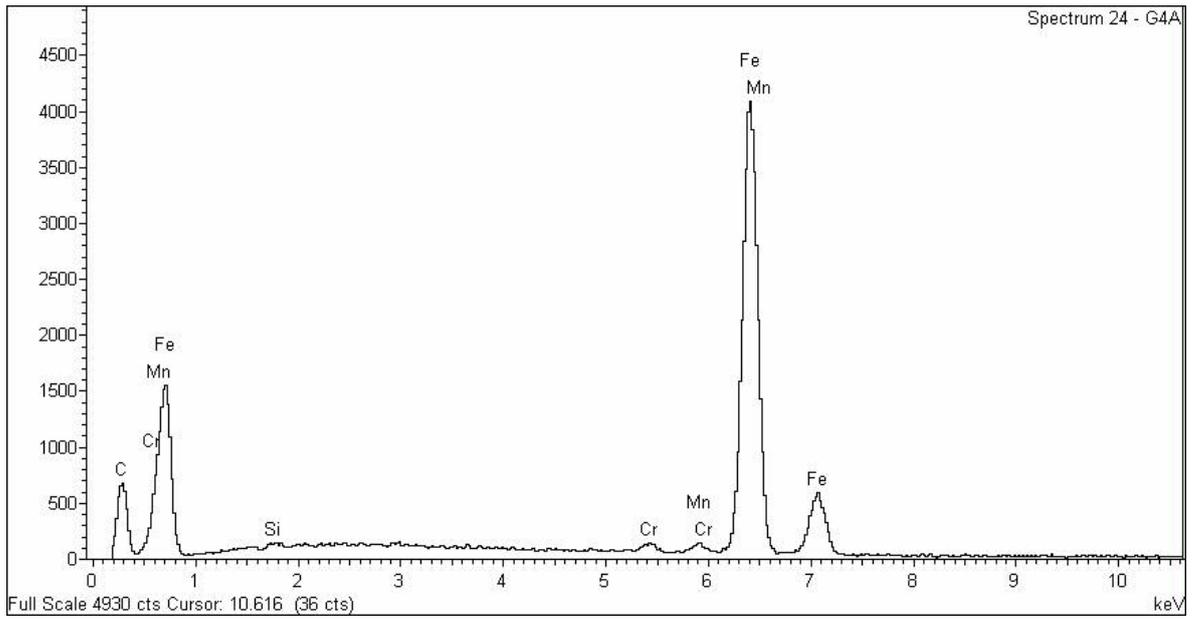
(d)

Figura 5.33 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito.

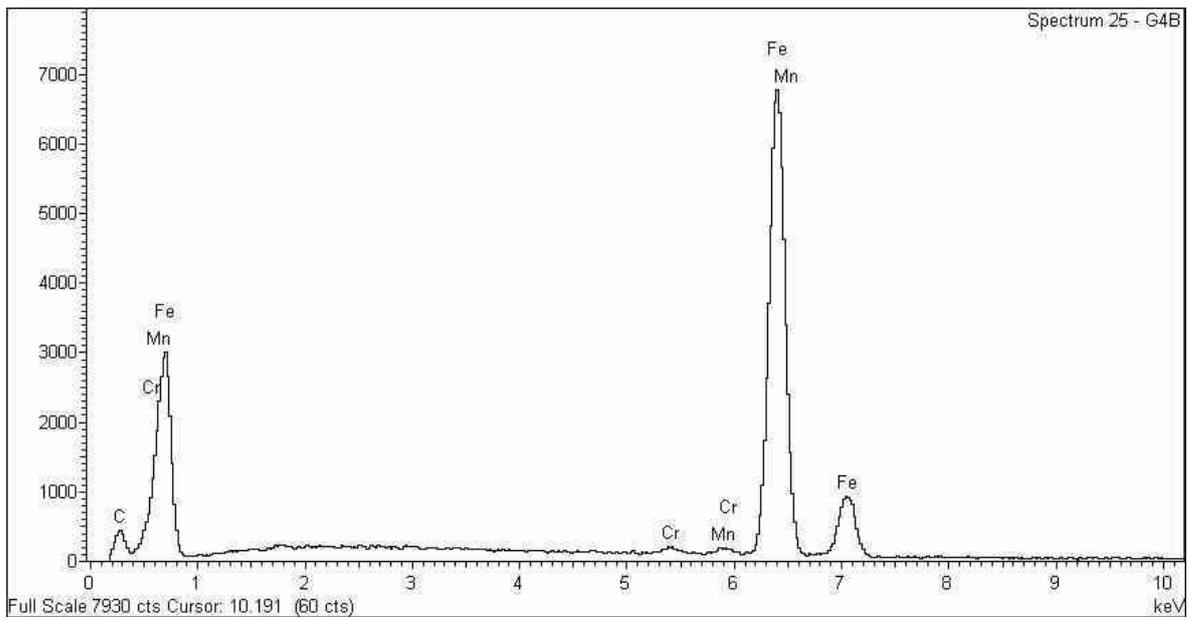
A figura 5.34 mostra imagens da trilha deixada pelo movimento da esfera em contato com a superfície do filme depositado com concentração de 90% de  $\text{CH}_4$  diretamente sobre o aço 16MnCr5.



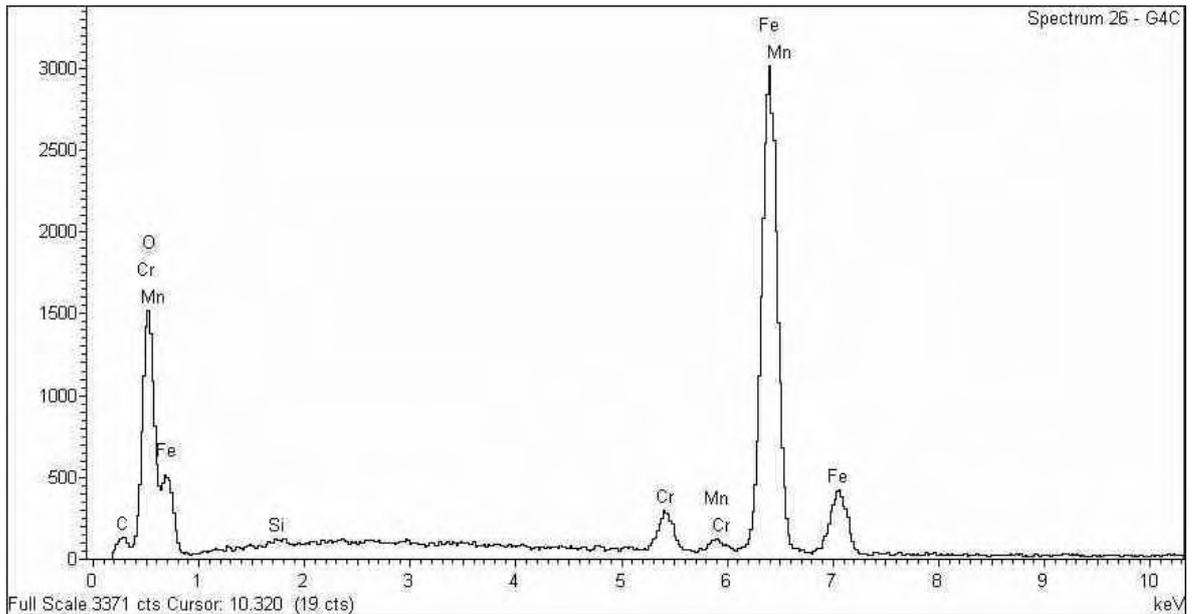
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.34 Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito.

A partir dos resultados de coeficiente de atrito e de desgaste superficial das amostras preparadas diretamente sobre o aço 16MnCr5, pode-se afirmar que os melhores resultados, foram obtidos nas amostras preparadas com concentrações de metano de 80 e 90%. A maior concentração de  $\text{CH}_4$  na superfície do aço 16MnCr5 é apontada como o fator responsável por tais resultados.

## 5.4 DISCUSSÃO

Na última década, diversos autores têm aplicado diferentes procedimentos com o objetivo de reduzir a tensão dos filmes de DLC depositados usando várias técnicas de deposição e diversos substratos. Entre os procedimentos mais utilizados para obter interfaces que favoreçam a aderência dos filmes de DLC, podemos citar: deposição de camadas finas de diferentes metais (Si, Cr, Ti, Ta, W, etc.) (ROBERTSON, 2002); dopagem ou implantação (B, N, C, Cu, Zr, Ni, Al, F, etc.) (ANDERS, 2000), estruturas de multicamadas (SiC, TiC, TiN, TiCN, CrN, etc.) (CASIRAGHI), 2005; variação da tensão de autopolarização no início da deposição (LONDON, 1937) e utilização de tratamentos térmicos da superfície (GOLDSTEIN, 2003), aquecimento dos eletrodos 100 e 300 °C, entre outros. A utilização da intercamadas de silício amorfo permite deposição de filmes a-C:H

relativamente espessos  $\sim 2 \mu\text{m}$ , com boa aderência, baixa tensão compressiva e elevada dureza. Ligações do tipo SiC são fortes e provavelmente responsável pela boa aderência dos filmes a-C:H. Como fonte de silício temos os gases  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O}$  (hexametildissiloxano),  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (tetrametilsilano) e o  $\text{SiH}_4$  (Silano) (CAPOTE, 2006).

No presente trabalho não foi lançado mão de nenhum dos recursos ou técnicas conforme citado acima, no entanto, foi possível obter filmes com boa aderência, elevada dureza e baixo coeficiente de atrito quando comparado seus resultados com as condições iniciais do substrato e com filmes comerciais.

Desta forma pode se dizer que os filmes obtidos com a técnica IIDIP aplicado ao substrato 16MnCr5 e sintetizados com gas metano diluído em argônio contribui com seus resultados promissores no desenvolvimento de um novo método de fabricação de filmes a-C:H para aplicação em superfícies metálicas para este tipo de aplicação (elementos de motores).

Quando comparado com os processos industriais atuais de modificação superficial por nitretação gasosa em amônia  $\text{NH}_3$ , o processo de implantação por bombardeamento iônico, mostrou-se mais limpo; e os resultados obtidos de dureza e coeficiente de atrito são compatíveis com alguns recobrimentos comerciais disponíveis no mercado. A tabela 5.1 apresenta o comparativo entre alguns filmes comerciais e os produzidos no LapTec da Unesp Sorocaba como parte deste trabalho.

Tabela 5.1 Comparativo entre filmes comerciais e produzidos em laboratório

Características	Schaeffler Triondur® C	Schaeffler Triondur® C+, CX+	Carbonitretação	UNESP
Camada funcional	a-C:H:Me (Me-DLC)	a-C:H (DLC), a-C:H:X		a-C:H (DLC)
Microdureza HV	1100 a 1500	>2000	700	900 a 2200
Espessura ( $\mu\text{m}$ ) do filme/camada	0,5 a 4	2 a 4	5	0,15 a 0,2
Redução em atrito em superfície não lubrificada, comparativo filme/aço comparado aço/aço	até 80%	até 85%	-	até 60%
Cor	Antracite	Preto	Cinza	Azul
Custo de implantação do processo	+++	+++	++	++
Custo de fabricação	+++	+++	+	+
Impacto Ambiental	+	+	+++	+

Legenda: + Baixo, ++ Médio e +++ Significativo

## 6 CONCLUSÃO

As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados obtidos no presente estudo:

Verificou-se que o tempo de implantação dos filmes influencia significativamente as propriedades dos filmes de carbono amorfo. O aumento do tempo de implantação dos filmes ocasionou um aumento no teor de hidrogênio e uma progressiva grafitização dos filmes.

O aumento do tempo de implantação dos filmes provocou maior aumento na dureza dos filmes depositados e maior redução do coeficiente de atrito e crescimento na taxa de deposição.

Mesmo sintetizando filmes com diferentes propriedades mecânicas e tribológicas, não foi observado alterações significativas na morfologia dos filmes analisados pela espectroscopia Raman, mas sim, confirmou o crescimento de filmes do tipo a-C:H.

Estima-se um percentual de hidrogênio dos filmes de aproximadamente 20% quando comparamos os resultados de dureza, coeficiente de atrito e análises das deconvoluções da espectroscopia Raman com a literatura, onde podemos afirmar que obtivemos filmes do tipo a-C:H, e que os mesmos podem ser classificados como GLCH com 0 a 20% de H ou ou DLCH de 20% a 40% de H respectivamente (Robertson, 2002).

Apesar da diferença na amplitude das durezas obtidas nas séries depositadas (entre 9 e 22 GPa) todos os filmes obtiveram durezas relativamente altas, quando comparado com a dureza do substrato (0,7 GPa).

Os coeficientes de atrito em sua maioria apresentaram baixos valores e em alguns casos não houve ruptura do filme durante a realização do teste de esfera sobre disco.

A diminuição do coeficiente de atrito medido sob o próprio substrato de aço 16MnCr5 foi significativo.

O desgaste dos filmes apresentou resultados satisfatórios.

As análises de trilhas do teste prático de desgaste mostrou que os filmes produzidos com 3600 s e 5400 s obtiveram os melhores resultados práticos quanto a aderência do filme ao substrato.

De uma forma geral, os resultados revelaram que os filmes são receptivos à água, portanto hidrofílicos.

Os resultados da caracterização dos filmes de a-C:H, depositados com diferentes valores de tensão de polarização, concentração de metano e tempo de implantação mostraram que existe uma forte dependência da microestrutura e propriedades mecânicas destes filmes com a energia dos íons implantados.

Estes resultados confirmam a importância do bombardeamento iônico durante o crescimento dos filmes de DLC nas propriedades mecânicas e pode ser descrito pelo modelo de subimplantação iônica.

Os estudos de coeficiente de atrito e dureza nestes substratos a partir dos parâmetros estudados permitirão realizar um escalonamento na deposição de filmes duros de a-C:H pela técnica IIDIP para aplicações automotivas.

Os filmes analisados apresentam grande potencial para uma série de aplicações industriais e aeroespaciais atuais, onde se busca redução de atrito e aumento da dureza superficial.

No entanto, se faz necessário um estudo sistemático sobre a aderência, da curva de concentração de carbono implantado por GDOES e análise da concentração de hidrogênio por ERDA/RBS; além de um estudo sobre o comportamento dos filmes em condições reais de funcionamento quando aplicados em elementos de motores, e da viabilidade técnica e econômica quando filmes desta natureza, são produzidos em escala industrial.

## 7 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são listados os trabalhos apresentados e publicados em anais de congressos nacionais e internacionais durante a execução desse trabalho e também como fruto de colaborações.

### 7.1 Trabalhos Apresentados em Congressos

**Chemical and tribological properties of DLC thin films on steel grown by plasma immersion ion implantation.** R.J. Santos, P.L. Santana, N.C. Cruz, E.C.Rangel, J.R.R.Bortoleto. Pôster apresentado no 1º. Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos (2010).

**Tribological properties of a-C:H coating on 16MnCr5 alloy steel grown by plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) technique.** R.J. Santos, L.V. Santos, E. C. Rangel, N. C. Cruz, J. R. R. Bortoleto. Pôster submetido para apresentação no X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat 2011).

**Effects of implantation time on tribological properties of a-C:H films on 16MnCr5 alloy steel grown by plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) technique.** R.J. Santos, L.V. Santos, E. C. Rangel, N. C. Cruz, J. R. R. Bortoleto. Pôster submetido para apresentação no X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat 2011) .

### 7.2 Trabalhos a Serem Publicados

**Tribological properties of a-C:H coating on 16MnCr5 alloy steel grown by plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) technique** R.J. Santos, L.V. Santos, E. C. Rangel, N. C. Cruz, J. R. R. Bortoleto.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com o conhecimento adquirido e com os resultados obtidos são sugeridos os seguintes estudos para trabalhos futuros:

Estudo sistemático da aderência, desgaste, tensão interna, classificação dos filmes quanto a concentração de hidrogênio por ERDA/RBS e análise da curva de penetração de carbono por GDOES.

Testar filmes a-C:H em motor de combustão interna sob tuchos hidráulicos com a finalidade de verificar o comportamento dos filmes em condições práticas de uso.

## REFERÊNCIAS

\_\_\_\_\_. ABNT NBR 6023, **Informação e documentação - Referências – Elaboração**, 2002

\_\_\_\_\_. ABNT NBR 10520, **Informação e documentação – Citações em documentos – Apresentação**, 2002.

\_\_\_\_\_. ABNT NBR 14724, **Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação**, 2002.

AISENBERG, S.; CHABOT, R.W.J. **Vac. Sci. Technol.** v10, 104 1973.

ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley & Sons 2000. v. 1. p.1-12; 181-185.

ANDERS, A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 9, p.158-167. 1999

ANDERS, A. Plasma immersion ion implantation to deposition. **Surface and Coatings Technology**, v.156, 2002 p.3-12.

BARABASI, A.L.; STANLEY, H.E., **Fractal concepts in surface growth**, Cambridge University Press. 366 p.151-152. 1995

BARROS, C. M. **Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering** INPE 2011 145.

CALLISTER J.W.D. **Materials science and engineering: an introduction**, 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

CAPOTE, G.; L.F.; BONETTI L.V. Santos et al. 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**, v. 25, n. 1 INPE. 2006

CASIRAGHI, C.; PIAZZA, C. F.; FERRARI, A.C. et al. **Diamond & Related Materials** v.14, p.1098-1102. 2005

CASIRAGHI, F. C.; ROBERTSON, A.C.J. **Physical Review. UK.** 14 B 72, 2005.

\_\_\_\_\_. EN ISO 20482 **Case hardening steel 16MnCr5, 2006.**

DOERNER, M.F., NIX W.D. A method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments. **Journal of Material Research**, v.4, p. 601–609. 1986

DOOLITTLE, L.R., **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 9 (1985) 344.

DOOLITTLE, L.R., **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B15 (1986) 227.**

ELKIN, B.; MAYER, J.; SCHINDLER, B.; VOHRER, U. **Surf. Coat. Technol.** 836 p.116. 1999.

FERRARI, A.C., Robertson, J. **Phys. Rev. B** 61. 2000.

FERRARI, A.C., Robertson, J. **Phys. Rev. B** 64 2001.

FOWKES, F. M. **Ind. Eng. Chem.** 56, 40 1964.

GRILL, A. **Diamond Relat. Mater.** 8 p.428. 1999

INAGAKI, N. Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, **Technomic Pub. Co.** p.4, 2-15. 1996

JUNIOR, C. A. **Nitreção a plasma fundamentos e aplicações.** UFRN 109 2008.

KEESOM, W.H. **Phys. Z.** 22 1921 p.129.

LACERDA, R.G.; MARQUES, F.C., **Applied Physics Letters** 73 (1998) 617.

LONDON, F. **Trans. Faraday Soc.** 33 1937 p.8.

MARONGON, A.C. et. al **Aplicação do método de análise dos componentes principais com espectroscopia raman em sistemas de etanol-metanol,** Uni-FACEF. 2002 p.25.

MASCAGNI, D. B. T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio.** UESP. Sorocaba 2009.

MARTINU, L. J.E.; KLEMBERG-SAPIEHA, O.M.; KUTTEL, A.; RAVEH, M.R.; WERTHEIMER, J. **Vacuum. Sci. Technol.** A 12, p.136. 1994

MARTINU, L. M.R. WERTHEIMER, J. **Materials Science,** Forum 140–140, Trans. Tech. Publications Switzerland, 1993, p.405.

MARINS, N. M. S., **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C:H**, UNESP, Guaratinguetá, 2010

MOROSOFF, N. in **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, D'AGOSTINO, R. Academic Press, New York, 1990.

OLIVER, W.C. PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacements sensing indentation experiments. **Journal of Material Research**, USA v.7 n.6, p.1564. 1992

OLIVEIRA, L. C. **Efeitos de tratamentos a plasma na limpeza e na reatividade de aços carbono**, 2008, p.1-97.

PERRENOUD, Ivanira Antunes et al. **Evaluation of blood compatibility of plasma deposited heparin-like films and SF6 plasma treated surfaces**. Mat. Res. [online]. 2010, vol.13, n.1, pp.95-98

ROBERTSON, J. Material Science and Engineering. Cambridge. **A review** *Jornal R* 37, 153. 2002

SALVATORI, M. C.; MARTINS, D. R.; CATTANI, M. **Surf. & Coat. Technol.** 2006.

SILVA, S.R.P. **Properties of Amorphous Carbon**, EMIS data views series; n°. 29, INSPEC, 2003.

SCHULTRICH, B. H. J.; SCHEIBE, D.; DRESCHER. **Coat. Technol.** 1998 p.1097.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy**. Methods and Applications; Ed.; VCH: New York, NY, 1995. 230 1995 p137-159.

CETR, **UMT USER'S MANUAL**, CETR, Center For Tribology, USA, 2009 p.44.

SHUM, P.W. et. Al. **Thin Solid Films** 230 2004 p.203.

TEIXEIRA, T. **Recobrimento de carbono amorfo em parafuso de titânio para conexões protéticas**. UFRJ, 2005.

TOMASELLA, E.; MEUNIER, C.; MIKHAILOV, S., **Surface and Coatings Technology** 141 (2001) 286.

TRIONDUR, MATRN 026882302-0000 / TPI 115 / GB-D / 2007041· Printed in Germany by Mandelkow GmbH, **Triondur** 2007.

VIVIENTE, L. et. al. **Appl. Surf. Sci.** 2 1999 p.144-145.

VOEVODIN, A. A. S. D.; WALCK, J. S. ZABINSKI, **Wear.** p.516-527. 1997

WATANABE, N. ***Estudo da tensão residual de filmes de diamante em diversos substratos.*** Unicamp, Dissertação de Mestrado. 150 p. 1998.

<[HTTP://WWW.WCASLAB.COM/TECH/TBFTIR.HTM](http://www.wcaslab.com/tech/tbftir.htm)> **CONSULTADO EM:**  
20/07/2011.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization.** London: Academic Press. Chapter 8, 1985.