

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Campus de Sorocaba

José Fernando Martinatti

**EFEITO PROTETIVO PRODUZIDO PELA APLICAÇÃO DE UM FILME
DE CARBONO AMORFO NA SUPERFÍCIE DE UM FERRAMENTAL PARA
CONFORMAÇÃO**

SOROCABA

2011

José Fernando Martinatti

**EFEITO PROTETIVO PRODUZIDO PELA APLICAÇÃO DE UM FILME
DE CARBONO AMORFO NA SUPERFÍCIE DE UM FERRAMENTAL PARA
CONFORMAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof^ª. Dr^ª. Elidiane Cipriano Rangel.

Sorocaba, 22 de Julho de 2011.

Banca Examinadora:

(Orientadora) Prof^ª. Dr^ª. Elidiane Cipriano Rangel
Instituição: Unesp Sorocaba – Sorocaba

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia – UFU – Uberlândia

Prof^ª. Dr^ª. Lúcia Vieira Santos
Instituição: Universidade do Vale do Paraíba – São José dos Campos

(Suplente) Prof. Dr. Roberto Martins de Souza
Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. – São Paulo

(Suplente) Prof. Dr. Steven Frederick Durrant
Instituição: Unesp Sorocaba – Sorocaba

**SOROCABA
2011**

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE JOSE FERNANDO MARTINATTI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

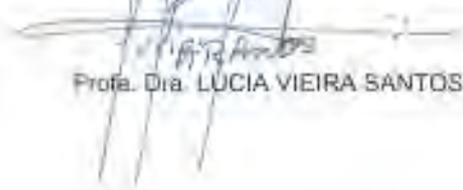
Aos 22 dias do mês de julho do ano de 2011, às 09:00 horas, no(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Campus Experimental / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. JOSE DANIEL BIASOLI DE MELLO do(a) Faculdade de Engenharia Mecânica / Universidade Federal de Uberlândia, Profa. Dra. LÚCIA VIEIRA SANTOS do(a) Universidade do Vale do Paraíba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de JOSE FERNANDO MARTINATTI, intitulado "EFEITO PROTETIVO PRODUZIDO PELA APLICAÇÃO DE UM FILME DE CARBONO AMORFO NA SUPERFÍCIE DE UM FERRAMENTAL PARA CONFORMAÇÃO". Após a exposição, o discente foi arguido 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.



Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL



Prof. Dr. JOSE DANIEL BIASOLI DE MELLO



Profa. Dra. LÚCIA VIEIRA SANTOS

Dedico esta dissertação a:

A Deus por me dar forças nos momentos difíceis aonde não existia mais nada palpável em que eu pudesse me apegar.

Dedico esta dissertação a minha Mãe e ao meu Pai que desde pequeno sempre me incentivaram a estudar e enfrentar os problemas de frente.

À minha esposa que sempre me deu força e inspiração para não desistir nos momentos difíceis e me aturou nos meus momentos de mau humor. E, ao meu filho que sempre foi e sempre será a minha fonte inspiração para enfrentar e vencer os desafios em busca de um futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À Prof^ª. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pela orientação e todo conhecimento transferido neste trabalho.

Aos Professores: Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz, Prof. Dr. Steven F. Durrant, Prof. Dr. José Roberto Bortoleto e Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini, pelo aprendizado.

À Prof^ª. Dr^ª. Lúcia Vieira Santos e a Polyana Alves Radi, pelas análises do coeficiente de atrito e Raman.

Aos Srs. Waldemar Céglio, Antonio Carlos Artioli e Karl Heinz August por disponibilizarem os recursos da Schaeffler Brasil para as caracterizações necessárias ao meu projeto.

Aos Srs. Ricardo Cumino, Wander Gomes e Gilvan Silva, da Schaeffler Brasil, pelo suporte dado nas análises MEV e de EDS.

Aos amigos Péricles, Edison Pomin, Ronaldo, Rita, César, Bruno, Rafael, Lucila, Élides pela ajuda prestada e pelos Benchmarks realizados na troca de conhecimentos.

A minha esposa e ao meu filho por suportarem a minha ausência.

A minhas irmãs pelo incentivo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Genius is one percent inspiration, ninety-nine percent perspiration”

Thomas Alva Edison (1847-1931)

MARTINATTI, J. F., **Efeito Protetivo Produzido pela Aplicação de um Filme de Carbono Amorfo na Superfície de um Ferramental para Conformação**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Sorocaba, 2011.

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o efeito protetivo produzido pela deposição de um filme de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H) sobre a superfície de uma ferramenta de conformação coberta com Nitreto de Titânio (TiN). A força necessária para conformar o material é relativamente alta, em torno de algumas toneladas. Os Filmes de a-C:H foram aplicados com o objetivo de reduzir o atrito entre as superfícies da ferramenta de conformação e do material a ser conformado, podendo também gerar um ganho pela redução ou eliminação da lubrificação aplicada na fita na forma de fosfato de zinco ou de óleo de repuxo. As amostras foram construídas a partir do aço Ferramenta AISI M2, através dos processos de usinagem mole, tratamento térmico, retífica e lapidação com subsequente aplicação da camada de TiN através do processo PVD (Physical Vapor Deposition). Também foi utilizado como substrato discos de aço AISI M2 sem a camada de TiN. As amostras foram inicialmente limpas em um processo de lavagem por ultra-som e subsequentemente 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 plasmas (IIDIP), aplicando-se pulsos de alta tensão negativa às amostras para promover a deposição mediante a implantação iônica. Neste caso, o acetileno (C_2H_2) diluído em argônio foi utilizado como mistura precursora da formação do filme. Foi investigado o efeito da amplitude dos pulsos de polarização e da pressão dos gases do plasma nas propriedades dos filmes. As espectroscopias no infravermelho e Raman foram empregadas para se avaliar a composição química e a microestrutura dos filmes. Verificou-se nos espectros de infravermelho que, com o aumento da magnitude dos pulsos, ocorreu uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas a grupos C-H e O-H. Por outro lado, o aumento da pressão da mistura dos gases causou aumento na intensidade das bandas devidas a grupos C-H. Os espectros Raman apresentaram acentuada fotoluminescência

indicando um expressivo teor de hidrogênio na composição dos filmes. Este aspecto foi observado tanto para as amostras produzidas variando-se a intensidade dos pulsos quanto para as preparadas com diferentes pressões. 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 foi determinada por perfilometria e microscopia de força atômica (AFM), enquanto a morfologia das superfícies foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A rugosidade média das amostras, R_a , mostrou-se fortemente dependente do material utilizado como substrato: aço AISI M2 polido ou aço AISI M2 com cobertura de TiN. O maior valor de rugosidade do substrato, R_a 1172 Å, foi obtido para as amostras preparadas com o aço AISI M2 com TiN, e o menor, R_a 73 Å, para as amostras preparadas com o aço AISI M2 polido. Após a deposição por IIDIP, a rugosidade tendeu a aumentar com a intensidade dos pulsos no substrato menos rugoso (AISI M2) e a diminuir no mais irregular (AISI M2 com TiN). Observou-se queda na rugosidade com o aumento da pressão para os filmes depositados no substrato de aço AISI M2 com TiN. Para o substrato mais regular, todavia, a rugosidade cresce, mas volta a cair para os maiores valores de pressão. As imagens superficiais obtidas por MEV e AFM revelaram a formação de pequenas depressões similares a buracos de agulhas. A dureza das amostras foi medida por nanoindentação, revelando resultados característicos de a-C:H depositados a plasmas: durezas entre 5 e 6 GPa. Verificou-se que os filmes preparados com os pulsos de intensidade mais alta e com os menores valores de pressão 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 depositado com o menor valor de pressão sobre o substrato aço AISI M2 com camada de TiN apresentou o melhor desempenho prático.

Palavras-chaves: Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), aço AISI M2, Nitreto de Titânio (TiN), propriedades tribológicas, propriedades mecânicas, IIDIP (Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma).

ABSTRACT

In this study, the protective effect produced by the application of a Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H) film on the surface of a forming tool containing a titanium nitride (TiN) layer was investigated. The required force to forming the material is relatively high, around a few tons. The a-C:H films were applied to reduce the friction coefficient between the surface of the forming tool and the raw material, also generating the possibility of the reduction or elimination of the lubrication applied to the tape surface in the form of zinc phosphate and drawing oil. The samples were produced from AISI M2 steel, using soft machining processes, heat treatment, grinding and polishing with subsequent application of the TiN layer by PVD (Physical Vapor Deposition). To permit comparison, AISI M2 steel without the TiN layer was also used as a substrate. The samples were initially cleaned in ultrasonic baths and subsequently by plasma ablation. Low temperature plasmas of hydrocarbon and noble gas mixtures were used to deposit the films. The hybrid technique of plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) was used, applying high voltage negative pulses to the samples to promote deposition under ion bombardment. Acetylene (C₂H₂) diluted in argon was used as the gas mixture for film formation. The effect of the pulse magnitude and plasma pressure on the properties of the films, were studied. Infrared and Raman spectroscopies were employed to evaluate the film chemical composition and microstructure. Via the infrared spectra was observed a decrease in the C-H and O-H band intensities with increasing pulse magnitude, but a rise in the gas pressure caused the intensity of C-H bands to increase. Raman spectra of all the films exhibited strong photoluminescence, indicating a significant hydrogen content. The receptivity of the films to water was analyzed by contact angle (θ) measurements, which revealed a moderate affinity for water ($\theta \sim 80^\circ$) as a consequence of the 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. Roughness results, measured in Ra, were strongly dependent on the material employed as the substrate: polished AISI M2 steel or AISI M2 steel containing TiN. The greatest value of the substrate roughness, Ra 1172 Å, was obtained for the samples prepared with the AISI M2 steel with TiN layer, and the lowest, Ra 73 Å, for the samples prepared with polished AISI M2 steel. After the PIIID deposition, the roughness tended to increase with greater pulse

magnitude for the smoothest substrate (polished AISI M2 steel) and to decrease with the roughest one (AISI M2 steel containing TiN). For this last substrate, the same behavior of a fall in roughness was observed with increasing plasma pressure. For the polished AISI M2 steel, however, roughness increased but recovered its initial values for the higher pressure depositions. Images acquired by AFM and SEM demonstrated the presence of pinholes on the film structure. Nanoindentation revealed hardness between 5 and 6 GPa, which is typical for PECVD prepared a-C:H films. Films deposited with the higher pulse magnitudes and lower plasma pressures presented the highest hardness values. Friction coefficients were determined using ball-on-disc technique with linear reciprocation, and the results demonstrated that the film deposited at the lowest plasma pressure on the AISI M2 steel substrate with a TiN layer showed the best performance.

Keywords: Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H), Titanium Nitride (TiN), AISI M2 steel, Tribological Properties, Mechanical Properties, PIIID (Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO TEÓRICA	3
2.1 Plasma	3
2.2 Carbonos Amorfos Hidrogenados	6
2.2.1 Mecanismos de Deposição de um Filme a-C:H	8
2.2.1.1 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma	10
2.3 O Aço AISI M2	12
2.4 Filme de Nitreto de Titânio	12
2.5 Rugosidade Superficial	13
2.5.1 Irregularidades Macro-geométricas	13
2.5.2 Irregularidades Micro-geométricas	14
2.5.3 Composição da Superfície	14
2.5.4 Sistema de Medição da Rugosidade	16
2.5.4.1 Sistema de Medição da Rugosidade pelo Método da Linha Média	16
2.5.4.2 Parâmetros de Avaliação da Rugosidade	18
2.5.4.2.1 Rugosidade Média Ra	18
2.6 Tribologia	19
2.6.1 Tribologia de Filmes de Carbono Amorfo	21
3 DETALHES EXPERIMENTAIS	22
3.1 Preparação das amostras	22
3.2 Processo de Remoção de Óxidos e Deposição do Filme	24
4 TÉCNICAS DE ANÁLISES EMPREGADAS	26
4.1 Espectroscopia no Infravermelho	26
4.2 Espectroscopia Raman	28
4.3 Perfilometria	31
4.4 Ângulo de Contato	33
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
4.5.1 Elétrons Retroespalhados	37

4.5.2 Elétrons Secundários	37
4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva	37
4.7 Nanoindentação	38
4.8 Caracterização Tribológica	41
4.8.1 Método – Esfera sobre o Disco	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Filmes a-C:H Depositados em Função da Amplitude dos Pulsos de Polarização das Amostras	43
5.1.1 Espessura e Rugosidade	43
5.1.2 Estrutura e Composição Química das Amostras	48
5.1.3 Morfologia e Composição Química	51
5.1.4 Molhabilidade	65
5.1.5 Estabilidade Física	66
5.1.6 Microestrutura	68
5.1.7 Dureza dos filmes	69
5.1.8 Coeficiente de Atrito	72
5.1.8.1 Coeficiente de Atrito Medido com Carga de 2 N	72
5.1.9 Custos dos Filmes Depositados em Função da Amplitude dos Pulsos de Polarização	83
5.2 Filmes a-C:H Depositados em Função da Pressão Total dos Gases	83
5.2.1 Espessura e Rugosidade	84
5.2.2 Estrutura e Composição Química das Amostras	87
5.2.3 Morfologia e Composição Química	88
5.2.4 Molhabilidade	99
5.2.5 Estabilidade Física	99
5.2.6 Microestrutura	101
5.2.7 Dureza dos Filmes	101
5.2.8 Coeficiente de Atrito	104
5.2.8.1 Coeficiente de Atrito Medido com Carga de 2 N	104
5.2.8.2 Coeficiente de Atrito Medido com Carga de 0,2 N	115
5.2.9 Custos dos Filmes Depositados em Função da Pressão Total dos Gases	129
6 CONCLUSÃO	130

7 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	132
7.1 Trabalhos Apresentados em Congressos	132
7.2 Trabalhos Submetidos	132
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
ANEXOS	138

1 INTRODUÇÃO

Carbonos amorfos hidrogenados pertencem a uma classe de materiais orgânicos que apresentam propriedades bastante interessantes tais como elevada dureza, transparência ótica e baixo coeficiente de atrito. As propriedades destes filmes são fortemente dependentes de sua composição química e da proporção de átomos de carbono com hibridização sp^3 , ou seja, quanto maior a proporção de átomos de carbono com ligações tetraédricas, maior a resistência mecânica destes materiais, alcançando durezas próximas à do diamante. Sabe-se que a formação de grupos sp^3 durante a deposição é favorecida quando o filme cresce mediante bombardeamento iônico [1]. Mais especificamente, quando a energia por íon de carbono depositado está em torno de 150 eV, a energia transferida pelo impacto iônico favorece a destruição de ligações sp^2 e a formação de grupos sp^3 . Ou seja, controlando-se a energia dos íons pode-se alterar a microestrutura do material. No entanto, sabe-se também que quanto maior a proporção de ligações sp^3 , maiores os níveis de tensão interna gerados na camada, comprometendo a estabilidade física do material. Quando as forças geradas pela tensão superam as existentes entre o filme e o substrato, há desprendimento da camada. Muito embora a-C:H sejam de grande interesse prático, suas aplicações ainda são limitadas devido a este inconveniente [2]. Estudos específicos devem ser realizados para cada tipo de aplicação de modo a ajustar os níveis de tensão interna (de acordo com o substrato em questão) para permitir uma boa conectividade da camada ao substrato sem, todavia, comprometer as demais propriedades do material.

Uma técnica bastante interessante para tal finalidade é a implantação iônica e deposição por imersão em plasmas (IIDIP) [3]. Assim como no processo convencional de deposição química de vapor estimulada a plasma (PECVD) [4-5], a deposição de espécies é estimulada pelo plasma, contudo o porta amostras é polarizado com pulsos de alta tensão negativa, em torno de 3 kV, que atraem os íons positivos do plasma em direção às amostras. A implantação iônica e deposição por imersão em plasmas é uma técnica ecologicamente correta, economicamente viável e versátil que pode eliminar a necessidade de uma camada intermediária para melhorar a estabilidade física dos tensionados filmes de a-C:H.

Visando melhorar a estabilidade física do filme e reduzir o coeficiente de atrito superficial do ferramental, filmes de a-C:H foram depositados pela IIDIP diretamente sobre aço AISI M2 e no aço AISI M2 com cobertura de TiN, material amplamente

utilizado na indústria para a confecção de ferramentais de conformação (matriz, punção etc.). Foi investigado o efeito da intensidade dos pulsos de polarização e da pressão dos plasmas de deposição na composição química e microestrutura dos filmes, rugosidade, molhabilidade, dureza, coeficiente de atrito, morfologia e topografia das amostras.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Plasma

O plasma é considerado o quarto estado da matéria, e o mais energético, 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.

Como o processo de ionização é essencial para se estabelecer o estado de plasma é necessário fornecer energia para um sistema gasoso. 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 (133,332 a 1,333 Pa) [6]. 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, propaganda e na formação de imagens em televisores.

A energia transferida em uma colisão inelástica também pode produzir remoção de elétrons do átomo produzindo uma partícula carregada positivamente e outro elétron, chamado de elétron secundário. Tal processo, ilustrado na eq. (1) 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. A tabela 2.1.1 [6] mostra a energia de ionização de alguns átomos.



Tabela 2.1.1 – Energia de ionização dos átomos [6].

ENERGIA DE IONIZAÇÃO DOS ÁTOMOS		
NÚMERO ATÔMICO	ÁTOMO	ENERGIA DE IONIZAÇÃO (eV)
1	H	13,60
2	He	24,59
3	Li	5,39
4	Be	9,32
5	B	8,30
6	C	11,27
7	N	14,53
8	O	13,62
9	F	17,42
10	Ne	21,57
11	Na	5,14
12	Mg	7,64
13	Al	5,99
14	Si	8,15
15	P	10,49
16	S	10,36
17	Cl	12,97
18	Ar	15,76
19	K	4,34
20	Ca	6,11
21	Se	6,54
22	Ti	6,82
23	V	6,74
24	Cr	6,77
25	Mn	7,43
26	Fe	7,87
27	Co	7,86
28	Ni	7,64
29	Cu	7,73
30	Zn	9,39

Outro 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 a ligação pendente. Moléculas compostas de dois ou mais átomos exibem um processo de ionização complicado. Geralmente as moléculas são dissociadas [7] em átomos antes da ionização ocorrer, uma vez que a energia de dissociação é razoavelmente baixa se comparada com a energia de ionização. A tabela 2.1.2 mostra a energia de dissociação de algumas moléculas.

Tabela 2.1.2 – Energia de dissociação de moléculas [7].

ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DAS MOLÉCULAS		
Moléculas	Reação de Dissociação	Energia de Dissociação (eV)
H ₂	H + H	4,4
H ₂ O	OH + H	4,7
O ₂	O + O	5,1
NO	N + O	6,1
N ₂	N + N	9,1
CO	C + O	10,0

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, a mais importante espécie negativa em um procedimento a plasma.

Portanto, o plasma é um complexo formado por espécies carregadas negativa e positivamente, espécies em estados neutros e excitados e radiação. Cada uma destas espécies ganha e perde energia de diferentes formas. Por exemplo, elétrons e íons sentem a ação do campo elétrico e são acelerados. Como a massa dos elétrons é substancialmente menor que a dos íons eles ganham energia mais rapidamente que os íons. A energia média dos elétrons do plasma varia de 1 a 20 eV (11.600 a 232.000 K) enquanto a dos íons está entre 1 e 2 eV (11.600 a 23.200 K). Já espécies neutras não são afetadas pelo campo e ganham energia por colisões sucessivas com outras espécies do plasma (~ 300 K). Então nestes plasmas não há equilíbrio energético entre as partículas que os constituem e, por esta razão, também são denominados de plasmas de não equilíbrio termodinâmico.

Muito embora o plasma seja um gás ionizado, a concentração de espécies neutras é substancialmente maior que a de espécies carregadas. As elevadas energias dos elétrons não são efetivas para aquecer todo o gás e a temperatura média do processo é próxima da ambiente (plasma de baixa temperatura ou plasmas frios), tornando os procedimentos a

plasma especialmente interessante para o processamento de materiais sensíveis a elevadas temperaturas.

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 das amostras. Ou seja, pode-se variar o resultado de um tratamento a plasma controlando-se tais 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.

2.2 Carbonos Amorfos Hidrogenados

Carbono do tipo diamante é um nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo. Alguns contêm acima de 50% de Hidrogênio (a-C:H), outros contêm menos que 1% de Hidrogênio (a-C). Os filmes de carbono amorfo contêm frações significantes de hibridação sp^3 , dando a eles atrativas propriedades físicas e mecânicas, que são, até certo ponto, similares às do diamante [8]. Os filmes de “a-C:H” contêm tipicamente frações menores que 50% de hibridação sp^3 , enquanto que os filmes “a-C” podem conter 85% ou mais desta hibridação. 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 durante a formação do filme. É assumido que neste caso o filme

crece por sub-implantação ao invés da condensação convencional como ocorre nos filmes DLC [9]. No trabalho desenvolvido por A. A. Voevodin, S. D. Walck e J. S. Zabinski [10] foram preparados filmes com durezas variando entre 15 e 70 GPa com a variação da arquitetura composicional da camada. Ambos, DLC e ta-C são materiais metaestáveis e necessitam de bombardeamento de íons para o seu crescimento.

Estudos de filmes de carbono amorfo têm sido realizados desde 1971, quando Ainsenberg e Chabot [11] obtiveram os primeiros filmes DLC, alcançando-se maturidade no entendimento dos mecanismos de crescimento, propriedades dos materiais e o uso em aplicações industriais. Atualmente, estas coberturas são amplamente investigadas para aplicações como componentes para motores (sistema de injeção de combustível, conjunto de válvulas e êmbolos, etc.); componentes correções e rolantes (corpos de rolamentos e roletes); bombas e compressores (êmbolos, cilindros, válvulas, avanços de eixos, etc.); máquinas têxteis; tecnologia médica e sistemas sem lubrificantes (com baixo atrito) [12-13].

Para a obtenção da estrutura metaestável do DLC, os filmes podem ser gerados por técnicas de PECVD ou PVD. Entretanto, dependendo do tipo de filme aplicado e do material do substrato, se faz necessário criar uma interface entre os dois materiais para aumentar a adesão devido aos elevados valores de tensão interna gerados nos filmes depositados por estas técnicas, tornando o processo mais caro e demorado. 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 é decisiva para a definição das propriedades dos filmes.

2.2.1 Mecanismos de deposição de um filme a-C:H

Existe uma série de processos ocorrendo durante a deposição de um filme de a-C:H, conforme ilustrado na Fig. 2.2.1.1.

Espécies neutras e íons de baixa energia não conseguem penetrar no material e são simplesmente anexadas à superfície através de ligações sp^2 . Outro possível 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 as voláteis moléculas de H_2 . Moléculas neutras e espécies de baixa energia podem utilizar estas ligações pendentes para se conectarem à superfície.

À medida que a energia do íon é aumentada, o seu raio atômico diminui e os interstícios da superfície tornam-se relativamente grandes, permitindo a subimplantação. A penetração de íons de hidrogênio na camada pode produzir a abstração desta espécie também desta região e atuar como um passivador das ligações pendentes já existentes.

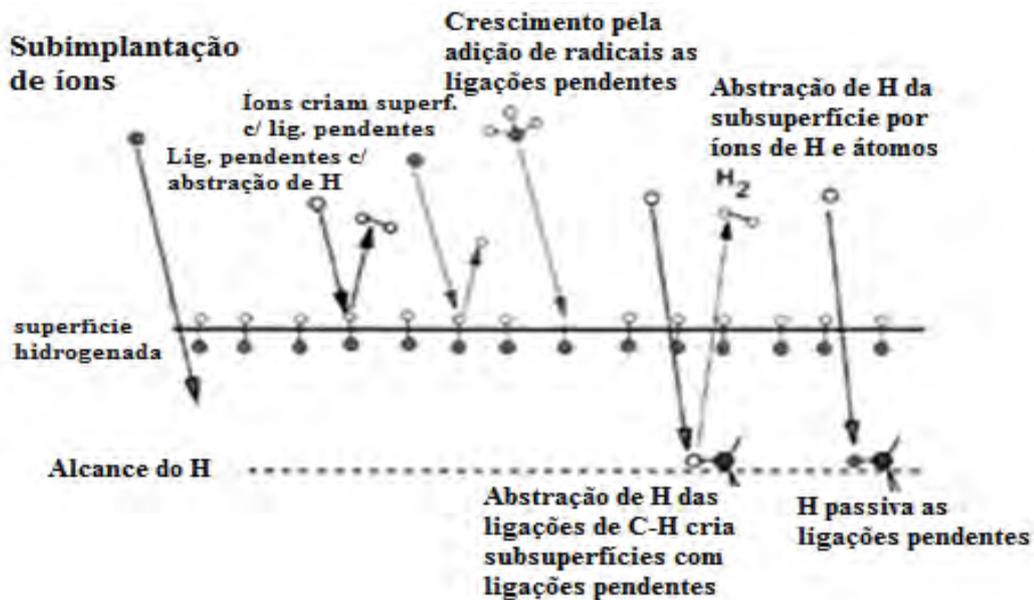


Fig. 2.2.1.1 – Mecanismo de crescimento de filmes a-C:H [14].

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 (Fig. 2.2.1.2), 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 patamar, a profundidade de penetração cresce tão bem como a energia transferida para a estrutura. Neste processo, os íons perdem cerca de 30% de energia em colisões elásticas com núcleos (deslocamentos) e uma pequena fração para penetrar a superfície. 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 pico 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.

De acordo com Robertson [15], 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 IIDIP, 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.

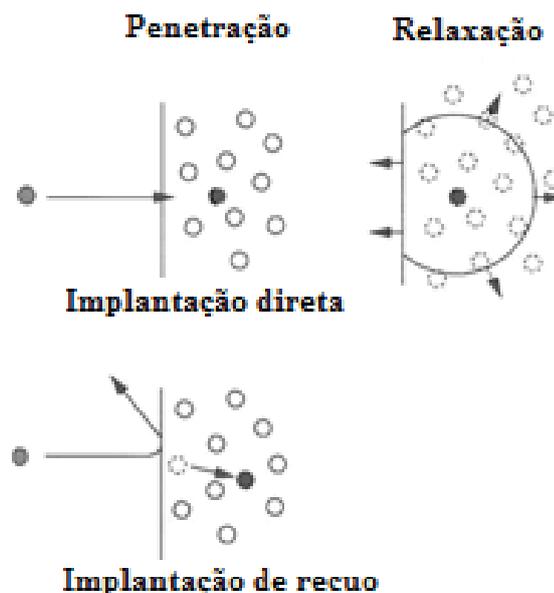


Fig. 2.2.1.2 – Conceito de implantação direta, de recuo e relaxação [16].

2.2.1.1 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma

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 (Fig. 2.2.1.1.1). Na IIDIP, a configuração experimental utilizada é a mesma da empregada no processo de implantação iônica por imersão em plasmas (Fig. 2.2.1.1.2). 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-amostras com pulsos de alta tensão negativa é a responsável pela aceleração de íons presentes em direção ao porta-amostras. 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 [17].

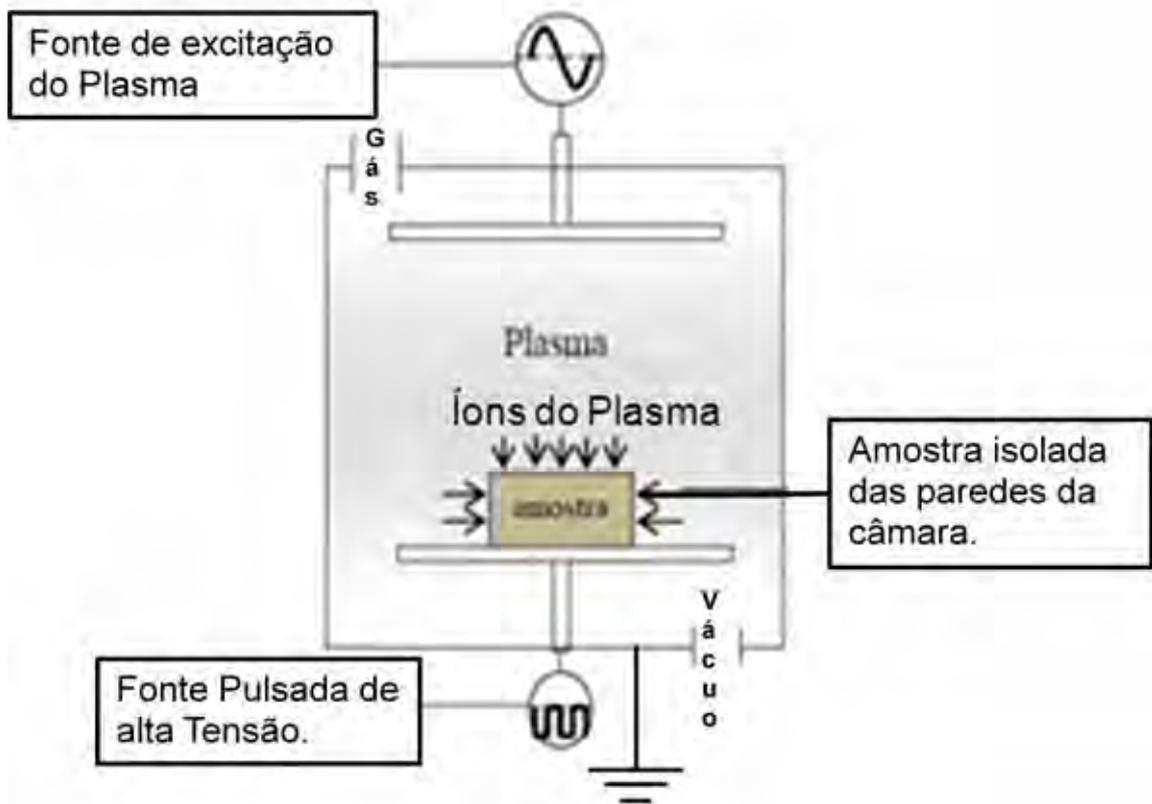


Fig. 2.2.1.1.1 - Representação esquemática de um procedimento IIIP.

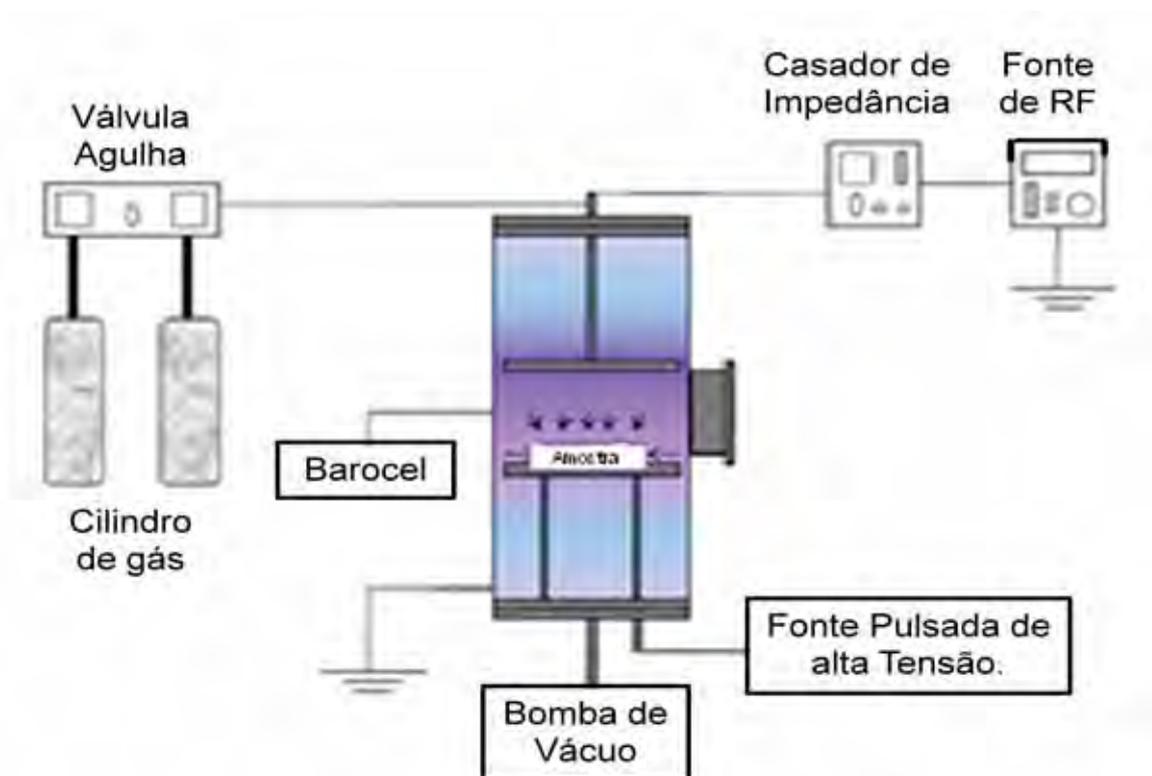


Fig. 2.2.1.1.2: Representação esquemática de um procedimento IIDIP.

2.3 O Aço AISI M2

O aço AISI M2 é um aço rápido contendo molibdênio e tungstênio, que associa resistência ao desgaste, à compressão e elevada dureza. Esta combinação de propriedades torna-o superior a muitos aços de alta liga para trabalhos a frio, sendo muito utilizado para ferramentas de desbaste e acabamento, especialmente quando se requer boa retenção de corte e boa tenacidade. Para associar tais propriedades, a liga é submetida ao processo de recozimento, usinagem mole, têmpera e revenimento. A tabela 2.3.1 mostra a composição química do aço AISI M2 conforme a norma AISI.

Tabela 2.3.1 - Composição química do aço AISI M2 conforme a norma AISI.

AISI M2	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	V	W
	0,78 a 0,88%	0,15 a 0,40%	Max. 0,030%	Máx. 0,030%	0,20 a 0,45%	3,75 a 4,50%	4,50 a 5,50%	1,75 a 2,20%	5,50 a 6,75%

2.4 Filme de Nitreto de Titânio

O nitreto de titânio é um revestimento largamente utilizado pela indústria. Foi o primeiro filme protetivo disponível comercialmente e embora hoje em dia existam outras camadas disponíveis no mercado, é ainda muito utilizado devido às propriedades conferidas a superfícies metálicas, tais como: resistência a corrosão, baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, tenacidade, estabilidade térmica, grande resistência ao desgaste e estabilidade química [18]. A tabela 2.4.1 mostra as propriedades da camada de TiN.

Tabela 2.4.1 – Características da camada de TiN

Camada	TiN
Dureza [HV0,05]	2500
Estabilidade Térmica [Celsius]	550
Aderência*1 [N]	60
Coeficiente de Atrito contra aço	0,65
Coeficiente de Transmissão de Calor [W/mK]	29
Cor	Dourado

A aplicação da camada de TiN ao aço proporciona grandes vantagens como a redução dos custos de produção pelo aumento no tempo de vida útil do ferramental, redução dos tempos não produtivos, aumento na velocidade de trabalho (redução do coeficiente de atrito) e melhoria geral na qualidade da peça. É normalmente aplicado pela técnica de PVD (Physical Vapor Deposition).

2.5 Rugosidade Superficial

A rugosidade é uma característica resultante do acabamento superficial deixado pelo processo utilizado na manufatura da superfície analisada, podendo ser definida como o conjunto de irregularidades que caracterizam a superfície [19].

As superfícies dos componentes mecânicos devem ser adequadas ao tipo de função que exercem. Portanto o nível de acabamento superficial está relacionado diretamente com as exigências da aplicação. Superfícies com rugosidades mais baixas exigem um processo de manufatura diferenciado e por consequência mais caro.

As superfícies, por mais perfeitas que sejam, apresentam irregularidades. E essas irregularidades compreendem dois grupos:

- Irregularidades macro-geométricas;
- Irregularidades micro-geométricas.

2.5.1 Irregularidades Macro-geométricas

São os desvios de forma, verificáveis por meio de instrumentos convencionais de medição, como micrômetros, relógios comparadores, projetores de perfil, etc. Entre esses desvios, incluem-se divergências de ondulações, ovalização, retilineidade, planicidade, circularidade, etc.

Durante a usinagem, as principais causas das irregularidades macro-geométricas são:

- Desgaste em guias de máquinas-ferramenta;
- Desvios da máquina ou da peça;
- Problemas na fixação da peça;

- Deformação devida ao tratamento térmico.

2.5.2 Irregularidades Micro-geométricas

São os desvios de forma conhecidos como rugosidade.

As irregularidades da superfície podem ser avaliadas por aparelhos eletrônicos tais como rugosímetros e perfilógrafos. No Brasil, os conceitos de rugosidade superficial são definidos pela norma ABNT NBR 6405-1985.

A rugosidade desempenha um papel importante no comportamento dos componentes mecânicos. Ela influi diretamente na:

- Qualidade de deslizamento;
- Resistência ao desgaste;
- Possibilidade de ajuste do acoplamento forçado;
- Resistência oferecida pela superfície ao escoamento de fluidos e lubrificantes;
- Qualidade de aderência que a estrutura oferece às camadas protetoras;
- Resistência à corrosão e à fadiga;
- Vedação;
- Aparência.

2.5.3 Composição da Superfície

Por mais perfeita que uma superfície seja trabalhada, quando comparada com uma superfície geométrica (teórica ou ideal) ela sempre apresentará imperfeições que são os desvios de forma macro ou micro-geométrico (Fig. 2.5.3.1).

Quando se mede a rugosidade em um rugosímetro, obtêm-se o perfil da peça composto de:

- **Ondulações ou textura secundária:** É o conjunto das irregularidades repetidas em ondas de comprimento bem maior que sua amplitude. A frequência destas ondas é pequena. São causadas por vibrações ou deflexões do sistema de produção ou do tratamento térmico.

- **Rugosidade superficial ou textura primária:** É o conjunto das irregularidades repetidas em ondas de comprimento semelhantes à sua amplitude. A frequência destas ondas é bastante elevada. São causadas pelo processo de produção, que são as impressões deixadas pela ferramenta (fresa, pastilha, rolo laminador, rebolo, pedra de lapidação, etc.).
- **Desvio de forma:** Resultante de irregularidades macro-geométricas.

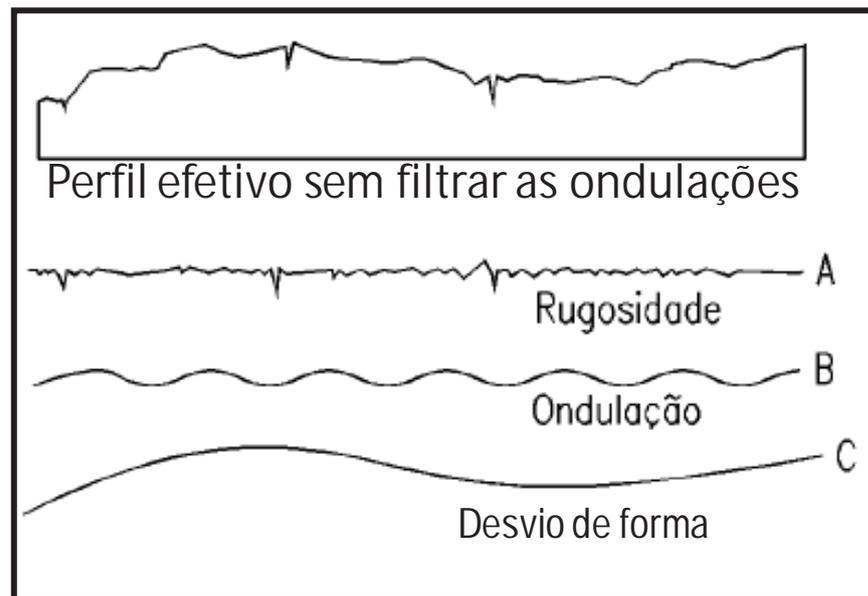


Figura 2.5.3.1– Topografia da superfície composta por Rugosidade, Ondulação e Desvio de forma

A medição da rugosidade deve ser separada da ondulação e dos desvios macro-geométricos. Esta separação é feita através da utilização de um filtro para separar o perfil da rugosidade dos demais desvios de forma.

Em um perfil efetivo de uma superfície tem-se o comprimento total percorrido pelo apalpador (L_t), o comprimento total de avaliação (L_m), e o comprimento de amostragem do filtro (L_e), chamado de "cutt-off", que determina o que deve passar e o que não deve passar. O sinal da rugosidade apresenta altas frequências (pequenos comprimentos de onda) e as ondulações e demais erros de forma apresentam sinais com baixas frequências (altos comprimentos de ondas). Os rugosímetros utilizam assim, filtros que deixam passar

os sinais de alta frequência e eliminam os sinais de baixa frequência (Fig. 2.5.3.2). Estes filtros são denominados Filtro Passa-alta.

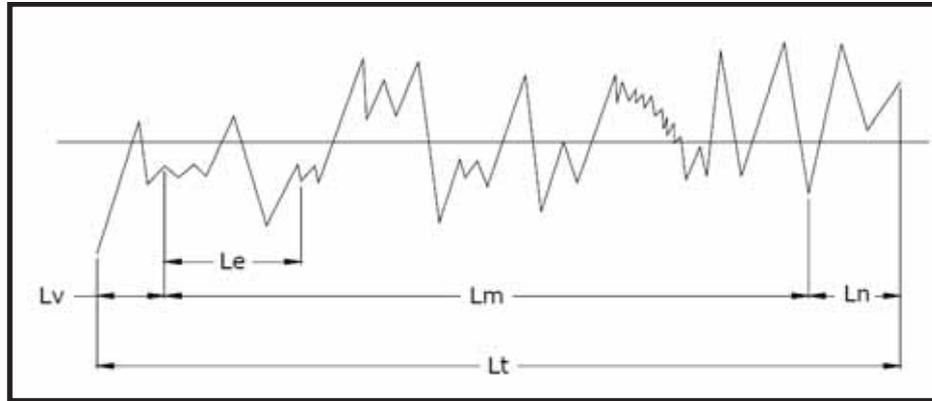


Figura 2.5.3.2 - Conceitos de percursos durante o processo de medição da rugosidade.

É recomendado pela norma ISO que os rugosímetros devam medir 5 comprimentos de amostragem para calcularem o valor médio.

A distância percorrida pelo apalpador deverá ser igual a 5 L_e mais a distância para atingir a velocidade de medição (L_v) e para a parada do apalpador (L_n).

2.5.4 Sistemas de medição de rugosidade

Existem basicamente dois sistemas de medição de rugosidade:

- O sistema da linha média M e
- Sistema da envolvente E.

O sistema da linha média é o mais utilizado. A norma ABNT NBR 6405-1985 adota no Brasil o sistema M.

2.5.4.1 Sistemas de medição da rugosidade superficial pelo método da linha média

No sistema da linha Média, ou sistema M, todas as grandezas são definidas a partir de uma linha de referência, a linha média.

- **Linha Média:** é definida como uma linha disposta paralelamente à direção geral do perfil, dentro do percurso de medição, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendida entre ela e o perfil efetivo seja igual à soma das áreas inferiores. Conforme mostra a Fig. 2.5.4.1.1(a) $\Rightarrow A_1 + A_2 = A_3$.

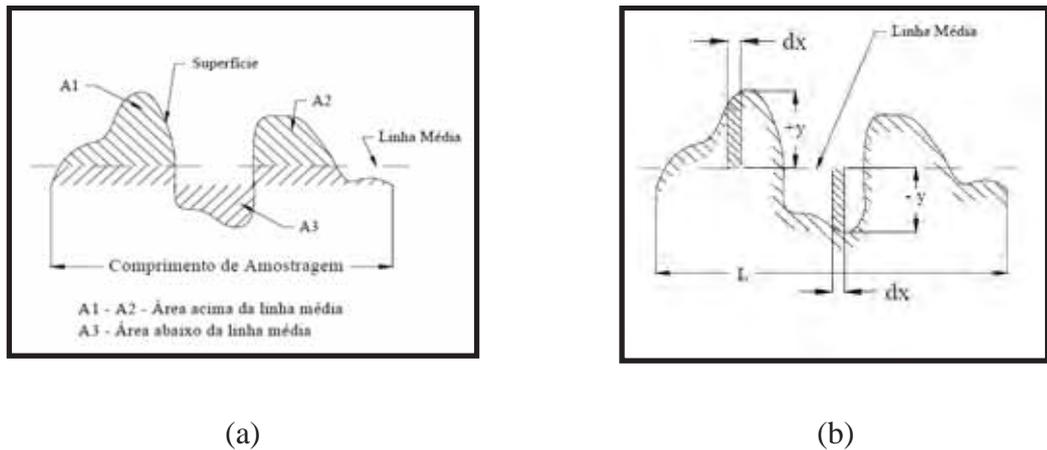


Figura 2.5.4.1.1 - Conceitos de percursos durante o processo de medição da rugosidade.

Conforme mostra a Fig. 2.5.4.1.1 (b), pode-se afirmar que, para um comprimento L do perfil, as somas das áreas superiores e inferiores é igual a zero, ou seja

$$\int_0^L Y dx = 0 \quad (2)$$

Como ydx é a área de uma faixa elementar, a área total (A) dos picos e vales dentro do comprimento de referência L será:

$$A = \int_0^L |Y| dx \quad (3)$$

Durante o processo de medição da rugosidade, o rugosímetro apalpa a superfície a ser medida. Pode-se definir vários percursos e/ou comprimentos neste processo de medição

Os sistemas de medição de rugosidade, baseados na linha média, podem ser divididos em três classes, baseados no tipo de medição efetuada

- Medições da profundidade da rugosidade;
- Medições horizontais da rugosidade e
- Medições proporcionais da rugosidade.

Na prática, a maioria dos sistemas de medições de rugosidade baseia-se na medida de profundidade de rugosidade.

2.5.4.2 Parâmetros de Avaliação da Rugosidade

2.5.4.2.1 Rugosidade Média (Ra)

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 L_m . A rugosidade em Ra pode ser calculada pela Equação:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |Y| dx = \frac{A}{L} \quad (4)$$

Ou, aproximadamente:

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n |Y| \quad (5)$$

Onde n é o número de ordenadas consideradas. A ABNT recomenda o parâmetro Ra para avaliação da rugosidade (em μm). A Fig. 2.5.4.2.1.1 mostra esquematicamente a rugosidade Ra.

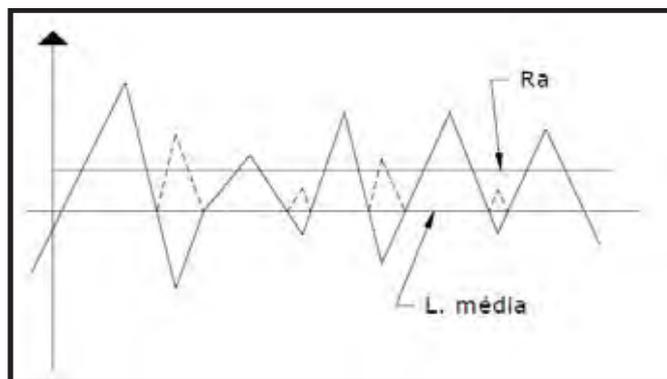


Figura 2.5.4.2.1.1 – Ilustração da definição da rugosidade média RA a partir de um perfil superficial.

Embora a rugosidade R_a seja muito utilizada na indústria, o valor obtido é um valor médio, podendo às vezes, não dar indicação direta da real topografia da superfície, conforme mostrado na figura 2.5.4.2.1.2. Desta forma em aplicações específicas, pode ser necessária a utilização de outros parâmetros de rugosidade.

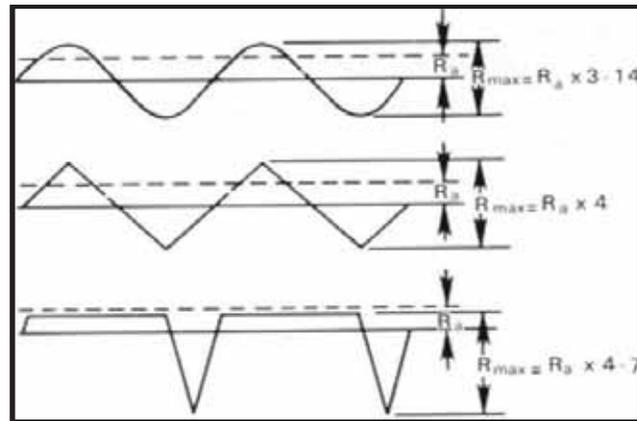


Figura 2.5.4.2.1.2 – Ilustração de superfícies com topografias diferentes que possuem o mesmo valor de R_a .

2.6 Tribologia

A palavra tribologia é derivada das palavras grega TRIBOS que significa atrito, e LOGOS que significa estudo, de forma que uma tradução literal significa 'Estudo do Atrito', ou a ciência que estuda o atrito. A tribologia é definida como “A ciência e a tecnologia da interação entre superfícies com movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas”. A palavra tribologia, em sua atual conotação, surgiu pela primeira vez na Inglaterra, em 1966, em um relatório do Departamento de Educação e Ciência. Embora a palavra seja nova, o assunto a que se refere não o é, incluindo os tópicos relativos ao atrito, desgaste e lubrificação. Analisando a história é possível verificar que desde mesmo antes de Cristo o Homem vem desenvolvendo soluções para reduzir o atrito na movimentação de objetos, mas foi só a partir da idade média com Leonardo da Vinci (1452-1519), que se constatou que a força de atrito é proporcional à carga e independente da área de contato.

Em 1699, Amontou realizou ensaios experimentais e postulou as leis de atrito. Em aproximadamente 1780, Coulomb comprovou as leis de atrito de Amontou e estabeleceu a terceira lei em que o atrito é independente da velocidade. Estas leis são usadas até hoje. Muitos outros desenvolvimentos foram realizados até o início do século XX, quando

impulsionado pela crescente industrialização, o conhecimento em todas as áreas da tribologia teve uma expansão muito grande. As aplicações atuais como, por exemplo, em veículos espaciais e em reatores atômicos, exigem altos desempenhos de lubrificantes em ambientes cada vez mais hostis [20].

Em um fenômeno tribológico, ocorre a interação de duas superfícies sólidas em um determinado ambiente, resultando em duas manifestações exteriores:

1- Dissipação de energia na forma de calor, devido à resistência ao movimento gerada pelas forças de atrito.

2- Modificação das características básicas das superfícies durante o escorregamento. As superfícies podem se tornar mais, ou menos rugosas, terem suas durezas alteradas e perderem material através do processo de desgaste.

O processo de desgaste pode ser definido como a perda progressiva de matéria resultante da interação mecânica entre duas superfícies de contato. Em geral, estas superfícies estarão em movimento relativo, de deslizamento ou rolamento, e sob uma determinada carga. O desgaste ocorre por causa de falhas mecânicas localizadas em zonas da interface altamente tensionadas e o modo de falha muitas vezes pode ser influenciado por fatores ambientais. A deterioração da superfície pode levar à produção de partículas de desgaste por uma série de eventos caracterizados por adesão e mecanismos de transferência de partículas ou por um processo de produção de partículas semelhante a usinagem direta ou, em certos casos, na forma de uma falha de fadiga da superfície [21,22]. A seguir, são descritos os diferentes modos de desgaste que podem ocorrer em superfícies.

➤ **Desgaste por partículas duras**

▪ **Abrasão**

O desgaste ocorre por perda de massa resultante da interação entre partículas ou asperezas duras que são forçadas contra uma superfície durante o movimento.

▪ **Erosão**

O desgaste ocorre por perda progressiva de material original da superfície devido a uma interação mecânica entre a superfície e, o fluido, um fluido multicomponente, líquido incidente ou partículas sólidas.

➤ **Desgaste por deslizamento**

▪ **Adesivo**

O desgaste ocorre pelo deslizamento de uma superfície sólida ao longo de outra superfície. A alta pressão local entre as asperezas em contato resultam em deformação plástica, adesão e conseqüentemente a formação de junções localizadas devido à capacidade das estruturas atômicas em se manter juntas e formar ligações de superfície com outros átomos ou superfícies. O deslizamento relativo entre as superfícies em contato causa ruptura destas junções, e severos danos a superfície.

▪ **Fadiga de contato ou desgaste por rolamento**

Desgaste decorrente do contato por rolamento entre superfícies sólidas. Este tipo de movimento 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 o surgimento de uma partícula superficial macroscópica, com a formação de uma cavidade.

▪ **Fretting**

Fenômeno de desgaste resultante de oscilações ou vibrações de pequena amplitude que causam a remoção de partículas das superfícies de contato.

2.6.1 Tribologia de Filmes de Carbono Amorfo

O diamante possui propriedades lubrificantes devido a sua natureza fortemente inerte ou muito passiva nas interfaces de contato em deslizamento [23].

Como na maioria dos outros materiais, as causas do atrito em filmes de carbono amorfo podem ser devido a vários fatores. Em geral, uma combinação de interações químicas, físicas e mecânicas entre as superfícies deslizantes, determina o nível de atrito do do filme de carbono amorfo . No entanto, a contribuição de cada tipo de interação para o atrito geral, varia de acordo com condição de teste, o ambiente, a temperatura e o tipo de filme que está sendo testado, bem como o tipo de material do contra-corpo que está sendo atritado contra a superfície dos filmes de carbono amorfo. Em geral, esses filmes podem ser produzidos com uma rugosidade baixa, portanto o atrito devido a rugosidade física ou

ao travamento mecânico pode ser evitado. Quanto ao grau das interações químicas ou ligações adesivas em questão, elas são em grande parte controladas pelo tipo de filme de carbono amorfo que está sendo testado (por exemplo, altamente hidrogenados ou livre de hidrogênio, relação de ligações sp^3-sp^2 , presença ou ausência de elementos de liga na estrutura, etc.). Também, a presença de espécies adsorvidas quimicamente ou fisicamente nas superfícies deslizantes podem ter uma forte influência sobre as propriedades de atrito desses filmes [24].

Interações químicas e/ou adesivas contribuem em grande parte para o coeficiente de atrito dos filmes de carbono amorfo. As principais causas de interações adesivas em filmes de carbono amorfo são devido à ligações covalentes entre ligações σ livres ou pendentes nas interfaces deslizantes. Essas ligações são muito fortes e se elas existirem entre as superfícies deslizantes de carbono, podem causar um atrito muito alto [25, 27, 28]. Fortes interações adesivas podem facilmente ocorrer entre superfícies deslizantes de diamantes no ultra alto vácuo e / ou em altas temperaturas [26]. As forças de van der Waals, interações $\pi-\pi$, forças capilares, e atrações eletrostáticas também podem estar presentes entre superfícies deslizantes de carbonos amorfos e podem levar a forças de atrito adicionais. Os materiais e coberturas à base de carbono são geralmente inertes e, portanto, não entram em extensas reações químicas com outros corpos sólidos que estão em contato estático e / ou deslizante. No entanto, esses materiais podem ainda interagir com as espécies gasosas (como moléculas de água, oxigênio, hidrocarbonetos, etc) presentes no ambiente do teste e formar uma camada de filme adsorvida física ou quimicamente nas superfícies de deslizamento. Conhecendo-se esse mecanismo, foram desenvolvidas técnicas para passar radicais livres nos filmes de carbono, como por exemplo, pela incorporação de átomos de flúor, atingindo assim coeficientes de atrito e desgaste extremamente baixos [29-32].

3 DETALHES EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação das Amostras

Amostras do aço AISI M2 termicamente tratado, com e sem a camada de TiN foram obtidas da superfície de punções utilizados no processo produtivo de estampagem de peças. As figuras 3.1.1(a) e 3.1.1 (b) mostram imagens da seção transversal de uma amostra de aço M2 revestida com TiN com indicações da espessura desta camada,

observam-se também pontos brancos que são provavelmente restos de materiais provenientes do polimento da superfície, uma vez que a mesma foi apenas enxaguada antes do ataque com ácido nital para revelar a espessura da camada de TiN. Já as amostras do aço AISI M2 sem camada de TiN foram polidas até se obter um acabamento espelhado antes da deposição dos filmes.

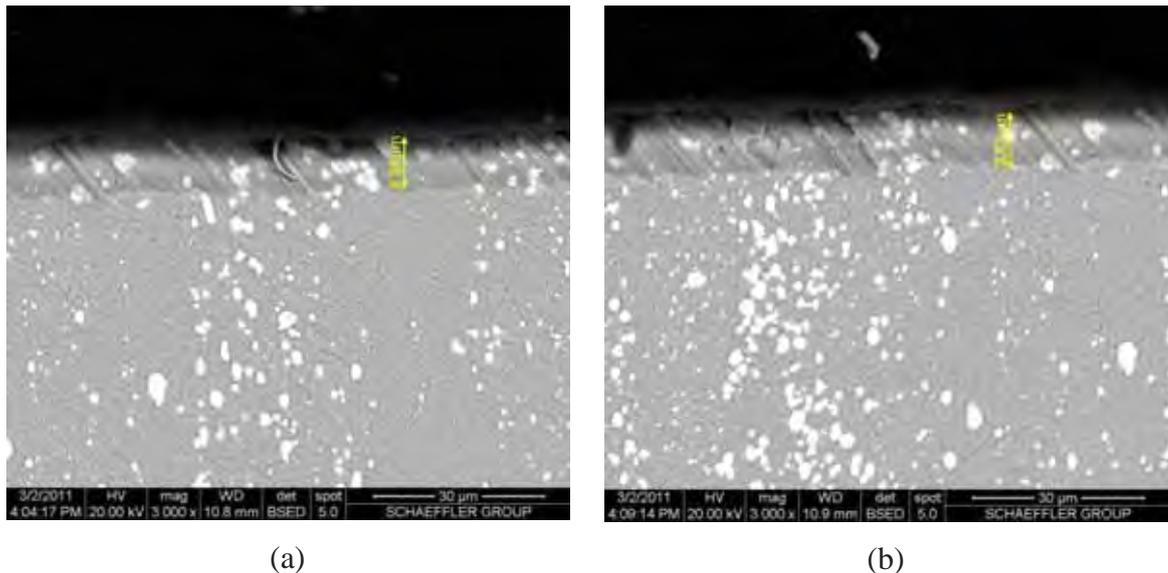


Fig. 3.1.1 – Imagem da seção transversal do aço M2 com camada de TiN. Indicação da espessura da camada de TiN em (a) 8,9 μm e em (b) 9,81 μm .

Todas as amostras foram submetidas a um processo de limpeza para a remoção das impurezas. Foi utilizado um procedimento de limpeza com banhos em ultrassom (ULTRASONIC CLEAR CBU-100) em três passos:

- 1º passo: as amostras foram lavadas em uma cuba com detergente em pó (DET LIMP S32) diluído em água para retirada de resíduos orgânicos.
- 2º passo: as amostras foram lavadas em água corrente e submetidas novamente ao banho em ultrassom somente com água destilada.
- 3º passo: as amostras foram submetidas ao banho em ultrassom com álcool isopropílico limpo.

Terminado o processo de lavagem as amostras foram secadas individualmente utilizando um soprador térmico (HL 1500 Steinel). Cada etapa do processo de lavagem teve uma duração média de cerca de 960 s.

As amostras de aço AISI M2 polidas apresentaram pontos de oxidação durante o processo de lavagem.

3.2 Processo de Remoção de Óxidos e Deposição do Filme

A Figura 3.2.1 mostra uma vista em corte do reator utilizado neste trabalho. O sistema é constituído uma por câmara de aço inoxidável com formato cilíndrico, de aproximadamente 6 litros de volume. A figura ilustra também a entrada dos gases, a saída para o sistema de vácuo, e a flange para a conexão do medidor de pressão. Dentro do reator existem dois eletrodos circulares de aço inoxidável, dispostos paralelamente, sendo que o eletrodo inferior normalmente é utilizado como portas-amostra.

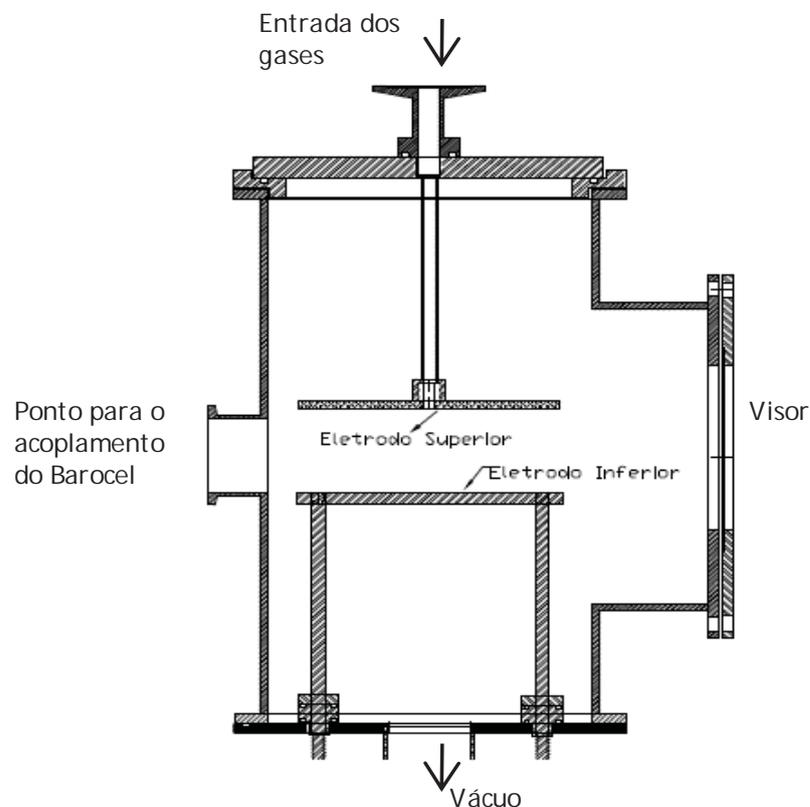


Fig. 3.2.1 – Vista em corte do reator utilizado neste trabalho.

A Fig. 3.2.2 apresenta algumas fotos do sistema de produção dos plasmas empregados neste trabalho.



Fig. 3.2.2 - Sistema do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unesp de Sorocaba, empregado nos processos de limpeza por ablação e deposição de filmes pela IIDIP. **(a)** Vista global mostrando o sistema de controle de pressão dos gases e a bomba de vácuo adaptados a câmara de aço inox, **(b)** plasma e os eletrodos, **(c)** válvulas agulha e eletrodo superior, **(d)** interior da câmara, **(e)** sistema digital mostrador de pressão, **(f)** casador de impedância e fonte de RF, **(g)** sensor de pressão Barocel conectado na câmara, **(h)** osciloscópio, **(i)** fonte pulsada de alta tensão.

O sistema é inicialmente evacuado por uma bomba rotativa de palhetas (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 de mangueiras de PA66 sendo o controle de entrada realizado através de válvulas agulhas (Edwards - LV 10k). A pressão no interior da câmara é monitorada por um sensor de membrana capacitiva (Edwards - Barocel 600).

Após o processo de limpeza química, as amostras foram colocadas sobre o porta-amostras, no interior do reator, e submetidas ao procedimento de ablação a plasma desenvolvido por Oliveira [34] para remoção de óxidos. Para tal, o plasma foi estabelecido

a partir de misturas de 50% de Ar e 50% de H₂ a uma pressão total de 1,3 Pa. O plasma foi excitado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao porta-amostras enquanto o eletrodo superior e as paredes do reator foram aterradas. O tempo de duração do processo foi de 600 s. Neste procedimento, as pressões de base e total do sistema foram de 2,8 e 4,1 Pa respectivamente. Ao final deste processo, o filme foi depositado sem expor os substratos à atmosfera utilizando-se uma mistura de 91% de acetileno (C₂H₂) e 9% de argônio (Ar), mantendo-se a pressão dos gases em 5,5 Pa. Em todos os experimentos de deposição a pressão de base do reator foi de 2,8 Pa e a total de 8,3 Pa. A potência e a frequência do sinal de excitação do plasma foram de 100 W e 13,56 MHz, respectivamente. As amostras foram polarizadas com pulsos de alta tensão negativa com amplitudes de 1000 a 4000 V. A taxa de aplicação e o tempo de duração dos pulsos foram fixados respectivamente em 299 Hz e de 30 μs. Inicialmente, investigou-se o efeito da amplitude dos pulsos de polarização nas propriedades dos filmes. Foi estabelecida, neste estudo, uma condição ótima de tensão de polarização que foi utilizada para a realização de um segundo experimento no qual se variou a pressão total dos gases admitidos no reator de 2,7 a 16,5 Pa.

4 TÉCNICAS DE ANÁLISES EMPREGADAS

4.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma importante técnica de caracterização de materiais, sendo muito utilizada na identificação da natureza química de vários tipos de materiais; é rápida e relativamente barata. A região do infravermelho no espectro eletromagnético se estende de 14.000 a 10 cm⁻¹, entretanto, a de maior interesse para análises químicas é a região intermediária de 4.000 a 400 cm⁻¹. A espectroscopia no infravermelho é baseada na transmissão de um feixe de radiação com frequência, ou equivalentemente, 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 no infravermelho. A Fig. 4.1.1 ilustra os modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas. 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 diatômicas tais como H_2 , N_2 e O_2 .

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.

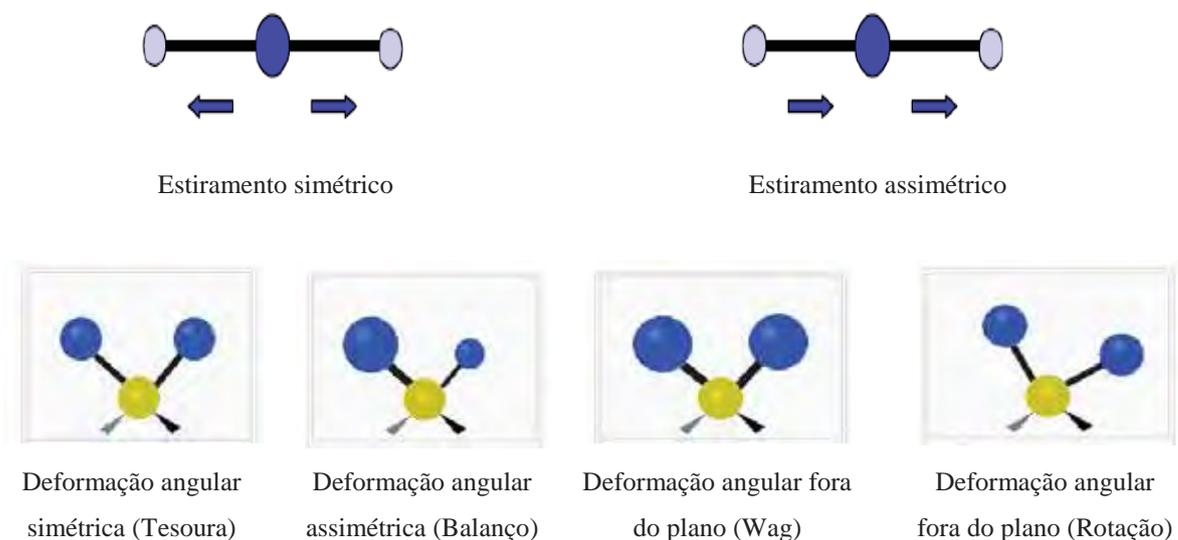


Fig. 4.1.1 – Ilustração dos modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas.

Neste trabalho, o equipamento usado para as medidas de absorção no infravermelho foi um espectrômetro JASCO, FT/IR- 410 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP. Cada filme foi submetido a 64 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} . Para a realização destas análises, os filmes foram depositados sobre superfícies metálicas refletoras: aço AISI M2 e aço inox 304 polidos. 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

O efeito Raman foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, e tem grande importância na química para a análise da composição de substâncias e determinação de estruturas moleculares. Esta técnica foi pouco utilizada até 1986 devido a dificuldades técnicas tais como, fraca intensidade luminosa, interferência da fluorescência, detecção e coleta ineficiente da luz, mas com a introdução da Transformada de Fourier (FT), de dispositivos acoplados, computadores e laser de infravermelho próximo, a espectroscopia Raman passou a ser muito utilizada e tornou-se uma importante ferramenta na caracterização de materiais.

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 por:

$$h\nu = h\nu_0 - (E_n - E_0) = h\nu_0 - h\nu_n, \quad (6)$$

onde E_n é o novo estado quântico superior e ν_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 por

$$h\nu = h\nu_0 + h\nu_n \quad (7)$$

A diferença de energia da radiação incidente e da radiação espalhada é chamada de deslocamento Raman. A Fig. 4.2.1 mostra a transição do fóton do nível básico para um nível excitado. A diferença de energia entre as linhas Stoke e anti-Stokes do espalhamento Raman com relação à energia de excitação dão informações sobre os níveis de vibração molecular.

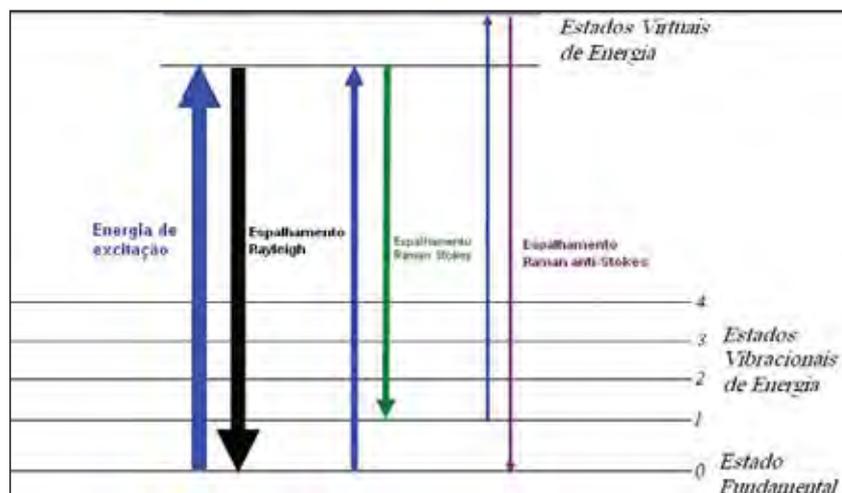


Fig. 4.2.1 – Representação da transição do fóton do nível básico para um nível excitado em um espalhamento Raman [35].

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 hibridações sp^2 presentes na estrutura. A formação da banda D surge com a desordem dos cristais de grafite devido à existência de ligações sp^3 , sp^2 , sp^1 [36]. A Fig. 4.2.2 mostra um espectro típico de deslocamento Raman

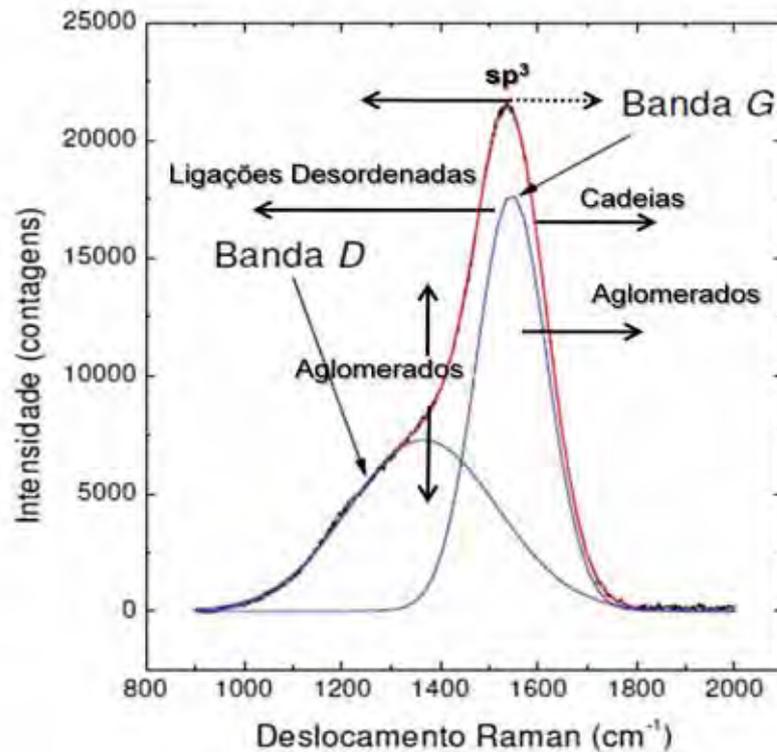


Fig. 4.2.2 – Exemplo de espectro Raman característico de um filme a-C:H [62].

De acordo com a Fig. 4.2.2, nota-se que ocorre um aumento nas hibridações sp^3 e na quantidade de ligações desordenadas à 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 permitem estimar as propriedades do filme são: o percentual de hidrogênio (%H); a razão entre ID/IG, onde ID é a intensidade do pico D (Desordem) e IG é a intensidade do pico G (Grafite). A razão ID/IG 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 hibridações sp^2 e também à variação na fração de cadeias gráficas sp^2 [37].

Outra informação que pode ser obtida de espectros Raman é o percentual de hidrogênio no filme conforme método proposto por Casiraghi [38], 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. A equação de correlação do percentual de Hidrogênio com a inclinação da curva é dada por:

$$H[\text{at}\%] = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad (8)$$

onde m é a inclinação (coeficiente angular de uma reta) do espectro entre 1050 e 1800 cm^{-1} .

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.

4.3 Perfilometria

Esta técnica utiliza um apalpador deslizante sobre uma superfície para detectar diferenças de altura entre as 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 máscara é colada em 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 do substrato. A ponta do perfilômetro é suavemente posicionada na superfície da amostra, percorre um comprimento pré-determinado que compreenda a interface filme/substrato e a diferença de altura é então registrada pelo perfilômetro. A Fig. 4.3.1 é uma ilustração deste procedimento. 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, diferentes tipos de rugosidade podem ser determinados: Ra, Rz, Rq, Ry, Rt, etc.

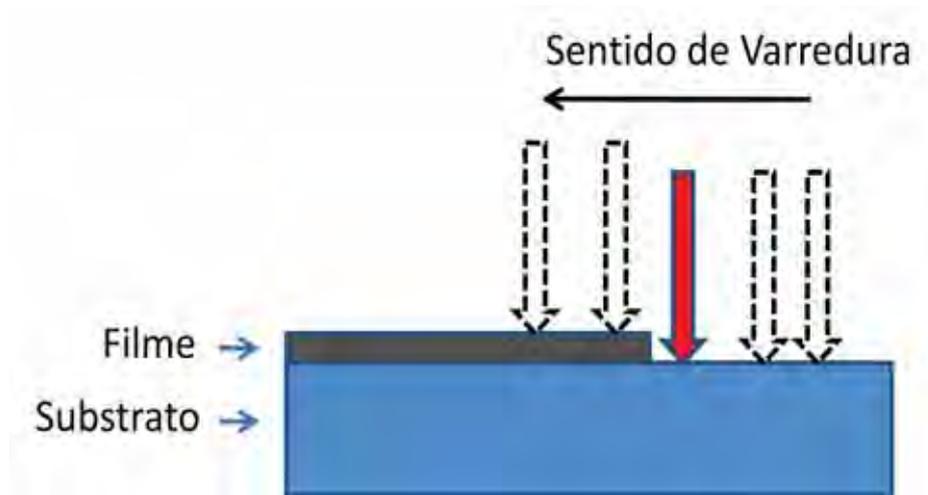


Fig. 4.3.1 – Esquema ilustrativo de um procedimento de medição de espessura.

As medidas de espessura e rugosidade superficial média, Ra, foram realizadas utilizando-se em um perfilômetro (Veeco, Dektak 150) do Laboratório de Plasmas Tecnológicas do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP. 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 extensão de 500 μm 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, utilizando-se um cut-off de 80 μm . Tanto os resultados de espessuras como os de rugosidades foram apresentados como a média aritmética destes valores acompanhada de seus respectivos desvios padrão.

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 relevo da superfície e forças atuando entre as espécies da superfície e do líquido [39, 40]. As últimas incluem as químicas ou primárias, Van der Waals [26] ou secundárias e ligações de hidrogênio. As forças de Van der Waals consistem em interações dipolo-dipolo (Forças de Keesom) [41], dipolo-dipolo induzido (Forças de Debye) [42] e dipolos instantâneos produzidos pelo movimento de elétrons dentro das moléculas (Forças Dispersivas de London) [43]. Forças secundárias e pontes de hidrogênio são assumidas definir como a água se espalha sobre o material.

Portanto, a análise do formato da gota sobre a superfície revela úteis informações sobre as espécies presentes nas primeiras monocamadas do material. Uma maneira de quantificar esta interação é através do ângulo de contato, θ , definido como o ângulo na interseção entre um plano tangente à gota e a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme mostrado na Fig. 4.4.1.

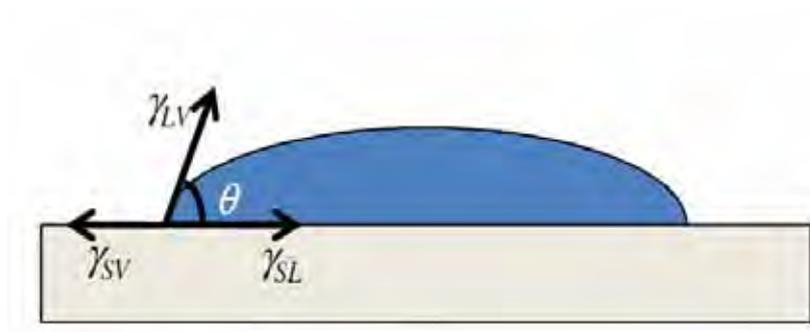


Fig. 4.4.1 – Esquema ilustrando uma gota de água depositada sobre uma superfície. As componentes da tensão superficial também são apresentadas.

Nota-se na figura 4.4.1 que para valores de θ menores, o líquido se espalha mais sobre a superfície do sólido, ou molha mais, enquanto para valores de θ maiores, ocorre um

menor espalhamento do líquido. Quando $\theta=0$, o líquido se espalha completamente e quando θ é igual a π (180°) 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 de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (9)$$

No qual, γ_{SV} é a tensão superficial na interface sólido vapor, γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido líquido, γ_{LV} é a tensão superficial na interface líquido vapor e θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície.

Fowlkes [44] sugeriu que a energia de superfície total γ poderia ser expressa em apenas dois termos, a componente P devido a polaridade superficial e a componente D da força de dispersão, conforme a equação:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (10)$$

Owens, Wendt e Kaelble estenderam a equação de Fowlkes relacionando as componentes γ^D e γ^P através da média geométrica, possibilitando a estimativa da energia de superfície de um sólido.

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \quad (11)$$

A fórmula apresenta duas incógnitas (γ_S^D) e (γ_S^P) que são calculadas por meio de um sistema com duas equações que utiliza dados de medida dos ângulos de contato de dois líquidos com valores conhecidos de suas componentes polar e dispersiva.

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 de Sorocaba – UNESP, onde o equipamento encontra-se instalado.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

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 proporcionaram 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, o que permite que mais de um espécime estar em foco ao mesmo tempo, e também resolução muito maior, permitindo que as espécimes em análise possam ser ampliadas em níveis muito mais elevados. Devido ao uso de eletroímãs ao invés de lentes, tem-se muito mais controle sobre o grau de ampliação.

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), passando 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, conforme mostrado na Fig. 4.5.1. Ao atingir a amostra, o feixe interage com a região de incidência até uma profundidade que pode variar de 0,5 a 6,0 μm , 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 [45], conforme mostrado na Fig. 4.5.2.

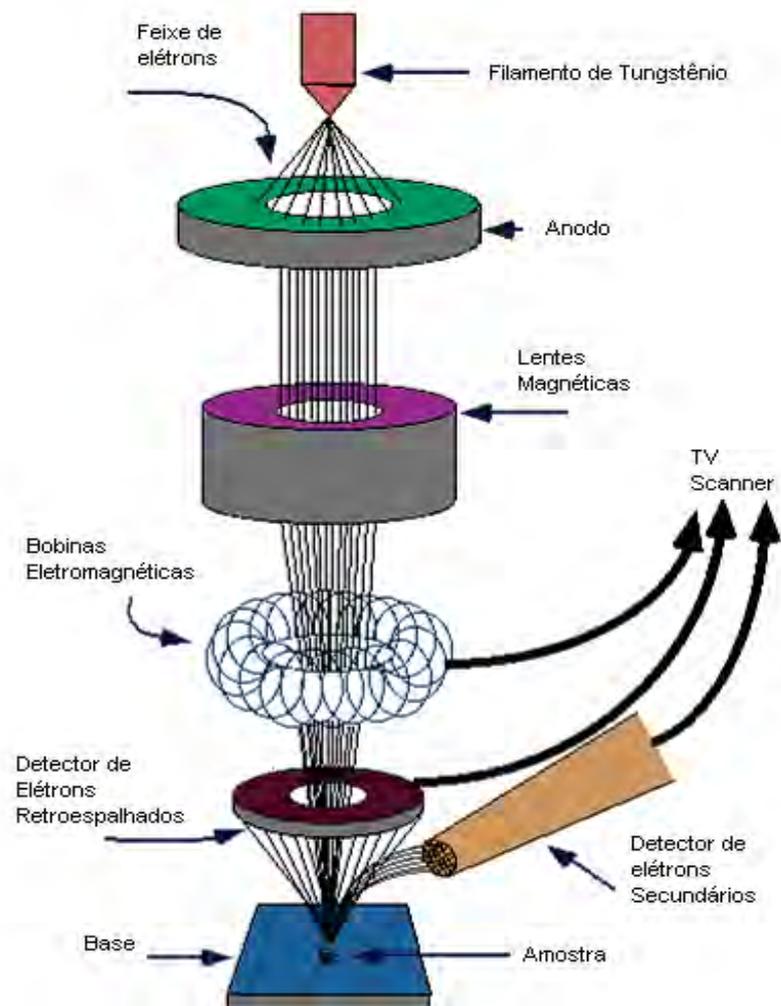


Fig. 4.5.1 – Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.

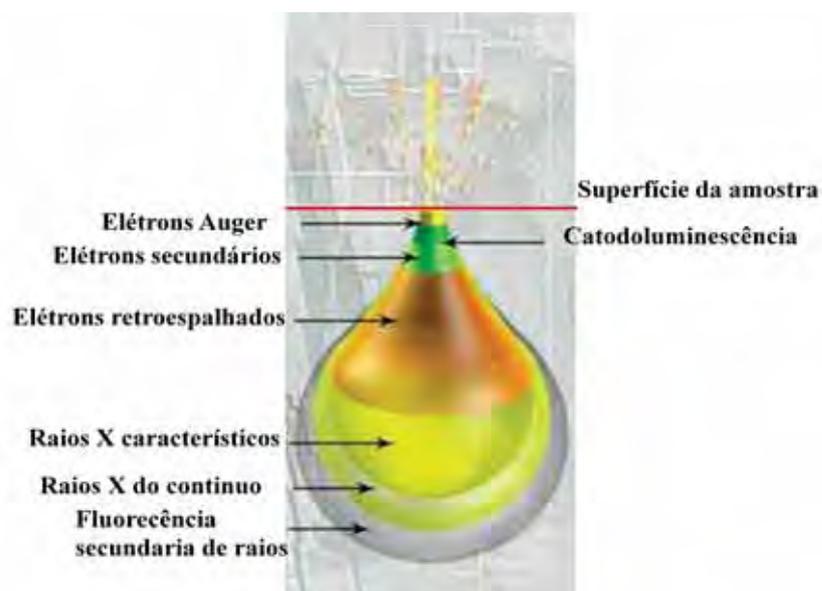


Fig. 4.5.2 – Detalhe da região do volume de interação

Para a formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na combinação dos pontos de varredura no plano X,Y com o conjunto de intensidades correspondentes originadas pelos detectores de elétrons 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.

4.5.1 Elétrons Retroespalhados

Os elétrons retroespalhados compreendem o espalhamento de elétrons cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação à direção do feixe incidente. Mostram estreita relação de dependência com o número atômico e a energia dos elétrons (50 eV até a valores correspondentes a energia do feixe incidente). Permitem a individualização de fase através de contrastes de tons de cinza em função do número atômico médio (Z).

4.5.2 Elétrons Secundários

Os elétrons secundários englobam todos os elétrons de energia inferior a 50 eV. Essencialmente compreendem todos os elétrons da camada de valência perdidos, que face à sua baixa energia, emergem das proximidades da superfície da amostra. Possibilitam a visualização da topografia da amostra com elevada profundidade de foco.

4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, interage com o campo elétrico dos núcleos dos átomos ou com as suas eletrosferas, reduz a sua energia cinética, muda de direção e emite a diferença de energia sob a forma de raio X de freamento ou Bremsstrahlung. Os elétrons incidentes, podem também remover elétrons de camadas eletrônicas dos átomos do alvo, deixando lacunas que são imediatamente preenchidas por

elétrons de camadas mais externas, e quando estes elétrons retornam ao seu estado energético inicial, fótons são emitidos com energias características das transições eletrônicas do átomo. Estes fótons são identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o sistema converte a energia de cada raio X em um sinal elétrico de tamanho proporcional e gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra.

As imagens das superfícies das amostras recobertas com os filmes foram obtidas para se avaliar morfologia da superfície antes e após os testes de desgaste. 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 do Grupo Schaeffler Brasil Ltda- Divisão INA.

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 [46]. Os dados resultantes do processo de nanoindentação são tratados com a aproximação matemática de Oliver e Pharr [47], e expressam como resultado final da análise, os valores de dureza em função do deslocamento do nanoindentador no interior da amostra. A geometria do indentador pode ser cônica, cilíndrica ou piramidal. Para indentadores com ponta de diamante, a geometria usada normalmente é a piramidal, devido à dificuldade de se usar o diamante em outros perfis. Neste trabalho foi utilizado uma ponta com geometria piramidal triangular (Berkovich) conforme a Fig. 4.7.1.

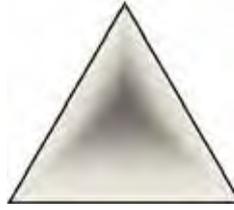


Fig. 4.7.1 – Detalhe da geometria da ponta do nanoindentador (Berkovich).

As relações de compressão e deslocamento da ponta com geometria simples são expressas por:

$$P = \alpha h^m \quad (12)$$

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 α 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 pela equação:

$$h_c = h_m - E \frac{P_{max}}{S} \quad (13)$$

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 pela fórmula:

$$S = m\alpha(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (14)$$

onde h_f é um parâmetro determinado experimentalmente. A figura 4.7.2 mostra uma vista em corte de uma nanoindentação e identifica os parâmetros utilizados nos cálculos.

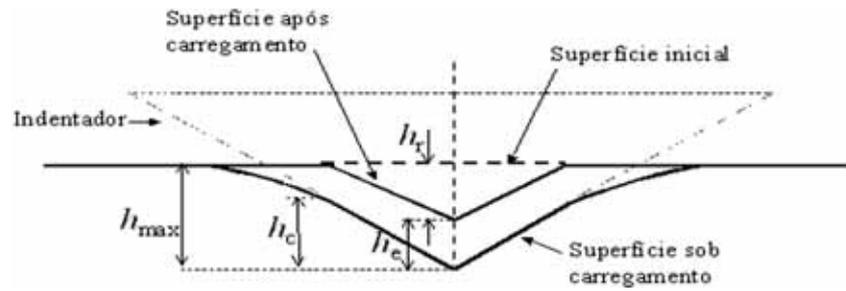


Fig. 4.7.2 – Vista em corte da indentação da amostra.

A estimativa da área de contato é feita através da forma geométrica de um indutor Berkovich através de:

$$A = 24,56h_c^2 \quad (15)$$

Após a determinação da área de contato através dos dados de compressão e deslocamento a dureza pode ser calculada por:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (16)$$

Neste trabalho, as análises de nanoindentação foram realizadas em um nanoindentador Hysitron modelo TriboIndenter instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP de Sorocaba. Foram utilizadas 10 diferentes cargas e, para cada carga, o experimento foi repetido pelo menos 12 vezes.

Quando no modo de contato, o nanoindentador opera como um microscópio de varredura de força atômica. Neste caso, a ponta varre uma área pré definida x-y e a topografia da superfície produz deslocamentos verticais (eixo z) no indutor, que são detectados pelo dispositivo piezo elétrico. Através da combinação das informações geradas pela varredura longitudinal e deslocamentos transversais, imagens topográficas da superfície são construídas, sendo possível determinar a rugosidade, a morfologia e a topografia de sólidos. Neste trabalho, as imagens da superfície das amostras foram adquiridas através de varreduras de $50 \mu\text{m}^2$ em, pelo menos, três diferentes posições da amostra. Os valores de força normal aplicada à ponta durante a varredura e a velocidade da ponta variaram de 2,0 a 3,5 μN e 10 a 100 $\mu\text{m/s}$ dependendo da amostra analisada.

4.8 Caracterização Tribológica

4.8.1 Método – Esfera sobre o Disco

Este método envolve basicamente uma esfera que desliza sob a ação de uma força perpendicular a uma superfície em movimento, podendo este, ser circular, Fig. 4.8.1 (a), ou recíproco linear (vai-vem) Fig. 4.8.1.1 (b). Permite testar a carga dinâmica real normal, a força de atrito, o coeficiente de atrito e a profundidade de desgaste. Opcionalmente, permite também medir parâmetros adicionais, de emissão acústica de contato, resistência elétrica de contato e temperatura [48].

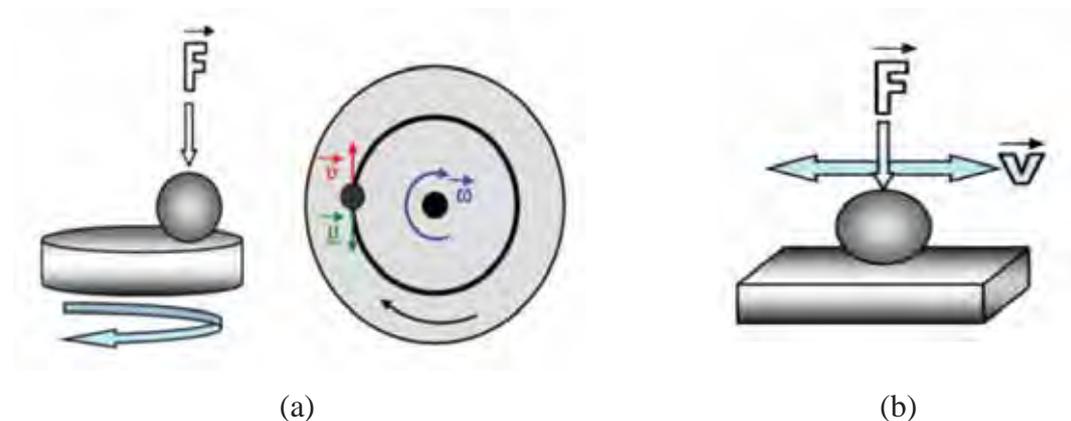


Fig. 4.8.1.1 - (a) Esquema demonstrativo da força normal e das velocidades angular (ω) e linear (v) e da força de atrito (μ) no movimento rotacional, (b) Esquema demonstrativo da força normal e da velocidade no sistema recíproco linear [49].

O presente trabalho se propôs a estudar o comportamento de revestimentos de a-C:H aplicado sobre substratos de aço AISI M2 com e sem camada de TiN, para a realização de trabalhos em pressão atmosférica. Foram realizados ensaios tribológicos nas amostras, após a deposição dos filmes de a-C:H em função da amplitude dos pulsos de polarização e da pressão total dos gases, utilizando-se um tribômetro CETR – UMT (ultra micro tribômetro), versão 1.125.248, 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, um sensor de 20 N com uma carga de 2 N, um sensor de 2 N com uma carga de 0,2 N, uma velocidade média de 10 mm/s proporcionando uma frequência de 0,5 Hz, durante 300 s.

Como contra-corpo foi utilizado uma esfera de diâmetro de 4 mm de aço inox martensítico AISI 440, com dureza 53 ± 3 HRC e precisão classe III.

A pressão de contato máxima P_o foi calculada segundo Hertz, conforme a equação abaixo:

$$P_o = \frac{1}{\pi} \left(\frac{6WE^2}{R^2} \right)^{1/3} \quad (17)$$

Onde:

P_o = Pressão de contato (tensão de Hertz)

W = Carga normal

E' = Modulo de elasticidade dos materiais

R = Raio do contra-corpo

A tabela 4.8.1.1 mostra a pressão máxima de contato calculada para os filmes depositados em função da amplitude dos pulsos de polarização e da pressão total dos gases.

Tabela 4.8.1.1- Pressão máxima de contato calculada para os filmes depositados em função da amplitude dos pulsos de polarização e da pressão total dos gases.

Amplitude dos Pulsos (V)	Raio do contra corpo (mm)	Carga Normal (N)	Módulo de Elásticidade (GPa)	Tensão de Hertz P_o (GPa)
2400 V	2	2	35,74	5,0
3600 V	2	2	61,49	7,2
4000 V	2	2	75,46	8,2
Pressão Total dos Gases (Pa)	Raio do contra corpo (mm)	Carga Normal (N)	Módulo de Elásticidade (GPa)	Tensão de Hertz P_o (GPa)
2,7	2	2	87,72	9,1
5,5	2	2	64,72	7,4
11	2	2	72,44	8,0
16,5	2	2	57,35	6,8
2,7	2	0,2	87,72	4,2
5,5	2	0,2	64,72	3,4
11	2	0,2	72,44	3,7
16,5	2	0,2	57,35	3,2

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Filmes a-C:H Depositados em Função da Amplitude dos Pulsos de Polarização das Amostras

Nesta seção são apresentados os resultados da análise dos filmes preparados pela IIDIP em substratos de aço AISI M2 com e sem cobertura de nitreto de titânio (TiN), aço Inox 304 e aço SAE 1020, variando-se a intensidade dos pulsos de polarização das amostras. Lâminas de vidro também foram utilizadas para a realização das análises da espessura dos filmes, das medições do ângulo de contato e análise Raman. Foi necessária a realização do processo de limpeza a plasma visto os substratos de aço AISI M2 terem oxidado após o processo de lavagem. Para tal, utilizou-se o procedimento a plasma desenvolvido por Oliveira [34]. Ao final deste processo, o filme foi depositado utilizando-se plasmas excitados a partir da mistura de 91% de acetileno (C_2H_2) e 9% de argônio (Ar). 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 total dos gases foi de 5,5 Pa. Variou-se a intensidade dos pulsos negativos de polarização das amostras 1 a 4 kV de amplitude e 30 μs de largura, a uma taxa de aplicação de 299 Hz. O tempo de deposição foi de 840 s. Investigou-se o efeito da amplitude dos pulsos de polarização na espessura e rugosidade (perfilometria), estrutura e composição química (espectroscopia no infravermelho), molhabilidade (ângulo de contato), morfologia superficial e composição química (microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva), dureza (nanoindentação) e o coeficiente de atrito (esfera sobre o disco) dos filmes, sendo os resultados apresentados nas seções subsequentes.

5.1.1 Espessura e Rugosidade

A Fig.5.1.1.1 mostra a espessura, h , dos filmes em função da magnitude dos pulsos de alta tensão negativa, P . Tais resultados foram obtidos a partir dos filmes depositados sobre laminas de vidro. Nota-se que há aumento progressivo em h com o aumento de P sendo a máxima variação de espessura de 23% quando se altera a amplitude dos pulsos de 1.000 para 4.000 V. Este comportamento pode ser entendido quando se considera que com

o aumento da tensão de polarização, aumenta-se a energia cinética dos íons acelerados em direção ao substrato 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, aumentam [50].

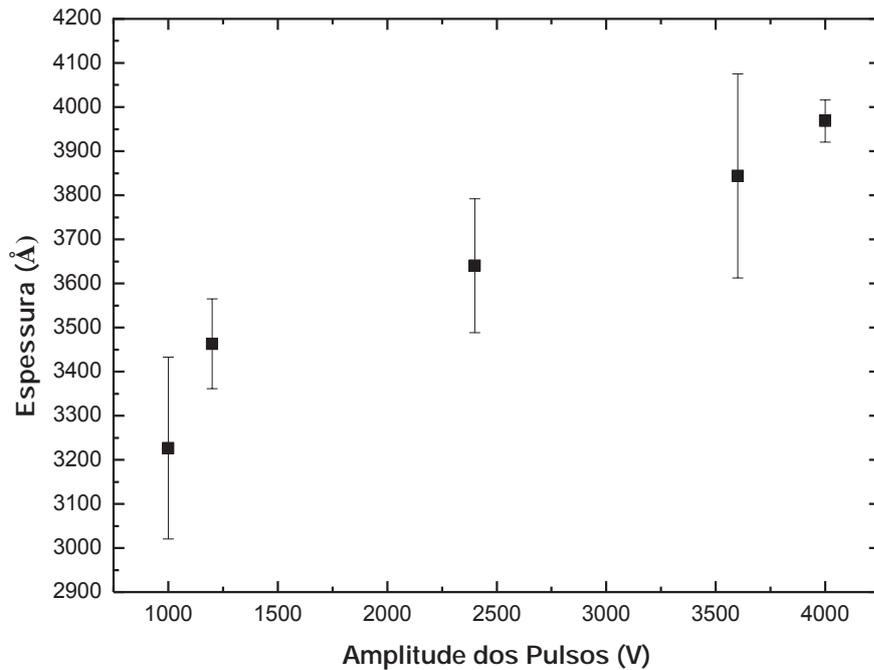


Fig. 5.1.1.1 - Espessura dos filmes em função da amplitude dos pulsos de polarização.

A Fig.5.1.1.2 mostra as rugosidades R_a dos substratos antes da aplicação do filme de a-C:H. O valor médio da rugosidade do substrato de aço AISI M2 polido é de 67 \AA e do aço AISI M2 com camada de TiN é de 1020 \AA , ou seja, a superfície com a camada de TiN apresenta uma rugosidade 15 vezes maior. Quando o procedimento de limpeza a plasma foi conduzido, as rugosidades medidas pelo mesmo método foram respectivamente de 74 e de 1172 \AA . Nota-se que as rugosidades em ambos os substratos aumentaram ligeiramente após o procedimento de limpeza, mas tais variações encontram-se dentro da margem de desvio do experimento. Apesar disto, acredita-se que o plasma de limpeza altere a topografia da superfície da amostra, conforme observado em outros trabalhos [34]. Tais alterações devem-se ao processo de ablação que remove espécies da superfície exposta. Os átomos de argônio, ao se chocarem com a superfície, podem transferir momento suficiente para romper ligações químicas, liberando espécies para o plasma através do processo de

sputtering. Além disto, a afinidade química entre espécies do plasma e átomos da superfície podem gerar grupos voláteis que são emitidos para o plasma (etching), modificando a topografia superficial. Como nestes experimentos os plasmas continham hidrogênio, o principal subproduto formado pela recombinação com espécies da superfície é o vapor d'água (H_2O).

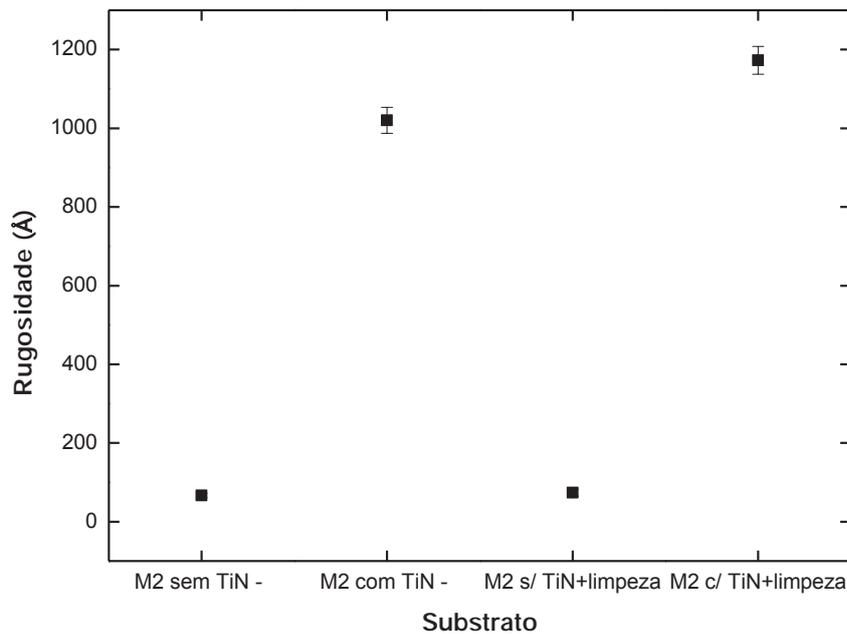


Fig. 5.1.1.2 – Rugosidade Ra dos substratos antes e após o procedimento de limpeza.

A Fig. 5.1.1.3 mostra a rugosidade das superfícies em função de P para as amostras preparadas sobre aço AISI M2 polido e aço AISI M2 com camada de TiN. As rugosidades dos respectivos substratos após procedimento de limpeza a plasma também são apresentadas na figura. Verifica-se que quando o substrato apresenta uma rugosidade elevada, a deposição do filme diminui ligeiramente esta propriedade, independentemente do valor da tensão de polarização utilizada, conforme pode ser verificado pelos resultados obtidos nas amostras preparadas sobre o aço AISI M2 com camada de TiN. Isto indica que o filme cobre parcial ou totalmente as irregularidades do substrato, mas a rugosidade do filme é observada crescer com P. Quando o substrato apresenta uma rugosidade superficial baixa, (substrato aço AISI M2 polido) a deposição do filme tende a aumentar os valores da

rugosidade superficial inicial, sendo tal aumento progressivo com a elevação de P, devido à formação de estruturas pontiagudas.

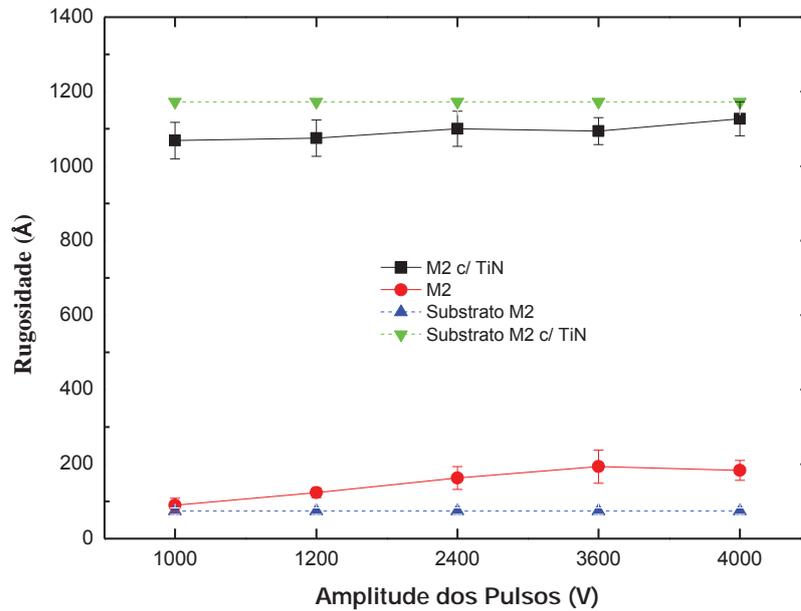


Fig. 5.1.1.3 – Rugosidade Ra dos filmes em função da amplitude dos pulsos de polarização. As linhas pontilhadas representam a rugosidade inicial de cada substrato como-recebido.

A Fig. 5.1.1.4 mostra imagens de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ da superfície das amostras depositadas sobre a camada de TiN. A imagem da superfície do substrato não revestido também é apresentada para comparação. Nota-se que o substrato não recoberto com o filme a plasma apresenta faixas paralelas que cruzam toda a extensão da imagem e que vão sendo recobertas à medida que a espessura dos filmes aumenta com P. Estes padrões na verdade provêm do substrato de aço que foi submetido ao processo de usinagem antes da aplicação do TiN. Também são observadas nestas imagens, irregularidades superficiais pontiagudas que aparecem como pirâmides por refletirem a imagem da ponta do instrumento onde as medidas foram realizadas. A concentração e o tamanho destes defeitos variam com P.

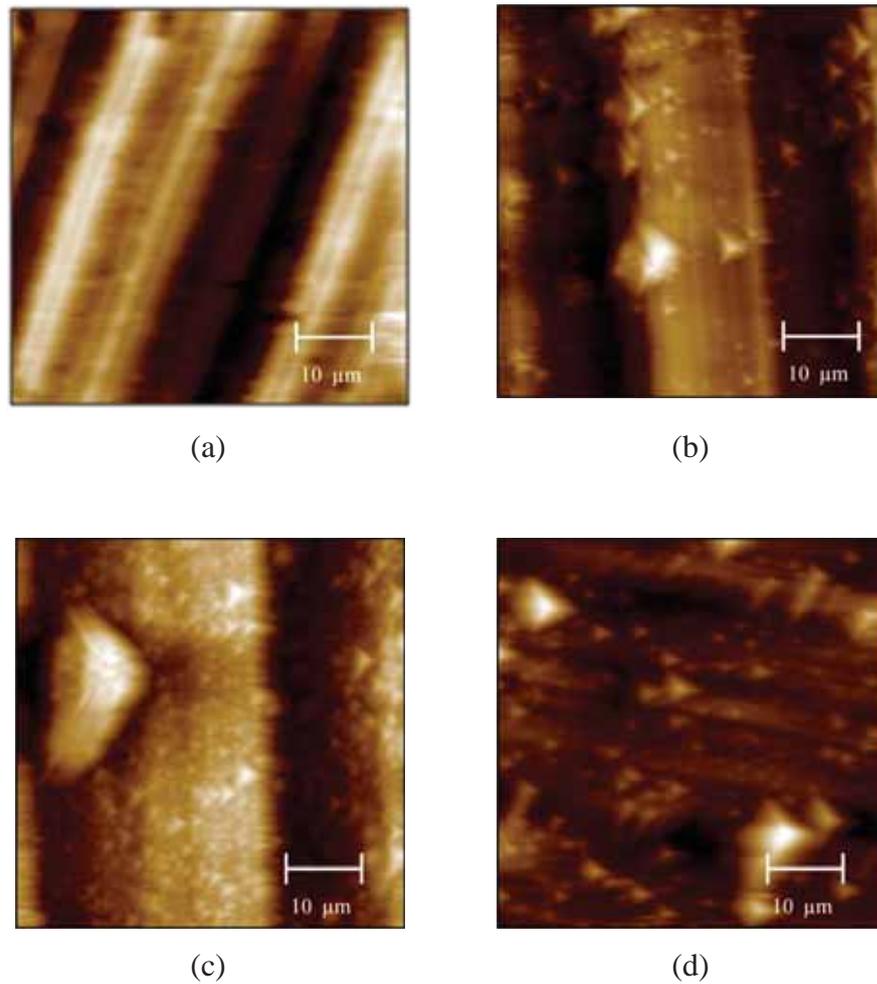


Fig. 5.1.1.4 – Imagens de áreas de 50 μm X 50 μm das superfícies das amostras preparadas sobre o aço AISI M2 revestido com TiN utilizando-se pulsos de 2400 V (b), 3600 V (c) e 4000 V (d) na IIDIP. A imagem da superfície do substrato de aço M2 revestido com TiN não recoberto com o filme depositado a plasma também é apresentado (a).

A Fig. 5.1.1.5, adquirida através de AFM, mostra a topografia da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN após a deposição do filme de a-C:H com a amplitude de pulso de 2400 V. Nota-se claramente o perfil deixado pela usinagem da superfície antes da aplicação da camada de TiN e também as estruturas pontiagudas formadas após a deposição do filme de a-C:H.

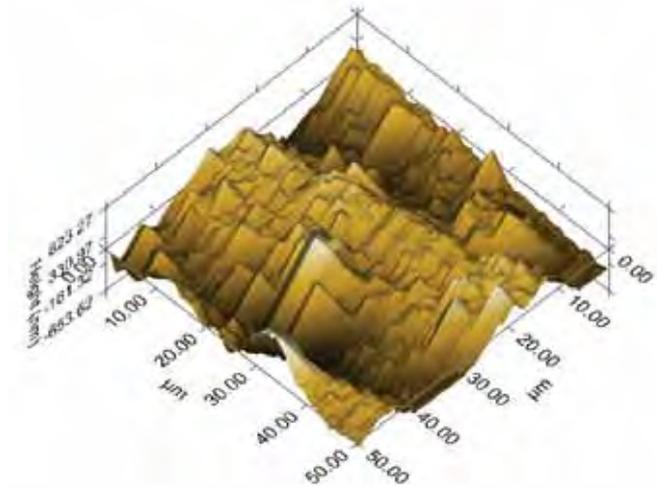


Fig. 5.1.1.5 – Imagem adquirida por AFM, da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN após a deposição do filme de a-C:H utilizando-se pulsos de 2400 V.

5.1.2 Estrutura e Composição Química das Amostras

Nesta seção são apresentados os resultados de espectroscopia de infravermelho dos filmes depositados sobre aço inoxidável 304 polido. A Fig. 5.1.2.1 mostra os espectros dos filmes depositados com diferentes valores de P. Para os filmes preparados com baixas tensões de polarização (1000 e 1200 V) os espectros são característicos dos obtidos pelo método convencional de PECVD a partir de misturas de acetileno e argônio [53]. Nota-se a presença de uma banda larga e de baixa intensidade em torno de 3450 cm^{-1} , devida a vibrações de estiramento de ligações O-H (~ 3500). Tais grupos são originados pela recombinação de radicais livres residuais, incorporados na estrutura do filme, com oxigênio e/ou vapor d'água atmosférico. Tal recombinação pode ocorrer durante a deposição, pela presença de contaminantes no reator, como também quando a amostra é exposta ao ar. Nota-se ainda, para estas amostras, o surgimento de bandas associadas ao estiramento de ligações C-H em aproximadamente 2920 (ν em CH_2), 2870 (ν em CH_3), 1450 (δ em CH_3) e 1375 (δ em CH_3) [33, 51, 52]. Já a presença de picos de absorção em torno de 1640 e 1720 cm^{-1} está associada a vibrações de estiramento de ligações C=C e C=O, respectivamente. Com o aumento da tensão de polarização além de 1200 V, ocorrem alterações nos espectros dos filmes. A intensidade das absorções relacionadas a grupos C-H é continuamente diminuída com o aumento de P muito embora haja aumento na

espessura dos filmes para esta faixa de tensão de polarização. Este resultado indica que a proporção de grupos C-H diminui como consequência do aumento da energia transferida para estrutura pelo bombardeamento iônico. Como nos filmes depositados a plasma a partir de compostos orgânicos, o H constitui grupos laterais e terminações de cadeia, sua emissão é bastante provável durante um processo de bombardeamento iônico. A estrutura torna-se mais rica em carbono nestas situações. Nota-se também desaparecimento de bandas relacionadas a ligações O-H (3450 cm^{-1}) e C=O (1720 cm^{-1}) apesar do aumento da espessura da camada. É notório também o surgimento de uma banda em torno de 880 cm^{-1} relacionada a ligações pendentes de grupos CH nos espectros dos filmes preparados com as maiores tensões de polarização (2400, 3600 e 4000 V). A intensidade desta absorção cresce com P. O aumento na energia entregue à estrutura com P certamente eleva a proporção de ligações químicas fragmentadas e de espécies emitidas, gerando mais radicais livres que são preenchidas com oxigênio e hidrogênio. Esperava-se, contudo, que tais ligações fossem passivadas pela absorção de grupos atmosféricos, o que não acontece como pode ser constatado pela intensidade das bandas relacionadas a grupos O-H (3450 cm^{-1}) e C=O (1720 cm^{-1}). Para entender tal resultado deve-se considerar que, com aumento na intensidade do bombardeamento iônico, forma-se também uma estrutura mais compacta e fechada que impede a permeação de espécies para o seu interior e assim a captura de grupos atmosféricos e a saturação dos radicais. Esta é uma das razões pelas quais carbonos amorfos hidrogenados são utilizados como barreiras protetivas contra a corrosão em implantes corpóreos, por exemplo. Isto explica o aumento na intensidade da banda devida a ligações não satisfeitas (880 cm^{-1}) e a baixa intensidade nas absorções devidas a grupos contendo oxigênio (3450 e 1720 cm^{-1}). Outra alteração muito evidente nos espectros é o surgimento de contribuições intensas e largas que encontram-se em diferentes números de onda, dependendo do espectro considerado. Estudos anteriores sobre o processo de bombardeamento iônico pós-deposição em filmes sintetizados por PECVD, revelam o surgimento de contribuições intensas nos espectros de infravermelho dos filmes, muito parecidas às encontrados neste trabalho [53]. Foi comprovado no estudo mencionado que as intensas bandas são relacionadas ao processo de interferência ótica entre o feixe de radiação infravermelha e o filme e, desta forma, não têm relação com a estrutura do material. O aparecimento de padrões de interferência na região infravermelha do espectro foi atribuído ao aumento no índice de refração dos filmes com a intensificação do bombardeamento iônico, devido ao aumento na densidade da camada e na rugosidade da superfície. É interessante notar também nestes padrões que o espaçamento entre vales

consecutivos em um mesmo espectro diminui com o aumento de P. Este efeito também foi observado no trabalho desenvolvido por Rangel [53] e é interpretado como uma consequência do aumento na espessura dos filmes. É interessante ressaltar que, quando pulsos de polarização de alta intensidade (> 1200 V) foram utilizados, resultados muito parecidos aos obtidos usando-se o processo de bombardeamento iônico pós-deposição com feixe, foram encontrados. Finalmente, considerando-se que as intensas contribuições nos espectros não estão relacionadas com a estrutura do material, pode-se afirmar que os filmes tornam-se cada vez mais transparentes ao feixe de radiação infravermelha à medida que P é aumentado.

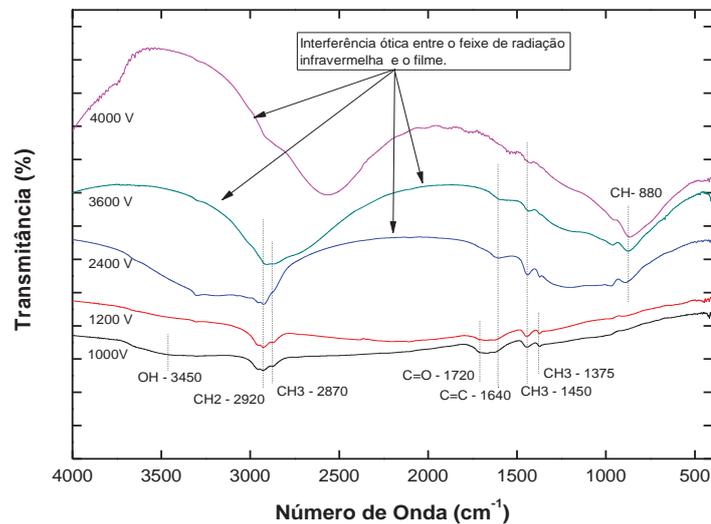
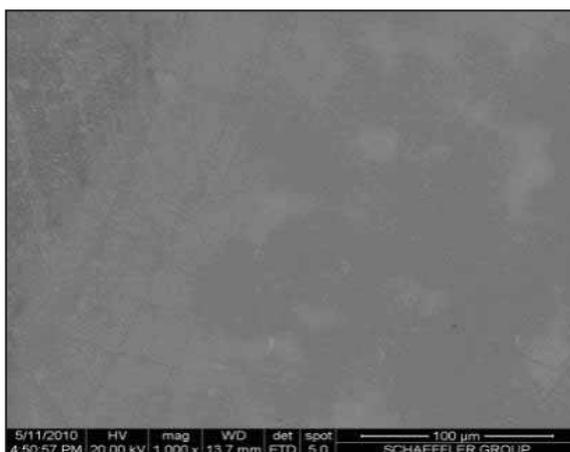


Fig. 5.1.2.1 - Espectros de infravermelho dos filmes depositados pela IIDIP utilizando-se pulsos de polarização de diferentes amplitudes e aço Inco 304 como substrato.

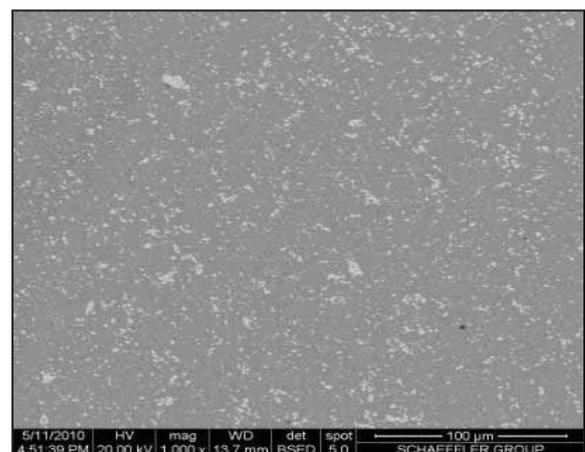
A partir dos resultados obtidos nesta seção pode-se dizer que os filmes são carbonos amorfos contendo diferentes proporções de hidrogênio em suas estruturas e oxigênio como contaminante. O teor destes dois últimos sendo dependentes da magnitude dos pulsos de alta tensão negativa utilizados durante o processo de deposição.

5.1.3 Morfologia e Composição Química

A Fig. 5.1.3.1 mostra imagens da superfície do aço AISI M2 como recebido e daquele revestido com a camada de TiN tão bem como os espectros de EDS de regiões destas amostras. Analisando-se a imagem da liga como-recebida, adquirida com o detector de elétrons retro-espalhados (Fig. 5.1.3.1 (b)), notam-se pontos claros imersos em uma matriz uniforme. Com o auxílio das informações obtidas no espectro de EDS, adquirido em um ponto claro específico (Fig. 5.1.3.1 (e)), pode-se associar o surgimento desta fase a carbonetos complexos formados durante o tratamento térmico da liga pela presença de elementos como W, Cr, Mo e V [54]. Quando a liga é revestida com TiN, a morfologia da superfície é claramente alterada. Os pontos claros, evidentes na imagem anterior, são substituídos por regiões escuras que parecem buracos ou defeitos na estrutura do material. Nas imagens das Figs.5.1.3.1 (c) e (d) também são observadas linhas paralelas equidistantes originadas pelo fato do substrato ter sido submetido ao processo de torneamento duro antes de receber a camada de TiN. A distância entre as linhas corresponde a marca deixada pela ponta da ferramenta utilizada na usinagem da superfície. No espectro de EDS desta região (Fig. 5.1.3.1 (f)), os elementos de liga presentes no espectro do substrato sem a camada de TiN desaparecem quase que por completo, tornando evidentes os constituintes da camada de TiN.



(a)



(b)

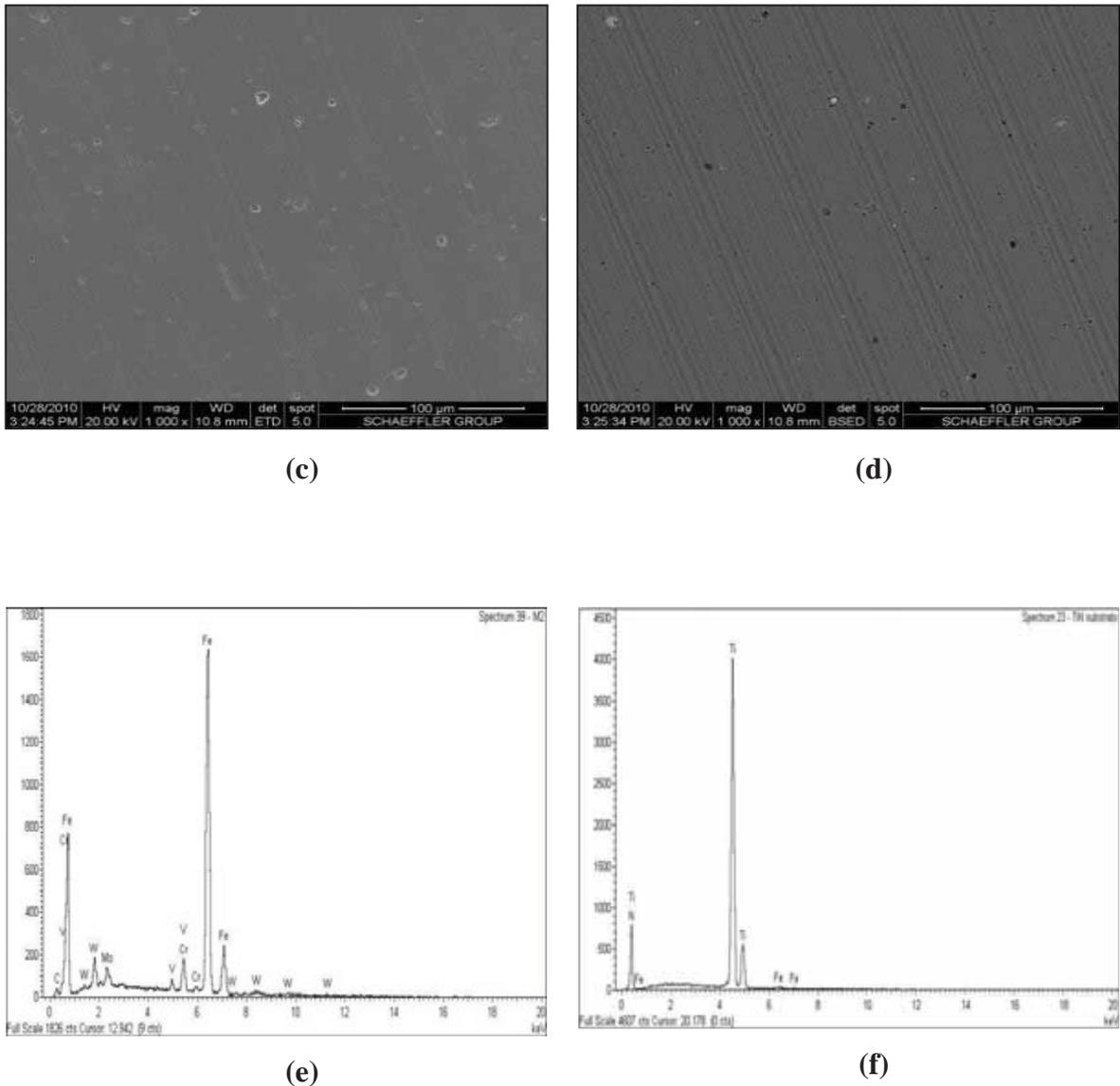
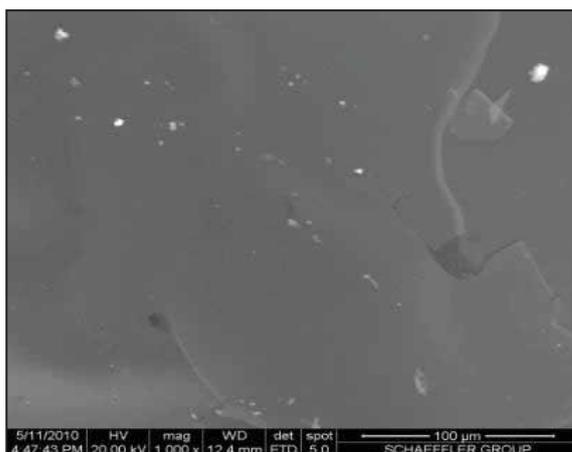


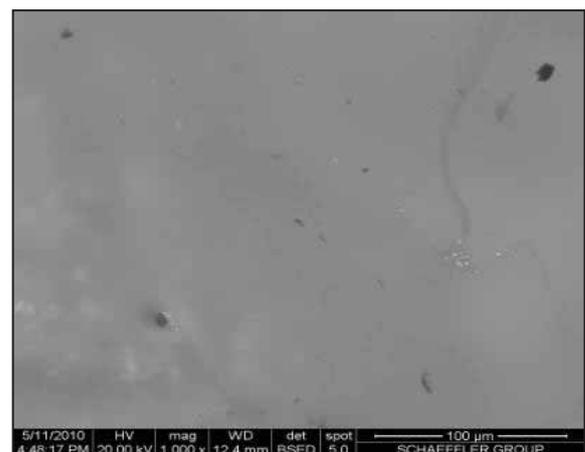
Fig. 5.1.3.1 - Imagem da superfície da liga AISI M2 como recebida adquirida com o detector ET (a), com o detector BSE (b). Imagem da superfície da mesma liga após recobrimento com TiN obtida com o detector ET (c), com o detector BSE (d). Espectro de EDS de uma área específica da superfície da liga AISI M2 (e) e espectro de EDS de uma área específica da superfície da mesma liga após o recobrimento com TiN(f).

A Fig. 5.1.3.2 mostra a imagem da superfície do aço AISI M2 como recebido (Fig. 5.1.3.2 (a) e (b)) e com recobrimento de TiN (Fig. 5.1.3.2 (c) e (d)) que receberam o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de polarização de 1000 V, tão bem como os espectros de EDS de regiões específicas destas amostras. Quando o filme foi depositado diretamente sobre a liga, houve a formação de uma superfície uniforme contendo pontos

claros e escuros, que muito provavelmente representam as fases precipitadas no aço que ainda são acessadas pelo feixe de elétrons. Além dos elementos de liga, foram detectados no espectro de EDS carbono (Fig. 5.1.3.2 (e)) provenientes da camada depositada a plasma. Este resultado é consistente com a composição química deste filme obtida por espectroscopia no infravermelho. É interessante notar também que houve fratura do filme em algumas regiões indicando que há descolamento do substrato. Este processo ocorre devido aos elevados níveis de tensão interna gerados nos filmes depositados a plasma e a variação deste gradiente entre o substrato e o filme. A adesão está fortemente associada com tensões na interface, dependendo principalmente dos diferentes coeficientes de expansão da camada e do substrato [55]. Quando o mesmo filme foi depositado sobre a camada de TiN, a superfície gerada apresentou maior grau de irregularidades que a anteriormente analisada, conforme pode ser constatado pela imagem obtida com os detectores de elétrons secundários e retroespalhados (Fig.5.1.3.2 (c) e (d)). Como as irregularidades observadas são provenientes do substrato, devido ao processo de usinagem da superfície antes da aplicação da camada de TiN, caso a espesura do filme fosse suficientemente aumentada elas tenderiam a desaparecer, diminuindo a rugosidade do material. Observou-se também áreas claras revelando o substrato devido ao descolamento do filme, comprovado pelo espectro de EDS correspondente (Fig. 3.1.3.2 (g)).



(a)



(b)

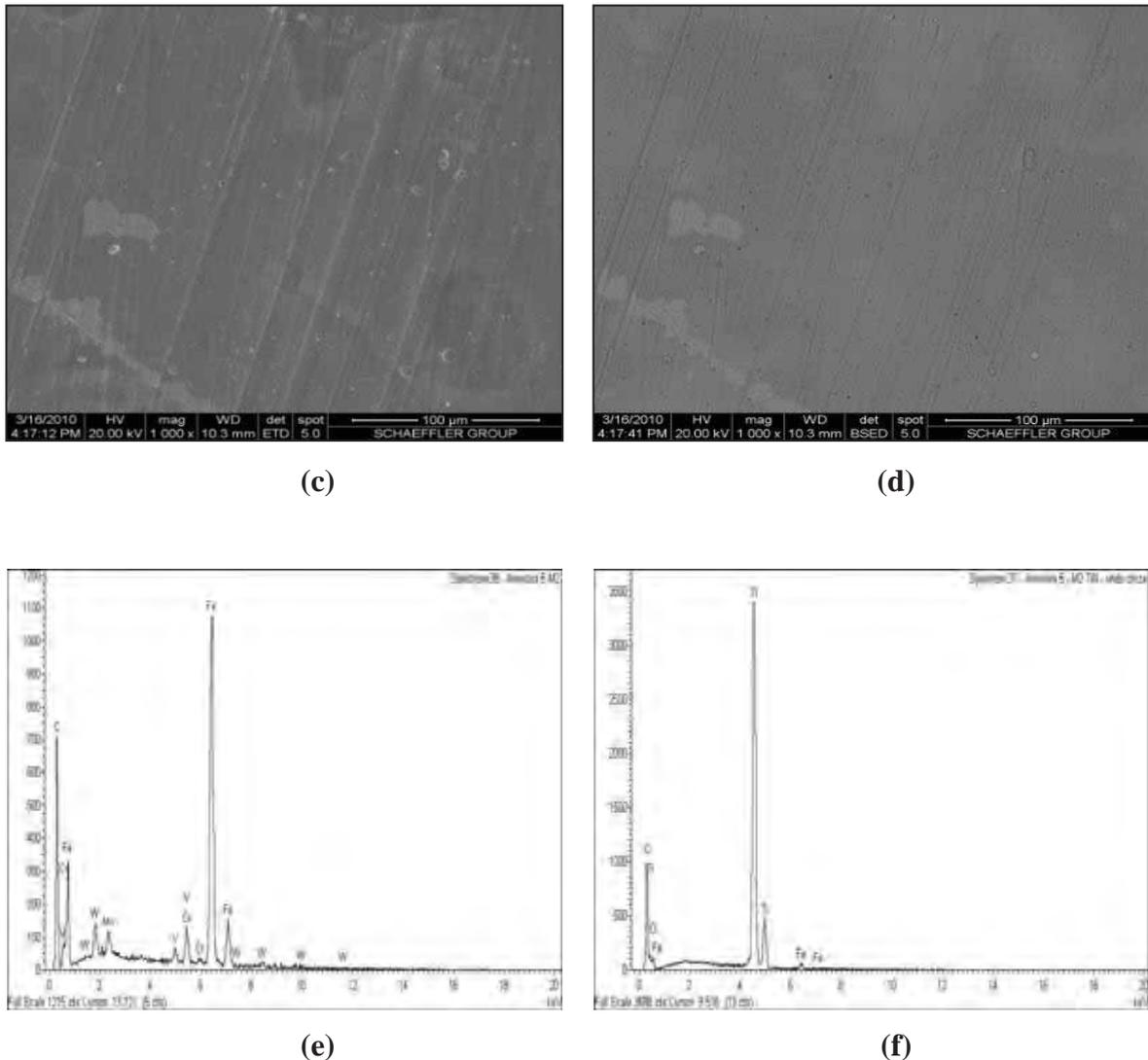
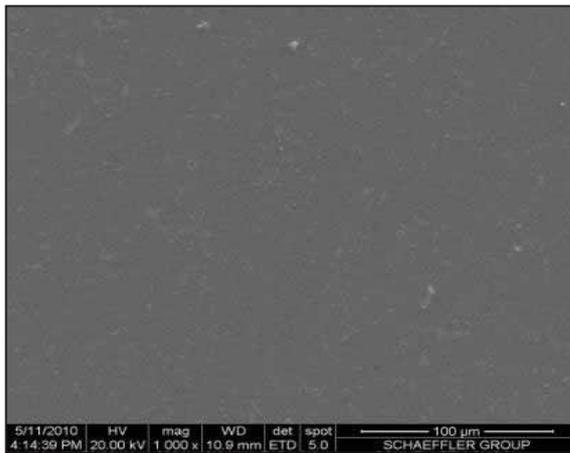


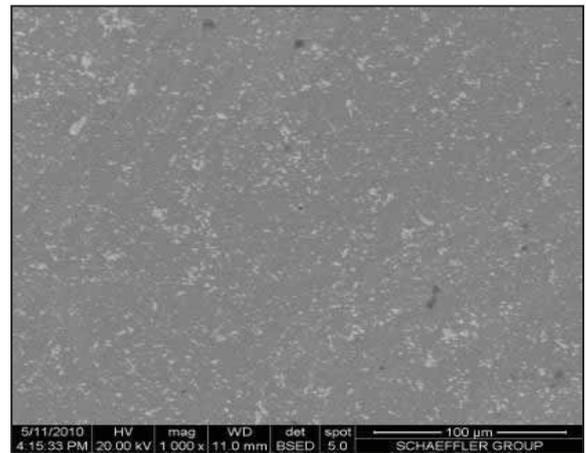
Fig. 5.1.3.2 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 como recebida revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de polarização de 1000 V obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectro de EDS desta região (e). Imagem da superfície da liga revestida com TiN e subsequentemente com o filme depositado a plasma aplicando-se pulsos de alta tensão de 1000 V obtidas com o detector ET (c), com o detector BSE (d) e espectro de EDS da região escura (f).

A Fig. 5.1.3.3 mostra imagens da superfície dos filmes depositados a plasma utilizando-se pulsos de 1200 V sobre o aço AISI M2 como recebido (Figs. 5.1.3.3 (a) e (b)) e o revestido com TiN (Figs. 5.1.3.3 (c) e (d)). Os espectros de EDS destas regiões também são apresentados (Figs. 5.1.3.3 (e), (f), (g) e (h)). Analisando-se as imagens das Figs. 5.1.3.3 (a) e (b), nota-se o surgimento das manchas claras, características da estrutura do substrato, conforme pode ser comprovado pela análise dos resultados de EDS (Figs. 5.1.3.3

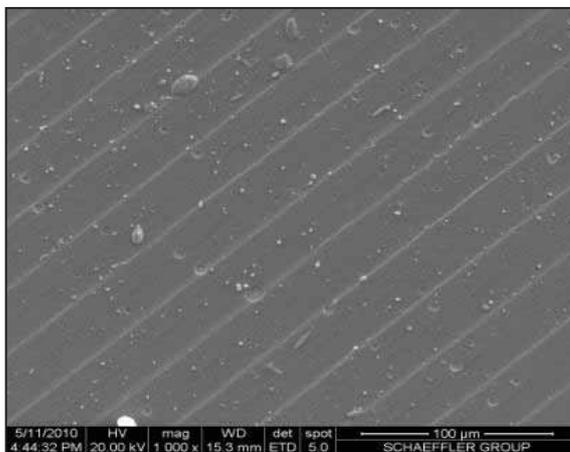
(e) e (f)). Não se observou deslocamento do filme nesta condição. De forma consistente, a presença da camada intermediária de TiN reduziu, de forma significativa, a detecção dos elementos de liga nas imagens das Figs. 5.1.3.3 (c) e (d), como também pode ser constatado pela baixa intensidade dos picos destes elementos no espectro de EDS correspondente (Figs. 5.1.3.3 (g)), o espectro de EDS adquirido no ponto claro indicou uma redução da camada de TiN, mostrando uma maior intensidade nos picos referentes aos elemento de liga do material (Fig. (h)). Mais uma vez, o substrato contendo a camada de TiN resultou em uma superfície mais irregular que aquela em que o filme foi depositado diretamente sobre o aço, como consequência do processo de usinagem da superfície do aço antes da aplicação do TiN e também devido à defeitos da camada de TiN.



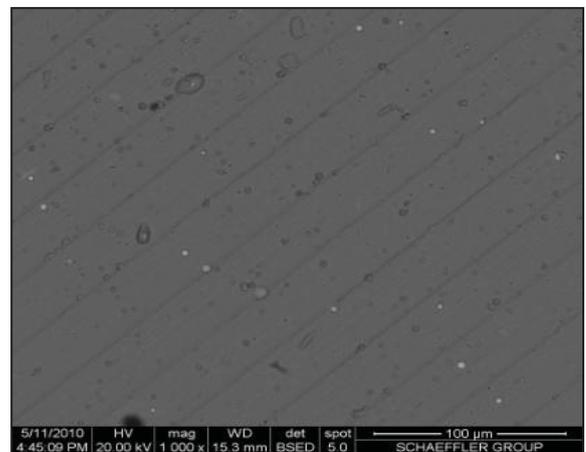
(a)



(b)



(c)



(d)

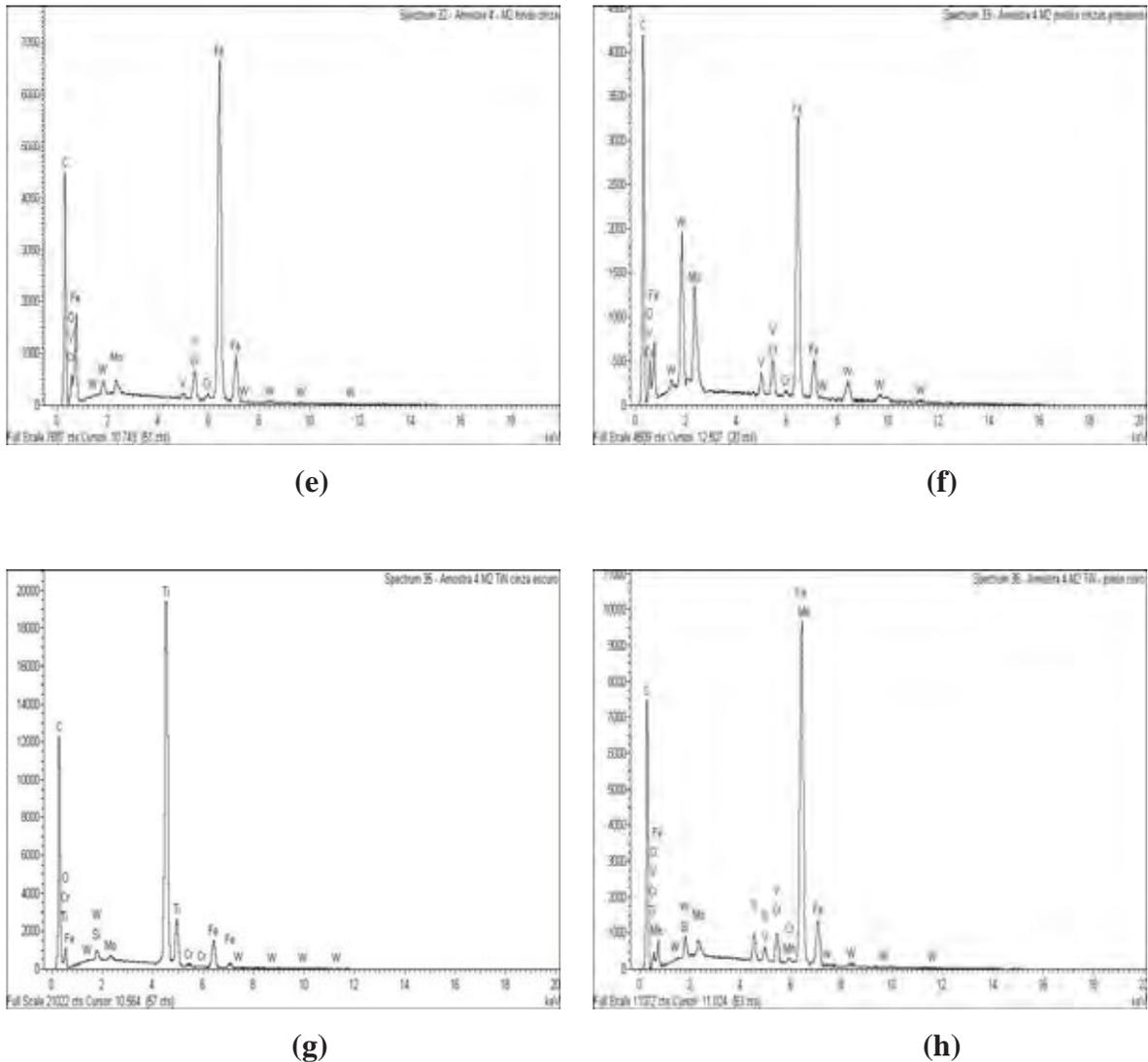
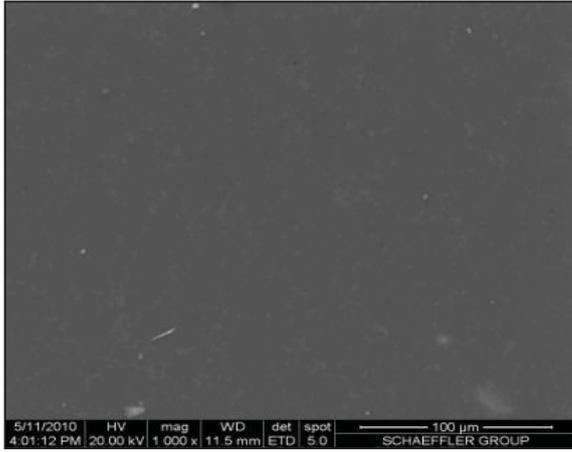


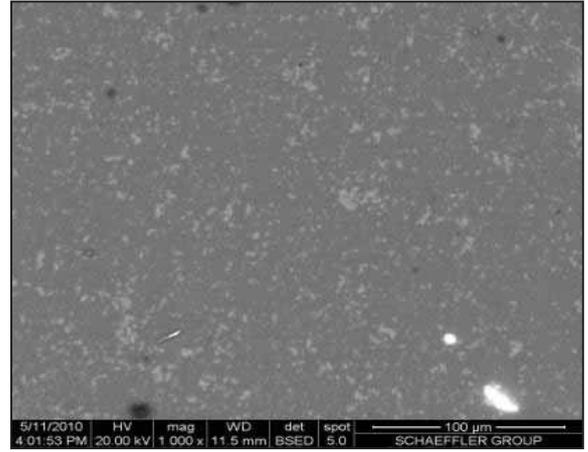
Fig. 5.1.3.3 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 como recebida revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de polarização de 1200 V obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS destas regiões (e) e (f). Imagem da superfície da liga revestida com TiN e subseqüentemente com o filme depositado a plasma aplicando-se pulsos de alta tensão de 1200 V obtidas com o detector ET (c), com o detector BSE (d), espectro de EDS desta região (g) e espectro de EDS do ponto claro (h).

Na Fig. 5.1.3.4 são apresentadas as imagens das superfícies do aço AISI M2 (Fig. 5.1.3.4 (a) e (b)) e do aço AISI M2 com TiN (Fig. 5.1.3.4 (c) e (d)) que receberam o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de 2400 V. Os espectros de EDS de diferentes regiões destas amostras (Figs. 5.1.3.4 (e), (f), (g), (h), (i) e (j)) também são apresentados.

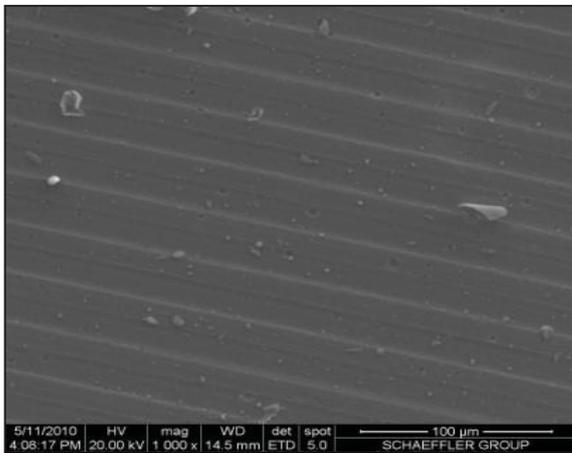
Muito embora ainda sejam evidentes as manchas brancas nas imagens da Fig. 5.1.3.4 (b), a menor intensidade dos picos relativos aos elementos de liga nos espectros de EDS adquiridos em diferentes regiões desta amostra revela o crescimento na espessura dos filmes. Aliando-se as informações da imagem da Fig. 5.1.3.4 (b) e dos espectros de EDS, pode-se concluir que o ponto brilhante nesta imagem representa uma falha no filme muito possivelmente por descolamento. Já o filme depositado sobre a camada de TiN (Fig. 5.1.3.4 (c) e (d)) apresentou, além dos padrões gerados pelo processo de usinagem da liga, dois outros tipos de defeitos: furos de dimensões bastante reduzidas como pequenos “buracos de agulha” regularmente distribuídos em uma matriz homogênea e estruturas maiores similares a particulados assentados na superfície do filme. Enquanto o primeiro pode ser uma consequência do recobrimento não uniforme do substrato, o segundo pode ter sido gerado pelo assentamento de poeira formada no plasma durante a deposição. Este resultado pode ser atribuído ao crescimento na taxa de ativação de espécies do plasma com o aumento de P. O aumento na energia transferida a espécies neutras por colisões iônicas aumenta a produção de fragmentos reativos na fase plasmas. Dependendo do grau de ativação, tais espécies podem se recombinar na própria fase plasma, gerando moléculas contendo carbono, hidrogênio e oxigênio de alto peso molecular, comumente chamados de particulados ou poeira que, através da força gravitacional ou da eletrostática, assentam na superfície do substrato. O surgimento de partículas de carbono inseridas na estrutura do filme também foi observado no trabalho desenvolvido por Mascagni, na deposição de carbonos amorfos hidrogenados pela IIDIP utilizando-se misturas de acetileno e argônio [56]. Tais estruturas foram observadas em maiores concentrações, nos filmes depositados sobre TiN com 1200 V (Fig. 5.1.3.3 (c) e (d)), ou seja, aumentando-se P de 1200 para 2400 V resultou em uma diminuição na proporção de defeitos na superfície do material. É interessante notar que os espectros EDS obtidos a partir da matriz em cinza, do ponto claro e dos pontos escuros nesta figura não apresentaram diferenças composicionais significativas.



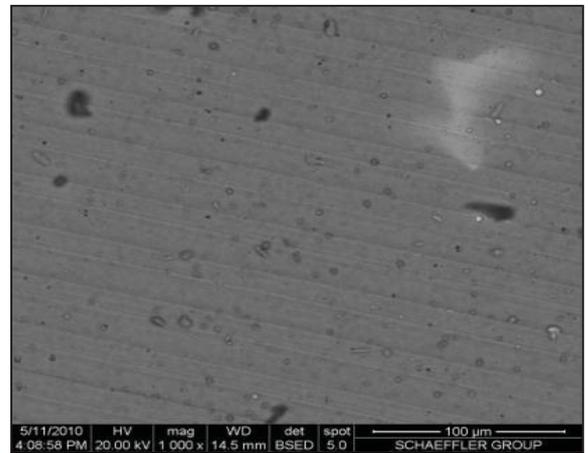
(a)



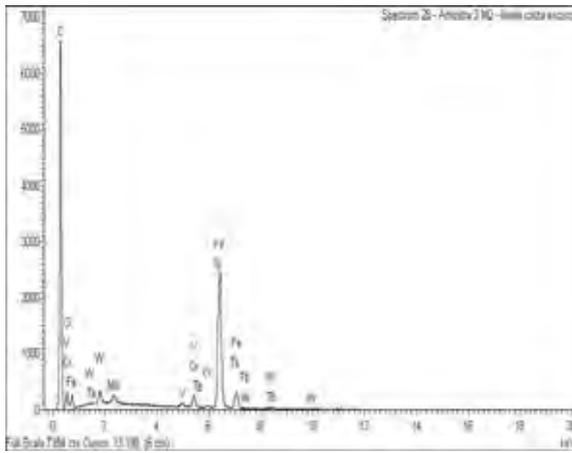
(b)



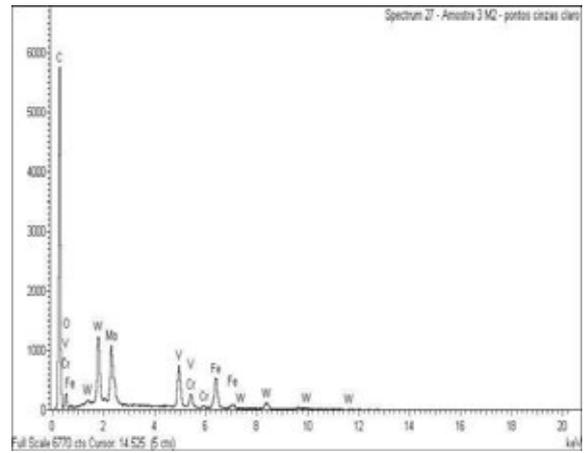
(c)



(d)



(e)



(f)

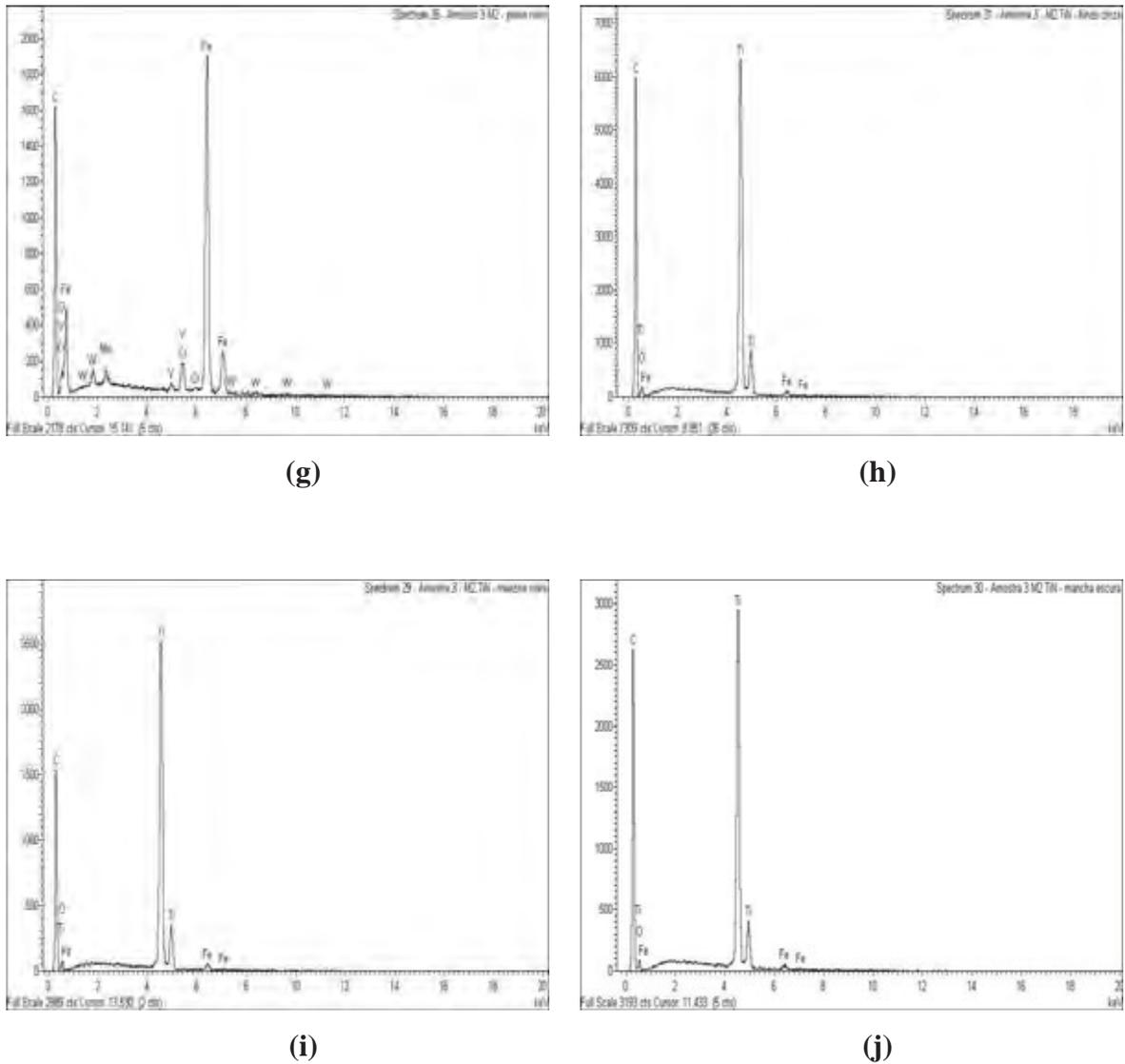
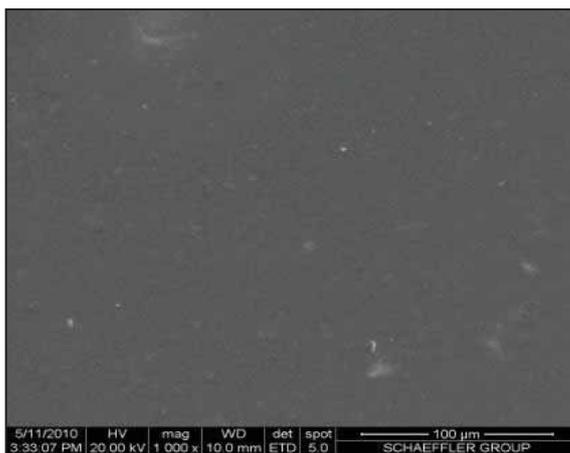


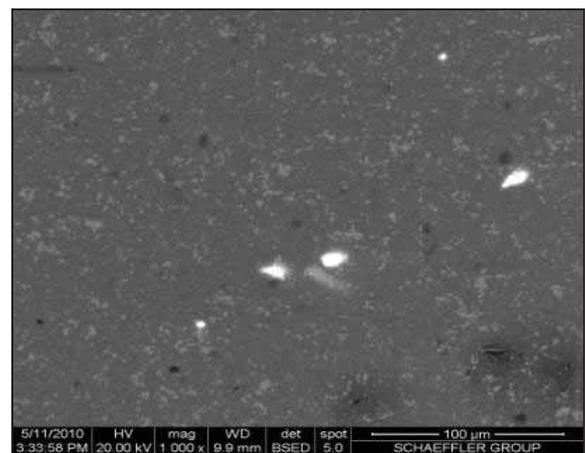
Fig. 5.1.3.4 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de polarização de 2400 V obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (e), ponto cinza claro (f) e ponto brilhante (g). Imagem da superfície da liga revestida com TiN e subsequentemente com o filme depositado a plasma aplicando-se pulsos de alta tensão de 2400 V obtidas com o detector ET (c), com o detector BSE (d) e espectros de EDS do fundo cinza (h), mancha clara (i), e ponto escuro (j).

A Fig. 5.1.3.5 mostra as imagens superficiais das amostras preparadas em plasmas com 3600 V de polarização, utilizando-se como substrato o aço AISI M2 (Fig. 5.1.3.5 (a) e (b)) e o aço AISI M2 contendo a camada de TiN (Fig. 5.1.3.5 (c) e (d)). Os espectros de

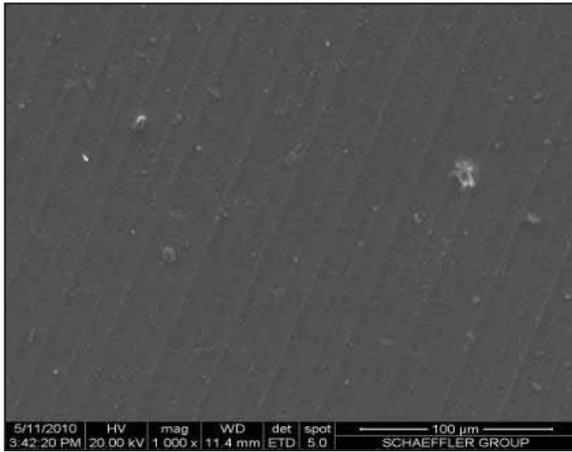
EDS são respectivamente apresentados nas Figs. 5.1.3.5 ((e), (f), (g)) e nas Figs. 5.1.3.5 (h) e (i)). A imagem do filme preparado diretamente sobre a liga é muito similar à encontrada no material preparado com pulsos de 2400 V. Entretanto, a concentração dos pequenos buracos aumentou com o aumento de P. O mesmo pode ser observado na imagem adquirida da amostra contendo a camada de TiN sob o filme. A concentração dos “buracos de agulha” e dos particulados assentados na superfície aumenta ligeiramente nesta amostra. Já os padrões característicos do processo de usinagem tornaram-se menos evidentes, indicando que a deposição do filme a plasma começa a recobrir tais defeitos, resultado consistente com o aumento na espessura da camada observado nos dados da Fig. 5.1.1.1. Pontos claros que indicam o descolamento do filme foram identificados somente nas amostras depositadas diretamente sobre o aço, indicando que a camada de TiN tem efeito benéfico na adesão do filme de carbono amorfo hidrogenado. Há relatos na literatura de melhora substancial na força de adesão de camadas de carbonos do tipo diamante a substratos de aço quando estes são bombardeados sequencialmente com íons de carbono e titânio [57-59]. A melhora é atribuída à formação de TiC na interface e é proporcional à concentração desta fase. Assim, a melhor estabilidade física dos filmes depositados sobre TiN pode estar relacionada à formação de TiC na interface pela reação de átomos de C do filme com os de Ti do substrato.



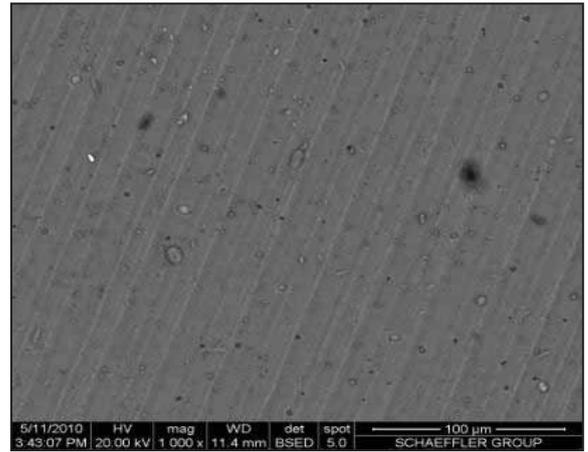
(a)



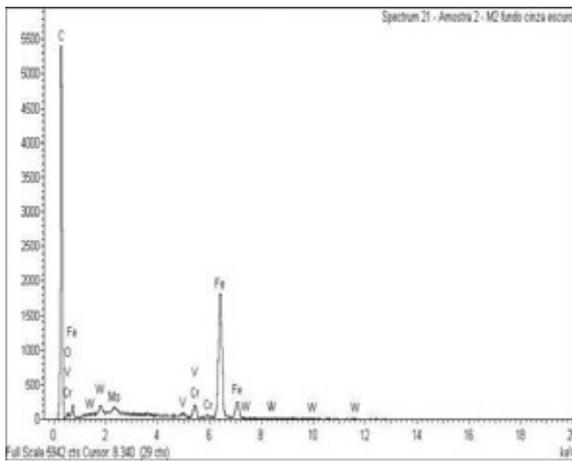
(b)



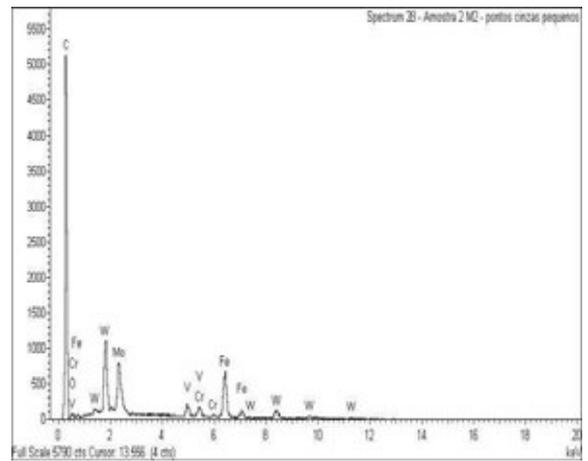
(c)



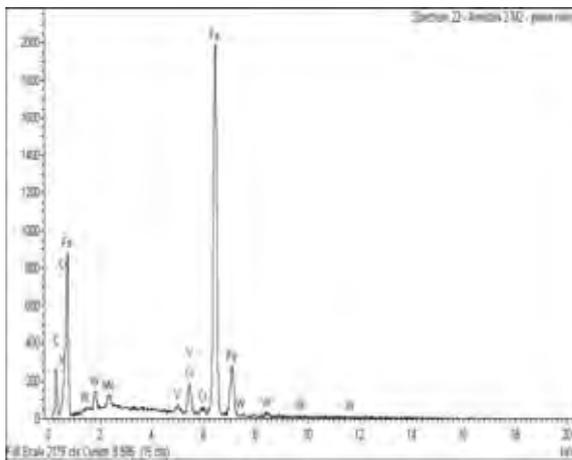
(d)



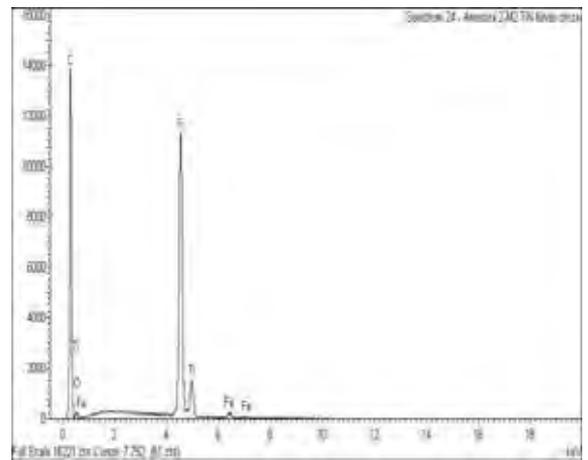
(e)



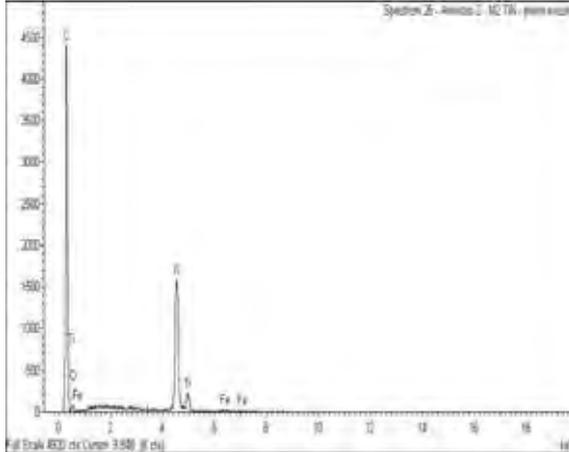
(f)



(g)



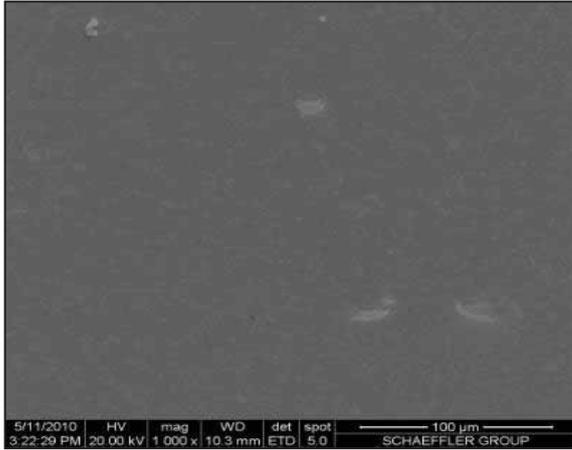
(h)



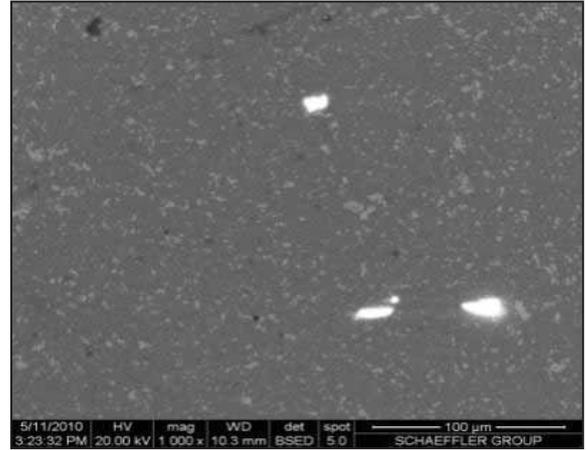
(i)

Fig. 5.1.3.5 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de polarização de 3600 V obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS do fundo cinza escuro (e), ponto cinza claro (f), e ponto brilhante (g). Imagem da superfície da liga revestida com TiN e subsequentemente com o filme depositado a plasma aplicando-se pulsos de alta tensão de 3600 V obtidas com o detector ET (c), com o detector BSE (d), e espectros de EDS fundo cinza (h), e ponto escuro (i).

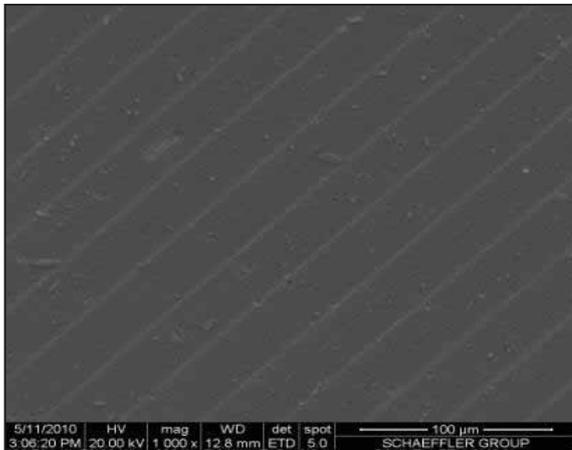
A Fig. 5.1.3.6 apresenta as imagens e os espectros EDS das amostras que foram recobertas com os filmes preparados sob as condições mais severas de pulso: 4000 V. Na imagem da superfície do aço AISI M2 revestido com o filme a plasma (Figs. 5.1.3.6 (a) e (b)), além das manchas claras distribuídas ao longo de toda a extensão da imagem são observadas manchas brilhantes evidenciando pontos defeituosos do filme que revelam o substrato. Na amostra do aço AISI M2 contendo a camada de TiN (Figs. 5.1.3.6 (c) e (d)), uma superfície muito similar à obtida com pulsos de 3600 V (Figs. 5.1.3.5 (c) e (d)) foi encontrada. Somente a concentração de material particulado parece ter sido ligeiramente diminuída neste caso.



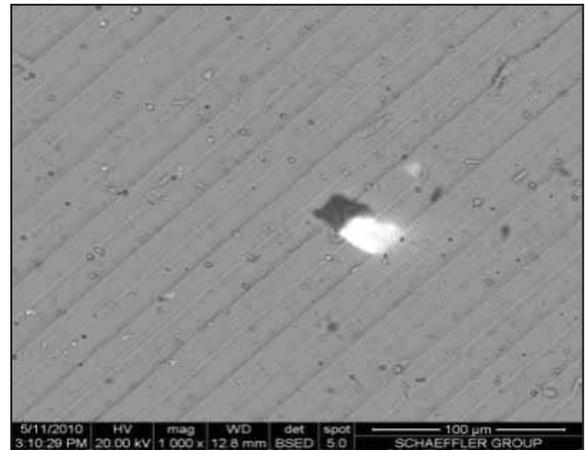
(a)



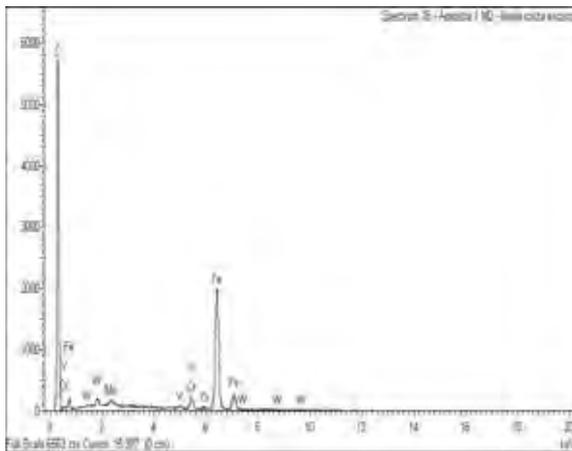
(b)



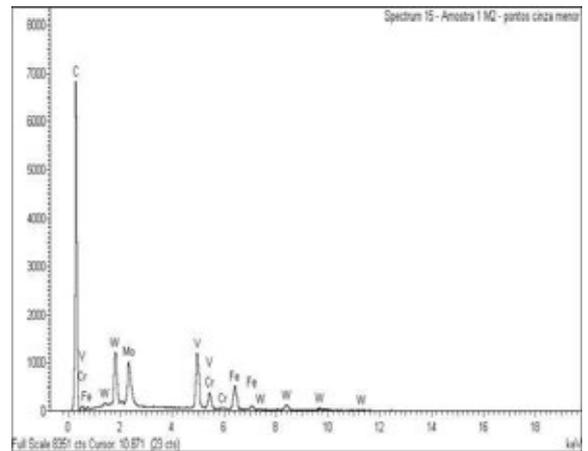
(c)



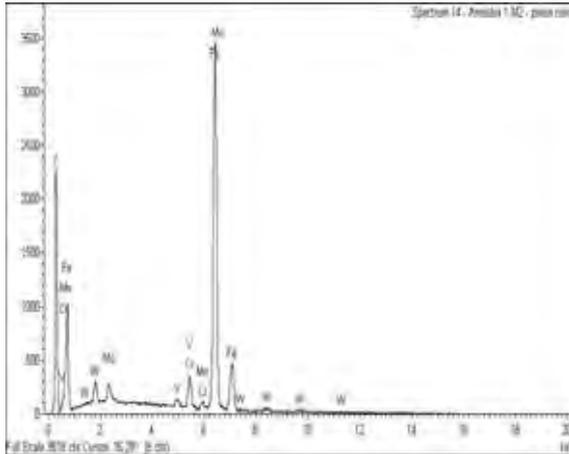
(d)



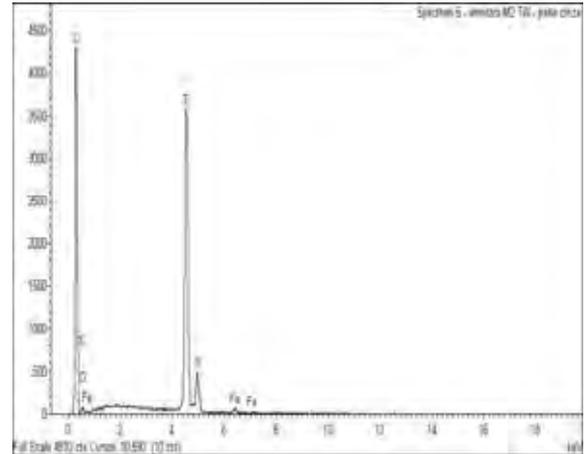
(e)



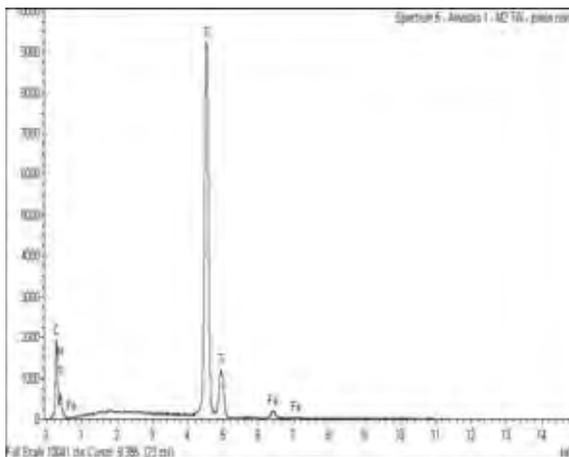
(f)



(g)



(h)



(i)

Fig. 5.1.3.6 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se pulsos de polarização de 4000 V obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza escuro (e), ponto cinza claro (f), e ponto brilhante (g). Imagem da superfície da liga revestida com TiN e subsequentemente com o filme depositado a plasma aplicando-se pulsos de alta tensão de 4000 V obtidas com o detector ET (c), com o detector BSE (d), e espectros de EDS, do fundo cinza (h), e ponto brilhante (i).

A partir dos resultados apresentados nesta seção pode-se constatar que houve a formação de um filme de carbono contendo contaminações com oxigênio em todas as condições de polarização empregadas. Todavia, a superfície resultante depende do tipo de substrato utilizado e dos valores de P. A adesão do filme depositado a plasma é melhor quando a camada de TiN está presente e a superfície com a menor concentração de defeitos e a melhor estabilidade física foi a obtida com 3600 V de tensão de polarização.

5.1.4 Molhabilidade

A Fig. 5.1.4.1 mostra o ângulo de contato, θ , da superfície preparada sobre o vidro em função de P. Todos os resultados apresentados nesta figura foram adquiridos imediatamente após o processo de deposição. Para a amostra preparada com pulsos de 1000 V, valores de θ em torno de 60° foram obtidos. Aumentando-se P entre 1200 e 4000 V resultou em valores de ângulo de contato entre 70° e 81° , ou seja, um aumento médio de 16,5 % com relação à amostra preparada com a menor tensão de polarização. Este resultado está de acordo com as variações observadas na composição química das camadas, obtidas por espectroscopia no infravermelho (Fig.5.1.2.1). O espectro de infravermelho do filme depositado com o menor valor de P revelou maiores proporções de grupos contendo oxigênio e hidrogênio que os preparados com os maiores valores de P. A incorporação de oxigênio na estrutura do material gera grupos polares que exercem forças eletrostáticas sobre as moléculas de água, também polares, espalhando-as sobre a superfície. Há relatos na literatura de que filmes de a-C:H com concentrações de hidrogênio maiores que 30% apresentam características altamente hidrofílicas [60]. Muito embora a molhabilidade seja um resultado de interações promovidas entre espécies do líquido e das espécies das primeiras monocamadas do material e a espectroscopia no infravermelho caracterizar toda a extensão dos filmes, 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.

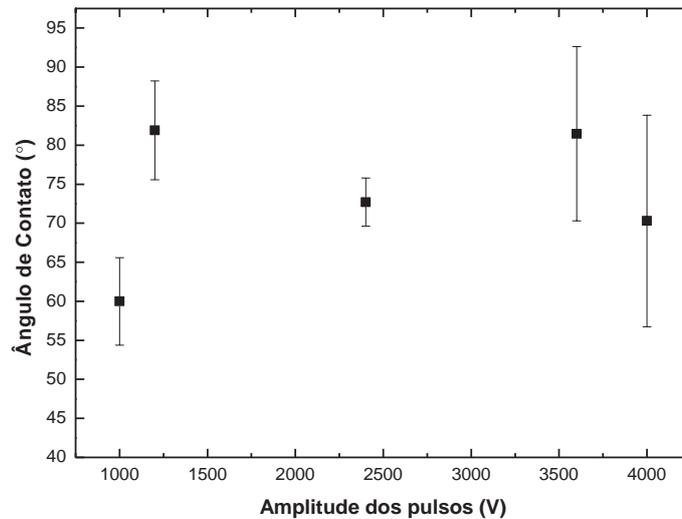


Fig. 5.1.4.1 - Ângulo de contato em função da amplitude dos pulsos de polarização.

5.1.5 Estabilidade Física

A tabela 5.1.5.1 mostra os resultados da estabilidade física, por exposição ao ar, dos filmes depositados nos diferentes substratos por PECVD e pela IIDIP variando-se a magnitude dos pulsos de 1000 a 4000 V, na qual, a estabilidade física dos filmes que deslocaram dos substratos são apresentadas como “ruim” e dos filmes que não deslocaram são apresentadas como “boa”. É conhecido que os filmes de carbono amorfo hidrogenado, depositados por PECVD, não têm boa aderência quando depositados diretamente sobre substrato de aço. Este fenômeno é uma consequência da conexão entre o filme de carbono amorfo hidrogenado e o substrato de aço ser fraca. O Fe tem efeito catalítico sobre o carbono fazendo tais espécies difundirem da interface para o aço, deteriorando a conexão entre os materiais. Nestes casos, para se melhorar a aderência usa-se normalmente uma interface de Si, filmes multicamadas ou pré-tratamento do substrato [58]. Foi constatado no presente trabalho que, quando os filmes foram preparados sem a aplicação de pulsos de alta tensão nos substratos (amostras 0 V na tabela), houve descolamento completo em todos os substratos, algumas horas após o procedimento de

deposição. Os filmes preparados pela IIDIP com pulsos de baixa intensidade (1000 a 2400 V) descolaram do substrato aproximadamente três semanas depois de terem sido depositados. Tais resultados são atribuídos aos altos níveis de tensão interna gerados no material quando a taxa de deposição é elevada. Quando um número elevado de moléculas precursoras chega simultaneamente à superfície não há tempo para que estas encontrem o melhor ponto de conexão na estrutura. O assentamento ocorre de forma completamente aleatória, gerando uma série de defeitos estruturais que dão origem a tensões internas. Outro fator que deve ser considerado é o tamanho dos fragmentos que chegam à superfície para formar o filme. Fragmentos pequenos, de baixo peso molecular, conseguem encontrar a posição preferencial na estrutura mais facilmente que moléculas grandes. Então, quando a reatividade na fase plasma é alta, partículas grandes são assentadas, contribuindo para uma maior densidade de defeitos e, conseqüentemente, para um maior nível de tensão interna nos filmes. Em carbonos amorfos hidrogenados sabe-se que a tensão interna está diretamente relacionada com a proporção de átomos de C com hibridização sp^3 . Elevadas proporções de átomos de C com hibridização sp^3 são desejáveis por aumentarem a dureza da camada, mas provocam também descolamento do filme por aumentarem os níveis de tensão interna. São duas tendências em oposição e muitos trabalhos têm sido desenvolvidos de forma a encontrar uma condição ótima entre dureza e durabilidade.

É interessante notar neste trabalho, que muito embora a interface de Si não tenha sido aplicada, conseguiu-se boa aderência dos filmes ao substrato. Este resultado é uma conseqüência do processo de deposição empregado que produziu diluição da superfície do substrato com átomos constituintes do filme, permitindo o estabelecimento de ligações covalentes entre os dois materiais e melhorando assim suas conectividades. Tanto a implantação direta de átomos de C quando a implantação de recuo contribuem para este processo. Os filmes depositados com 3600 e 4000 V de polarização não descolaram, mas apresentaram pontos claros espalhados sobre a superfície do material, muito possivelmente devido ao desprendimento parcial nestas regiões. Portanto, quando se considera a aderência dos filmes aos substratos, as amostras que apresentaram os melhores resultados foram os filmes depositados pela IIDIP com 3600 e 4000 V de tensão de polarização.

Tabela 5.1.5.1 – Estabilidade física dos filmes depositados nos diferentes substratos em função da tensão de polarização empregada na IIDIP.

Magnitude do pulso (V)	Estabilidade Física do Filme				
	Aço SAE 1020	Inox 304	Aço AISI M2	Aço AISI M2 c/ TiN	Vidro
0	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim
1000	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim
1200	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim
2400	Boa	Ruim	Boa	Boa	Boa
3600	Boa	Boa	Boa	Boa	Boa
4000	Boa	Boa	Boa	Boa	Boa

5.1.6 Microestrutura

A Fig. 5.1.6.1 mostra o espectro Raman do filme depositado sobre lâmina de vidro utilizando-se pulsos de polarização de 2400 V, característicos dos demais espectros obtidos neste trabalho (3600 e 4000 V). Os espectros das amostras preparadas com pulsos de 1000 e 1200 V não são apresentados, pois estas não apresentaram durabilidade e descolaram antes da realização das análises.

A inclinação apresentada pelo espectro é característica de filmes com alto teor de hidrogênio. Para percentuais de H entre 40 a 45%, o fundo de fotoluminescência normalmente encobre o sinal Raman de um filme a-C:H [61-63]. Conforme pode ser constatado, os espectros não apresentam claramente as bandas D e G, devido ao efeito da fotoluminescência, impossibilitando a deconvolução das bandas.

Casiragi et al [64] classificou os filmes a-C:H com alto teor de hidrogênio (40-50%) como carbono amorfo polimérico (PLCH). Estes tipos de filmes podem ter

aproximadamente 60% de hibridações sp^3 , mas a maioria destas ligações sp^3 são terminações de hidrogênio, o que deixa o filme com baixa dureza e baixa densidade.

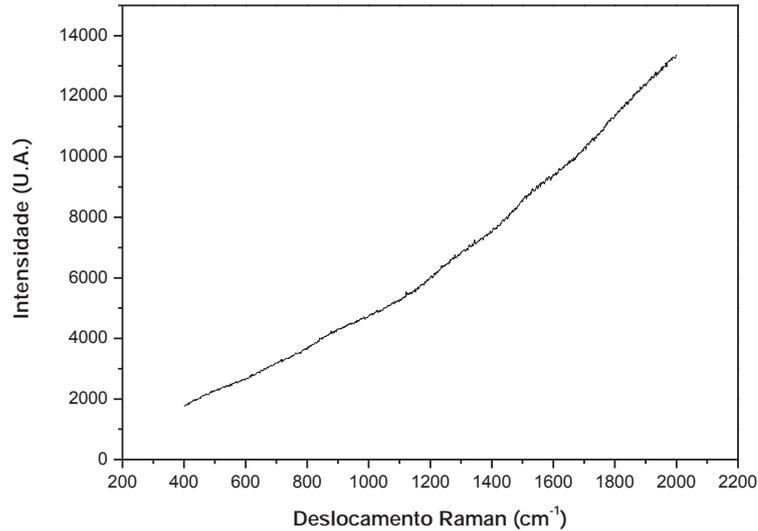


Fig. 5.1.6.1 – Espectro Raman do filme a-C:H depositado com a amplitude do pulso de polarização de 2400 V.

5.1.7 Dureza dos Filmes

As Figs. 5.1.7.1 e 5.1.7.2 mostram, respectivamente, o comportamento da dureza em função da profundidade para os filmes preparados com pulsos de diferentes intensidades sobre o aço AISI M2 e sobre o revestimento de TiN. As durezas do aço como recebido e do revestimento de TiN foram medidas e também são apresentadas nas respectivas figuras. Mais uma vez, as amostras depositadas utilizando-se pulsos de 1000 e 1200 V não foram analisadas pois descolaram logo após a deposição.

Os filmes depositados sobre o aço empregando-se os pulsos de maior intensidade (3600 e 4000 V) resultaram em valores de dureza maiores que os encontrados nas amostras preparadas com 2400 V. Tais resultados são consistentes com os dados de espectroscopia no infravermelho, que revelaram um maior caráter polimérico para o filme depositado com pulsos de 2400 V. A mesma tendência foi obtida quando as medições foram realizadas nas amostras contendo a camada de TiN. Todavia, os patamares de cada curva são ligeiramente menores que os obtidos nas amostras preparadas diretamente sobre o aço M2. Esta discrepância é uma consequência das irregularidades presentes nas superfícies contendo a

camada de TiN (Figs. 5.1.3.1 (d) e (e)) devido ao processo de torneamento duro do substrato. Sabe-se que quando a rugosidade do substrato cresce, os valores de dureza resultantes são subestimados [65], conforme constatado nos resultados das Figs. 5.1.7.1 e 5.1.7.2. Isto faz com que as incertezas relacionadas com as curvas da Fig.5.1.7.2 sejam substancialmente maiores que as encontradas para as curvas da Fig.5.1.7.1.

Informações muito importantes também são obtidas quando se comparam as dimensões das incertezas nas diferentes curvas. Na Fig.5.1.7.1, o experimento com maior incerteza foi o relacionado à amostra preparada com 2400 V que, por sua vez, apresentou rachaduras em algumas regiões, conforme constatado pela imagem superficial da Figs 5.1.3.4 (a) e (b). Então, durante os procedimentos de nanoindentação, o filme pode romper mediante a aplicação da carga, aumentando a incerteza na determinação da dureza. Esta constatação não é válida para os resultados da Fig.5.1.7.2, visto a amplitude das incertezas ser bem menor neste caso. Deve-se considerar, entretanto, que para tal amostra há indícios de melhora significativa na adesão do filme pela presença da camada de TiN (Figs. 5.1.3.4 (f) e (g)). Para os filmes depositados com 3600 e 4000 V de polarização, as dimensões das barras de erro são consistentes com as concentrações de irregularidades observadas na superfície. O filme preparado com 4000 V apresentou redução na proporção de defeitos superficiais quando comparado com o depositado com 3600 V (Figs. 5.1.3.5 (a), (b), (f) e (g), e Figs. 5.1.3.6 (a), (b), (f) e (g)).

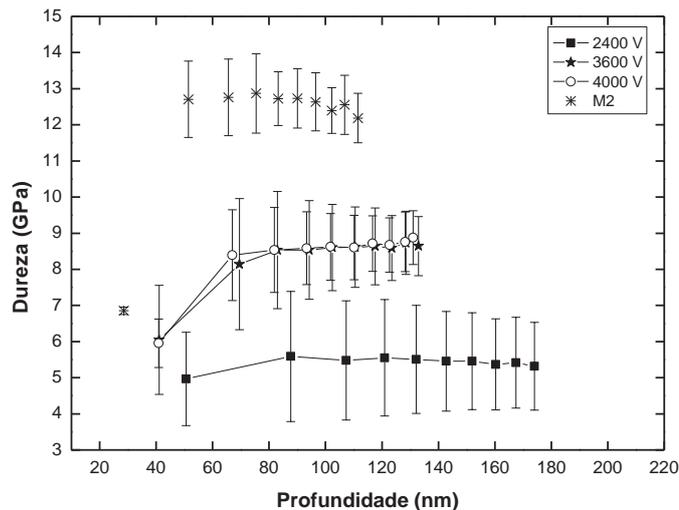


Fig. 5.1.7.1 – Dureza em função da profundidade de penetração do indentador para os filmes depositados com diferentes tensões de polarização diretamente sobre o aço AISI M2. Os valores de dureza para o substrato como-recebido também são apresentados

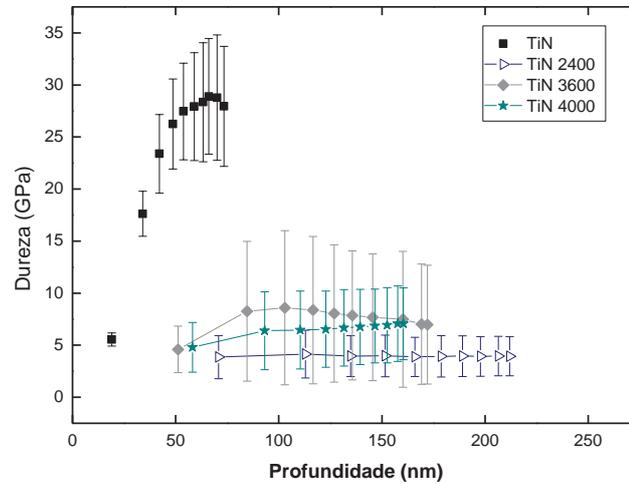


Fig. 5.1.7.2 – Dureza dos filmes depositados com diferentes tensões de polarização sobre o revestimento de TiN em função da profundidade de penetração da ponta de diamante.

Para evitar a interferência da rugosidade superficial do substrato nos resultados, a dureza de cada amostra foi determinada a partir dos dados da Fig. 5.1.7.1 em profundidades que correspondem a cerca de 15% da espessura total da camada. Os resultados são apresentados na Fig. 5.1.7.3 em função de P.

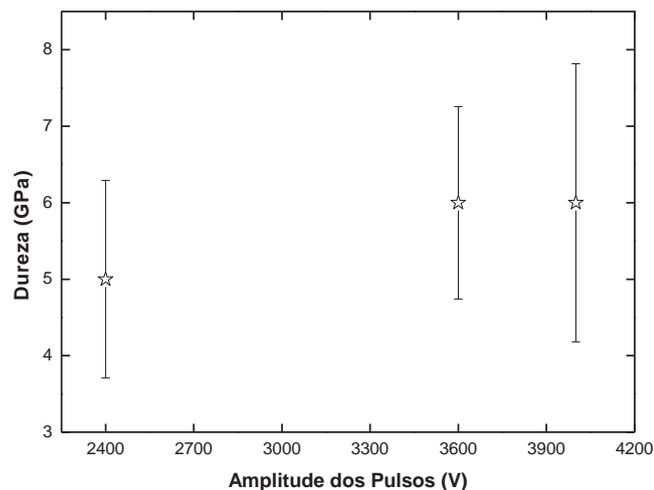


Fig. 5.1.7.3 – Dureza dos filmes depositados com diferentes tensões de polarização sobre o aço AISI M2 polido em função da profundidade de penetração da ponta de diamante limitada a 15 % da espessura da camada.

Há crescimento de cerca de 17 % na dureza quando P é aumentado de 2400 para 3600 V. Aumentando-se ainda mais P não produz variações significativas na dureza que permanece em torno de 6,0 GPa. Os valores obtidos neste trabalho são típicos de carbonos amorfos hidrogenados depositados a plasma e com diferentes proporções de hidrogênio na estrutura. De acordo com o modelo da sub-implantação [66-67], íons de C devem possuir energia suficiente para serem implantados, ultrapassando a superfície. Quando a energia não é suficiente para tal, as espécies são depositadas na superfície e a estrutura cresce com elevada proporção de grupos sp^2 . Quando a energia dos íons é aumentada, eles são implantados em regiões abaixo da superfície, produzindo aumento na densidade local. Se a temperatura não é alta o suficiente, os interstícios permanecem nestas posições e a alta densidade precipita sítios sp^3 . Quando a energia dos íons é aumentada, cresce também a probabilidade de implantação, a densidade nos locais de implantação e então a precipitação de grupos sp^3 , aumentando a concentração desta hibridização na estrutura. De modo a favorecer este mecanismo, a energia média dos íons projéteis deve estar entre 100 e 200 eV [52]. Quando a energia é aumentada além deste valor, a elevação na temperatura da região permite que os íons retornem para superfície antes que a configuração sp^3 seja estabilizada. A densidade volta a cair tão bem como a proporção dos centros sp^3 . A estrutura tende a grafitar nestas situações. Considerando-se tais informações e os resultados da Fig.5.1.7.3 pode-se dizer que o filme depositado com polarização de 2400 V é um material com maior característica polimérica e os depositados com 3600 e 4000 V são carbonos amorfos hidrogenados com menores proporções de H e maiores concentrações de átomos de C com hibridizações sp^3 . Caso a amplitude dos pulsos tivesse sido ainda mais aumentada nas deposições, dever-se-ia obter filmes com menores valores de dureza, menores proporções de H e com propriedades muito similares a do grafite.

Considerando-se os resultados de dureza, os filmes que apresentaram os melhores resultados foram os preparados com pulsos de 3600 e 4000 V. Quando se considera os custos para a produção destes materiais, a camada preparada com 3600 V polarização torna-se a mais viável.

5.1.8 Coeficiente de Atrito

5.1.8.1 Coeficiente de Atrito Medido com Carga de 2 N

A Fig. 5.1.8.1.1 mostra o coeficiente de atrito do filme de a-C:H em função do tempo de teste para as amostras preparadas com diferentes tensões de polarização sobre

aço AISI M2 polido, utilizando-se um força normal padrão de 2 N para todas as medições realizadas. O coeficiente de atrito, μ , entre a esfera e o substrato não revestido também é apresentado.

Observou-se valores muito para o coeficiente de atrito entre o par esfera e substrato antes da deposição dos filmes de a-C:H. Estes valores podem estar associados a um paralelismo ruim entre a superfície da amostra apoiada na base do tribômetro e a superfície da amostra tocada pela esfera. Este paralelismo ruim pode ter sido produzido durante o processo de polimento das amostras.

Para o filme depositado com $P = 2400$ V, observa-se, no início do teste, o coeficiente de atrito com um valor próximo a 0,24, atingindo 0,78 depois de 22 s e depois estabilizou-se em torno de 0,7. Esta transição provavelmente ocorreu devido à transferência de material ou a formação de uma tribocamada a partir da reação de componentes do par e da atmosfera. O coeficiente de atrito do filme depositado com $P = 3.600$ V apresentou valor inicial ligeiramente maior que o observado na amostra depositada com pulsos de 2400 V, todavia, após os mesmos 7 s de teste, o crescimento em μ foi menor na presente amostra ($\sim 0,28$) atingindo 0,29 após 14 s. Essa transição pode ser atribuída a uma diminuição das rugosidades superficiais da amostra produzida pelo contato durante o movimento da esfera. Há crescimento contínuo em μ a partir de 14 s, alcançando o valor de 0,68 em 84 s, muito possivelmente pela formação da tribocamada. Este valor é mantido até o tempo de 220 s, estabelecendo-se um patamar onde são observados mínimos súbitos no coeficiente de atrito em 99, 133, 150 e 184 s. O coeficiente de atrito volta a crescer atingindo 0,89 em 246 s e oscilando entre 0,79 e 0,86 até 300 s, quando a camada rompe por completo e o teste passa a revelar a interação entre a esfera e o aço M2.

O coeficiente de atrito inicial para o filme depositado com $P = 4000$ V, foi ainda menor (0,17) que o encontrado nas demais amostras. Todavia, este valor não se mantém, aumentando para 0,78 em somente 22 s, o que revela a rápida remoção da camada e a interação da esfera com o aço do substrato.

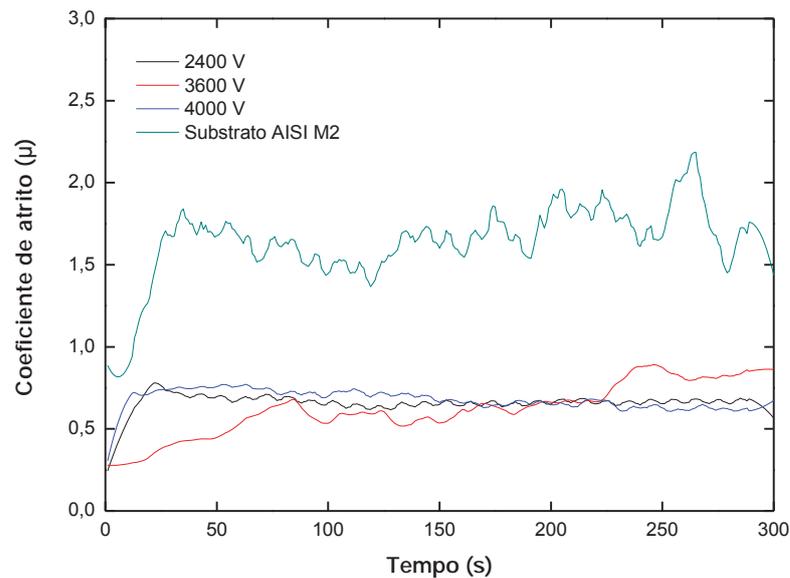


Fig. 5.1.8.1.1 – Coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado depositado com diferentes tensões de polarização sobre aço AISI M2 polido.

A Fig. 5.1.8.1.2 mostra a imagem da trilha deixada pelo movimento da esfera em contato com a superfície durante a medição do coeficiente de atrito para o filme depositado diretamente sobre aço AISI M2 com $P = 2400$ V. Na Fig.5.1.8.1.2 (a) são apresentadas algumas regiões importantes para a análise. As áreas rotuladas por “A” e “D” nesta figura representam a região do filme não afetada pelo teste que juntamente com o seu espectro de EDS (5.1.8.1.2 (b)) revelam a preservação do material. Na área de análise “B” verifica-se que o deslizamento da esfera sobre a superfície da amostra provocou um desgaste por adesão com deslocamento do filme, e o espectro de EDS correspondente (Fig. 5.1.8.1.2 (c)) mostra a presença dos elementos de liga do substrato e também um pequeno pico de carbono, podendo ser um vestígio do filme ou do próprio material do substrato. Os pontos “C” e “E” revelam que ocorreu a formação de uma tribocamada rica em oxigênio. A presença de oxigênio indica uma reação triboquímica na interface de contato entre o corpo, contracorpo e a atmosfera. Estas constatações são confirmadas pelo espectro de EDS desta região (Fig.5.1.8.1.2(d)).

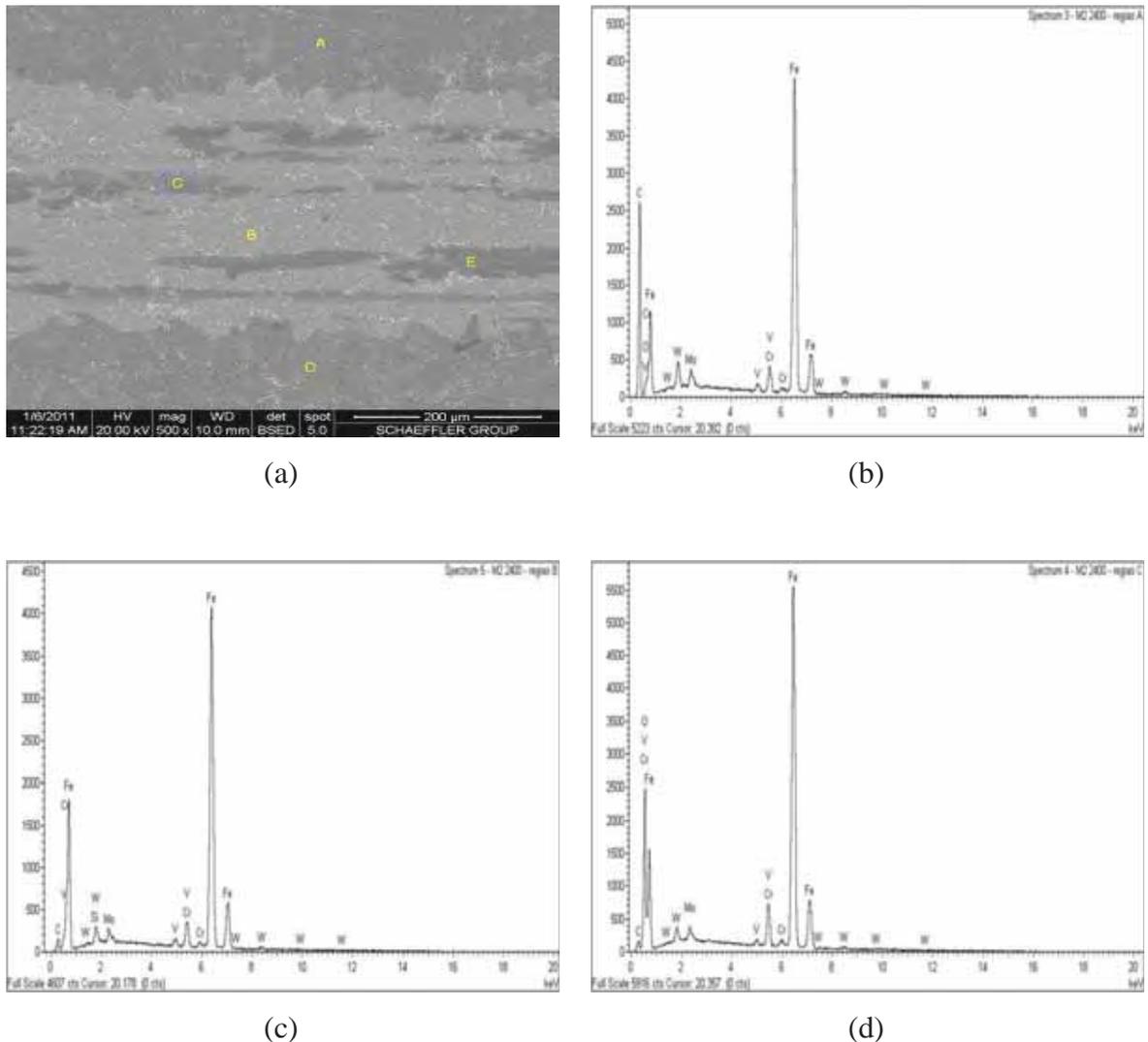


Fig. 5.1.8.1.2 – Análise da trilha formada durante a medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e a-C:H aplicado no substrato de aço AISI M2 com $P = 2.400$ V: (a) imagem adquirida com o detector BSE, (b) espectro EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

Para a amostra contendo o filme depositado com 3600 V, cujos resultados são apresentados na Fig. 5.1.8.1.3, verifica-se que ocorreu a formação de uma tribocamada rica em oxigênio na região “A”, conforme mostrado pelo espectro de EDS desta região (Fig. 5.1.8.1.3 (b)). Na área de análise “B” verifica-se que o deslizamento da esfera provocou um desgaste do filme por adesão, com remoção completa da camada, conforme constatado pelo espectro de EDS desta região (Fig. 5.1.8.1.3 (c)) e também pelos resultados de coeficiente de atrito. A área de análise “C” mostra a superfície do filme não atingida pelo tribômetro e a Fig. 5.1.8.1.3 (d) seu respectivo espectro de EDS.

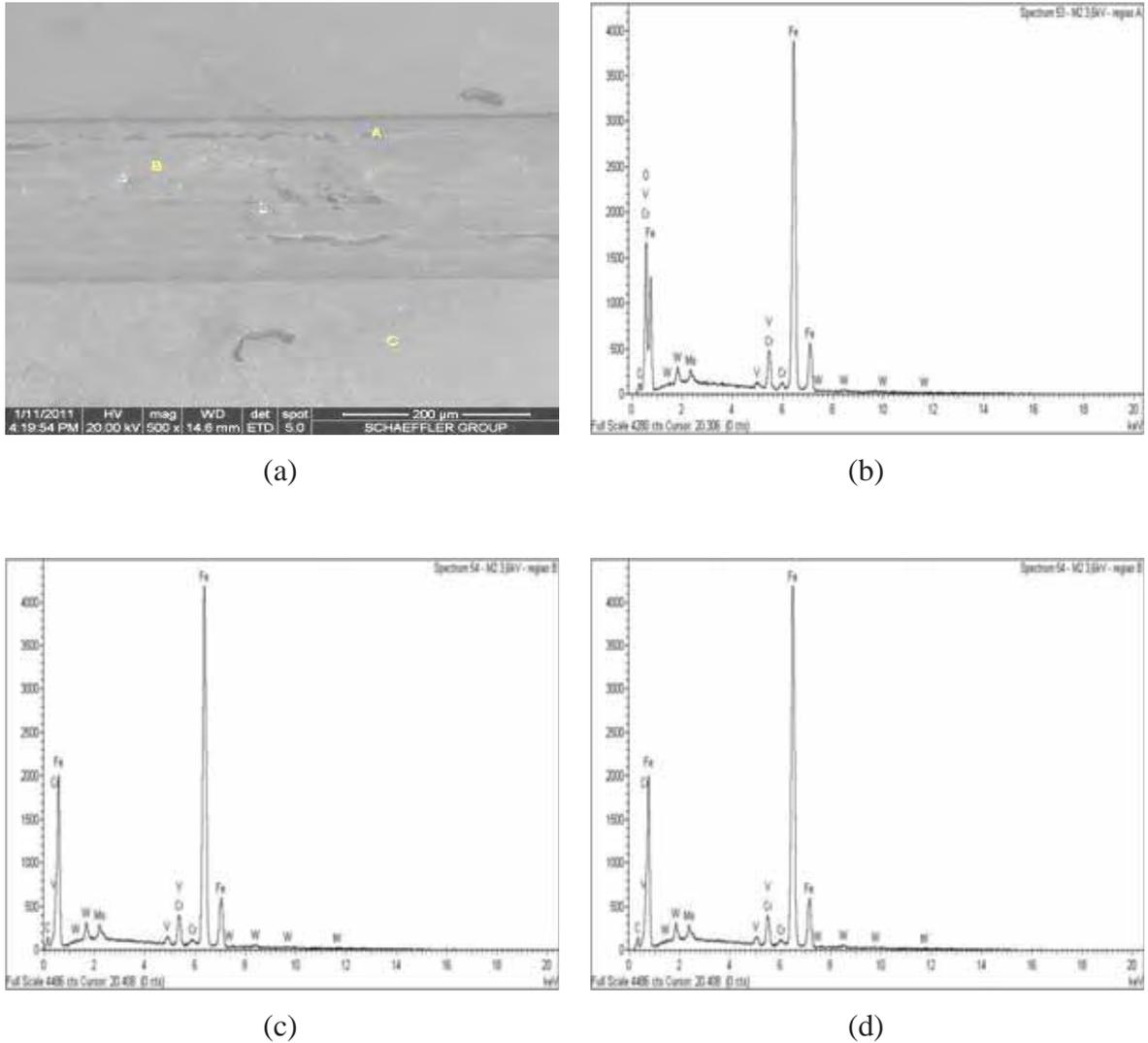


Fig. 5.1.8.1.3 – Análise da trilha formada durante a medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e a-C:H aplicado no substrato de aço AISI M2 com $P = 3600$ V: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

Já a Fig. 5.1.8.1.4 mostra os resultados obtidos quando a amostra recebeu o filme a plasma preparado com 4000 V de polarização. Resultados muito parecidos aos discutidos para amostra preparada com 3600 V foram encontrados. Todavia, a formação de uma tribocamada rica em oxigênio aconteceu com uma intensidade maior no presente caso e houve uma completa remoção do filme, mesmo da região não atingida pela esfera do tribômetro. Esta última constatação é evidenciada pela diminuição na intensidade do pico de carbono na região “C” (Fig. 5.1.8.1.4 (b)).

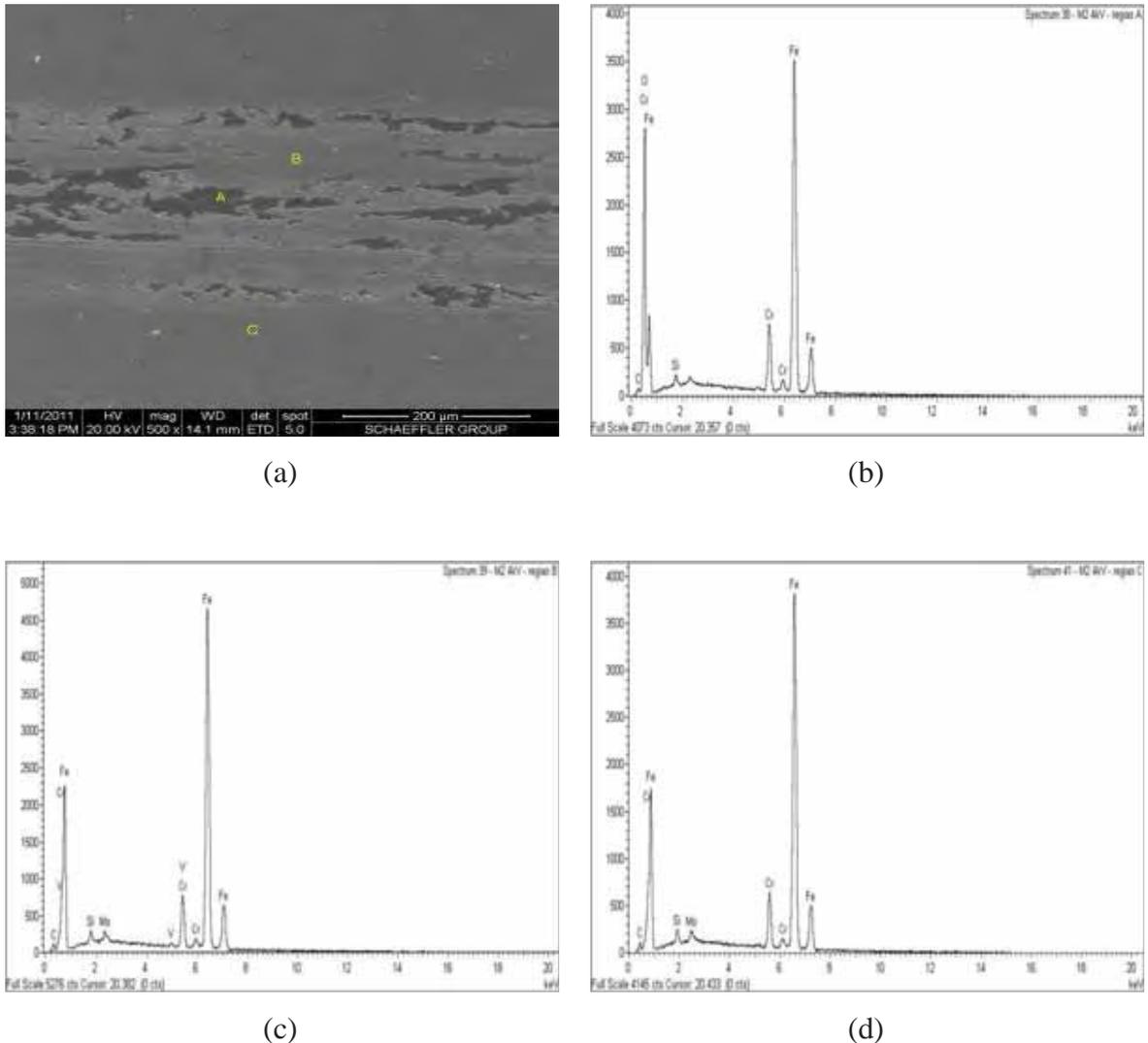


Fig. 5.1.8.1.4 – Análise da trilha formada durante a medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e a-C:H aplicado no substrato de aço AISI M2 com $P = 4000$ V: (a) imagem obtida com o detector ET, (b) espectro EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A Fig. 5.1.8.1.5 mostra as tendências no coeficiente de atrito em função do tempo de teste para as amostras preparadas sobre o aço com camada de TiN. O coeficiente de atrito entre a esfera e o substrato não revestido a plasma também é apresentado.

O coeficiente de atrito no início do teste para a amostra preparada com $P = 2400$ V, 0,16, foi ainda menor que os obtidos nas amostras anteriormente analisadas. Após 12 s o coeficiente de atrito atingiu um valor próximo de 0,23, caindo para cerca de 0,21 após 17 s de teste. Essa transição ocorreu, provavelmente, pela passivação das rugosidades

superficiais da amostra pela esfera. A partir de 17 s, μ aumentou gradativamente até 0,6 em aproximadamente 123 s, diminuiu para 0,52 em 23 s e se manteve próximo deste valor até 300 s.

Para o filme depositado com $P = 3600$ V, o valor inicial de μ foi próximo de 0,23, atingindo cerca de 0,24 depois de 2 s, e então diminuindo para 0,22 em aproximadamente 27 s. A partir daí, notam-se dois crescimentos suaves em μ : o primeiro até 0,3 (176 s), e o outro, até cerca de 0,50 (300 s). Muito embora tenha sido observada tendência de crescimento, μ não atingiu os patamares apresentados para o substrato não revestido.

Quando a superfície recebeu o filme depositado com pulsos de 4000 V, o valor inicial de μ foi 0,15 até 13 s de teste. A partir daí aumentou gradativamente até um valor próximo de 0,75 (200 s) e se manteve, na média, próximo deste valor até atingir 300 s. É interessante notar neste caso, que o coeficiente de atrito foi superior ao encontrado para o substrato não revestido a plasma para os maiores tempos de teste.

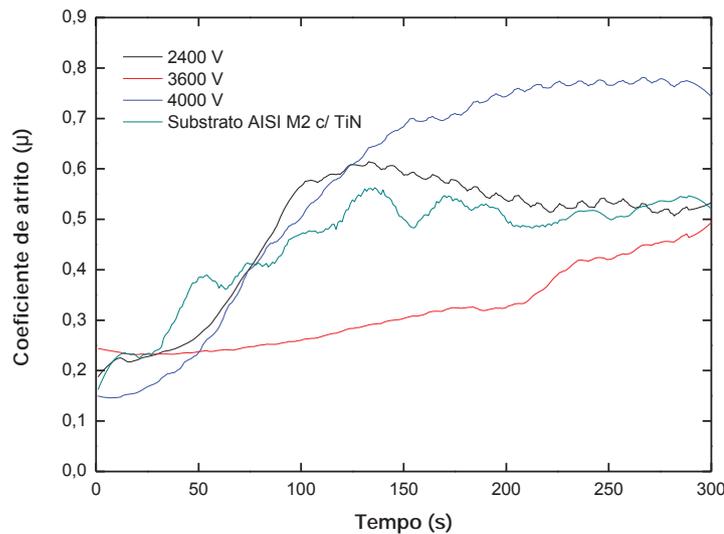


Fig. 5.1.8.1.5 – Coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado depositado com diferentes tensões de polarização sobre aço AISI M2 com camada de TiN.

A Fig. 5.1.8.1.6 mostra a imagem da trilha formada na amostra preparada em plasmas com $P = 2400$ V. As áreas “A” e “D” na Fig. 5.1.8.1.6 (a) mostram a superfície do filme fora da trilha e a Fig. 5.1.8.1.6 (b) o respectivo espectro de EDS, onde não são observadas alterações. Nas regiões “B” e “C”, verifica-se que o deslizamento da esfera

provocou um desgaste do filme por adesão. A ausência de Carbono no espectro destas regiões é um indício de que o filme foi completamente removido. O espectro de EDS da região “C” indica que houve a formação de uma tribocamada rica em oxigênio.

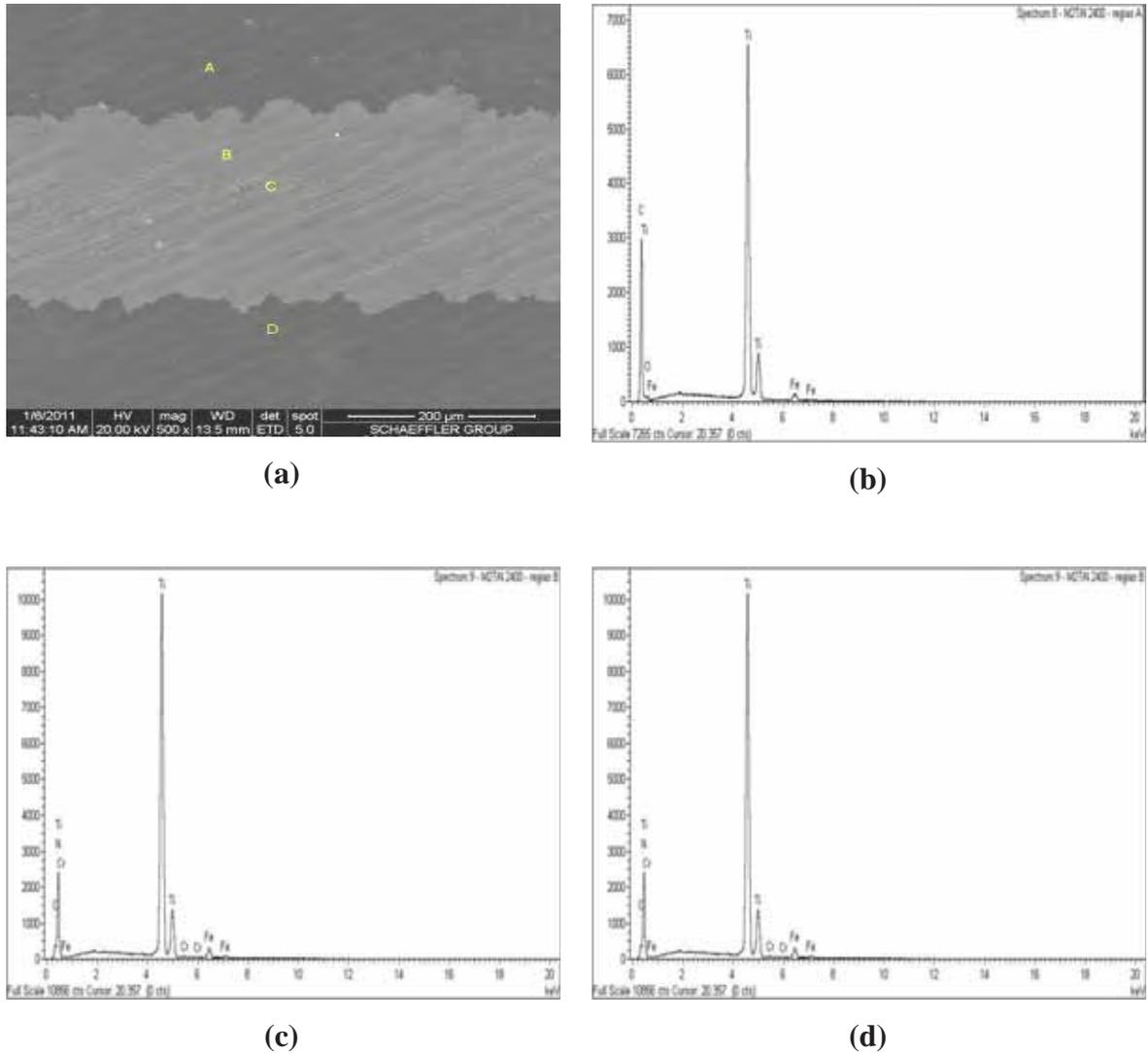
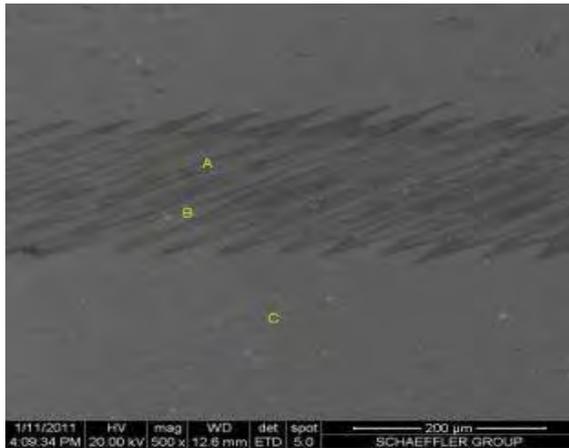


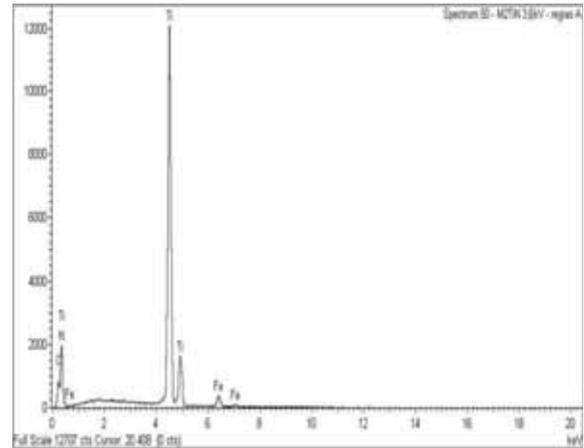
Fig. 5.1.8.1.6 – Análise da trilha formada durante a medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e a-C:H aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN com $P = 2.400 \text{ V}$: (a) imagem adquirida com o detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A análise da trilha produzida na amostra que recebeu o filme preparado com $P = 3600 \text{ V}$ pode ser conduzida pelas imagens apresentadas na Fig. 5.1.8.1.7. Analisando-se as superfícies da trilha e da esfera, foi constatado que o deslizamento da esfera provocou um desgaste por adesão nos picos destes padrões (região “A” da Fig. 5.1.8.1.7(a)), embora o

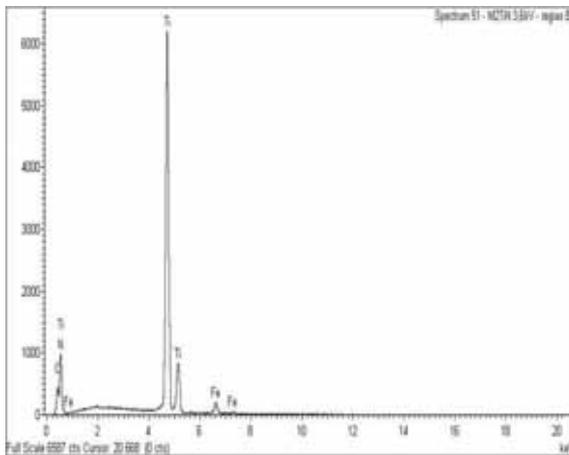
espectro de EDS desta região revele ainda a presença de material do filme, Fig. 5.1.8.1.7 (b). A área de análise “B”, que se refere ao vale deixado pelo processo de usinagem antes da aplicação da camada de TiN, e a área de análise “C” revelam a integridade do filme sugerindo que não houve contato da esfera com estas regiões, e os seus respectivos espectros de EDS são mostrados nas Figs. 5.1.8.1.7 (c) e (d).



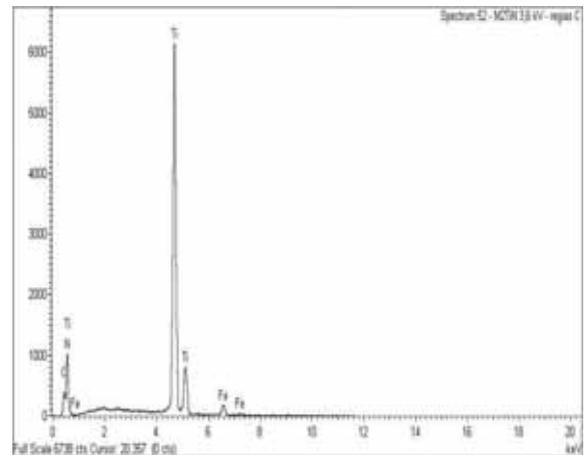
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.1.8.1.7 – Análise da trilha de medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e a-C:H aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN com $P = 3600$ V: (a) regiões para análise no detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

As imagens obtidas a partir da amostra que recebeu o filme depositado com $P = 4000$ V são apresentadas na Fig. 5.1.8.1.8. Na área de análise “A” da Fig. 5.1.8.1.8 (a)

verificou-se que a esfera sofreu um desgaste abrasivo provocado pelo deslizamento sobre a superfície com TiN, comprovada através do seu espectro de EDS (Fig. 5.1.8.1.8 (b)). As áreas de análise “B” e “C” apresentaram o mesmo espectro de EDS, Fig. 5.1.8.1.8 (c) e (d), indicando um completo deslocamento do filme e mostrando apenas os elementos do substrato. Este resultado é, muito possivelmente, devido às tensões induzidas pelo movimento da esfera fora da região da trilha durante o teste aliado à maior rigidez mecânica da camada produzida nesta condição. Para formar o relevo da superfície o detector de ET trabalha com a interação entre os diferentes materiais que compõem a amostra, quando se tem um único material a imagem fica muito uniforme, deixando a análise visual comprometida.

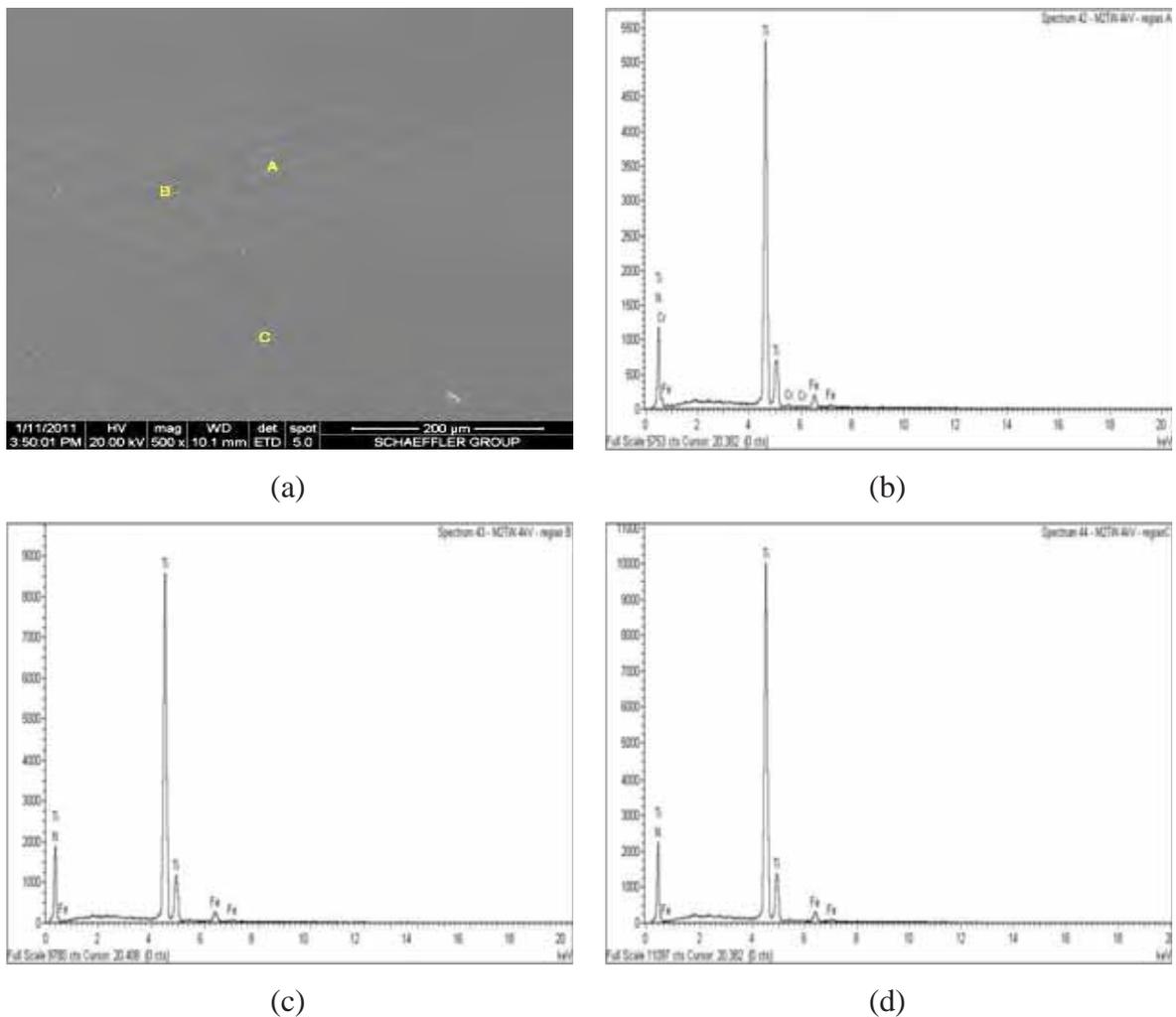


Fig. 5.1.8.1.8 – Análise da trilha gerada durante a medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e a-C:H aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN com $P = 4000$ V: (a) regiões para análise no detector ET, (b) espectro EDS da região A, (c) espectro EDS da região B e (d) espectro EDS da região C.

É interessante mencionar que, muito embora a rugosidade das amostras preparadas sobre o TiN tenha sido mais de 10 vezes maior que a das produzidas sobre o aço M2, o coeficiente de atrito das primeiras, no início dos testes, foi sempre menor. Estes resultados indicam que o desempenho tribológico destas amostras depende mais fortemente da composição química da superfície que da rugosidade. Sabe-se que o fenômeno de atrito é gerado pela conexão das superfícies em movimento, que por sua vez, depende de parâmetros físicos, químicos e mecânicos. Como os carbonos amorfos hidrogenados preparados neste trabalho possuem superfícies relativamente regulares, o ancoramento mecânico e a rugosidade desempenham papel secundário nestas interações. Os fenômenos químicos, que incluem o estabelecimento de ligações covalentes, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals são os mais importantes [25]. Desta forma, quando a proporção de ligações pendentes na superfície é elevada, o coeficiente de atrito também tende a ser elevado. Foi constatado, por espectroscopia no infravermelho, que a proporção de ligações pendentes nos filmes cresce com P como uma consequência da formação de uma estrutura mais fechada que impede a permeação de espécies reativas para o seu interior. Assim, tais grupos permanecem ativos no interior da estrutura, mas não na superfície onde são saturados pelo contato com a atmosfera. Então, no início dos testes, parte do filme grafitiza mediante pressão e transfere-se para o tribômetro de forma que o contato estabelecido é entre superfícies de mesmo material, tornando o coeficiente de atrito baixo em virtude da inércia dos carbonos amorfos. À medida que o desgaste do filme ocorre, camadas internas contendo elevadas proporções de radicais são expostas ao contato com a superfície da esfera, aumentando a conectividade entre o novo par e, portanto, o coeficiente de atrito e o desgaste são acelerados nestas condições, rompendo o filme e revelando o substrato. De acordo com tal interpretação, o aumento em μ deve ser mais rápido nas amostras com a menor resistência mecânica (2400 V) e com a maior proporção de radicais residuais na estrutura (4000 V).

Analisando-se os resultados apresentados nesta seção para os substratos de aço AISI M2 polido e com camada de TiN, pode-se observar que qualquer uma das condições de deposição dos filmes diminui o coeficiente de atrito entre o par considerado. Entretanto, os filmes preparados com o maior e o menor valor de P apresentaram rápido crescimento em μ por razões distintas, rompendo em tempos relativamente curtos. O filme que apresentou os melhores resultados foi o preparado com pulsos de 3600 V independentemente do substrato utilizado.

5.1.9 Custos dos Filmes Depositados em Função da Amplitude dos Pulsos de Polarização

Os filmes depositados em função da amplitude dos pulsos de polarização apresentaram um custo de deposição menor que R\$ 1,00. A folha com o demonstrativo dos cálculos dos custos de deposição, encontra-se disponível no anexo 1.

5.2 Filmes a-C:H Depositados em Função da Pressão Total dos Gases

Nesta seção são apresentados os resultados da análise dos filmes depositados por IIDIP em substratos de aço AISI M2 com e sem cobertura de nitreto de titânio (TiN). Lâminas de vidro também foram utilizadas para a realização das análises da espessura dos filmes, das medições do ângulo de contato e análise Raman. Foi necessária a realização do processo de limpeza a plasma visto os substratos de aço AISI M2 terem oxidado após o processo de lavagem. Para tal, utilizou-se o procedimento a plasma desenvolvido por Oliveira [34]. Ao final deste processo, o filme foi depositado utilizando-se plasmas excitados a partir da mistura de 91% de acetileno (C_2H_2) e 9% de argônio (Ar). 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 total dos gases foi variada entre 2,7 e 16,5 Pa. As amostras foram polarizadas durante a deposição com pulsos negativos de 3,6 kV de amplitude e 30 μs de largura, a uma taxa de aplicação de 299 Hz. O tempo de deposição foi de 840 s. Investigou-se o efeito da pressão dos gases no reator na espessura (perfilometria), estrutura e composição química (espectroscopia no infravermelho), molhabilidade (ângulo de contato), morfologia superficial e composição química (microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva), dureza (nanoindentação) e coeficiente de atrito (esfera sobre o disco) dos filmes, sendo os resultados apresentados nas seções subseqüentes.

5.2.1 Espessura e Rugosidade

A Fig. 5.2.1.1 mostra a espessura, h , em função da pressão, p . Na faixa de pressão estudada, nota-se aumento progressivo em h com o aumento de p . Este comportamento pode ser entendido pelo fato da elevação da pressão aumentar a disponibilidade de moléculas orgânicas precursoras da formação do filme. Este regime, em que um aumento na pressão é seguido por um crescimento na taxa de deposição, é identificado por Yasuda [68] como “regime de carência de monômero”.

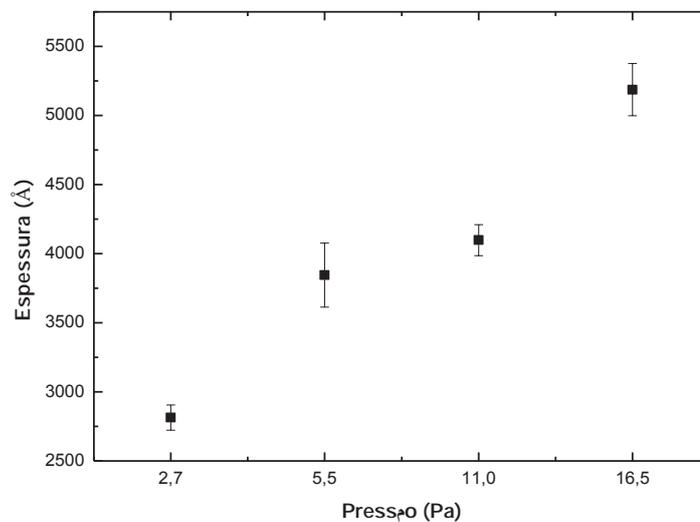


Fig. 5.2.1.1 - Espessura dos filmes em função da pressão total dos gases.

A Fig. 5.2.1.2 mostra a rugosidade média das amostras preparadas diretamente sobre o aço M2 e sobre o aço contendo a camada de TiN em função da pressão dos gases. Verifica-se que quando o substrato apresenta uma rugosidade elevada, a deposição do filme provoca uma redução no valor desta propriedade, independentemente do valor da pressão utilizada, conforme constatado nas amostras preparadas sobre o substrato aço AISI M2 com camada de TiN. Todavia, quando o substrato apresenta uma rugosidade superficial baixa, (aço AISI M2) a deposição do filme tende inicialmente a aumentar R_a com o crescimento de p até 5,5 Pa. Para deposições usando-se maiores valores de pressão, observa-se tendência de queda em R_a . Conforme trabalho realizado por Salvadori [69], 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 pelo crescimento lateral da superfície, de acordo com o modelo BD [70]. Para ambos os substratos, as menores rugosidades foram obtidas usando-se os plasmas com as maiores pressões.

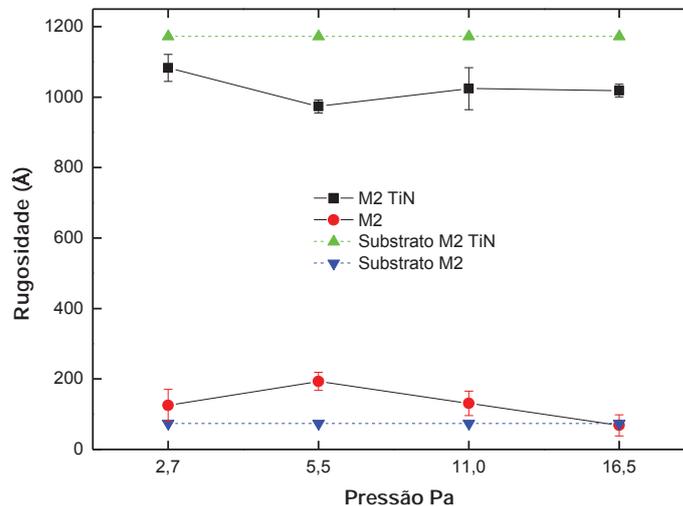


Fig. 5.2.1.2 - Rugosidade média R_a dos filmes em função da pressão total dos gases para as amostras preparadas sobre aço AISI M2 e aço AISI M2 revestido com camada de TiN. As linhas pontilhadas representam a rugosidade de cada substrato como-recebido.

A Fig. 5.2.1.3 (a) mostra a imagem topográfica da superfície do substrato de aço AISI M2 com TiN, obtida por AFM, onde notam-se claramente os picos e vales provenientes do tipo de acabamento dado à superfície antes da aplicação da camada de TiN. A Fig. 5.2.1.3 (b) mostra a topografia da superfície após a deposição do filme com p igual 2,7 Pa, onde ainda é claramente notado o padrão deixado pela usinagem da superfície. A Fig. 5.2.1.3 (c) mostra a topografia da amostra que recebeu o filme em plasma de 5,5 Pa. Comparando-se esta imagem com a anterior, nota-se que houve um preenchimento dos vales pela deposição do filme, tornando a superfície mais regular e conseqüentemente provocando a diminuição da rugosidade superficial. As Figs. 5.2.1.3 (d) e (e) mostram a topografia das superfícies que receberam filmes depositados com 11,0 e 16,5 Pa. Notam-se marcas de formato triangular, que indicam defeitos pontiagudos na superfície e o contínuo desaparecimento dos padrões de usinagem destas amostras pelo recobrimento com o filme. Buracos também são identificados mais freqüentemente nestas duas últimas imagens.

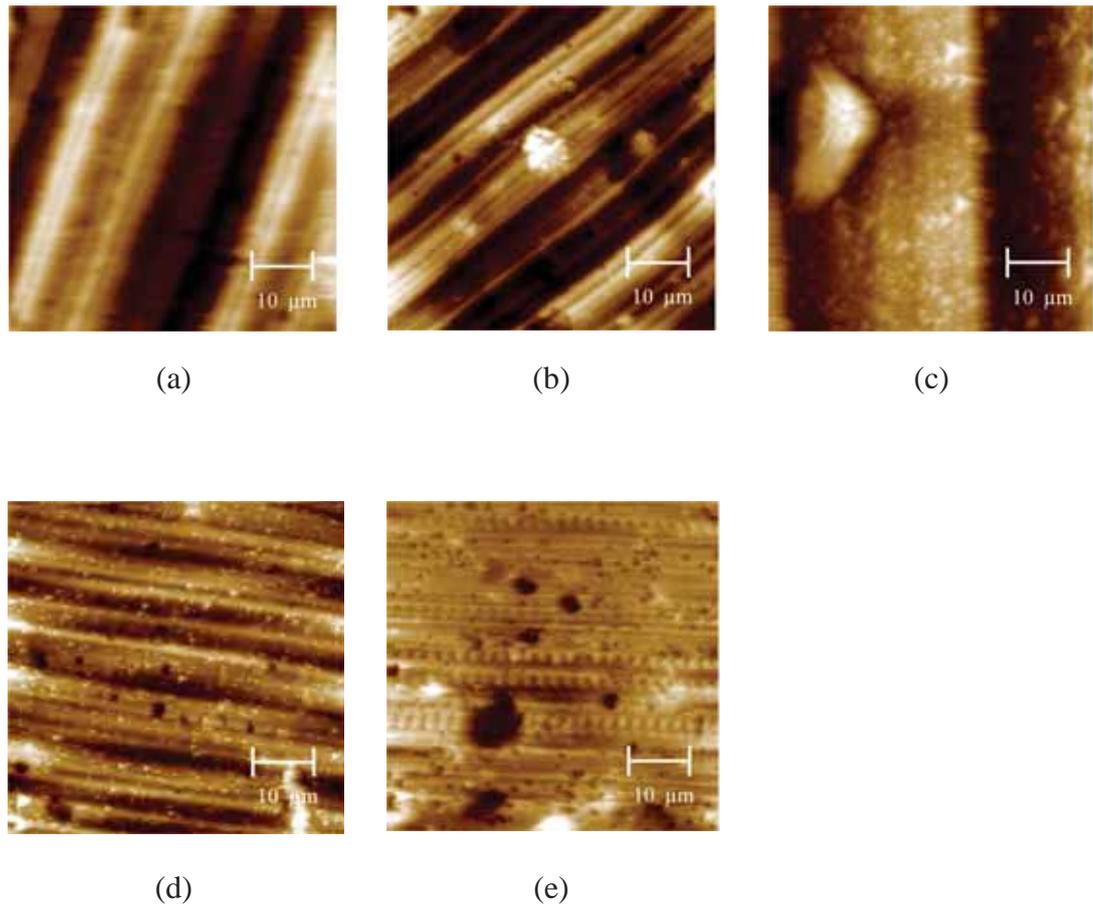


Fig. 5.2.1.3 – Imagens de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ de área das superfícies das amostras preparadas sobre o aço AISI M2 revestido com TiN após deposição dos filmes com 2,7 Pa (b), 5,5 Pa (c), 11,0 Pa (d) e 16,5 Pa (e). A imagem da superfície do substrato de aço AISI M2 revestido com TiN não recoberto com o filme depositado a plasma também é apresentado (a).

A Fig. 5.2.1.4 mostra o gráfico de linhas do perfil da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN após a deposição do filme de a-C:H com pressão total dos gases de 2,7 Pa. Nota-se claramente que o perfil deixado pela usinagem da superfície antes da aplicação da camada de TiN não foi coberto pela deposição do filme de a-C:H.

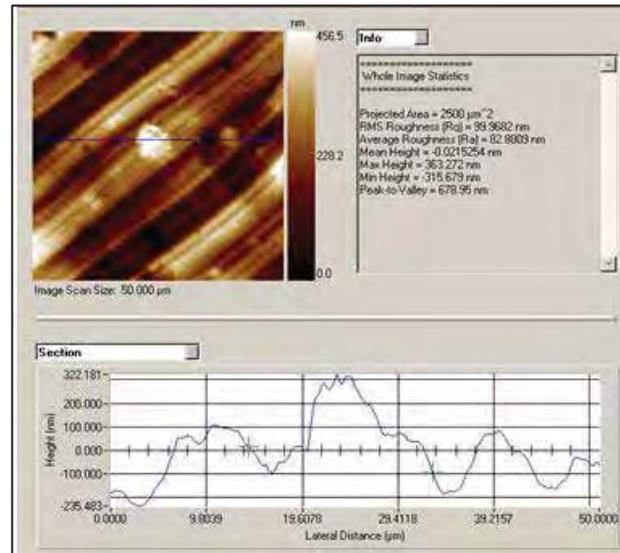


Fig. 5.2.1.4 – Gráfico de linhas da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN após a deposição do filme de a-C:H utilizando-se a pressão total dos gases de 2,7 Pa.

5.2.2 Estrutura Molecular e Composição Química das Amostras

A Fig. 5.2.2.1 mostra os espectros de infravermelho dos filmes depositados sobre o aço AISI M2 polido em função de p . Os espectros dos filmes depositados com os menores valores de pressão dos gases (2,7 e 5,5 Pa) não apresentaram bandas características de filmes orgânicos depositados a plasma. Há somente uma leve indicação de que grupos O-H estejam presentes pela absorção em torno de 3620 cm^{-1} . A espessura não pode ser o único fator a ser considerado neste caso uma vez que na seção anterior, espectros característicos foram obtidos a partir de filmes com espessuras ainda menores. Para os filmes depositados com os maiores valores de p , nota-se a formação de bandas relacionadas ao estiramento e à deformação de grupos C-H (2920 e 1434 cm^{-1} , respectivamente) e ao estiramento de ligações C=C (1615 cm^{-1}). Esta alteração nos espectros pode ser interpretada em função da energia média das espécies do plasma. Com o aumento da pressão, diminui-se o livre caminho médio das espécies no plasma. A queda na energia cinética dos íons que atravessam a bainha produz redução na energia transferida à camada em crescimento. O filme cresce mais rapidamente, mas com estrutura do tipo polimérica.

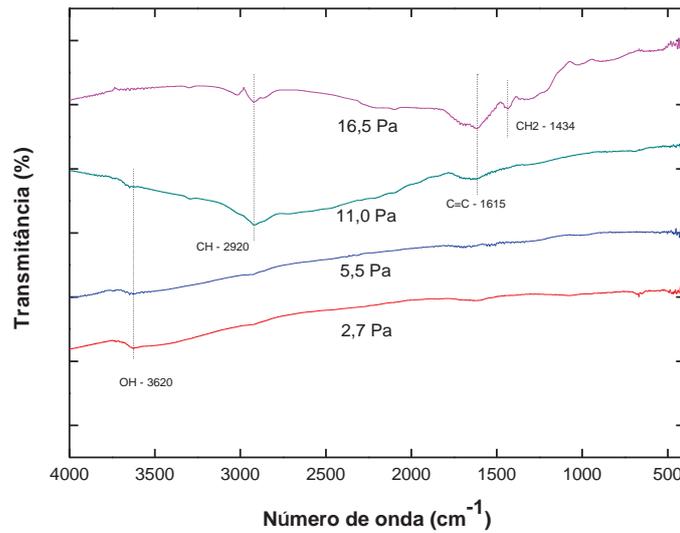


Fig. 5.2.2.1 - Espectros de infravermelho dos filmes depositados pela IIDIP em função da pressão total dos gases, adquiridos a partir das amostras depositadas sobre aço AISI M2 polido.

A partir dos resultados obtidos pode-se dizer que os filmes têm suas características alteradas com a pressão do plasma. Uma estrutura típica de carbonos amorfos hidrogenados, que é transparente a radiação infravermelha, é obtida para as menores pressões enquanto uma estrutura do tipo polimérica é obtida quando a pressão é aumentada [71].

5.2.3 Morfologia e Composição Química

A Fig. 5.2.3.1 mostra imagens da superfície do aço AISI M2 como recebido obtidas através de microscopia eletrônica de varredura utilizando-se os detectores de elétrons retroespalhados (Fig. 5.2.3.1 (a)) e secundários (Fig. 5.2.3.1 (b)), tão bem como o espectro de energia dispersiva (Fig. 5.2.3.1 (c)) desta amostra. Analisando-se a imagem da liga como recebida, adquirida com o detector BSE (Fig. 5.2.3.1 a), notam-se pontos claros imersos em uma matriz uniforme. Com o auxílio das informações obtidas no espectro de EDS, adquiridos a partir de uma área específica, pode-se associar o surgimento desta fase a

carbonetos complexos formados durante o tratamento térmico da liga pela presença elementos como W, Cr, Mo e V [54].

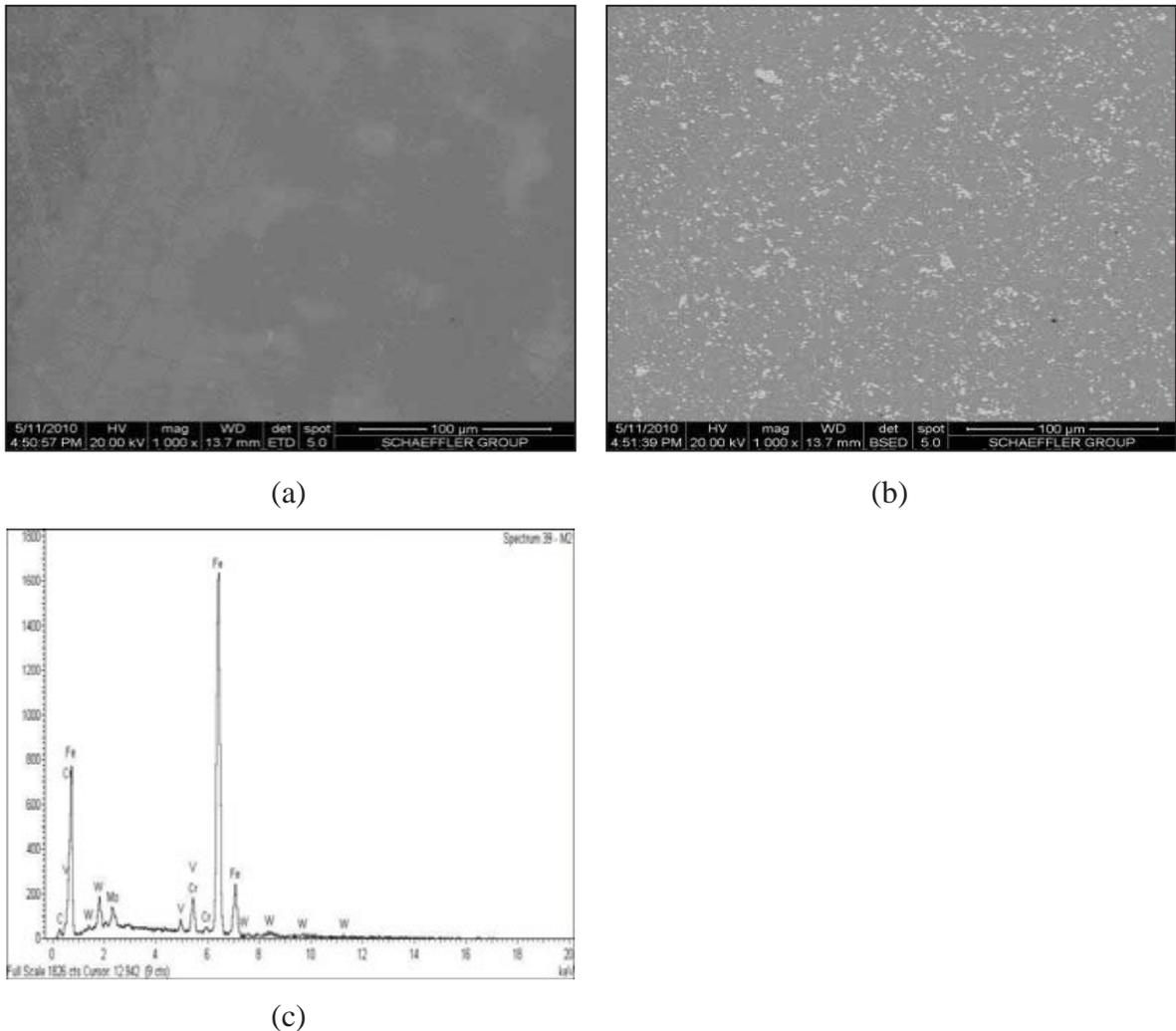


Fig. 5.2.3.1 - Imagem da superfície da liga AISI M2 como recebida adquirida com o detector ET (a), com o detector BSE (b) e espectro de EDS de uma área específica da superfície (c).

A Fig. 5.2.3.2 mostra imagens da superfície do aço AISI M2 após a deposição do filme com $p = 2,7$ Pa. Na imagem adquirida com o detector BSE 5.2.3.2 (b), é ainda possível detectar os carbonetos complexos devido à profunda penetração do feixe de elétrons. A análise de EDS da área cinza escura 5.2.3.2 (c) mostra a intensificação dos picos de C revelando a presença de filme. Além disso, fortes picos de Fe foram observados. O espectro de EDS das áreas dos carbonetos complexos (Fig.5.2.3.2 (d)) mostra o decréscimo na intensidade dos picos Fe, a presença de picos uniformes de C e dos elementos de liga W, Mo, V e Cr.

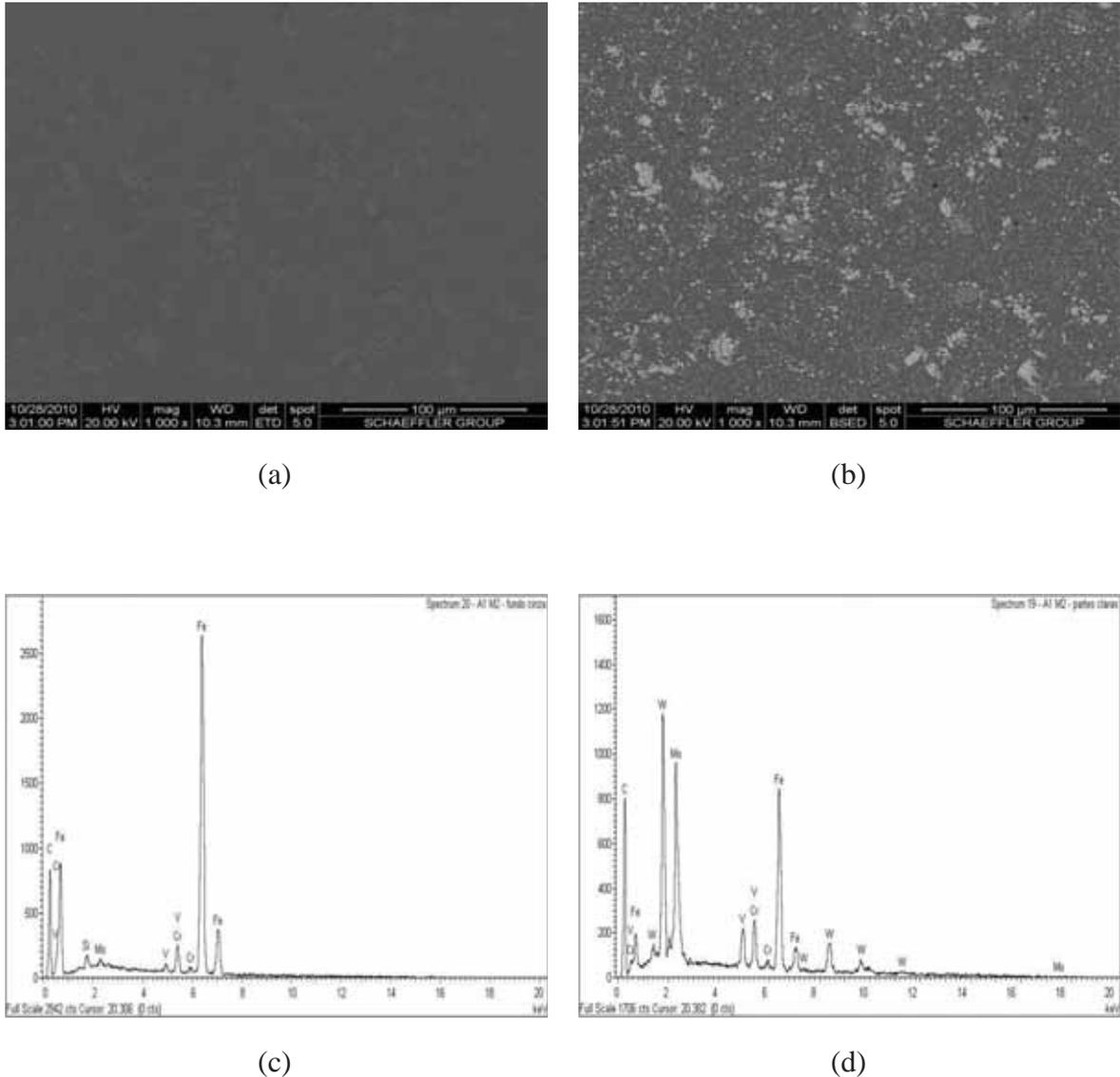


Fig. 5.2.3.2 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 2,7 Pa obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c), ponto cinza claro (d).

A Fig. 5.2.3.3 mostra as imagens obtidas a partir da amostra preparada sobre o aço AISI M2 após a deposição do filme usando $p = 5,5$ Pa. Resultados muito similares aos encontrados na amostras depositada com $p = 2,7$ Pa foram obtidos.

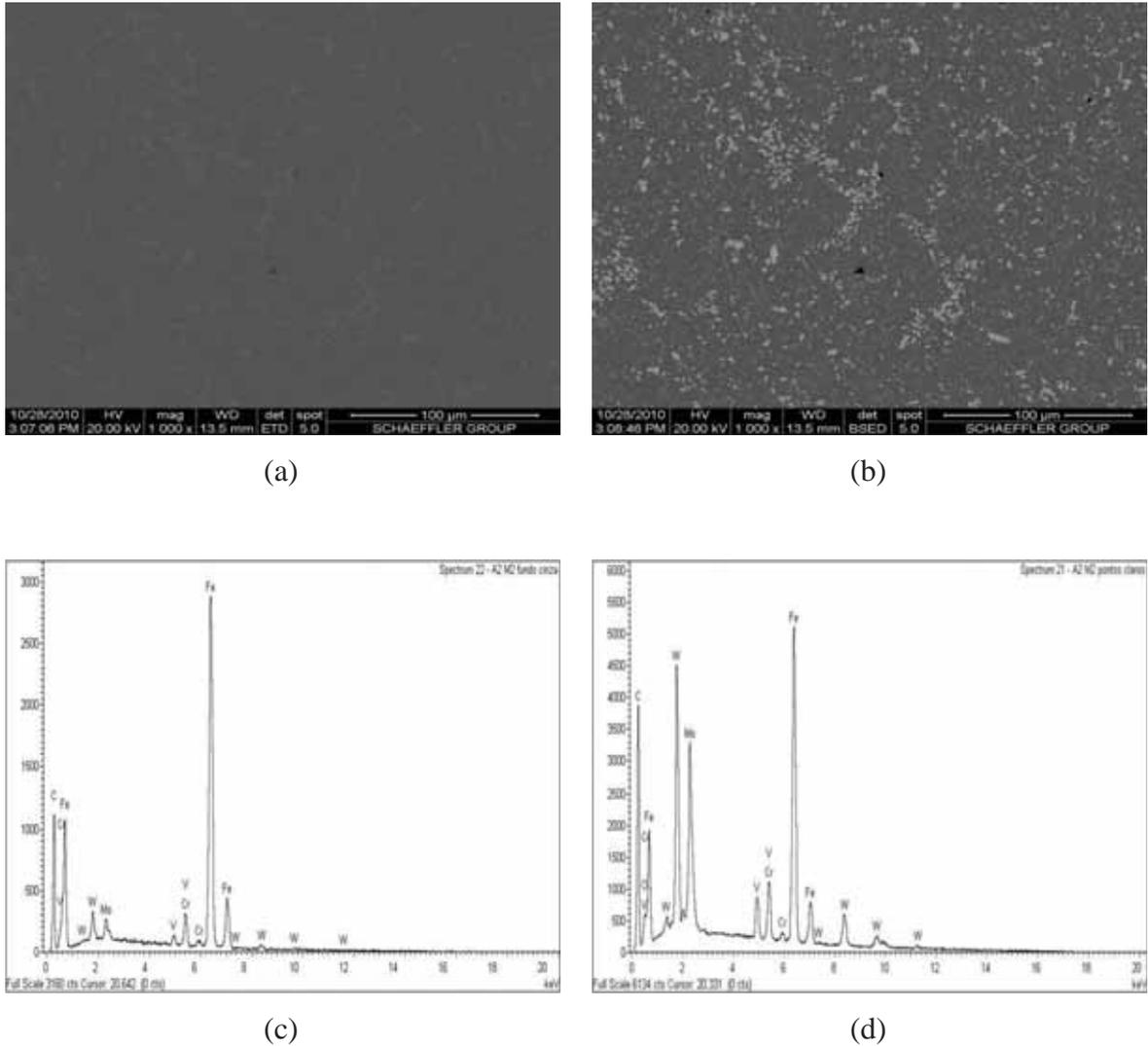
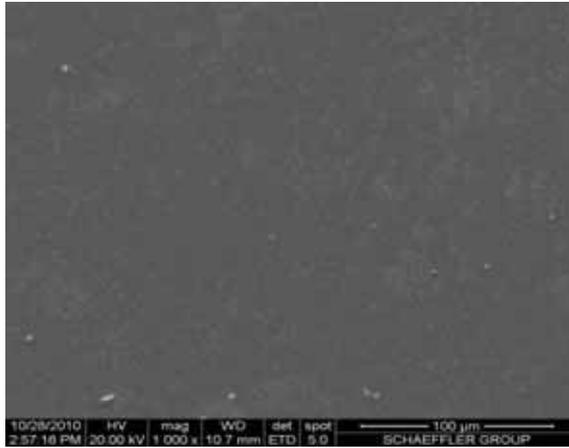


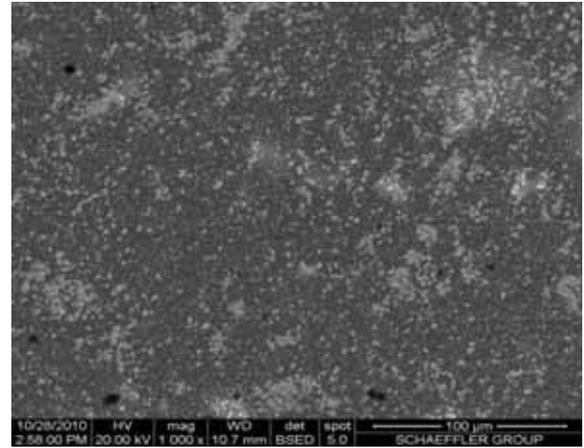
Fig. 5.2.3.3 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 5,5 Pa obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c), ponto cinza claro (d).

Os resultados encontrados para as amostras depositadas em plasmas de 11,0 e 16,5 Pa de pressão são apresentados nas Figs. 5.2.3.4 e 5.2.3.5, respectivamente. Nota-se nas imagens obtidas com o detector BSE (Figs. 5.2.3.4 (b) e 5.2.3.5 (b)), que ainda é possível detectar os componentes do substrato, devido à profunda penetração do feixe de elétrons, além do aparecimento de manchas brilhantes. A análise de EDS obtida da área escura mostra que a intensidade do pico de C é fortemente aumentada com relação ao do Fe (Figs. 5.2.3.4 (d) e 5.2.3.5 (c)). Na região dos carbonetos, a intensidade dos picos relacionados aos carbonetos é fortemente diminuída, resultado consistente com o aumento observado na espessura do filme para estes valores de p (Fig. 5.2.3.4 (c)). Nas áreas claras (Figs. 5.2.3.4 (e) e 5.2.3.5 (d)) ocorre um aumento na intensidade dos picos dos elementos de liga, que

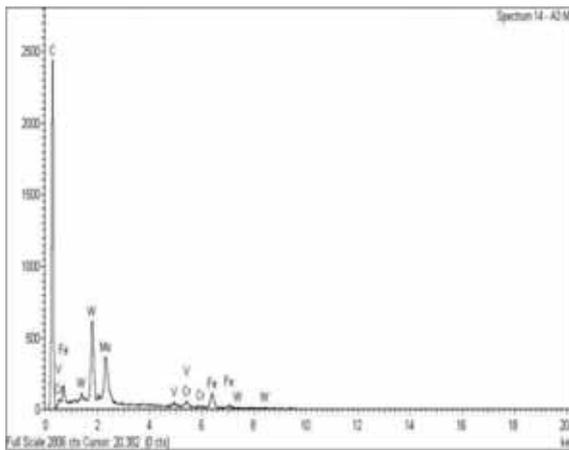
pode estar relacionado a uma diminuição da espessura nestas regiões. É interessante notar nestes resultados que nenhum filme descolou como observado na seção anterior para as amostras preparadas diretamente sobre o aço AISI M2 polido.



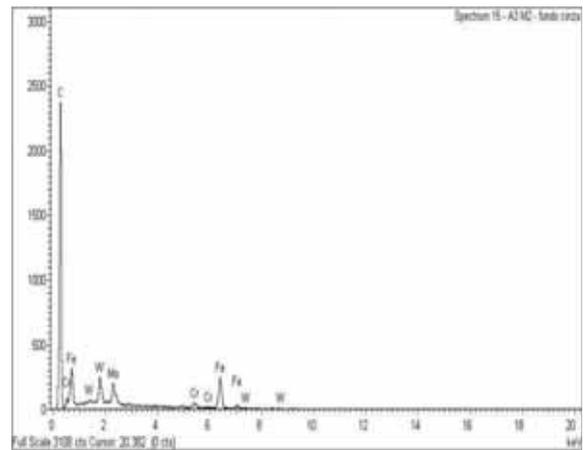
(a)



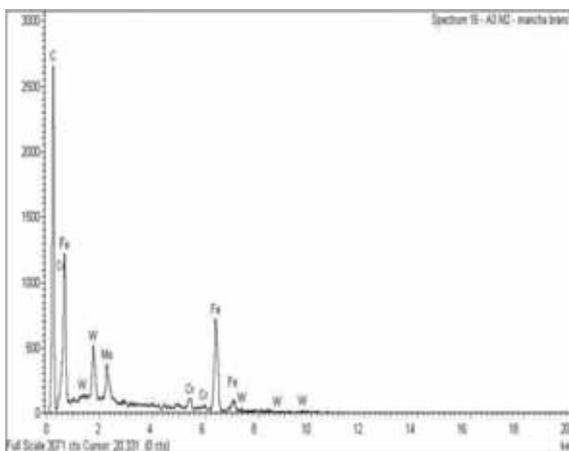
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5.2.3.4 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 11,0 Pa, obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c), ponto cinza claro (d) e manchas claras (e).

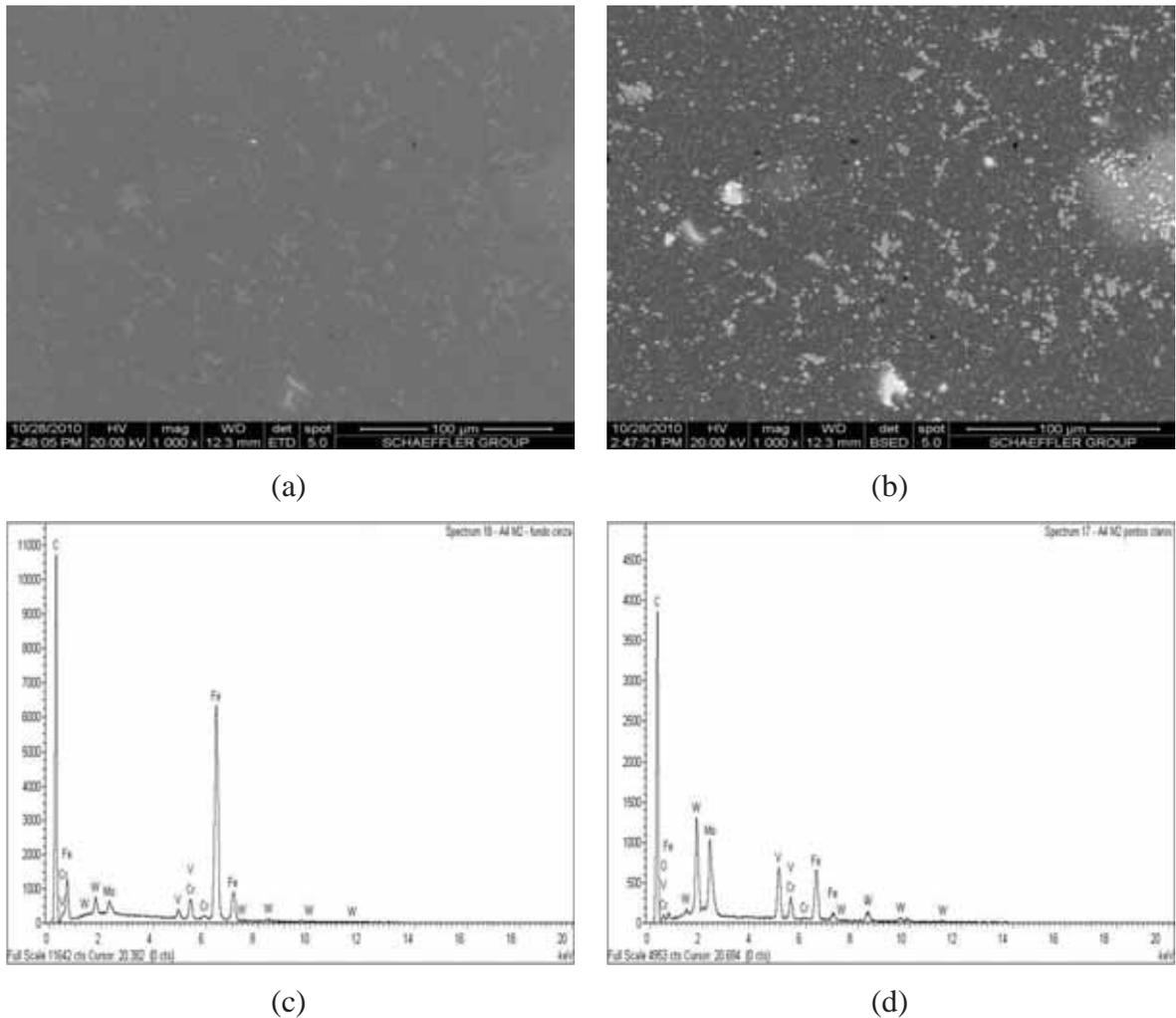
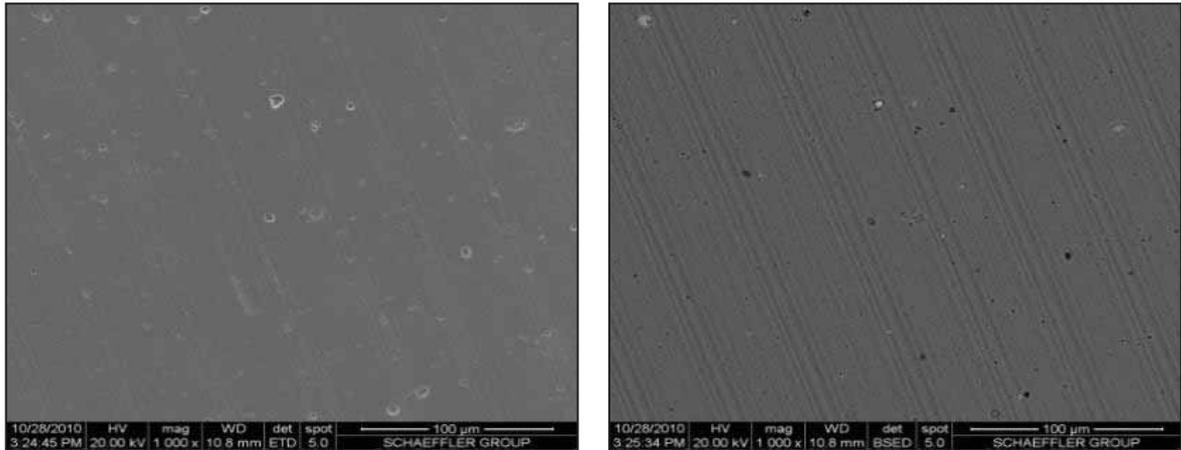


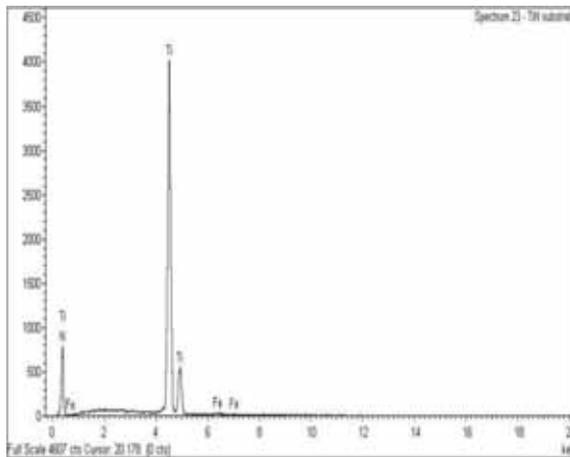
Fig. 5.2.3.5 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 16,5 Pa, obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c), e manchas claras (d).

A Fig. 5.2.3.6 mostra as imagens das amostras preparadas sobre o aço AISI M2 com camada de TiN obtidas com os detectores BSE e ET, tão bem como os espectros de EDS de regiões destas amostras. Analisando a imagem da liga revestida com TiN (Fig. 5.2.3.6 (a)) obtida com o detector de elétrons secundários notam-se irregularidades na superfície do TiN. A imagem obtida com o detector de elétrons retroespalhados evidencia também os padrões provenientes do torneamento do aço AISI M2 antes da aplicação da camada de TiN e pequenos pontos escuros que indicam a presença de furos na camada de TiN. No espectro de EDS desta região (Fig. 5.2.3.6 (c)) aparecem picos intensos relacionados com a interface de TiN e picos de Fe com intensidade muito reduzida devido a uma possível redução da camada de TiN nesta região.



(a)

(b)

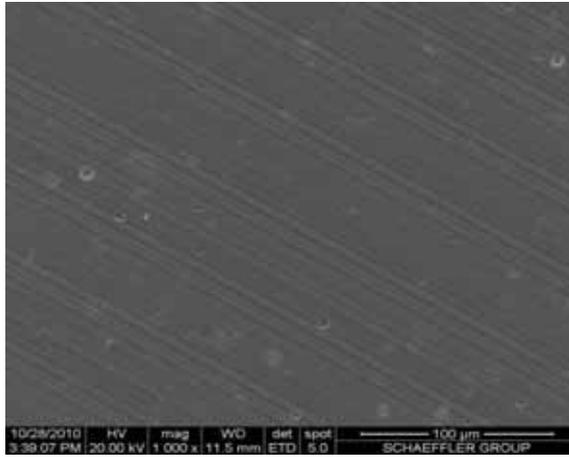


(c)

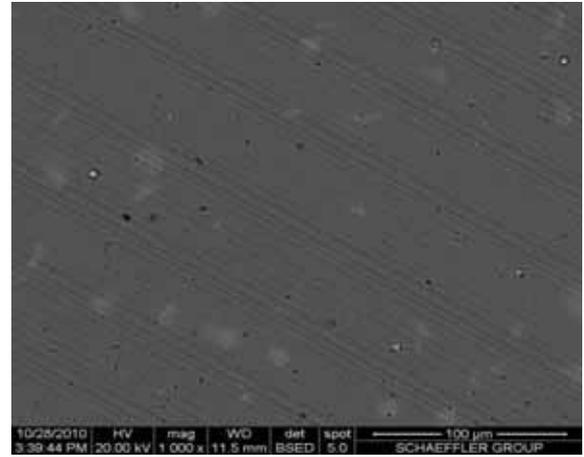
Fig. 5.2.3.6 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS (c).

A Fig. 5.2.3.7 mostra os resultados da análise do substrato de aço AISI M2 com camada de TiN após a deposição do filme usando $p = 2,7$ Pa. Muito embora uma camada de filme orgânico tenha sido adicionada sobre o TiN, os padrões gerados pela usinagem não foram recobertos e ainda são detectados. Manchas brilhantes, que podem indicar regiões com espessuras reduzidas, são observadas na imagem obtida com o detector BSE. A análise de EDS desta região indica um aumento na intensidade dos picos relacionados à camada de TiN e aos elementos de liga comparado ao do C. O espectro da região do buraco apresenta picos mais intensos dos elementos de liga do substrato de aço. É interessante mencionar aqui que, muito embora no espectro de infravermelho desta amostra

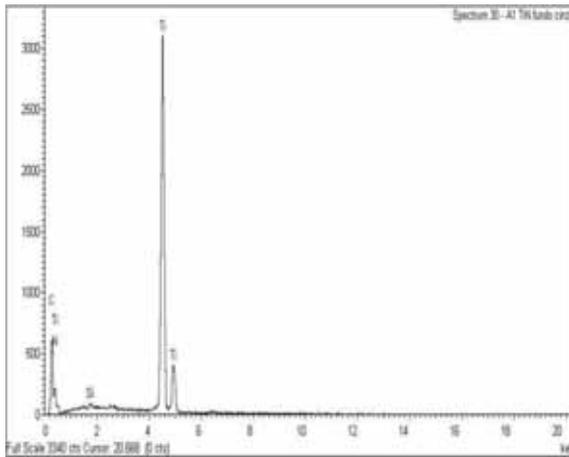
grupos contendo C não tenham sido detetados, este elemento é evidenciado nos espectros de EDS.



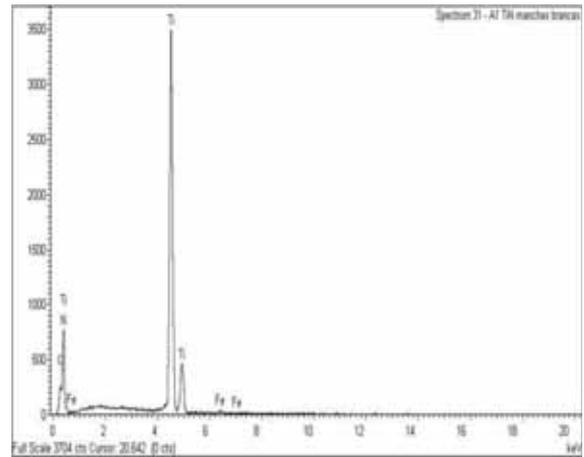
(a)



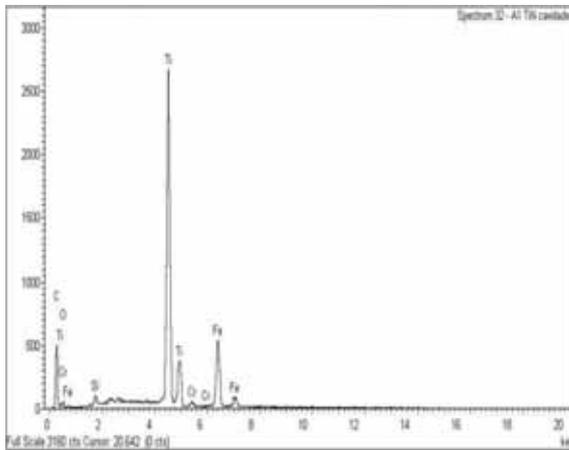
(b)



(c)



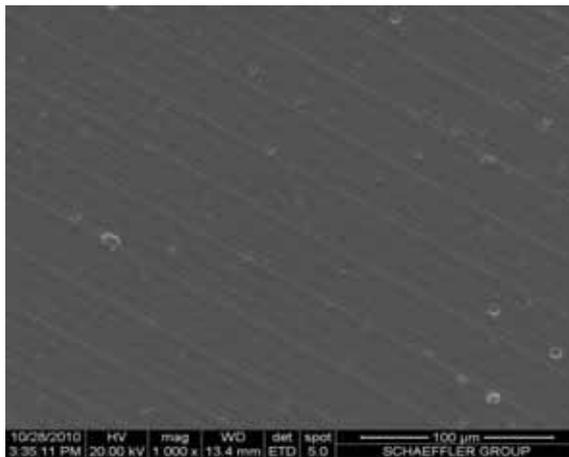
(d)



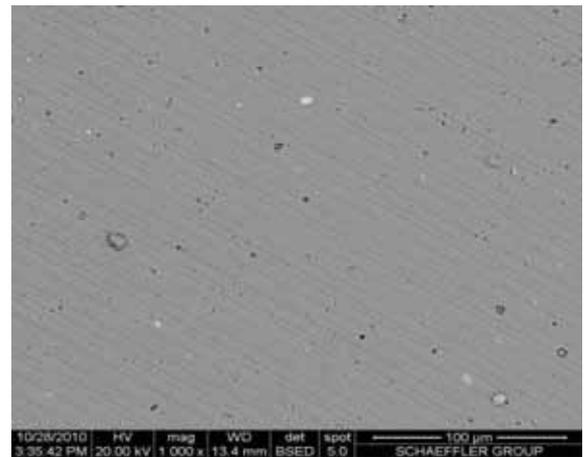
(e)

Fig. 5.2.3.7 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 2,7 Pa, obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c), manchas brilhantes (d) e buracos (e).

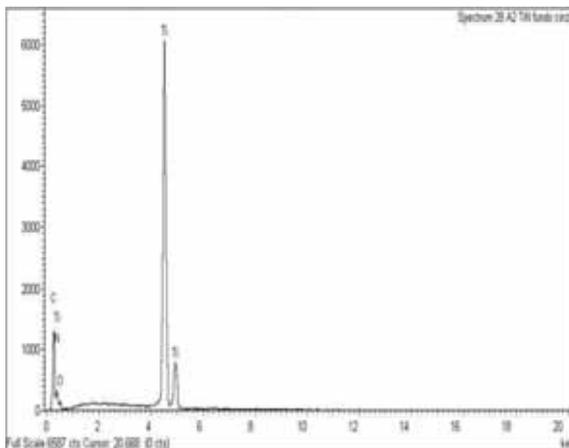
Os resultados obtidos quando a deposição foi realizada com 5,5 Pa são apresentados na Fig. 5.2.3.8. As imagens obtidas são bastante parecidas com as encontradas quando o filme foi depositado com $p = 2,7$ Pa. Neste caso, entretanto, as linhas paralelas provenientes da usinagem do aço foram amenizadas pelo fato da espessura do filme ter sido aumentada. Os picos devidos a elementos de liga não aparecem mais nos espectros de EDS que relevam a presença do filme de C com contaminações de O e os constituintes da camada intermediária de TiN.



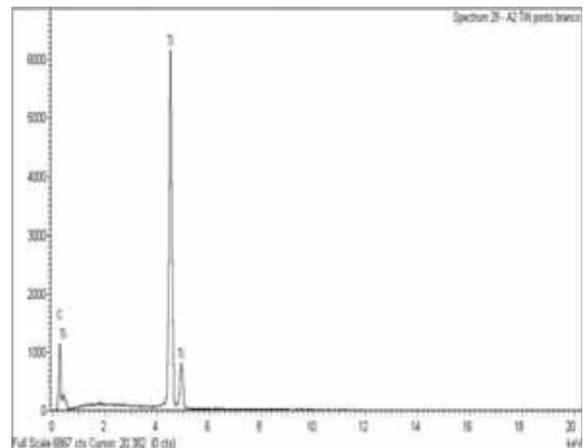
(a)



(b)



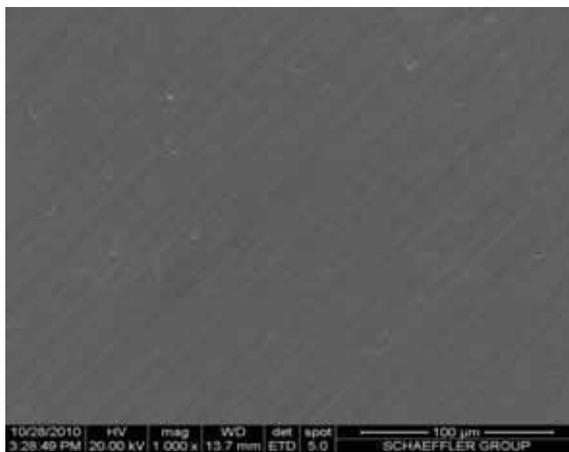
(c)



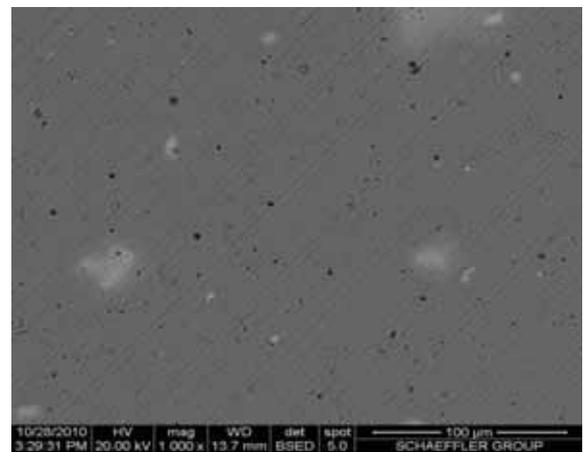
(d)

Fig. 5.2.3.8 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 5,5 Pa, obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c) e buracos (d).

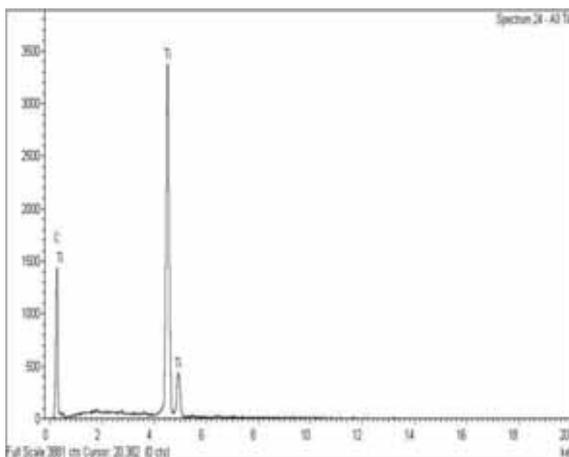
Imagens muito similares às anteriormente analisadas foram obtidas nas deposições com 11,0 e 16,5 Pa (Figs. 5.2.3.9 e 5.2.3.10). Entretanto, a concentração de defeitos da superfície do TiN diminuiu, muito possivelmente pelo aumento na espessura do filme. Este fato também pode ser apontado como o responsável pela diminuição na definição dos padrões provenientes da superfície do aço e pelo aumento nas intensidades dos picos de C com relação às do Ti. Nota-se também crescimento na proporção de pontos negros nas imagens obtidas com o detector de elétrons retroespalhados (BSE). O espectro de EDS destas regiões indicou um aumento na intensidade do pico de carbono muito possivelmente devido ao preenchimento dos buracos com material do filme.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.2.3.9 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 11,0 Pa, obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c).

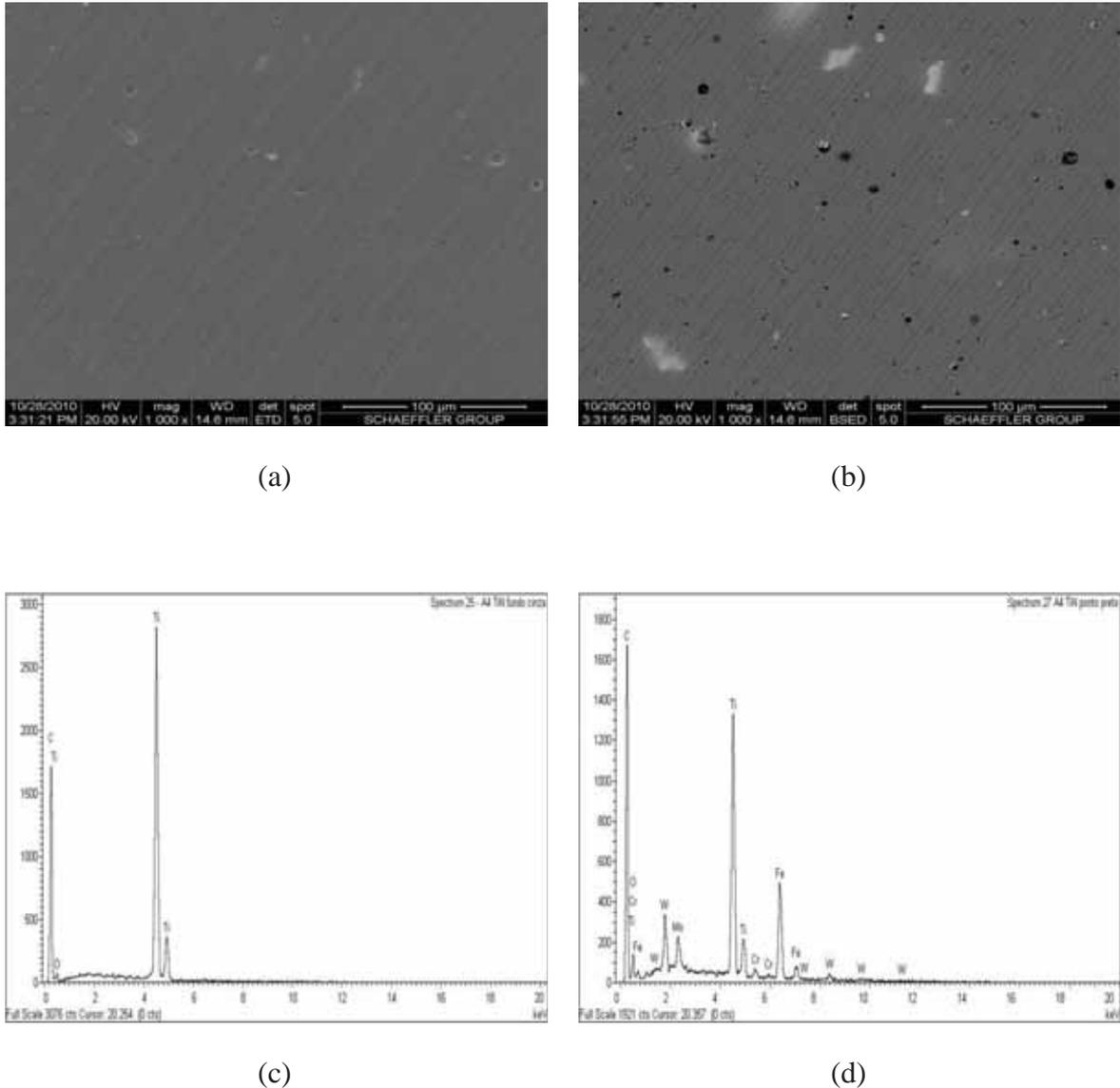


Fig. 5.2.3.10 - Imagens da superfície da amostra de aço AISI M2 com camada de TiN revestida com o filme depositado a plasma utilizando-se a pressão total de 16,5 Pa, obtidas com o detector ET (a), com o detector BSE (b), e espectros de EDS, do fundo cinza (c) e buracos (d).

Os resultados desta seção permitem afirmar que para qualquer valor de p empregado houve o crescimento de um filme orgânico sobre a camada de TiN. Os defeitos mais evidentes nestas superfícies estão relacionados à camada de TiN visto o filme depositado a plasma ser mais uniforme que esta camada. A topografia das superfícies é tão mais suavizada quanto maior a pressão utilizada durante as deposições, consistentemente com os resultados de rugosidade e AFM.

5.2.4 Molhabilidade

A Fig. 5.2.4.1 mostra o ângulo de contato, θ , das amostras em função de p . Tais resultados foram obtidos a partir das amostras preparadas sobre o vidro no mesmo dia em que as deposições foram realizadas. Considerando-se que a margem de erro do procedimento de medida é de 4° pode-se afirmar que o ângulo de contato mantém-se praticamente constante ($\sim 85^\circ$) com p , ou seja, os filmes são somente levemente hidrofílicos. Este resultado é muito parecido ao obtido no estudo anterior em que foi variada a intensidade dos pulsos de polarização das amostras e também pode ser interpretado em termos das incorporações de oxigênio no filme (Fig.(5.1.4.1)).

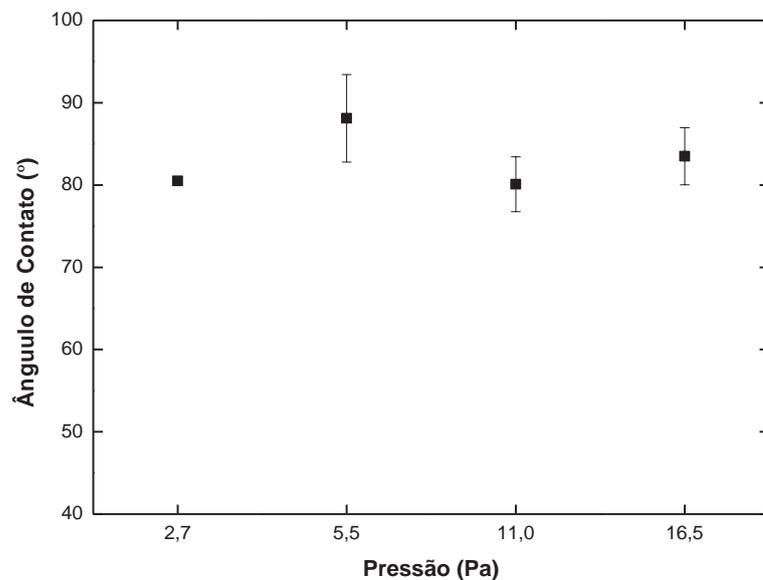


Fig. 5.2.4.1 - Ângulo de contato em função da pressão total dos gases.

5.2.5 Estabilidade Física

A tabela 5.2.5.1 mostra os resultados da estabilidade física, por exposição ao ar, dos filmes depositados nos diferentes substratos pela IIDIP variando-se os valores da pressão total dos gases entre 2,7 e 16,5 Pa, na qual, a estabilidade física dos filmes que

desplacaram dos substratos são apresentadas como “ruim” e dos filmes que não deslocaram são apresentadas como “boa”. De acordo com os resultados, os filmes depositados sobre os substratos metálicos demonstraram boa integridade. Já os filmes depositados sobre vidro com pressões mais elevadas não apresentaram boa integridade, deslocando espontaneamente após três semanas da deposição. A falha para as maiores pressões é consistente com o aumento na taxa de crescimento dos filmes indicando maior proporção de defeitos estruturais e então de tensão interna.

É interessante observar que nas condições empregadas neste estudo, integridade dos filmes preparados diretamente sobre o aço AISI M2 foi a mesma dos depositados sobre o aço com TiN. Mesmo os filmes mais espessos (maiores pressões) mantiveram-se conectados aos substratos. Este resultado é atribuído ao processo de implantação iônica nos primeiros momentos do processo que altera as propriedades do aço. A potencialidade deste resultado é bastante evidente quando se considera a possibilidade de eliminação de camadas intermediárias e pré-tratamentos promotores de adesão entre carbonos amorfos e substratos de aço.

Tabela 5.2.5.1 – Estabilidade física dos filmes depositados nos diferentes substratos em função da pressão total dos gases.

Pressão (Pa)	Estabilidade Física do Filme		
	Aço AISI M2	Aço AISI M2 c/ TiN	Vidro
2,7	Boa	Boa	Boa
5,5	Boa	Boa	Boa
11,0	Boa	Boa	Ruim
16,5	Boa	Boa	Ruim

5.2.6 Microestrutura

A Fig. 5.2.6.1 mostra os espectros Raman dos filmes depositados pela IIDIP em lâminas de vidro, variando-se os valores de pressão entre 2,7 e 11,0 Pa. O espectro do filme depositado com p igual a 16,5 Pa não é apresentado devido ao seu descolamento antes da realização da análise Raman. Os filmes apresentaram espectros semelhantes ao da sessão anterior onde o alto teor de hidrogênio incorporado no filme encobriu o deslocamento Raman, e impediu que se realizasse a deconvolução das bandas. Este tipo de filme é classificado como carbono amorfo polimérico e apresenta como característica baixa dureza e baixa densidade [61-63].

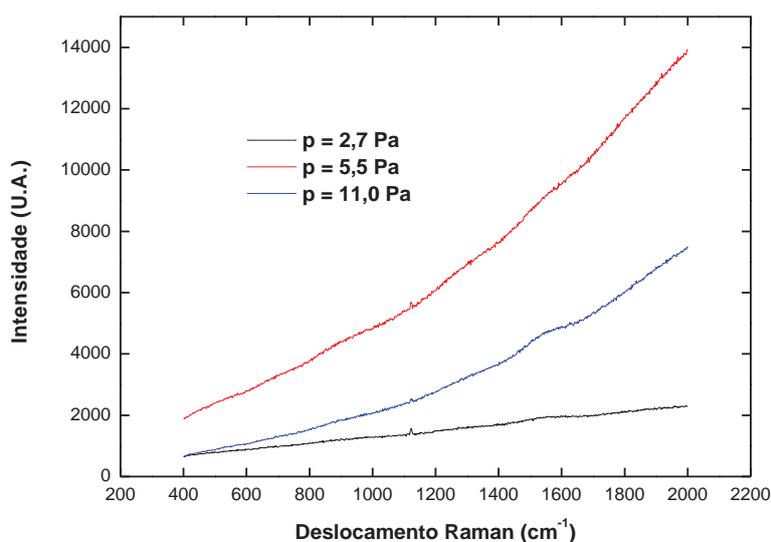


Fig. 5.2.6.1 – Espectros Raman dos filmes de a-C:H depositados em plasmas de diferentes pressões.

5.2.7 Dureza dos Filmes

A Fig. 5.2.7.1 mostra a dureza (H) dos filmes depositados pela IIDIP sobre o aço AISI M2 variando-se os valores de p entre 2,7 e 16,5 Pa. As durezas do substrato como-

recebido e do quartzo, padrão para calibração da ponta do indentador, também são apresentadas. É importante esclarecer que, de acordo com o procedimento adotado para as amostras estudadas na seção anterior, as medidas de dureza foram realizadas nos filmes preparados diretamente sobre o aço AISI M2 visto que os resultados obtidos nas amostras preparadas sobre o aço contendo a camada de TiN são afetados pelo alto grau de irregularidades apresentado pelas mesmas.

Considerando-se profundidades acima de 60 nm, em que os resultados de dureza para o quartzo apresentam valores consistentes (~ 9 GPa), os filmes mais duro foi o depositado com a menor pressão (2,7 Pa). É interessante notar que, somente para as amostras depositadas com as menores pressões ($p = 2,7$ e 5,5 Pa), há aumento na dureza com o aumento da profundidade de penetração da ponta, indicando crescente interferência das propriedades mecânicas do substrato nas medidas. Para as demais este efeito não é evidenciado devido a maior espessura do filme. De uma forma geral todos os filmes são mais macios que o substrato.

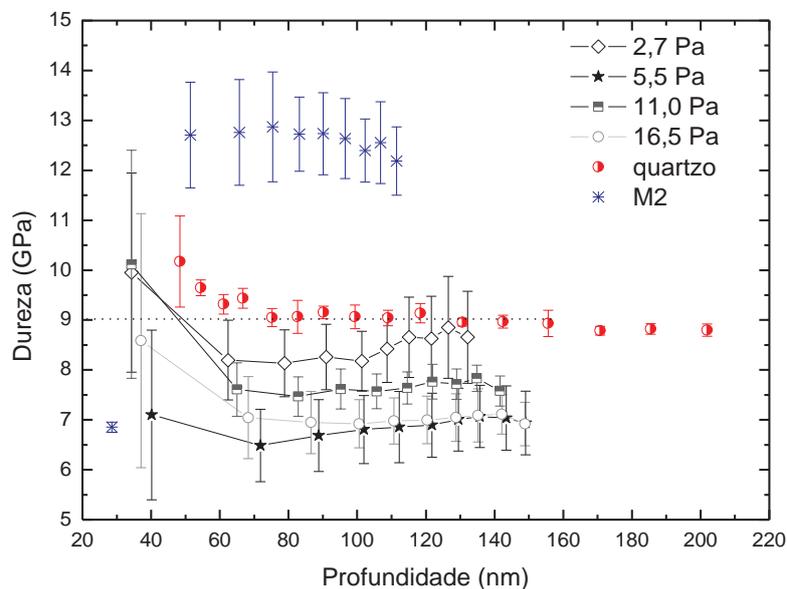


Fig. 5.2.7.1 – Dureza dos filmes depositados no substrato de aço AISI M2 em função da pressão total dos gases.

A Fig. 5.2.7.2 mostra a dureza dos filmes em função de p , determinada a partir dos dados da Fig. 5.2.7.1 em regiões que podem ser consideradas livre da interferência do substrato (13 a 22% da espessura total). De uma forma geral, há queda em H com o aumento de p , sendo esta queda mais pronunciada para a pressão de 5,5 Pa. O filme com a maior resistência mecânica foi o preparado com a menor pressão. Este resultado é consistente com o aumento na energia média das espécies do plasma quando a pressão é diminuída. O aumento do livre caminho médio dos íons com a diminuição de p faz com que a energia fornecida à camada em crescimento pelo bombardeamento iônico também aumente. Ambos os fenômenos podem favorecer a precipitação de núcleos sp^3 na estrutura aumentando a dureza. O desvio de tendência apresentado pela dureza da amostra depositada com 5,5 Pa de pressão pode ser entendido quando se avaliam os espectros Raman na Fig. 5.2.6.1. Nota-se que a curva relativa à amostra preparada com 5,5 Pa apresenta a maior inclinação, indicando maiores proporções de H. Sabe-se que a concentração de H afeta diretamente a microestrutura e propriedades mecânicas da camada.

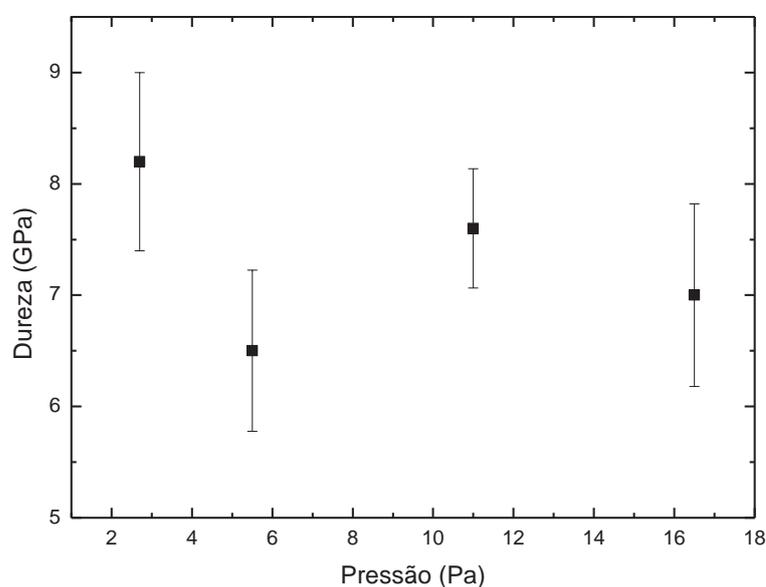


Fig. 5.2.7.2 – Dureza dos filmes depositados em função de p sobre o aço AISI M2. Valores obtidos em profundidades que correspondem de 13 a 22% da espessura da camada.

5.2.8 Coeficiente de Atrito

5.2.8.1 Coeficiente de Atrito Medido com Carga de 2 N

A Fig. 5.2.8.1.1 mostra o coeficiente de atrito μ , das amostras preparadas diretamente sobre o aço polido em plasmas de diferentes pressões. Os resultados foram obtidos para o par filme-esfera de aço do tribômetro com carga de 2 N. Os resultados obtidos para o substrato não revestido também são apresentados nesta figura.

Na amostra preparada com $p = 2,7$ Pa observa-se que o valor de μ inicia-se em 0,22 mas cresce continuamente com o tempo de teste, alcançando um valor próximo de 0,7 em menos de 300 s.

O valor inicial de μ foi maior quando o filme foi depositado em plasmas de 5,5 Pa. Além disto, o crescimento de μ com o tempo de teste foi mais rápido indicando que a falha ocorre antes neste caso. Quando os filmes foram preparados em plasmas de maiores pressões (11,0 e 16,5 Pa), a perda das propriedades tribológicas do sistema ocorre logo no início dos testes. Isto ocorre, pois com o aumento da pressão, aumenta-se a taxa de deposição dos filmes que afeta de dois diferentes modos o grau de conectividade dos materiais: há aumento na tensão interna como consequência do aumento na incorporação de defeitos na estrutura e diminui-se o grau de implantação de íons de carbono no substrato de aço, processo que tem efeito benéfico sobre a conectividade de carbonos amorfos a substratos de aço devido à formação de carbeto [57]. O processo de implantação de íons de C também reduz as diferenças estruturais entre o filme e o substrato, produzindo uma transição mais contínua entre os diferentes materiais, o que reduz a tensão interfacial e melhora a aderência [57]. Conforme já evidenciado, a intensidade de bombardeamento iônico também é decisiva para resistência mecânica das camadas.

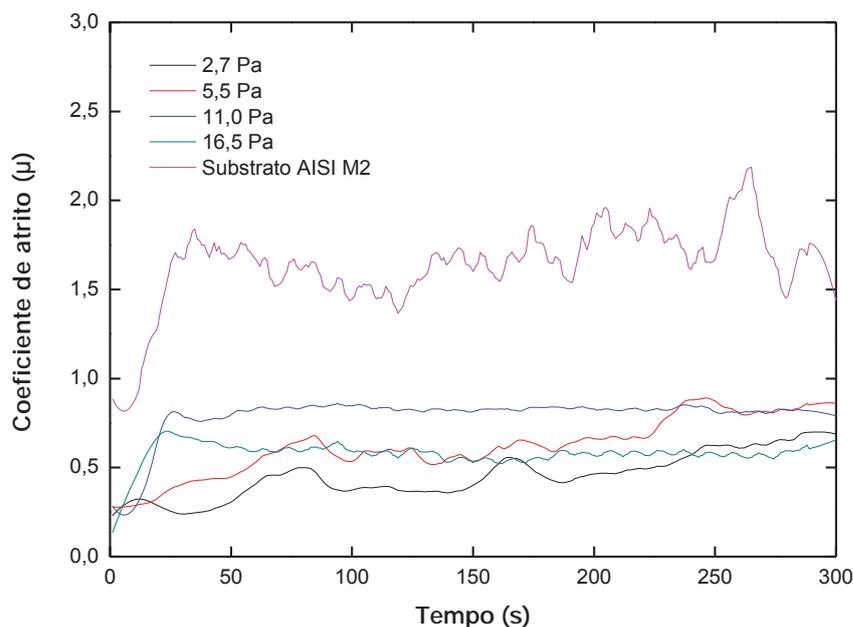


Fig. 5.2.8.1.1 – Coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado depositado em plasmas de diferentes pressões sobre aço AISI M2 polido.

A Fig. 5.2.8.1.2 mostra imagens da trilha deixada pelo movimento da esfera em contato com a superfície do filme depositado com a pressão de 2,7 Pa diretamente sobre o aço. A trilha é claramente identificada na Fig 5.2.8.1.2 (a). Na área “A” desta imagem, verifica-se que ocorreu a formação de uma tribocamada rica em oxigênio, conforme espectro de EDS desta região (Fig. 5.2.8.1.2 (b)). Verifica-se também o aparecimento de um pequeno pico de carbono, muito possivelmente proveniente da liga metálica. Na região “B” nota-se que o deslizamento da esfera provocou um desgaste do filme por adesão com total remoção da camada, conforme sugerido pela composição química deste ponto (Fig. 5.2.8.1.2 (c)). A área de análise “C” mostra a superfície do filme fora da trilha e a Fig. 5.2.8.1.2 (d) o seu respectivo espectro de EDS.

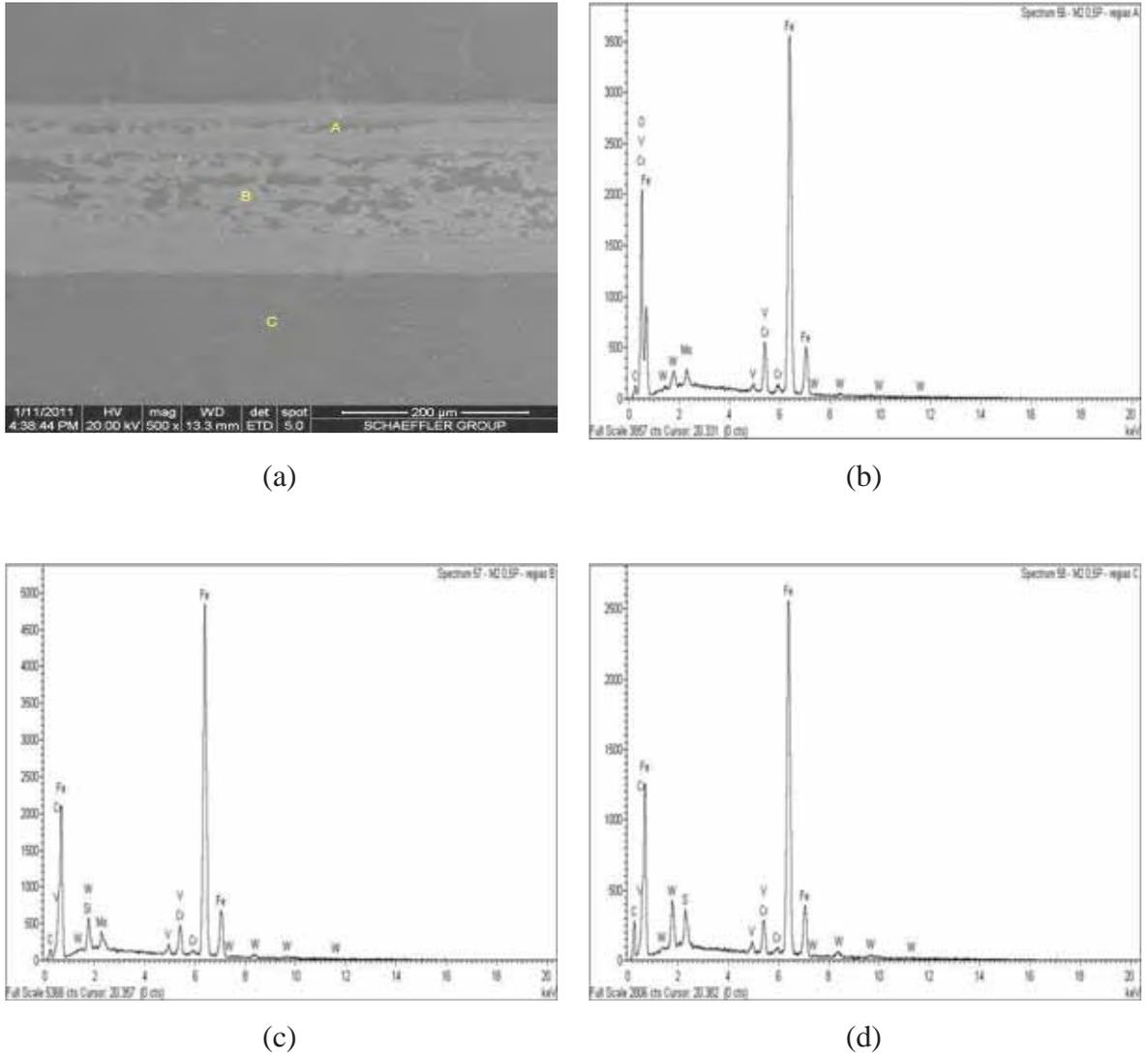


Fig. 5.2.8.1.2 – Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com $p = 2,7$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A Fig. 5.2.8.1.3 mostra a imagem da trilha gerada na amostra preparada em plasmas de 5,5 Pa. Resultados similares aos discutidos anteriormente são obtidos nas regiões “A”, “B” e “C” mas observa-se que na amostra submetida a plasmas de menores pressões (Fig. 5.2.8.1.2 (a)) a presença da tribocamada é mais freqüente.

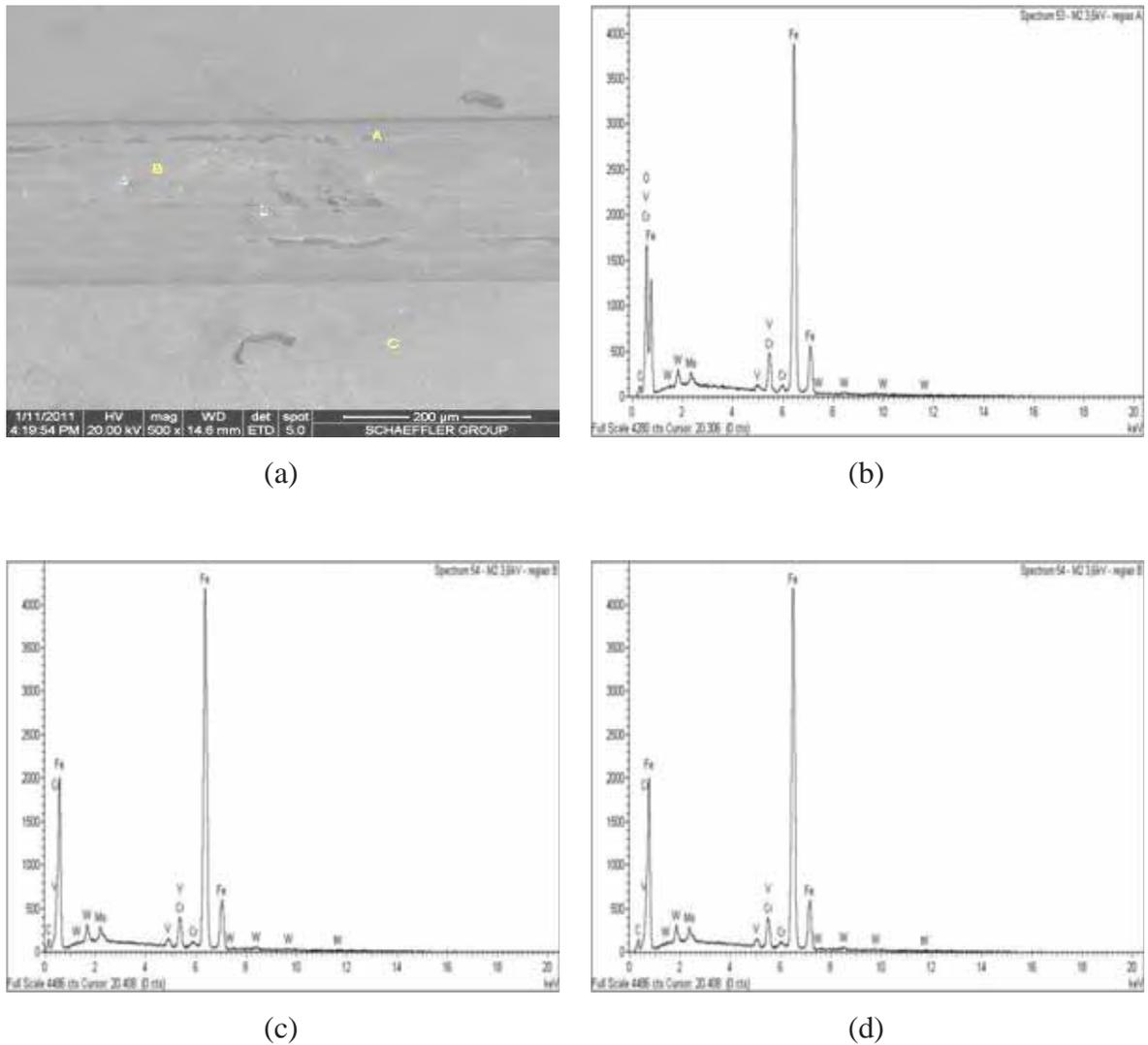


Fig. 5.2.8.1.3 – Análise da trilha originada na medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com $p = 5,5$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A Fig. 5.2.8.1.4 mostra os detalhes da trilha de desgaste produzida na amostra exposta ao plasma de 11,0 Pa. Há aumento nas dimensões da trilha com relação às anteriormente analisadas, Figs. 5.2.8.1.2 e 5.2.8.1.3, com total remoção da camada orgânica desta região e formação da tribocamada em pontos específicos. Consistentemente, o espectro de EDS do ponto “B” (Fig. 5.2.8.1.4 (c)) evidencia somente a presença dos elementos de liga do substrato. Não ocorrem alterações no espectro de EDS da região fora da trilha.

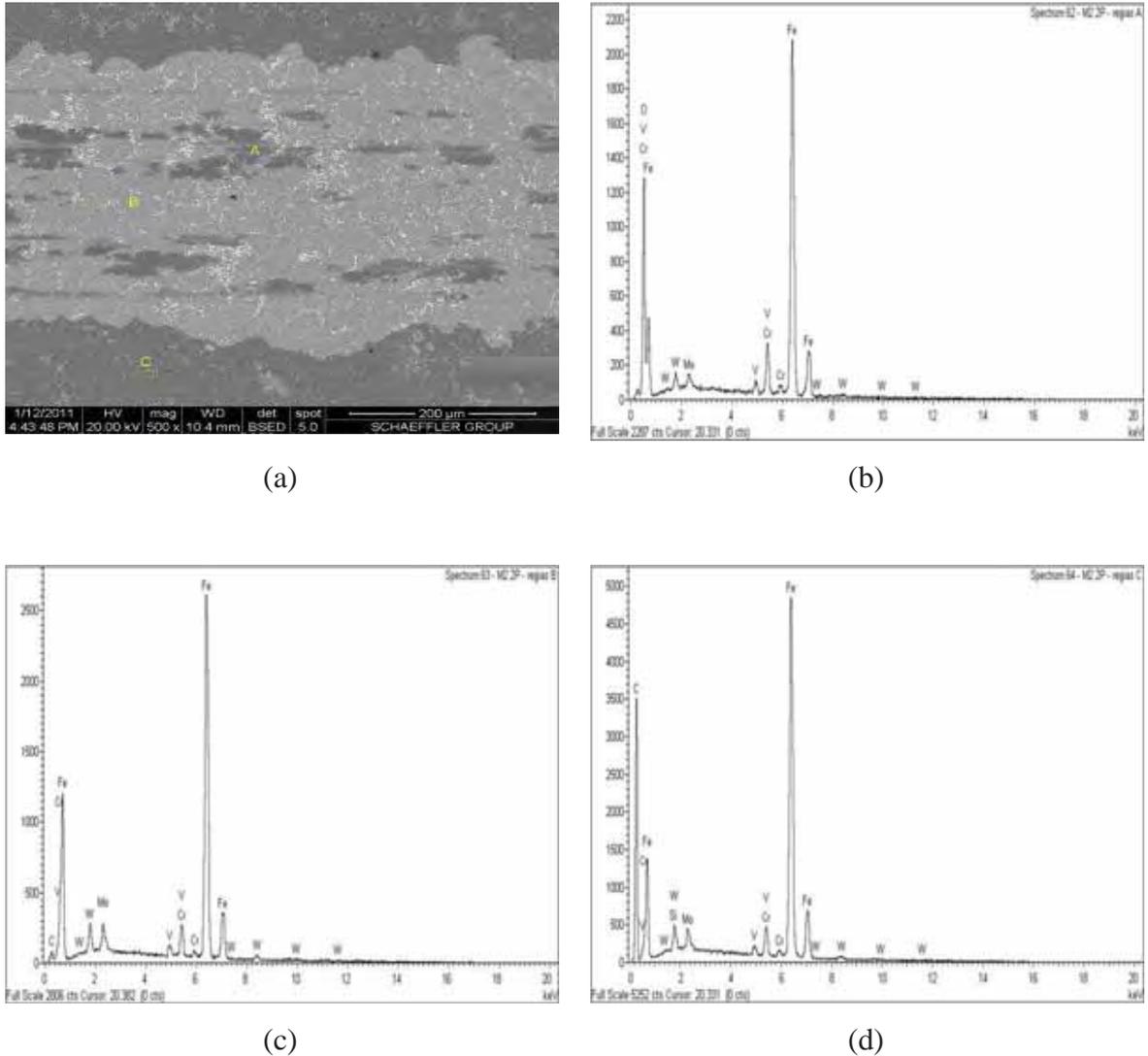


Fig.5.2.8.1.4 – Análise da trilha originada na medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com $p = 11,0$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector BSE, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

Quando a pressão do plasma foi aumentada para 16,5 Pa, os testes de coeficiente de atrito produziram uma região de desgaste ainda maior devido ao deslocamento do filme, conforme pode ser evidenciado pelas dimensões da trilha na imagem da Fig. 5.2.8.1.5 (a). O filme foi completamente removido da região “B” conforme comprovado pela análise composicional desta região (Fig.5.2.8.1.5 (c)). A análise da região “A” através do seu espectro de EDS (Fig. 5.2.8.1.5 (b)) sugere a formação da tribocamada, que também é visível em vários pontos da trilha.

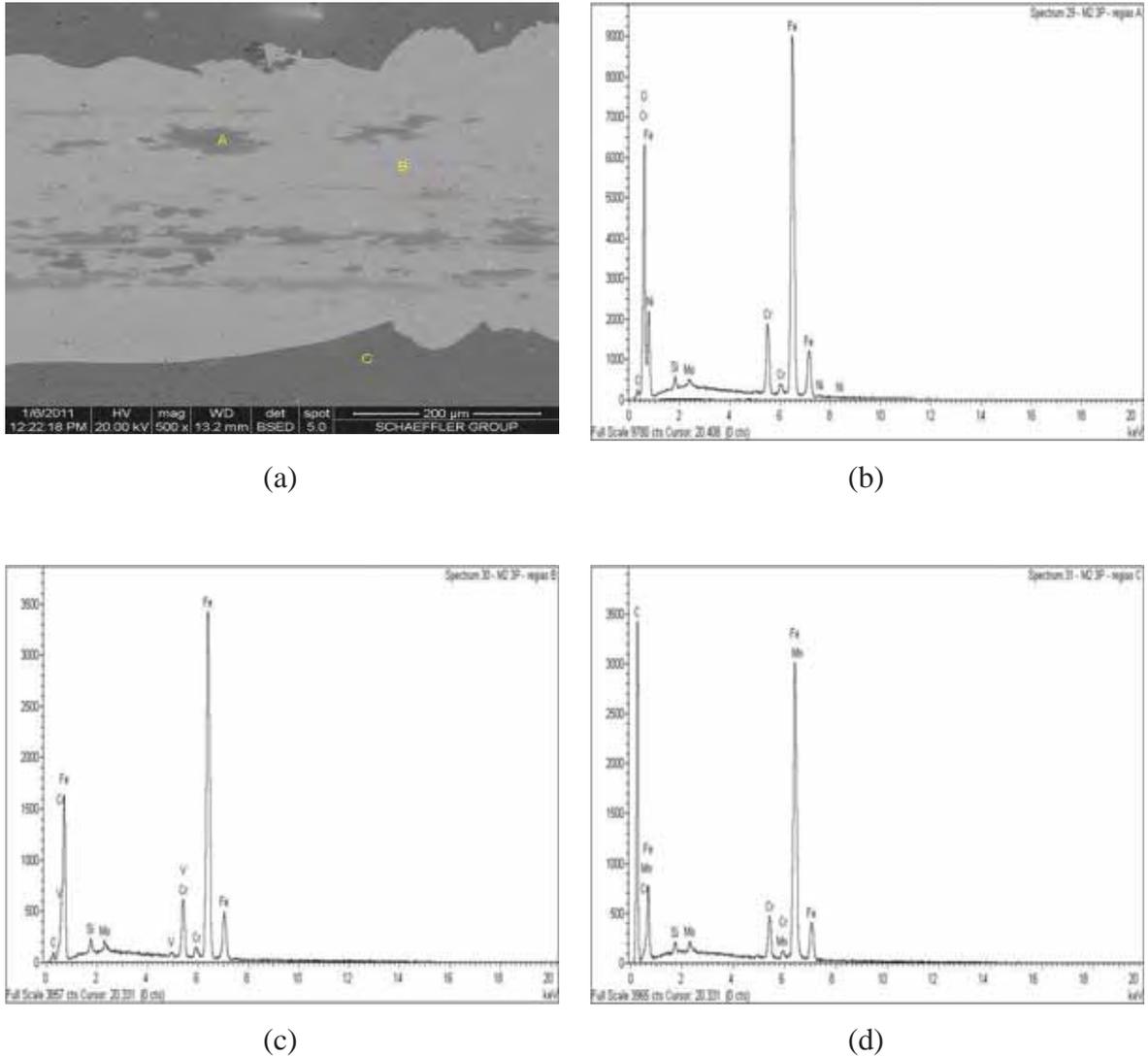


Fig. 5.2.8.1.5 – Análise da trilha originada na medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com $p = 16,5$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector BSE, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C

A Fig.5.2.8.1.6 mostra os resultados de coeficiente de atrito para as amostras preparadas sobre o aço com camada de TiN . O coeficiente de atrito para o substrato não revestido com o filme a plasma também é apresentado para comparação.

Para o material exposto ao plasma de 2,7 Pa, observa-se que o valor do coeficiente de atrito no início do teste foi próximo de 0,22, sofreu variações atingindo no final 0,28. Considerando-se que a interação direta da esfera do tribômetro com a camada de TiN produziria $\mu = 0,6$ [18], percebe-se que o filme melhorou o desempenho tribológico do sistema. Para a amostra contendo o filme depositado com $p = 5,5$ Pa, observa-se que o

coeficiente de atrito iniciou com um valor próximo de 0,24 e cresceu lentamente durante a realização do experimento alcançando cerca de 0,5 em 300 s.

Aumentando-se ainda mais p (11,0 e 16,5 Pa) faz com que μ alcance 0,5 em tempos de teste cada vez menores.

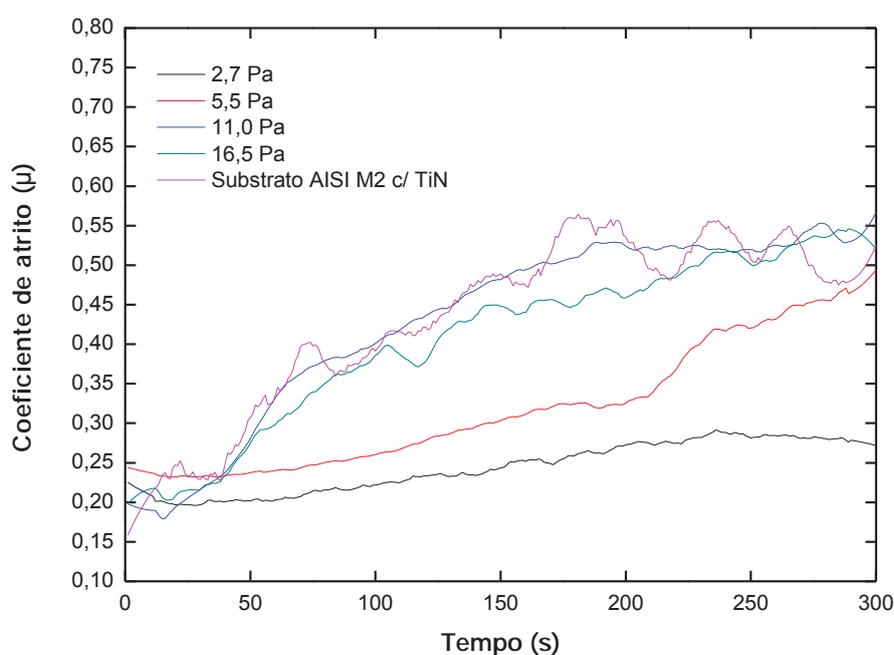


Fig. 5.2.8.1.6 – Coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado depositado em plasmas de diferentes pressões sobre aço AISI M2 com camada de TiN.

A Fig.5.2.8.1.7 mostra a imagen da trilha produzida durante os testes de coeficiente de atrito na amostra preparada em plasmas de 2,7 Pa de pressão sobre o aço AISI M2 com camada de TiN. Diferentemente do observado na amostra depositada diretamente sobre o aço M2 sob as mesmas condições, a marca de desgaste é bastante tênue neste caso. A região “A” da imagen, Fig. 5.2.8.1.7 (a) refere-se ao vale deixado pelo acabamento do processo de torneamento duro, e nele verificou-se a existência do filme conforme comprovado pelo espectro de EDS da Fig. 5.2.8.1.7 (b). Na área de análise “B” verifica-se que o deslizamento da esfera provocou um desgaste do filme por adesão, porém não foi detectada a formação de uma tribocamada pela análise de EDS desta posição (Fig.

5.2.8.1.7 (c)). A área de análise “C” mostra a superfície do filme e a Fig. 5.2.8.1.7 (d) o seu respectivo espectro EDS.

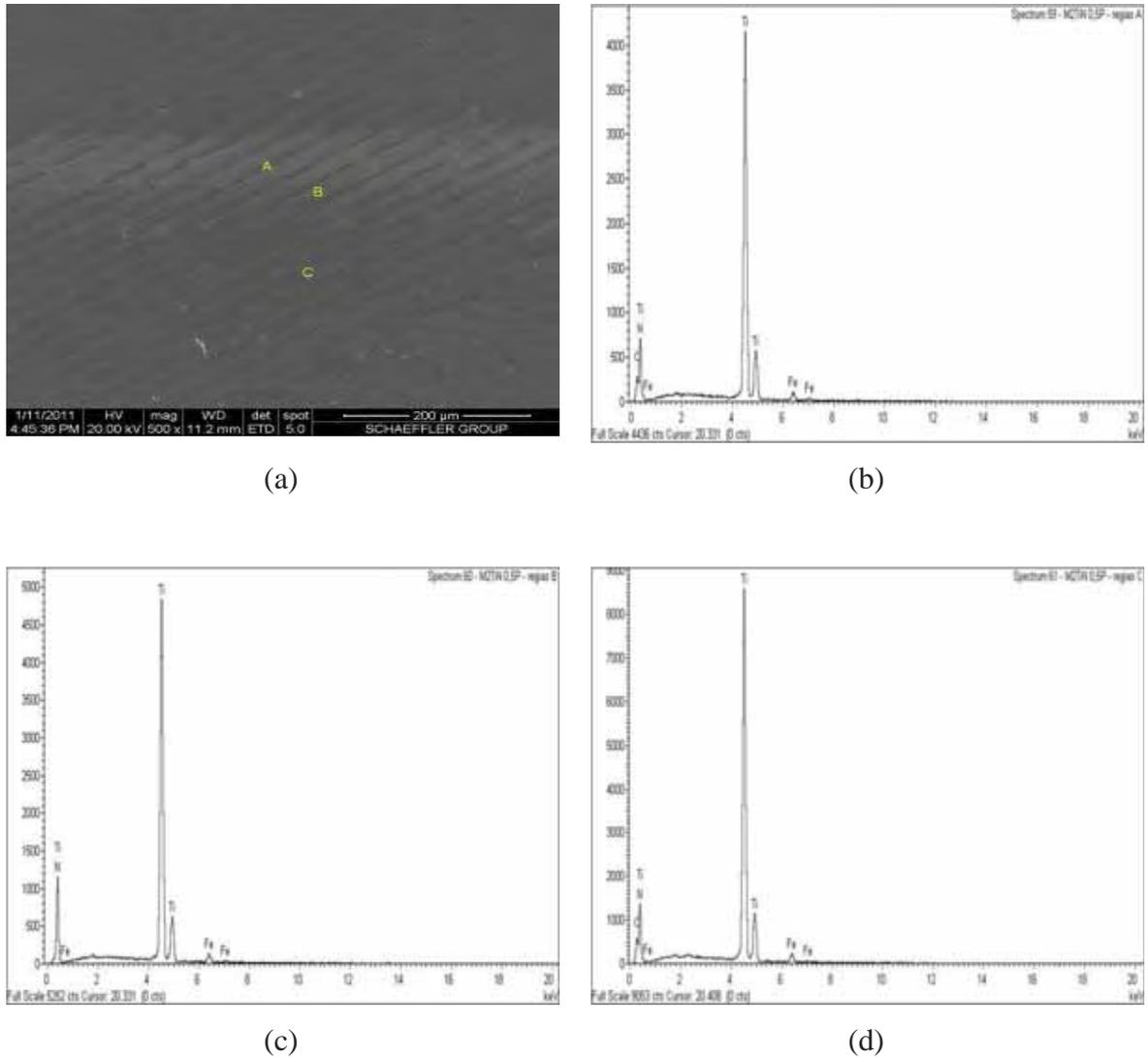
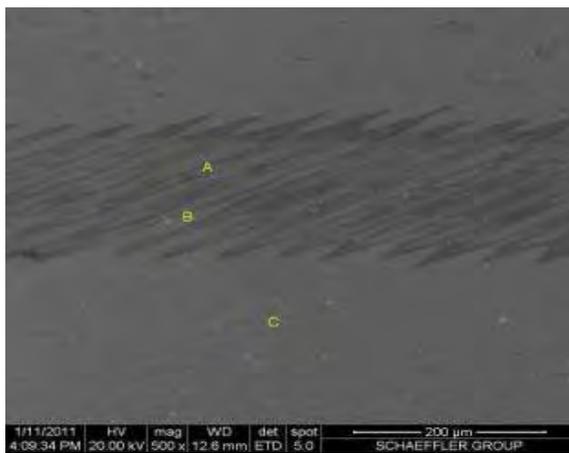


Fig. 5.2.8.1.7 – Análise da trilha gerada na medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN em plasmas de 2,7 Pa: (a) imagem obtida pelo detector ET (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

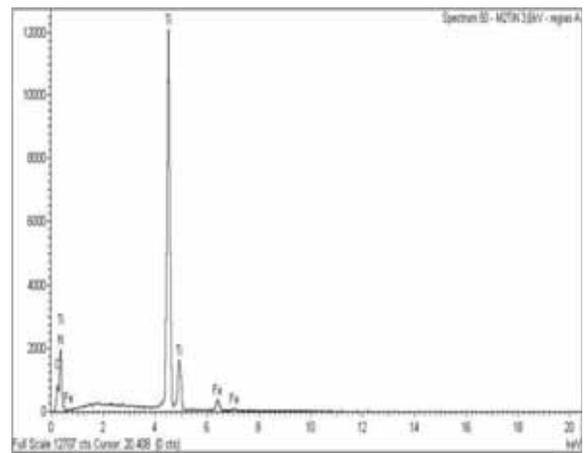
A Fig. 5.2.8.1.8 mostra as imagens da trilha deixada na amostra que recebeu o filme em plasmas de 5,5 Pa.

A primeira constatação foi o aumento nas dimensões da trilha com relação à obtida na amostra anteriormente analisada. Na área de análise “A” da Fig. 5.2.8.1.8 (a) verificou-se visualmente que o deslizamento da esfera provocou um desgaste do filme por adesão

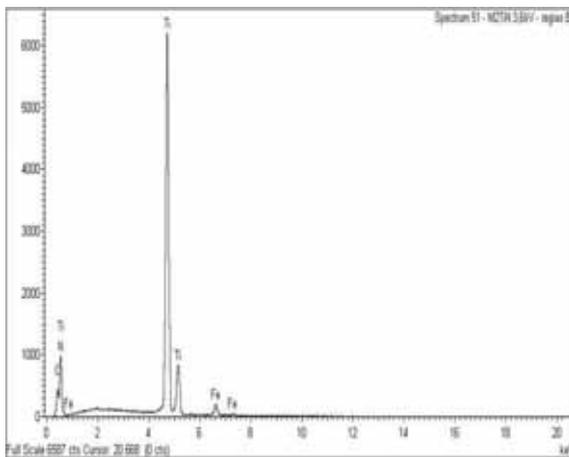
nos picos da superfície, e na análise de EDS foi detectada a presença de filme, porém sem a formação de uma tribocamada (Fig. 5.2.8.1.8 (b)). A região “B” refere-se ao vale deixado pelo acabamento do processo de torneamento duro onde verifica-se a existência do filme (Fig. 5.2.8.1.8 (c)) indicando que esta região não foi alcançada pela esfera. A área de análise “C” mostra a superfície do filme e a Fig. 5.2.8.1.8 (d) o seu respectivo espectro de EDS.



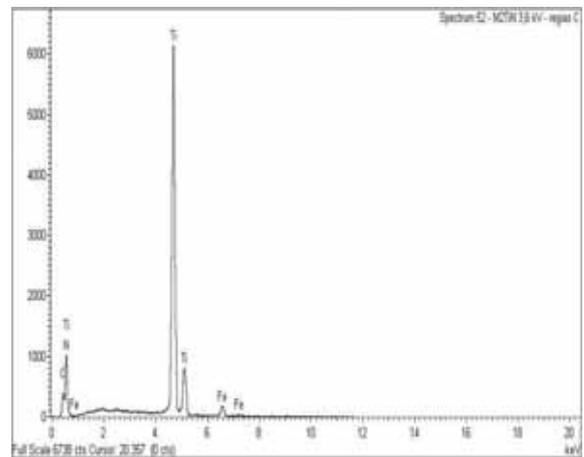
(a)



(b)



(c)

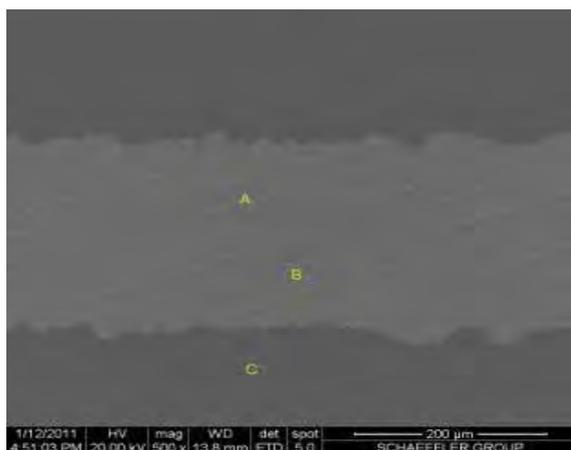


(d)

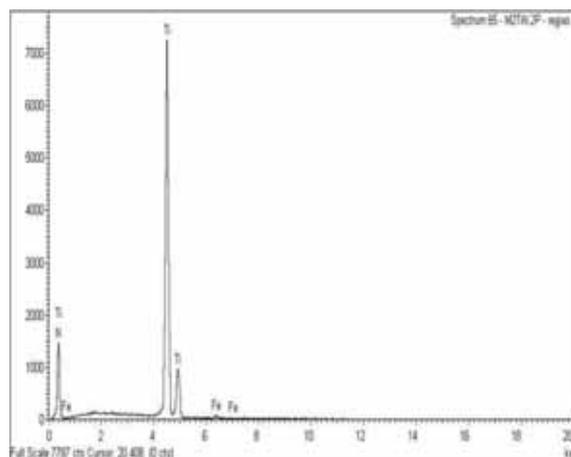
Fig. 5.2.8.1.8 – Análise da trilha formada durante a medição do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado depositado em plasmas de 5,5 Pa sobre aço AISI M2 com camada de TiN: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

Os resultados obtidos na amostra que recebeu o filme depositado em plasmas de 11,0 Pa são apresentados na Fig.5.2.8.1.9. De uma forma geral nota-se crescimento nas

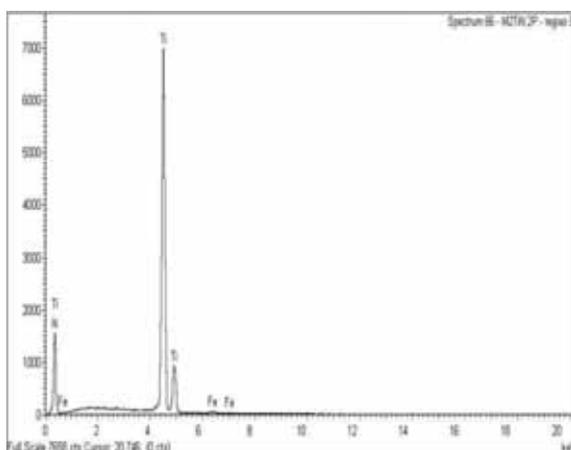
dimensões das trilhas com o aumento na pressão de deposição dos filmes e nenhuma distinção entre as regiões “A” e “B” da Fig. 5.2.8.1.9 (a). A análise destes pontos, juntamente com a de seus respectivos espectros de EDS (Fig. 5.2.8.1.9 (b) e (c)) revelam a completa remoção do filme ocorrida possivelmente através de um desgaste por adesão provocado pelo deslizamento da esfera sobre a superfície da amostra, porém sem a formação de uma tribocamada sobre a superfície com TiN.



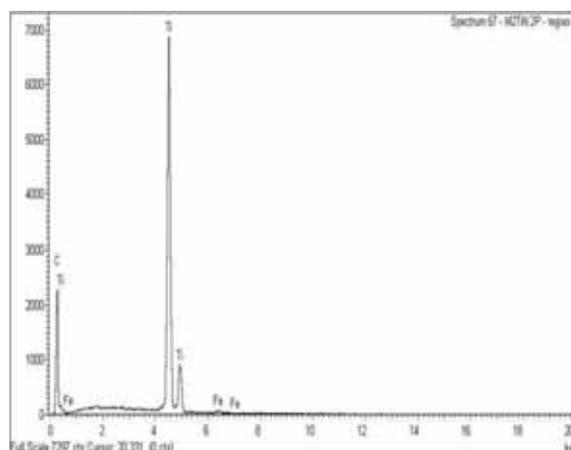
(a)



(b)



(c)

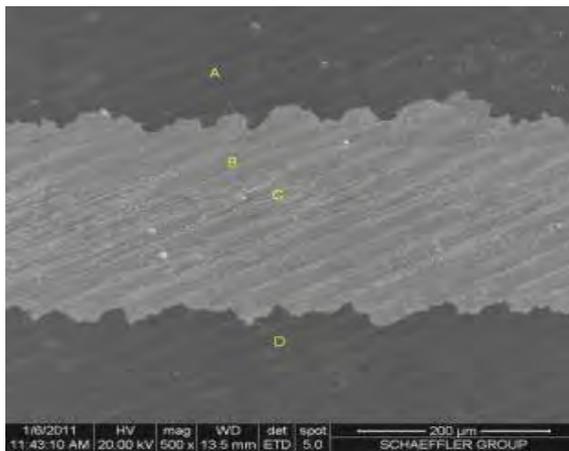


(d)

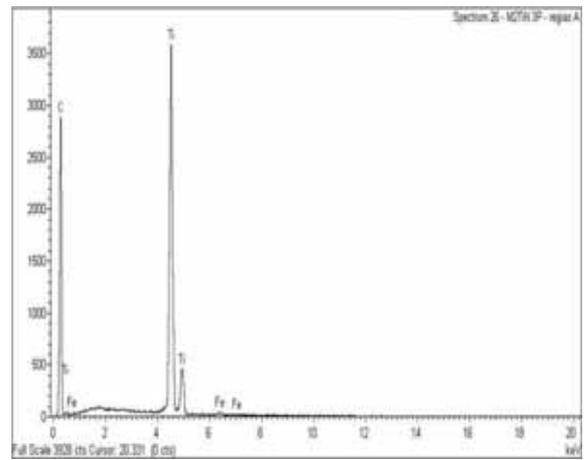
Fig. 5.2.8.1.9 – Imagens da trilha formada nos testes de coeficiente de atrito para a amostra contendo o filme depositado em plasmas de 11,0 Pa sobre aço AISI M2 com camada de TiN: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

Finalmente, na amostra exposta ao plasma de maior pressão (16,5 Pa), cujos resultados são apresentados na Fig. 5.2.8.1.10, nota-se novo aumento nas dimensões das

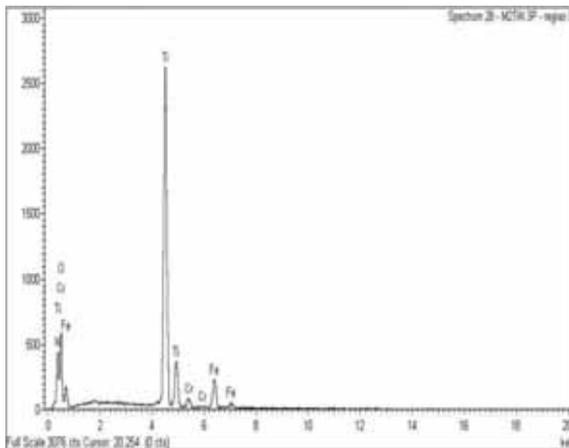
trilhas com completa remoção do filme, conforme evidenciado pela análise do ponto “C” na imagem da Fig. 5.2.8.1.10 (a) e de seu respectivo espectro de EDS (Fig. 5.2.8.1.10 (d)). O contorno entre a trilha e o filme indica que ocorreu o deslocamento do filme durante o teste. Na área de análise “B” verificou-se que ocorreu a formação de uma tribocamada rica em oxigênio, evidenciada através do espectro de EDS desta região (Fig. 5.2.8.1.10 (c)). As regiões “A” e “D” da Fig. 5.2.8.1.10 (a) e suas análises composicionais indicam que a região não atingida pelo teste mantém-se inalterada (Fig. 5.2.8.1.10 (b)).



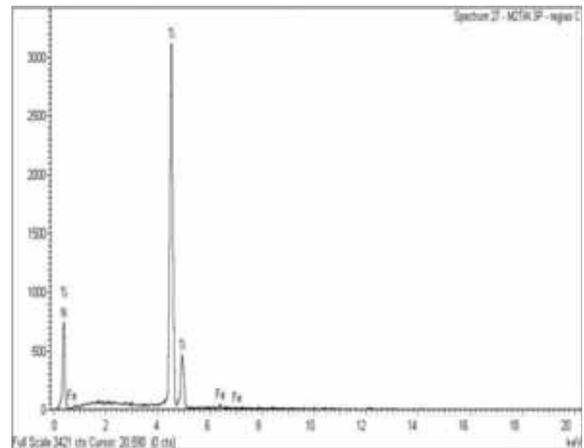
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.2.8.10 – Imagens da trilha gerada durante a medição do coeficiente de atrito para a amostra com o filme depositado com 16,5 Pa de pressão sobre de aço AISI M2 com camada de TiN: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A partir dos resultados de coeficiente de atrito e de desgaste superficial das amostras preparadas diretamente sobre o aço e sobre o TiN, pode-se afirmar que os melhores resultados, em ambos os casos, foram obtidos nas amostras preparadas em plasmas de 2,7 Pa de pressão. A maior intensidade de implantação de átomos de carbono na superfície do aço e do TiN é apontada como o fator responsável por tais resultados. Muito embora mais rugosas, as amostras de TiN apresentaram melhor desempenho que as de aço M2. Este resultado confirma a proposta de que a conectividade entre o filme e o substrato é um fator primordial para o desempenho tribológico de carbonos amorfos hidrogenados.

5.2.8.2 Coeficiente de Atrito Medido com Carga de 0,2 N

A Fig. 5.2.8.2.1 mostra o coeficiente de atrito μ , das amostras preparadas diretamente sobre o aço AISI M2 polido em plasmas de diferentes pressões. Os resultados foram obtidos para o par filme-esfera de aço do tribômetro com carga de 0,2 N. Os resultados obtidos para o substrato não revestido também são apresentados nesta figura.

Analisando-se as diferentes curvas na figura, nota-se que o coeficiente de atrito da amostra exposta a plasmas de 11 Pa apresenta o mesmo comportamento observado para o substrato como-recebido. As deposições em plasmas de 2,7 e 5,5 Pa, melhoraram o desempenho tribológico do par, mas os melhores resultados foram obtidos com o revestimento de 16,5 Pa.

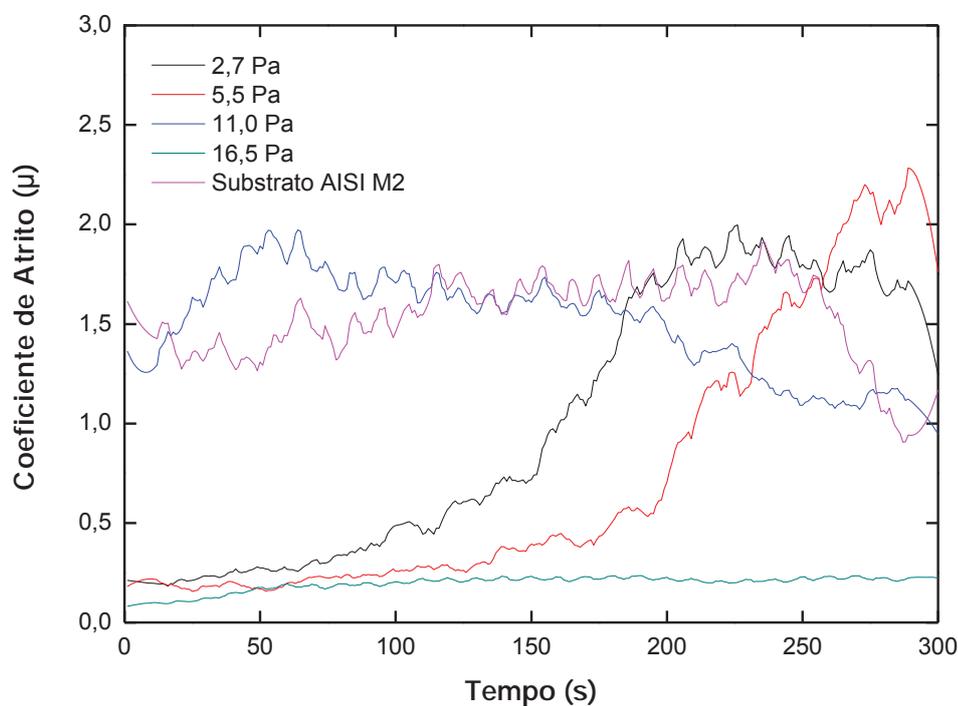


Fig. 5.2.8.2.1 – Coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado depositado em plasmas de diferentes pressões sobre aço AISI M2 polido.

A Fig. 5.2.8.2.2 mostra os resultados obtidos a partir da trilha criada na amostra exposta ao plasma de 2,7 Pa. A trilha é claramente identificada na Fig 5.2.8.2.2 (a). A área de análise “A” mostra a superfície do filme e a Fig. 5.2.8.2.2 (b) o seu respectivo espectro de EDS. Na área “B” desta imagem, verifica-se que o deslizamento da esfera provocou um desgaste do filme por adesão, com a formação de uma tribocamada com materiais da esfera (Mn e Cr) e do substrato, conforme sugerido pelo espectro de EDS deste ponto (Fig. 5.2.8.2.2 (c)). A composição química da região “C” revela a formação de uma tribocamada com material do filme e da esfera.

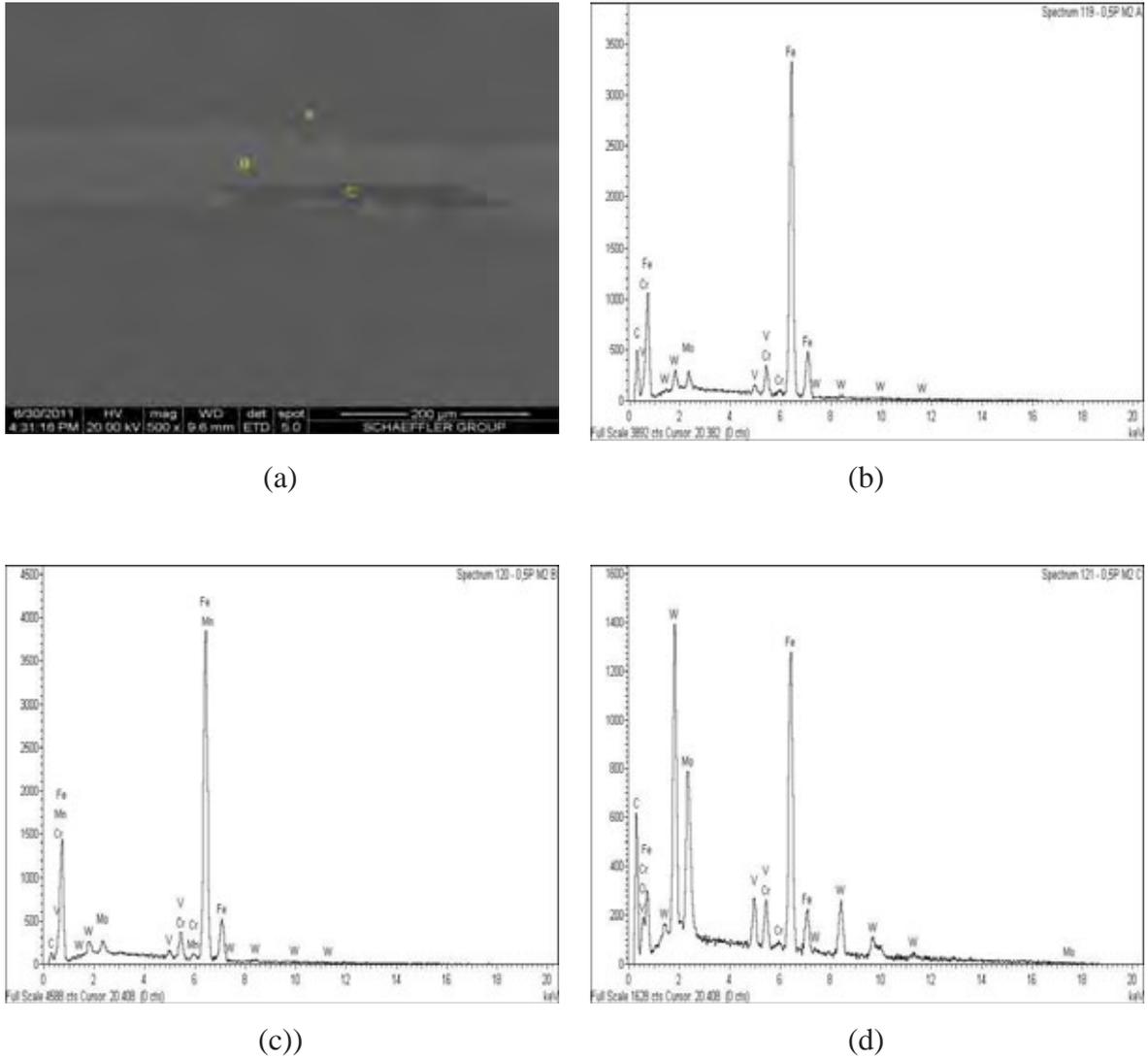


Fig. 5.2.8.2.2 – Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com $p = 2,7$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

Na amostra preparada com 5,5 Pa de pressão, resultados similares aos discutidos anteriormente foram obtidos nas regiões “A”, “B” e “C” da Fig. 5.2.8.2.3, mas observou-se um dimensional maior da trilha, devido ao deslocamento do filme ao final do teste.

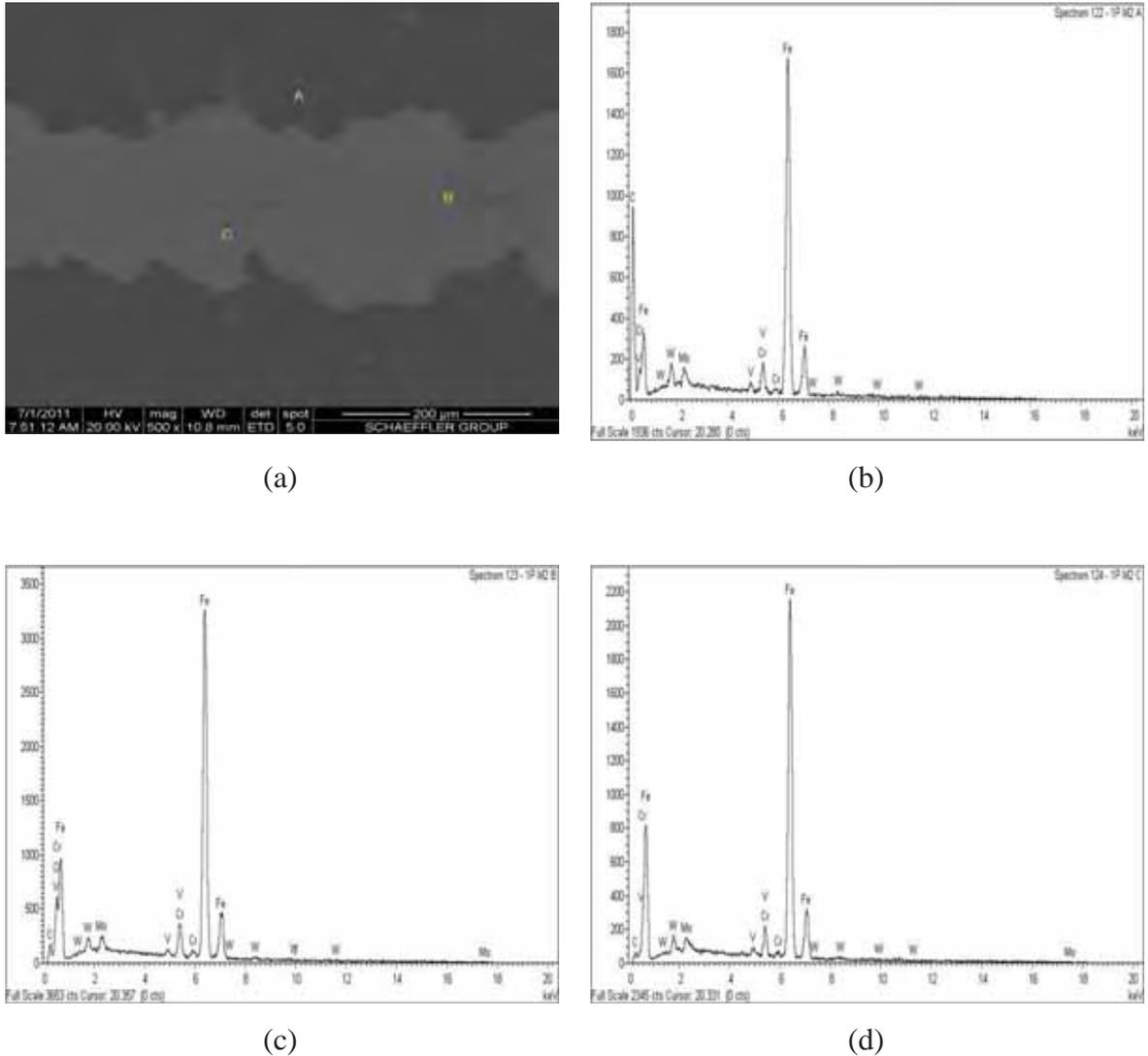


Fig. 5.2.8.2.3 – Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com $p = 5,5$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A Fig. 5.2.8.2.4 mostra os detalhes da trilha de desgaste produzida na amostra exposta ao plasma de 11,0 Pa. Verifica-se que ocorreu o completo deslocamento do filme ao longo da trilha provocado por um desgaste por adesão, visto a composição química revelar somente a presença de elementos da elementos da liga (Fig.5.2.8.2.4 (d)). O espectro de EDS da região B (Fig. 5.2.8.2.4 (c)) evidencia a formação de uma tribocamada rica em oxigênio, a presença dos elementos de liga do substrato e também um pequeno pico de carbono, podendo ser um vestígio do filme ou do próprio material do substrato. Não ocorrem alterações no espectro de EDS da região fora da trilha de desgaste.

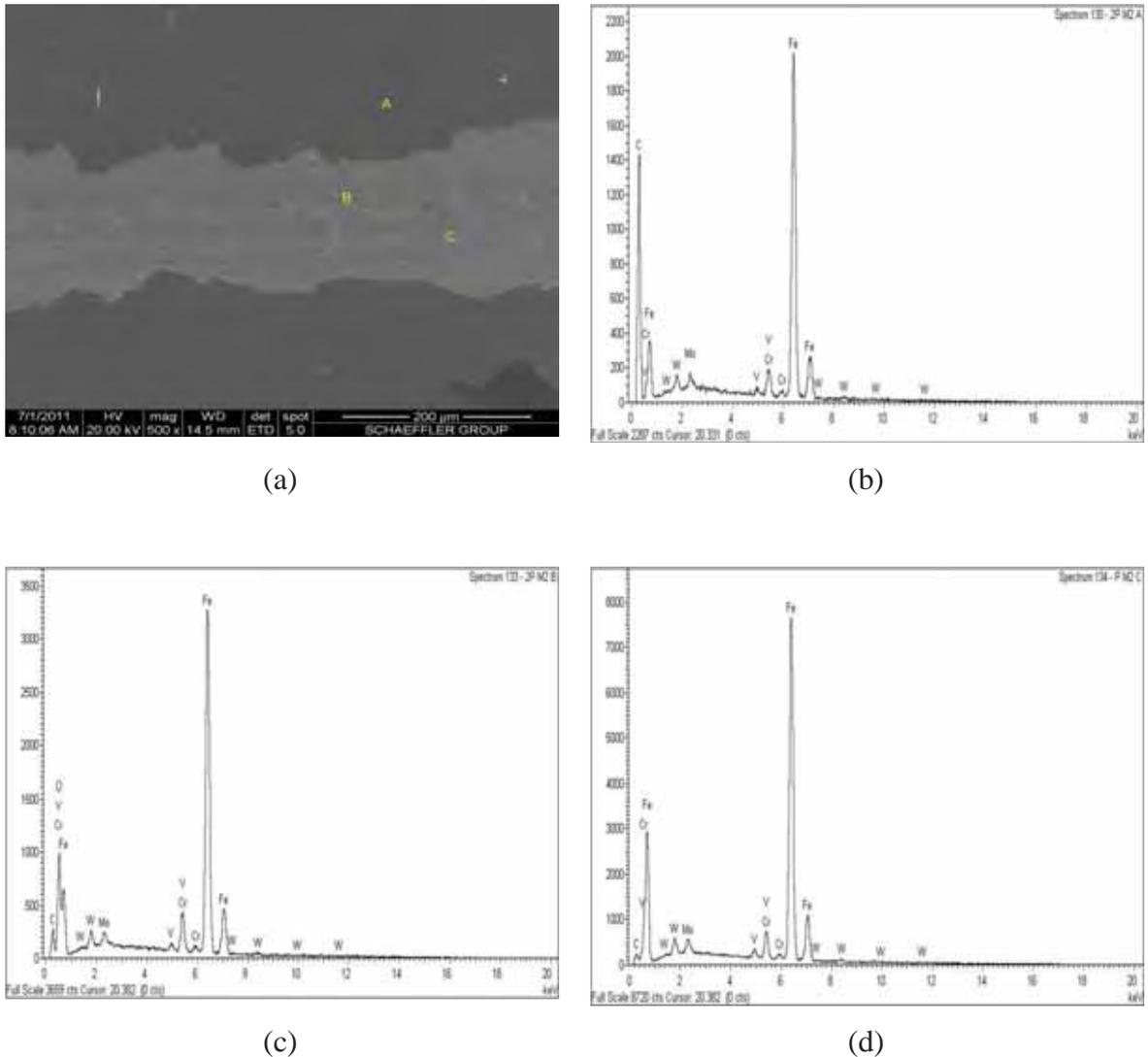
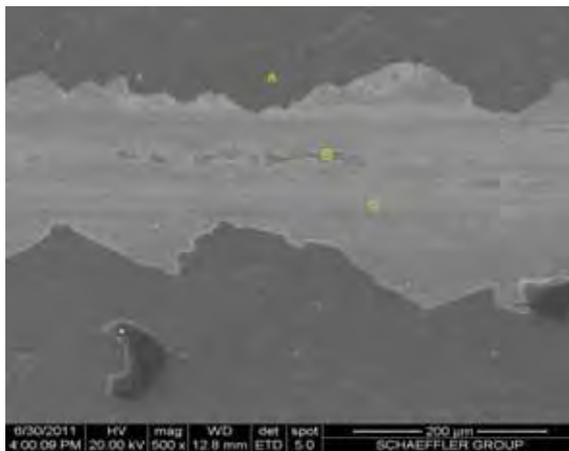


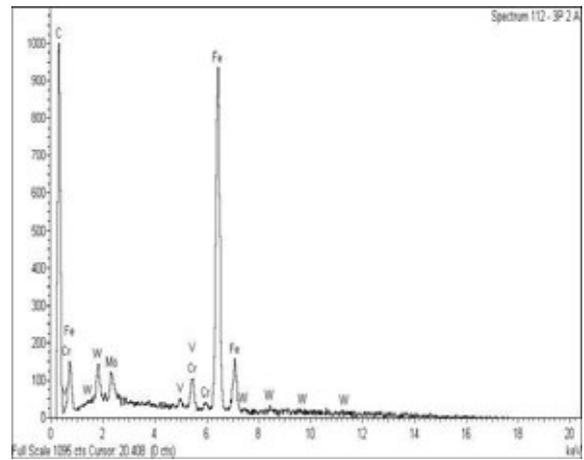
Fig. 5.2.8.2.4 – Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com $p = 11,0$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A Fig. 5.2.8.2.5 mostra os detalhes da trilha de desgaste produzida na amostra exposta ao plasma de 16,5 Pa. Consistentemente com os resultados anteriores, houve total desprendimento do filme na região de contato entre a esfera e a superfície e a formação de uma discreta tribocamada (Fig. 5.2.8.2.5(c)). Pequenos picos de carbono são observados nas áreas de análise B e C da Fig. 5.2.8.2.5 (c) e (d), mas provavelmente pertencem ao carbono da liga. Não são observadas alterações no espectro de EDS da região fora da trilha. Para entender o melhor desempenho desta amostra nos testes de atrito, deve-se

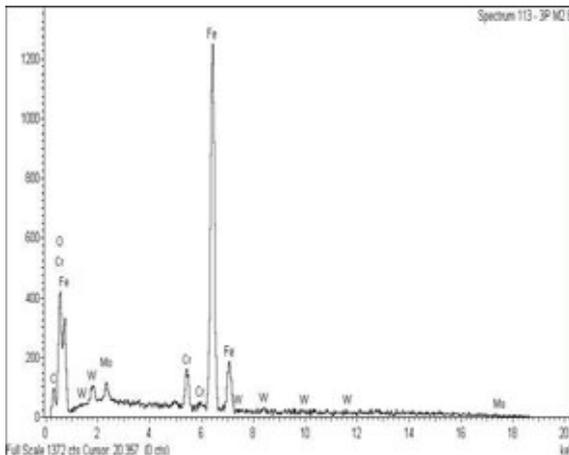
avaliar também, a superfície da esfera do tribômetro após a realização dos testes. A Fig. 5.2.8.2.6 (a) mostra a imagem da superfície da esfera, revelando que o material do filme que deslocou da superfície da mostra aderiu à superfície da esfera formando uma camada lubrificante. Verificou-se um desgaste com um volume natural de $6,61 \times 10^4 \mu\text{m}^3$, medido por perfilometria ótica. Após a limpeza da esfera com acetona e a conseqüente remoção do material aderido, o valor do volume natural encontrado foi de $3,28 \times 10^4 \mu\text{m}^3$. (Fig. 5.2.8.2.6(b)).



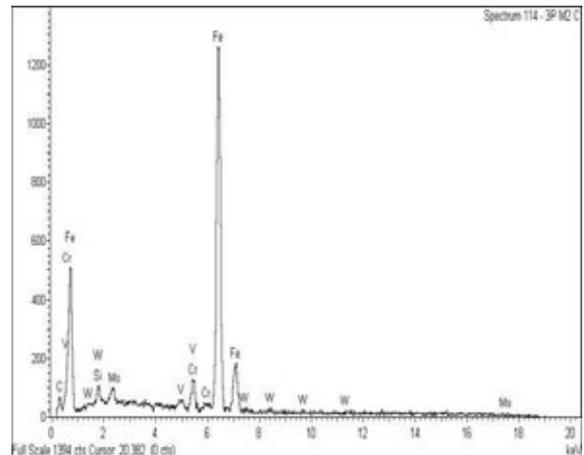
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.2.8.2.5 – 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 AISI M2 com $p = 16,5 \text{ Pa}$: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

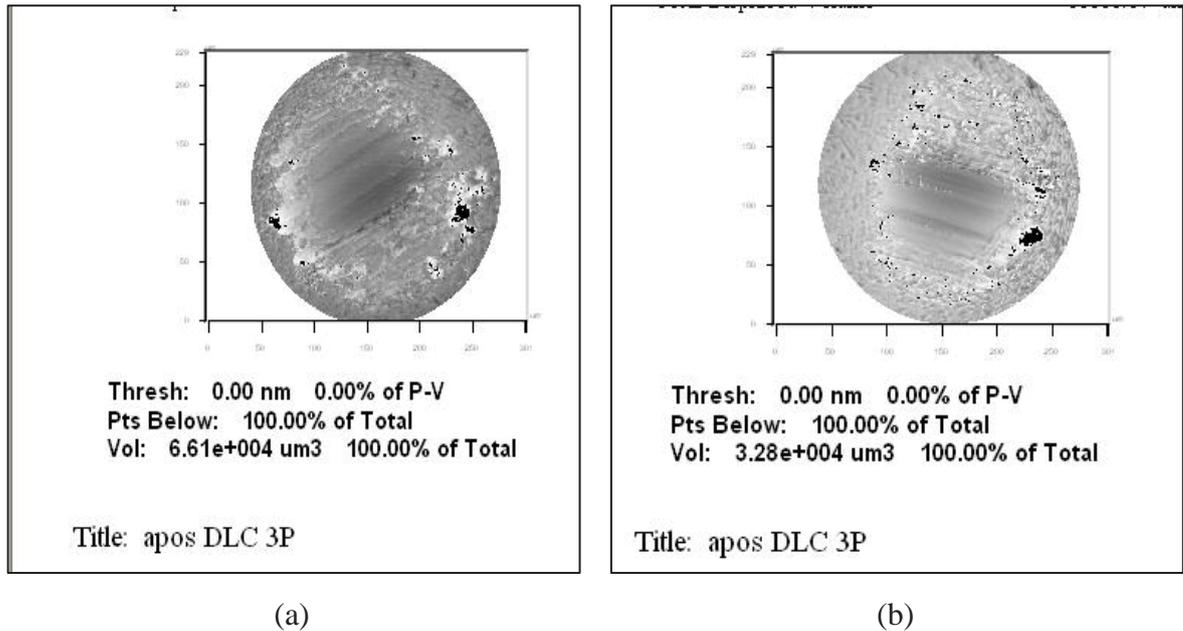


Fig. 5.2.8.2.6 – Análise da esfera de aço AISI 4040 do tribômetro após os experimentos realizados na amostra preparada em plasmas de 16,5 Pa sobre o aço AISI M2 polido: (a) com o material do filme aderido; (b) após a remoção com acetona.

A Fig.5.2.8.2.7 mostra a tendência no coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN e carga de 0,2 N. O coeficiente de atrito para o substrato não revestido com o filme a plasma também é apresentado para comparação. É evidente nesta figura, a melhora produzida no desempenho tribológico dos substratos que receberam os filmes depositados com 2,7 e 5,5 Pa. Todavia, os sistemas preparados em plasmas de 11,0 e 16,5 Pa apresentaram os menores valores de μ (de 0,10 a 0,16) que mantiveram-se praticamente constante durante todo o tempo de duração do teste. Em outras palavras, o coeficiente de atrito do sistema tende a diminuir com o aumento da pressão de deposição dos filmes, tendência oposta à obtida quando uma carga maior foi utilizada no teste.

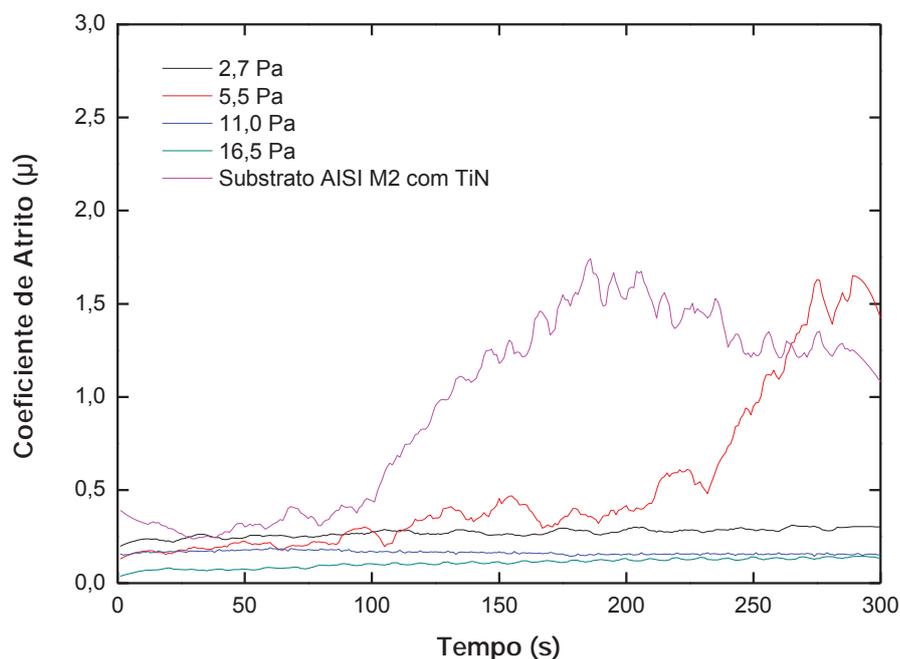


Fig. 5.2.8.2.7 – Coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN em função da pressão total dos gases.

A Fig. 5.2.8.2.8 mostra uma região da superfície da amostra preparada em plasmas de 2,7 Pa sobre o aço com TiN após os testes tribológicos. A trilha é claramente identificada na Fig 5.2.8.2.8 (a) e é muito similar à detectada na amostra equivalente que foi submetida ao teste com a força de 2 N (Fig. 5.2.8.1.7(a)). A área de análise “A” mostra a superfície do filme e a Fig. 5.2.8.2.8 (b) o seu respectivo espectro de EDS. Na área “B” desta imagem, verifica-se que o deslizamento da esfera provocou um desgaste do filme por adesão com a remoção do filme, conforme sugerido pelo seu espectro de EDS (Fig. 5.2.8.2.8 (c)). Na área de análise C verifica-se a formação de uma tribocamada formada por material do filme, da esfera e da camada de TiN (Fig. 5.2.8.2.8 (d)).

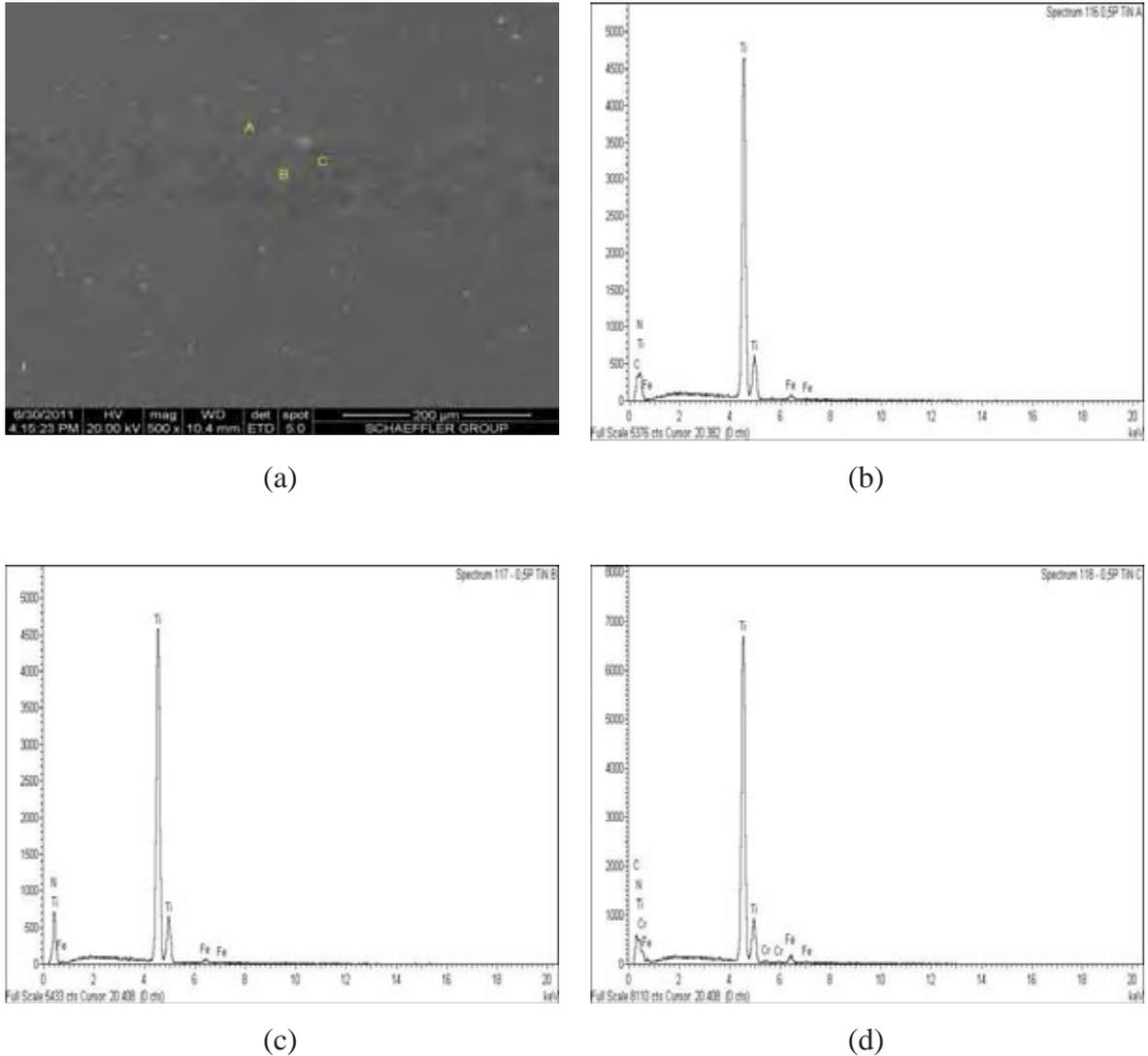


Fig. 5.2.8.2.8 – Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN com $p = 2,7$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A Fig. 5.2.8.2.9 (a) mostra a imagem da trilha deixada durante a medição do coeficiente de atrito na amostra preparada em plasmas de 5,5 Pa de pressão sobre o aço AISI M2 com camada de TiN. A imagem no ponto “A” e sua composição química Fig. 5.2.8.2.9 (b) revelam a permanência do filme no substrato. No ponto “B” nota-se que o deslizamento da esfera provocou um desgaste do filme por adesão, que removeu o filme, e embora não se verifique visualmente a formação de uma tribocamada, o espectro de EDS desta área (Fig. 5.2.8.9 (c)) mostrou a presença de material da esfera (Cr).

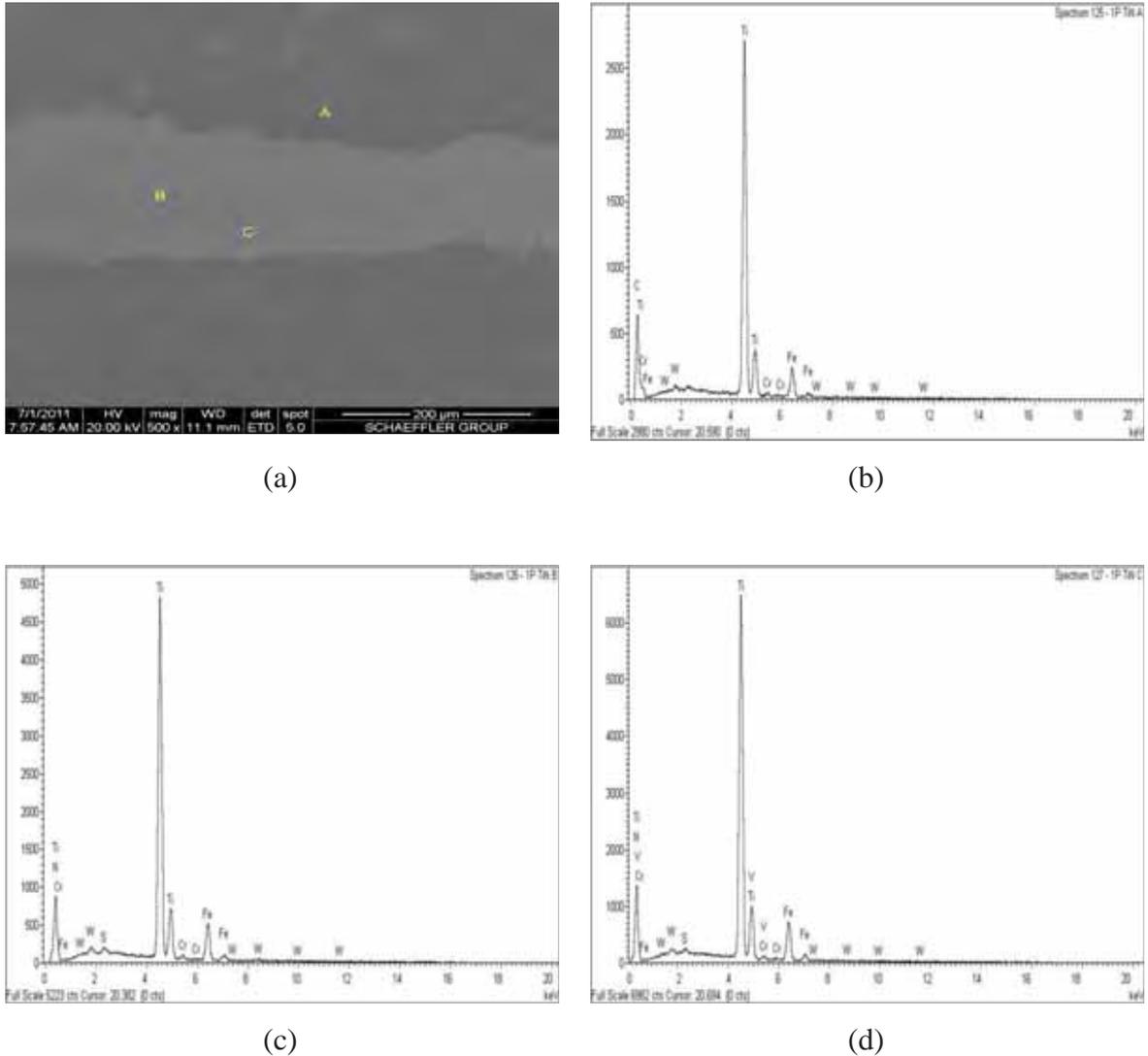


Fig. 5.2.8.2.9 – Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN com $p = 5,5$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

A Fig. 5.2.8.2.10 (a) mostra os detalhes da trilha produzida na amostra exposta ao plasma de 11,0 Pa. Como nesta imagem a visualização da trilha deixada pela esfera é quase imperceptível, somente uma pequena marca é identificada no ponto “B”, pode-se afirmar que o desgaste ocorrido foi pequeno. Os espectros de EDS das áreas A e B mostram praticamente os mesmos resultados, indicando a preservação do filme.

A análise da superfície da esfera (Fig. 5.2.8.2.11 (a)) mostra que houve adesão de material do filme em sua superfície formando uma camada lubrificante, o que explica o

reduzido coeficiente de atrito apresentado por esta amostra durante toda a duração do teste. Foi observado desgaste com volume natural de $7,37 \times 10^4 \mu\text{m}^3$, reduzido para $2,30 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ (Fig. 5.2.8.2.11(b)) após a limpeza da esfera com acetona e a remoção do material aderido em sua superfície.

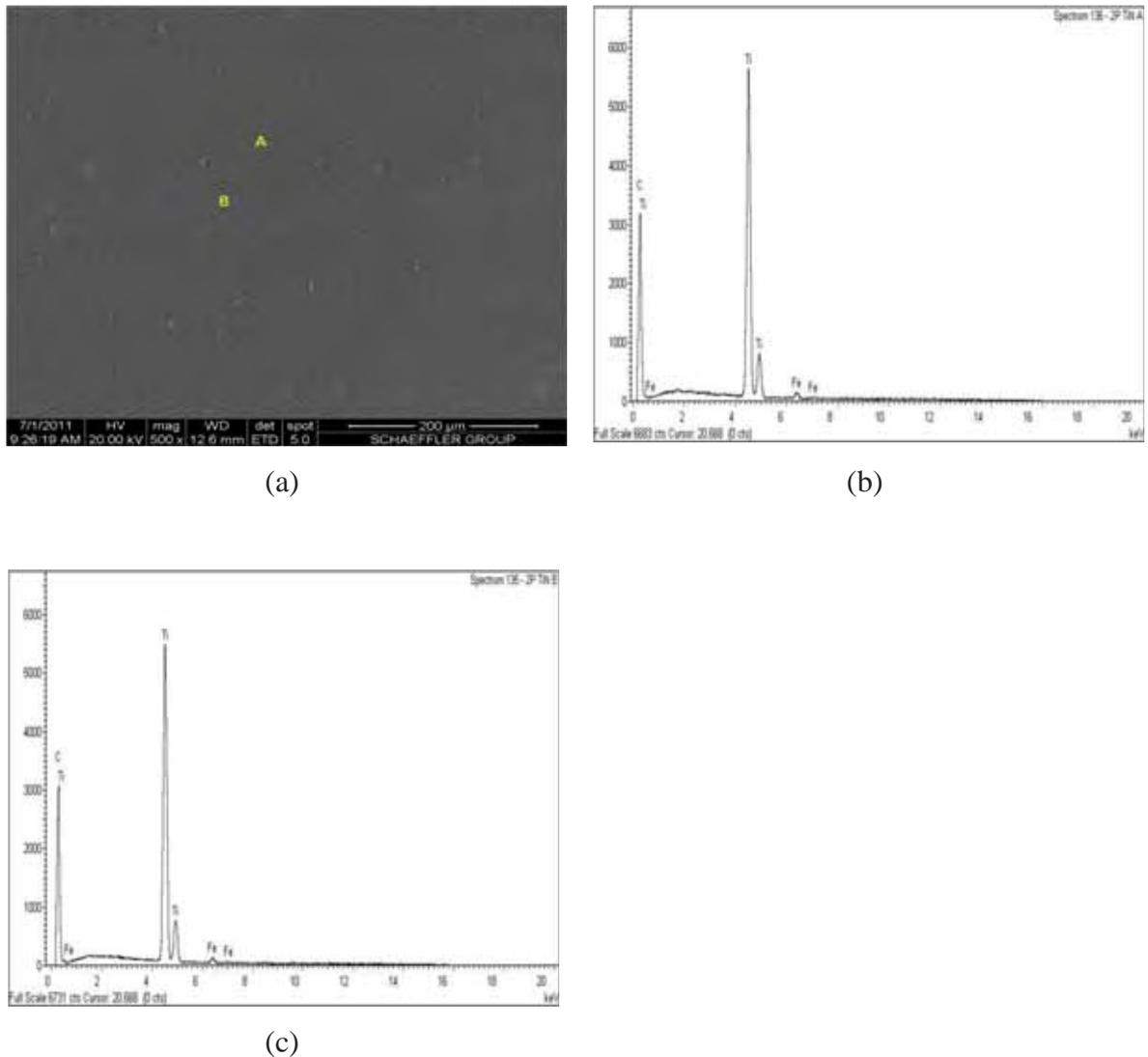


Fig. 5.2.8.2.10 – Análise da trilha originada nas medições do coeficiente de atrito para o par aço AISI 4040 e carbono amorfo hidrogenado aplicado no substrato de aço AISI M2 com camada de TiN com $p = 11,0 \text{ Pa}$: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.

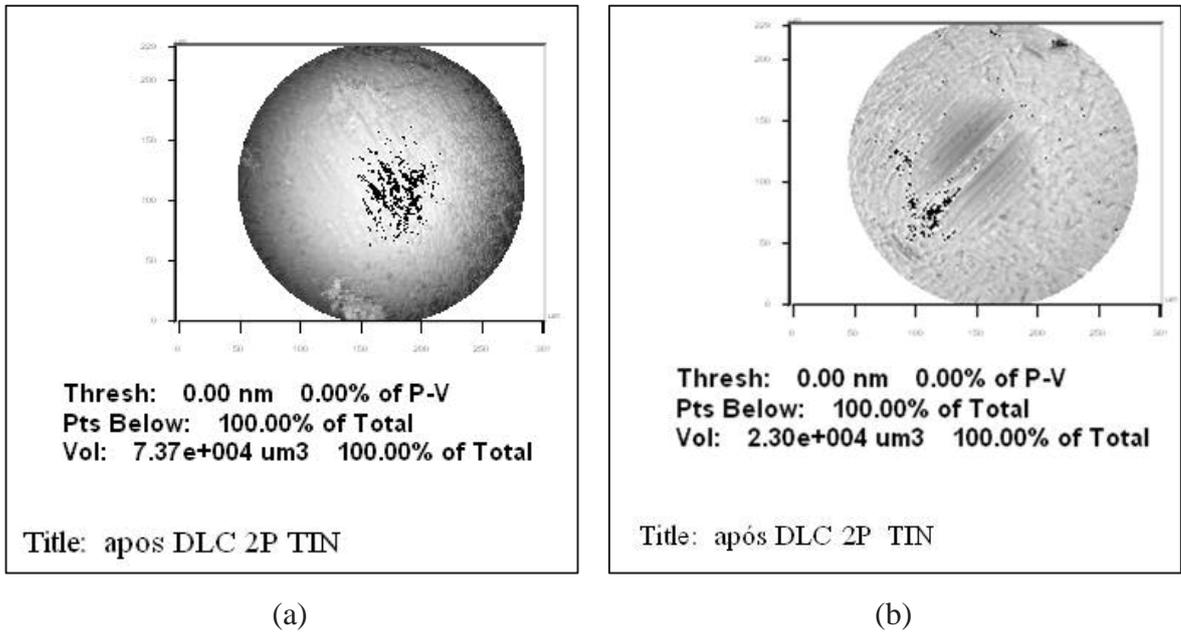
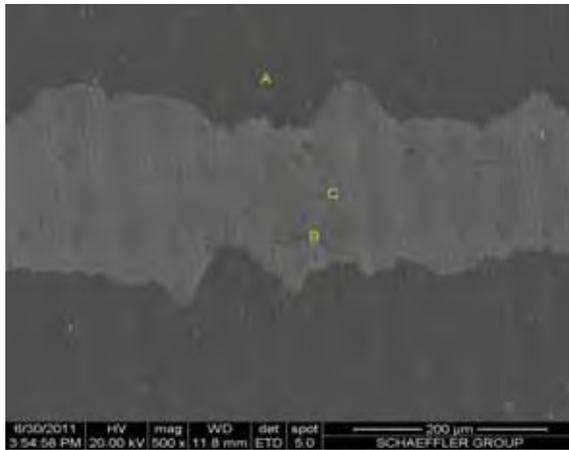
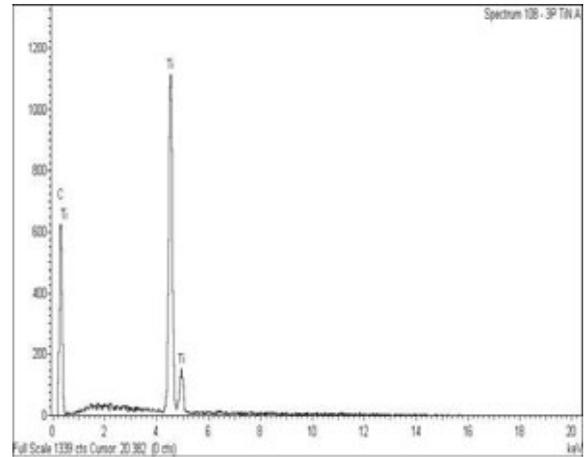


Fig. 5.2.8.2.11 – Análise da esfera do tribômetro após os experimentos realizados na amostra preparada em plasmas de 11,0 Pa sobre o aço AISI M2 com camada de TiN: (a) com o material do filme aderido; (b) após a remoção com acetona.

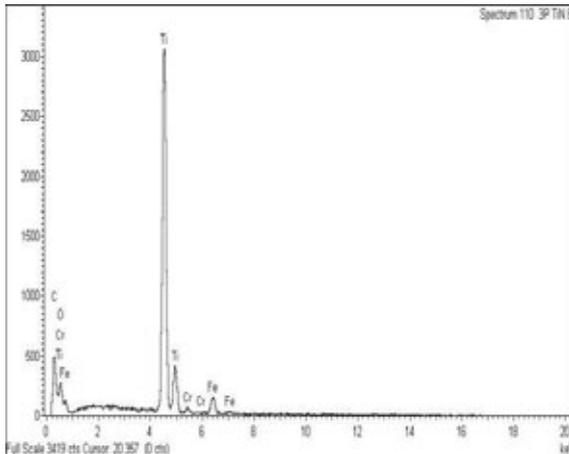
A Fig. 5.2.8.2.12 (a) mostra os detalhes da trilha de desgaste na amostra exposta ao plasma de 16,5 Pa. Verifica-se que durante o teste ocorreu total deslocamento do filme (região “C”) e a formação de uma discreta tribocamada no ponto “B”. Há preservação do filme fora da região da trilha, conforme pode ser constatado pela análise da região “A” e de seu respectivo espectro de EDS (Fig. 5.2.8.2.12 (b)) O baixo valor de coeficiente de atrito apresentado por esta amostra é entendido quando se avalia a superfície da esfera após a realização do teste através da Fig. Fig. 5.2.8.2.13 (a). O material que se desprende do filme ficou aderido à superfície da esfera formando uma camada lubrificante. Comparando-se o desgaste com volume natural com o obtido após a remoção do material aderido, nota-se queda de $7,95 \times 10^4$ para $3,05 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ (Fig. 5.2.8.2.13(b)).



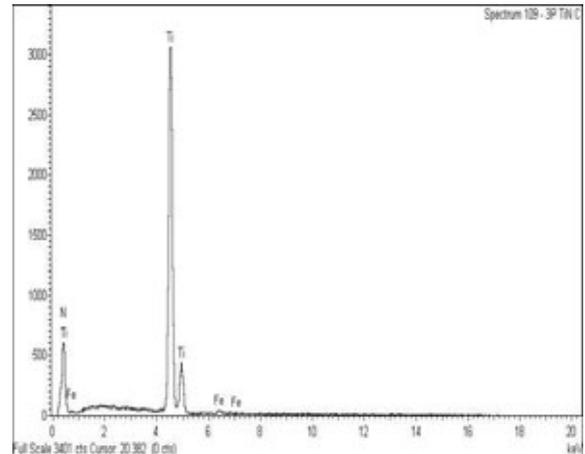
(a)



(b)

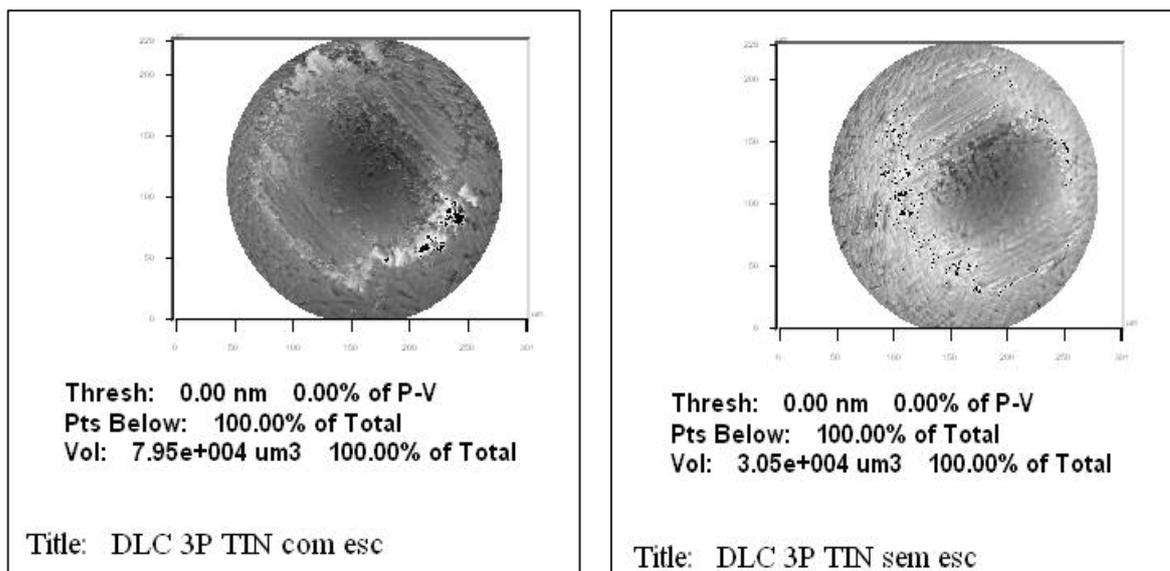


(c)



(d)

Fig. 5.2.8.2.12 – 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 AISI M2 com camada de TiN com $p = 16,5$ Pa: (a) imagem adquirida pelo detector ET, (b) espectro de EDS da região A, (c) espectro de EDS da região B e (d) espectro de EDS da região C.



(a)

(b)

Fig. 5.2.8.2.13 – Análise da esfera do tribômetro após a realização das medidas de coeficiente de atrito na amostra preparada sobre o aço AISI M2 com camada de TiN em plasmas de 16,5 Pa: (a) com o material do filme aderido; (b) após a remoção com acetona.

A partir dos resultados de coeficiente de atrito e desgaste superficial medidos com carga de 0,2 N nas amostras preparadas diretamente sobre o aço AISI M2, verificou-se comportamento semelhante ao obtido nos testes realizados com carga de 2 N, com exceção da amostra exposta ao plasma de 16,5 Pa. Neste caso, o baixo valor do coeficiente de atrito pode ser explicado pela transferência de material do filme para a esfera, resultando em lubrificação sólida. Outro fator que pode contribuir para o melhor desempenho desta amostra é a sua maior espessura, disponibilizando material lubrificante por mais tempo para o sistema.

Os filmes depositados sobre o substrato de aço AISI M2 com camada de TiN, em geral apresentaram valores de coeficiente de atrito compatíveis com a maioria dos filmes a-C:H, em torno de 0,2, com exceção do filme depositado com 5,5 Pa. Estes valores estão associados a uma melhor aderência do filme ao substrato de nitreto de titânio e também a uma rugosidade mais elevada da superfície, quando comparada com o substrato de aço AISI M2 polido, que funciona como um depósito de material do filme, melhorando a lubrificação entre a superfície da esfera e do substrato.

5.2.9 Custos dos Filmes Depositados em Função da Pressão Total dos Gases

Os filmes depositados em função da pressão total dos gases apresentaram um custo de deposição menor que R\$ 1,00. A folha com o demonstrativo dos cálculos dos custos de deposição, encontra-se disponível no anexo 1.

6 CONCLUSÃO

Verificou-se que a amplitude dos pulsos de polarização influencia significativamente as propriedades dos filmes de carbonos amorfos.

O aumento da amplitude dos pulsos provoca uma diminuição no teor de hidrogênio dos filmes.

Com o aumento de P ocorre uma melhora na aderência dos filmes ao substrato, devido à implantação direta e de recuo características do processo de deposição utilizado. Os filmes depositados com 3600 e 4000 V apresentaram os melhores resultados.

O aumento de P provocou um aumento na dureza dos filmes depositados até 3600 V, a partir daí o aumento de P não influenciou mais a dureza. O aumento da energia fornecida pelos íons deve ser o suficiente para deslocar os centros sp^2 e não destruir os centros sp^3 , quando a energia é aumentada além deste limite ocorre o deslocamento dos centros sp^3 e a grafitação da superfície.

Verificou-se que a pressão do plasma de deposição tem influência significativa nas propriedades de carbonos amorfos hidrogenados. A composição química e a topografia do substrato também são decisivas para as propriedades dos filmes.

Com o aumento de p há crescimento na taxa de deposição, resultando em filmes com estruturas químicas diferentes devido à diminuição na energia média das espécies do plasma e na energia dos íons incidentes na amostra em crescimento. Além de gerar filmes com diferentes propriedades, o grau de implantação iônica influenciou diretamente na conectividade entre o filme e o substrato. O tratamento do substrato pela implantação de íons orgânicos nos primeiros instantes do processo de deposição demonstrou desempenhar um importante papel para as propriedades mecânicas e tribológicas das amostras. Quanto maior a intensidade de bombardeamento, melhor o desempenho prática das amostras.

Os resultados da medição do coeficiente de atrito mostram que embora a dureza dos filmes tenha sido menor que a dos substratos, os coeficientes de atrito foram menores de quando medidos diretamente sobre o material do substrato. O desgaste dos filmes foi pronunciado em alguns casos, revelando uma fraca aderência do filme ao substrato. Também há indícios de que a pressão total de contato gerada durante os testes de coeficiente de atrito quando a carga utilizada foi de 2 N tenha sido demasiada elevada, comprometendo a durabilidade dos filmes. Uma sensível melhora nos valores do

coeficiente de atrito foi observada quando a carga utilizada foi de 0,2 N. Utilizando esta carga foram observadas situações para as quais o material associou baixo coeficiente de atrito, com relação ao encontrado para o mesmo material sem o filme, e boa durabilidade . Este material apresenta grande potencial para uma série de aplicações industriais atuais.

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

DLC Film for Tool Protection in Deep Drawing Process, José F. Martinatti, Elidiane C. Rangel, Nilson C. Cruz, Roberto M. de Souza, Maria A. M. Farias. Pôster apresentado no XXXI Congresso Brasileiro da Aplicação do Vácuo na Indústria e Ciência (CBRAVIC 2010)

Influence of Gas Pressure on Roughness of Films Deposited by PIIID onto M2 Steel and TiN Layers. José F. Martinatti, Elidiane C. Rangel, Nilson C. Cruz. Pôster apresentado no 1º. Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos (Sorocaba - 2010).

7.2 Trabalhos Submetidos

Influence of Gas Pressure on Roughness of Films Deposited by PIIID onto M2 Steel and TiN Layers. José F. Martinatti, Elidiane C. Rangel, Nilson C. Cruz. Trabalho pronto para a submissão no Materials Research.

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 para melhorar as características de dureza e aderência dos filmes produzidos neste trabalho.
- Estudo para melhorar as características tribológicas dos filmes produzidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Anders, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. John Wiley & Sons. Capítulo 1. 2000.
- [2] Peng, X.L.; Clyne, T.W. **Mechanical stability of DLC films on metallic substrates Part II—Interfacial toughness, debonding and blistering**. Thin Solid Films 312. p. 219-227. 1998.
- [3] Anders, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. John Wiley & Sons. p. 281. 2000.
- [4] Martinu, L.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Kuttel, O.M.; Raveh, A.; Wertheimer, M.R. **Critical Ion Energy and Ion Flux in the Growth of Films by PECVD**. J. Vac. Sci. Technol. A, 12 (4). p. 1360-1364. 1994.
- [5] Martinu, L.; Wertheimer, M.R. **Ion Assisted Thin Film Growth in Dual Microwave / Radio Frequency Plasmas**. Materials Science Forum (Volumes 140 - 142). p. 405-420. 1993.
- [6] Inagaki, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Technomic Pub. Co. p. 4. 1996.
- [7] Inagaki, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Technomic Pub. Co. p. 2. 1996.
- [8] Grill, A. **Diamond-like carbon: state of the art**. Diamond Relat. Mater. 8. p. 428-434. 1999.
- [9] Schultrich, B.; Scheibe, H.J.; Drescher, D.; Ziegele, H. **Deposition of superhard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition**. Surf. Coat. Technol. 98. p. 1097-1101. 1998.
- [10] Voevodin, A. A.; Walck, S. D.; Zabinski, J. S. **Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads**. Wear 203 – 204. p. 516-517. 1997.
- [11] Aisenberg, S.; Chabot, R. **Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon**. J. Appl. Phys. 42. p. 2953-2958. 1971.
- [12] **Aplicações de filmes DLC**, obtido em: www.balzers.de/bbr/por/01-products-services/02-balinit-coatings/11-balinit-dlc - acesso em 10/01/2009.
- [13] **Aplicações de filmes DLC**, obtido em: www.diamonex.com/products_dlc.htm - acesso em 10/01/2009.

- [14] Robertson, J. **Diamond-like amorphous carbon**. Material Science Engineering R37. p. 150. 2002.
- [15] Robertson, J. **Diamond-like amorphous carbon**. Material Science Engineering R37. p. 141-150. 2002.
- [16] Robertson, J. **Diamond-like amorphous carbon**. Material Science Engineering R37. p. 147. 2002.
- [17] Anders, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. John Wiley & Sons. p. 1-7. 2000.
- [18] Yuhara, D. A. **Aplicação de PVD em Ferramentas de Corte**. Brasimet Com. Ind. S.A. p. 1-9. 2000.
- [19] Agostinho, O.L.; Rodrigues, A.C.S.; Lirani, J. **Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de dimensões**. Editora Edgard Blucher, S Paulo. p. 192-220. 2004.
- [20] Sinatora, A. **Tribologia um resgate histórico e o estado da arte**. Prova de Erudição. São Paulo, 2005.
- [21] Neale, M.J. **The Tribology Handbook**. Butterworth-heinemann, Oxford. Basic Informatio E8 (1-3). 2001.
- [22] ASM Handbook, volume 18. **Friction, Lubrication, and Wear Technology**. ASM International. Capítulo "Wear". 1992.
- [23] Bowden, F. P.; Young, J. E. **Friction of Diamond, Graphite, and Carbon and the Influence of Surface Films**. Royal Society of London. p. 444-455. 1951.
- [24] Erdemir, A. **Design criteria for super lubricity in carbon films and related microstructures**. Tribology International 37. p. 577-583. 2004.
- [25] Miyoshi, K.; Wu, R. L. C.; Garscadden, A.; Barnes, P.N.; Jackson, H.E. **Friction and wear of plasma-deposited diamond films**. Journal of Applied Physics 74. p. 4446-4450. 1993.
- [26] Hayward, I. P.; Field, J. E. **Friction and wear of diamond**. International Conference on Tribology, 50 Years on, International Mechanical Engineering. C159/87, p. 205-209. 1987.
- [27] Dugger, D.; Peebles, E.; Pope, L. E. **Counterface material and ambient atmosphere: role in the tribological performance of diamond films, in Surface Science Investigations in Tribology, Experimental Approaches**. American Chemical Society, Washington, D.C. p. 72-102. 1992.
- [28] Chandraseka, S.; Bhushan, B. **The role of environment in the friction of diamond for magnetic recording head applications**. Wear, v. 153. p. 79-89. 1992.

- [29] Miyake, S.; Watanabe, S.; Murakawa, M.; Kaneko, R.; Miyamoto, T. **Tribological study of cubic boron nitride film**. *Thin Solid Films*, v. 212. p. 262-266. 1992.
- [30] Smentkowski, V. S.; Yates, J. T.; Chen, X.; Goddard, W. A. **Effect of fluorination of diamond**. *Surface Science*, v. 370. p. 209-231. 1997.
- [31] Molian, P. A.; Janvrin, B.; Molian, A. M. **Laser chemical vapor deposition of fluorinated diamond thin films for solid lubrication**. *Wear*, v. 165. p. 133-140. 1993.
- [32] Li, H.; Xu, T.; Wang, C.; Chen, J.; Zhou, H.; Liu, H. **Humidity dependence on the friction and wear behavior of diamond-like carbon film in air and nitrogen environments**. *Diamond & Related Materials*, v. 15. p.1585-1592. 2006
- [33] Andújar, J. L.; Vives, M.; Corbella, C.; Bertran, E. **Growth of hydrogenated amorphous carbon films in pulsed D.C. methane discharges**. *Diamond Related Materials* v. 12. p. 101-102. 2003.
- [34] Oliveira, L. C. **Efeitos de tratamentos a plasma na limpeza e na reatividade de aços carbono**, 2008, 97f, Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP - Sorocaba, 2008.
- [35] Marongoni, A. C.; Ribeiro, D. Ricci, E. G.; Coelho, L. M. F. R. **Aplicação do Método de Análise dos Componentes Principais com Espectroscopia Raman em Sistemas de Etanol-Metanol**. Uni-FACEF.
- [36] Casiraghi, C.; Piazza, F.; Ferrari, A. C.; Grambole, D.; Robertson, J. **Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy**. *Diamond & Related Materials* v. 14. p. 1098-1102. 2005.
- [37] Shrader, B. **Infrared and Raman Spectroscopy**. VHC publisher Inc. New York. p. 137-159. 1995.
- [38] Casiraghi, C.; Ferrari, A. C.; Robertson, J. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons**. *Physical Review B* 72. Artigo 085401. 2005.
- [39] Elkin, B.; Mayer, J.; Schindler, B.; Vohrer, U. **Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by plasma polymerization on smooth substrates**. *Surf. Coat. Technol.* v. 116/119. p. 836-840. 1999.
- [40] Lugscheider, E.; Bobzin, K.; Möller, M. **The effect of PVD layer constitution on surface free energy**. *Thin Solid Films*, v. 355/356. p. 367-373. 1999.
- [41] Keesom, W.H. *Physik. Z.* 22. p. 129. 1921.
- [42] Debye, P. J. W. *Physik. Z.* 21. p. 178. 1920.
- [43] London, F. **The general theory of molecular forces**. *Trans. Faraday Soc.* v. 33. p. 8-26. 1937.

- [44] Fowkes, F. M. **Attractive forces at interfaces**. Ind. Eng. Chem. v. 56. p. 40-52. 1964.
- [45] Goldstein, J.; Newbury, D.; Joy, D.; Lyman, C.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Springer Science 2003.
- [46] 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.
- [47] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. Journal of material research, v.7. p. 1564-1583. 1992.
- [48] **UMT, user's manual**. CETR, Center For Tribology, USA. p. 38-44. 2009.
- [49] Radi, P. A. **Estudos de Fenômenos Tribológicos em Materiais Carbonosos**. 2008, 148f. Dissertação (mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2008.
- [50] Inagaki, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Technomic Pub. Co. p. 2-15. 1996.
- [51] Feltre, R. **Química Orgânica**. Ed. Moderna, vol. 3. p. 10-69. 1986.
- [52] Robertson, J. **Diamond-like amorphous carbon**. Material Science Engineering R37. p. 179-180. 2002.
- [53] Rangel, R. C. **Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas**. 2008, 87f., Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2008.
- [54] ASM Handbook, volume 9. **Metallography and Microstructures**. ASM International. p. 258-259. 2004.
- [55] Ohring M.. **Materials Science of Thin Films Deposition and Structure, second edition**. John Academic Press. p. 711-764. 2002.
- [56] Mascagni, D. B. T. **Estudo das Propriedades de Barreira de Filmes Depositados a Plasma sobre a Liga de Alumínio 2024**. (2009), 137f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba. 2009.
- [57] Shum, P. W.; Zhou, Z. F.; Li, K. Y.; Chan, C. Y. **Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films deposited on implanted steel substrates**. Thin Solid Films, v. 458. p. 203-211. 2004.
- [58] Shum, P. W.; Zhou, Z. F.; Li, K. Y. **Optimization of carbon implantation pre-treatments on the adhesion strength of amorphous carbon coatings on AISI 400C steel substrates**. Surf. Coat. Technol. v. 166. p. 213-220. 2003.

- [59] Viviente, L.; Garcia, A.; Alonso, F.; Braceras, I.; Onate, J. I. **X-ray photoelectron spectroscopy characterization of high dose carbon-implanted steel and titanium alloys**. Appl. Surf. Sci. v. 144. p. 249-254. 1999.
- [60] Liu, Y.; Erdemir, A.; Meletis, E. I. **Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings**. Surf. Coat. Technol. v. 94–95. p. 463-468. 1997.
- [61] Ferrari, A. C.; Robertson, J. **Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon**. Phys. Rev., B 64. Artigo 075414. 2001.
- [62] Ferrari, A. C. Robertson, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. Phys. Rev., B 61. Artigo 14095. 2000.
- [63] Marchon, B.; Gui, J.; Grannen, K.; Rauch, G.; Ager III, J.; Silva, S. P.; Robertson, J. **Photoluminescence and Raman Spectroscopy in Hydrogenated Carbon Films**. IEEE Transactions on Magnetics, v. 33(5). p. 3148-3150. 1997.
- [64] Casiraghi, C.; Piazza, F.; Ferrari, A.C.; Grambole, D.; Robertson, J. **Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy**. Diamond and Related Materials v. 14. p. 1098-1102. 2005.
- [65] Souza, G. B.; Mikowski, A.; Lepienski, C. M.; Foerster, C. E. **Indentation Hardness of Rough Surfaces produced by Plasma-based Ion Implantation process**. Surfaces & Coatings Technology v. 204. p. 3013-3017. 2010.
- [66] Anders, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. John Wiley & Sons. p. 181-185. 2000.
- [67] Anders, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. John Wiley & Sons. p. 579-580. 2000.
- [68] Yasuda, H. **Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering**. Marcel Dekker. p. 249-255. 1985
- [69] Salvatori, M. C.; Martins, D. R.; Cattani, M. **DLC coating roughness as a function of film thickness**. Surf. & Coat. Technol. v. 200. p. 5119-5122. 2006.
- [70] Barabasi, A. L. Stanley, H. E. **Fractal Concepts in Surface Growth**. Cambridge University Press. 1995.
- [71] Silva, S. R. P. **Properties of Amorphous Carbon**. EMIS data views series, n°. 29, INSPEC publication. p. 128-134. 2003.

ANEXO 1 – Cálculo dos Custos de Deposição dos Filmes de a-C:H

Neste anexo são apresentados os procedimentos utilizados para calcular os custos de deposição dos filmes a-C:H produzidos neste trabalho. Nos cálculos foi considerado apenas o fluxo do gás acetileno medido nas pressões totais utilizadas para a deposição.

A tabela A1.1 apresenta o volume total de gás acetileno utilizado na deposição dos filmes em função da pressão total.

Tabela A1.1 - Volume total de gás acetileno utilizado na deposição dos filmes em função da pressão total.

Pressão (Pa)	Fluxo (sccm)	Volume (l) em 14 min
2,7	1,24	0,017360
5,5	2,5	0,035000
11	5,78	0,080920
16,5	9,65	0,135100

Utilizou-se a densidade do acetileno, $\rho = 1,092 \text{ kg / m}^3$, para calcular as massas dos volumes de gás utilizados nas deposições, para depois calcular-se os custos dos volumes de gás utilizados. Nos cálculos foi considerado que um quilograma de acetileno é igual a R\$ 42,00.

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho}$$

A tabela A1.2 mostra os custos do gás acetileno utilizado na deposição dos filmes em função da pressão total.

Tabela A1.2 – Custos do gás acetileno utilizado na deposição dos filmes em função da pressão total

Pressão (Pa)	Volume (m ³)	m (kg)	Custo (R\$)
2,7	1,74E-05	1,90E-05	0,000796199
5,5	3,50E-05	3,82E-05	0,00160524
11	8,09E-05	8,84E-05	0,003711315
16,5	1,35E-04	1,48E-04	0,006196226

A seguir são apresentados os procedimentos para calcular os custos das potências consumidas nas deposições dos filmes de a-C:H. Foi utilizado uma fonte pulsada de alta tensão com uma potência de 2,5 kW para 20 kV. Foram calculadas as potências proporcionais às amplitudes dos pulsos utilizados nas deposições. A potência de RF utilizada em todas as deposições foi de 100 W, o custo do kW/h considerado foi de R\$ 0,31421, e o tempo de deposição utilizado foi de 14 minutos para todos os filmes.

A tabela A1.3 mostra os custos das potências consumidas para as diferentes amplitude dos pulsos de polarização utilizadas.

Tabela A1.3 – Custos das potências consumidas para as diferentes amplitudes de pulsos de polarização

Tensões utilizadas na fonte pulsada (V)	Potência consumida na RF (W)	Potência consumida na Fonte Pulsada (W)	Custo (R\$)
2400	23,33	70,00	0,02933
3600	23,33	105,00	0,04032
4000	23,33	116,67	0,04399

A tabela A1.4 apresenta os custos dos filmes depositados em função da amplitude dos pulsos de polarização, os parâmetros de pressão e potência de RF foram mantidos constantes respectivamente com 5,5 Pa e 100 W.

Tabela A1.4 – Custos dos filmes depositados em função da amplitude dos pulsos de polarização.

Pulso (V)	Potência consumida (W)	Volume de gás utilizado (m ³)	Custo (R\$)
2400	93,33	3,50E-05	0,031
3600	128,33	3,50E-05	0,042
4000	140,00	3,50E-05	0,046

A tabela A1.5 apresenta os custos dos filmes depositados em função da pressão total dos gases, os parâmetros de amplitude do pulso e potência de RF foram mantidos constantes respectivamente com 3600 V e 100 W.

Tabela A1.5 – Custos dos filmes depositados em função da pressão total dos gases.

Pressão Total dos Gases (Pa)	Potência consumida (W)	Volume de gás utilizado (m ³)	Custo (R\$)
2,7	128,33	1,74E-05	0,041
5,5	128,33	3,50E-05	0,042
11	128,33	8,09E-05	0,044
16,5	128,33	1,35E-04	0,047