

Índice Geral

Introdução	1
CAPÍTULO UM	3
1 Revisão Bibliográfica	3
1.1 Revestimentos à base de carbono.....	3
CAPÍTULO DOIS	7
2 Método Experimental	7
2.1 Materiais	7
2.1.1 Substrato.....	7
2.1.2 Revestimentos DLC e W-DLC.....	8
2.2 Técnicas experimentais de caracterização	8
2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	9
2.2.2 Espectrometria de massa.....	10
2.2.3 Difrração de Raios-X (XRD)	12
2.2.4 Espectroscopia Raman	13
2.2.1 Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM)	14
Capítulo três.....	15
3 Apresentação e discussão de resultados.....	15
3.1 Caracterização dos filmes pós deposição	15
3.2 Caracterização do comportamento à oxidação.....	21
Capítulo quatro	37
4 Conclusões	37
Referências Bibliográficas	38

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Diagrama de fase ternária que mostra os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 de hidrogénio [4].....	5
Figura 2.1- Balança termogravimétrica.....	10
Figura 2.2 – Difractor Philips.....	13
Figura 3.1 – Evolução da velocidade de deposição função da razão de fluxos de gases reactivos.	16
Figura 3.2 – Evolução do teor em hidrogénio função da razão de fluxos de gases reactivos.	17
Figura 3.3 – Espectros de Raman para os filmes, a) DLC e b) W-DLC.....	19
Figura 3.4 – Representação esquemática dos domínios sp^2 em filmes do tipo a-C:H [7]	20
Figura 3.5 - Morfologia em secção transversal dos filmes pós-deposição (SEM); a) filme 11W a:c; b) filme 10W-a:C-20H.....	21
Figura 3.6 - Curvas de oxidação isotérmicas dos revestimentos à base de carbono do tipo DLC (a-c) e W-DLC (d-f).....	23
Figura 3.7 – Evolução do sinal TG e da massa atómica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 500°C.....	25
Figura 3.8 – Difractogramas de raios-X da amostra 8A; a) após deposição e b) após oxidação a 500°C/60 min (s = substrato de aço 310 (AISI)).....	26
Figura 3.9 – Evolução do sinal TG e da massa atómica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 500°C.....	27
Figura 3.10 – Evolução do sinal TG para os filmes do estudo de Wang.[11]	28
Figura 3.11 – Evolução do sinal TG e da massa atómica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 500°C para a amostra W09.	29
Figura 3.12 – Difractogramas de raios-X da amostra W04; a) após deposição e b) após oxidação a 400°C/60 min (s = substrato de aço 310 (AISI)).....	30
Figura 3.13 – Evolução do sinal TG e da massa atómica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 600°C para a amostra W04	31
Figura 3.14 – Difractogramas de raios-X da amostra W09; a) após deposição e b) após oxidação a 500°C/60 min (s = substrato de aço 310 (AISI)).....	32

Figura 3.15- TGA de filmes Cr-DLC [29].....	33
Figura 3.16 - Curvas de espectroscopia Raman dos revestimentos à base de carbono do tipo DLC (a-c) e W-DLC (d-f).....	34
Figura 3.17 – Evolução da razão ID/IG, obtida a partir da desconvolução dos espectros Raman, função da temperatura de oxidação.	35

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Classificação dos revestimentos à base de carbono [3].....	4
Tabela 2.1 – Características do substrato.....	7
Tabela 3.1 - Principais características dos filmes DLC e W-DLC após deposição.	16
Tabela 3.2 – Perda de massa isotérmica, ΔG [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$] e constantes lineares de oxidação, K_L [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$]	22

INTRODUÇÃO

Novas tecnologias de matérias continuam a emergir, à medida que se desenvolvem, permitem a invenção de novos produtos e o deslocamento de produtos tradicionais. Embora, o diamante como um material natural tenha uma história técnica longa, é ainda um dos materiais os mais inovativos para ferramentas e muitas outras aplicações [...]. Uma área dos revestimentos de diamante, á a aplicação na engenharia de revestimentos de DLC (Diamond like carbon).

Os revestimentos de DLC são muitas vezes utilizados para evitar desgaste devido às suas excelentes propriedades tribológicas. O DLC é muito resistente ao desgaste abrasivo e adesivo, tornando-se adequado para o uso em aplicações em que ocorra elevada pressão de contacto, tanto em um material em contacto circulante como num material em contacto deslizante.

Os revestimentos de DLC são muitas vezes utilizados para evitar desgaste nas ferramentas de corte, incluindo torno mecânico e fresas, também são utilizados em rolamentos e na indústria automóvel. O DLC também pode ser utilizado em revestimentos que são concebidos para evitar desgaste durante o lançamento, órbita e reentrada na terra de veículos espaciais.

É sabido que uma das desvantagens dos revestimentos de DLC, para aplicações mecânicas/tribológicas, é a baixa estabilidade térmica e a sua falta de adesão. Para temperaturas tão baixas como 300°C ocorre perda de material, principalmente se o meio envolvente for uma atmosfera oxidante. A introdução de um metal poderá melhorar esta baixa resistência à oxidação sem prejudicar as suas propriedades mecânicas e/ou tribológicas. Devido à sua falta de adesão os revestimentos de DLC tem muito uma espessura muito pequena de aproximadamente 1µm, a solução para aumentar a adesão o DLC é a introdução de uma intercamada.

Assim, é objectivo deste trabalho de investigação o estudo da influencia do W (tungsténio) no comportamento à oxidação de revestimentos à base de carbono. Para este estudo foram fornecidos 5 tipos de revestimentos para caracterizar, sendo esses divididos em duas séries.

A primeira série de filmes, do tipo DLC é constituída por três tipos de amostras. A segunda série, de DLC dopado com tungstênio (W-DLC) contém dois tipos de amostras diferentes. No total foram usadas 15 amostras diferentes, três de cada um dos tipos de revestimento. A partir da análise dos resultados obtidos deve fazer-se a comparação entre os diferentes tipos de amostras para verificar qual das amostras tem melhor estabilidade térmica.

CAPÍTULO UM

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Revestimentos à base de carbono

A pesquisa e desenvolvimento de matérias nanoestruturadas à base de carbono têm sido ao longo das últimas décadas cada vez mais fundamental para o avanço das indústrias aeroespaciais, biomédicas, electrónica entre outras. Um dos materiais mais utilizado hoje em dia é o carbono tipo diamante (DLC - Diamond like carbon) e compostos produzidos a partir da incorporação de outros elementos durante a sua produção [4].

Estruturalmente os átomos de carbono podem-se encontrar em três diferentes hibridizações: sp^3 , sp^2 e sp^1 . O diamante possui apenas ligações sp^3 , a grafite possui ligações sp^2 [5].

Os filmes de carbono amorfo tipo diamante é uma forma metaestável do carbono com uma estrutura que contém uma fracção significativa de átomos de carbono com hibridização sp^3 . Átomos de carbono com hibridização sp^2 tendem a formar aglomerados, anéis aromáticos deformados, que por sua vez estão conectados a outros aglomerados sp^2 por átomos de carbono com hibridização sp^3 [4].

O carbono amorfo caracteriza-se por uma mistura de hibridizações na sua estrutura e essas não possuem ordem estrutural de longo alcance. Esta mistura de tipos de ligações fazem com que os filmes possuam propriedades similares ao diamante, tais como serem quimicamente inertes e possuem um alto valor de dureza mecânica, estas características fazem com que os revestimentos DLC possam ser utilizados para melhoria do desempenho de ferramentas ou componentes em aplicações de engenharia [8]. Uma outra vantagem é o facto das suas características poderem ser moldadas com

as condições de preparo visando atender aos requisitos da aplicação desejada. As excelentes propriedades dos filmes de DLC dependem principalmente da estrutura do material, resultando da combinação das ligações sp^3 e sp^2 [8]. As ligações sp^3 são responsáveis pelas elevadas propriedades mecânicas e as ligações sp^2 pelas propriedades de condução eléctrica dos filmes de DLC. [10]

O carbono tipo diamante (DLC) tem varias estruturas, na tabela 1.1 apresenta-se uma classificação dada aos revestimentos à base de carbono [3], a estrutura fundamental é apenas carbono amorfo (a-C), mas com esta estrutura sabe-se que o filme perde completamente a sua estabilidade para temperaturas tão baixas como 300°C, pois ocorre a oxidação do carbono, libertando-se este sob a forma de CO_2 , também já foi varias vezes estudado o carbono hidrogenado (a-C:H), para o qual se mostrou que melhora o comportamento á oxidação do DLC, segundo Akkerman a temperatura através da qual o hidrogénio sai do revestimento sob a forma de H_2 é de 400°C [9], mas Wachter diz que a perda de hidrogénio das ligações sp^2 de carbono se dá acima dos 500°C [7].

Tabela 1.1 – Classificação dos revestimentos à base de carbono [3].

Filmes de carbono amorfo - DLC							
Sem Hidrogénio				Com Hidrogénio			
Aditivo	-		Metal	-		Metal	Outros
Ligação	sp^2	sp^3	sp^2	sp^2 - sp^3	sp^3	sp^2	
Abreviação	a-C	ta-C	a-C:Me	a-C:H	ta-C:H	a-C:H:Me (Me=Ti, W, etc)	a-C:H:X (X=Si, O,N,etc)
Nomes comuns	DLC, carbono grafítico	DLC, diamante duro	-	DLC, carbono duro	-	DLC, Me-DLC	DLC, X-DLC

Um diagrama de fase ternário foi mostrado pela primeira vez por Jacob e Moller mostrando várias formas possíveis de mistura amorfas do carbono. Na figura 1.1 mostra-se esse diagrama. Na parte inferior esquerda do diagrama encontram-se os filmes de a-C que apresentam estruturas de grafite desordenadas. Na parte inferior direita temos as cadeias poliméricas $(CH_2)_n$ e $(CH)_n$. Na ponta superior temos o diamante [4].

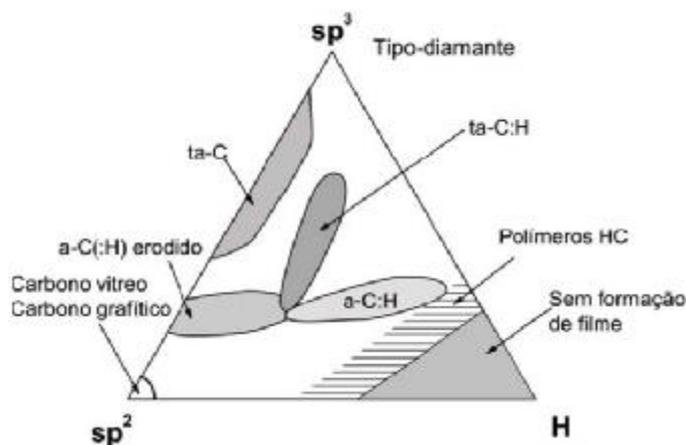


Figura 1.1 – Diagrama de fase ternária que mostra os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 de hidrogénio [4].

Filmes de carbono amorfo tipo diamante hidrogenado (a-C:H) tem atraído muito interesse devido às suas extraordinárias propriedades de alta dureza, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste, alta resistividade eléctrica, quimicamente inertes e opticamente transparentes [14], que faz deles uma promessa para aplicações de revestimentos de baixo atrito e resistência ao desgaste. Algumas dessas aplicações podem submeter os filmes a aquecimento localizado e também requerer que os filmes operem a elevadas temperaturas, logo a estabilidade térmica de DLC hidrogenado torna-se numa questão importante para o seu fiável desempenho a longo prazo. Muitos autores acreditam que as propriedades dos filmes a-C:H são determinadas pela percentagem de hidrogénio que contém [8, 14]. O hidrogénio realmente parece ter um papel significativo uma vez que pode aumentar as ligações sp^3 C-C e as ligações C-H em pequenas fracções. Na generalidade dos autores é aceite que o aumento da concentração de hidrogénio nos filmes de carbono melhora as ligações sp^3 , apenas até uma percentagem máxima de hidrogénio [8, 14], essa percentagem é considerada por muitos autores ser de aproximadamente 34% [8, 14], pois acima dessa percentagem diminuem as ligações sp^3 e surgem mais ligações sp^2 e a estrutura do carbono é convertida em grafite, perdendo as propriedades superiores características do revestimento de DLC [7]. Também a altas temperaturas o DLC hidrogenado não consegue reter as suas características superiores, havendo também mudanças irreversíveis na estrutura, para temperaturas tão baixas como 400°C a concentração de hibridizações sp^3 diminuem e a de hibridizações sp^2 aumentam, e estrutura do carbono é convertida em grafite nano-cristalina. Outra desvantagem é ter uma alta tensão interna compressiva, que é

responsável pela pobre adesão dos filmes ao substrato [14]. Uma solução para a pobre adesão, é a introdução de uma intercamada entre o substrato e o filme.

Com a introdução de hidrogénio consegue-se uma estabilidade térmica, para temperaturas por volta de 400°C do DLC, apesar de se prever a sua saída na forma de H₂, sem o hidrogénio apenas se obtém estabilidade térmica para temperaturas inferiores a 300°C.

Para se conseguir uma estabilidade térmica para temperaturas superiores, pode adicionar-se ao DLC outros elementos, vários elementos já foram estudados, o Cr (crómio) e o Si (silício), o W (tungsténio) foi pouco estudado. Devidas as características dos DLC, estes são aplicados em implantes, no entanto a adesão alguns materiais é muito pobre, uma boa solução é a adição de W ao DLC, que também confere uma estabilidade térmica [7], para temperaturas superiores a 400°C. Além disso os filmes de carbono dopados com tungsténio têm elevada elasticidade, são quimicamente inertes, possuem boa resistência ao desgaste e elevada dureza.

CAPÍTULO DOIS

2 Método Experimental

2.1 Materiais

2.1.1 Substrato

Os filmes fornecidos para o estudo foram depositados sobre substratos em aço 310 (AISI) (Fecralloy (Fe: 72.8%; Cr: 22%; Al: 5%; Y: 0.1%; Zr: 0.1%)), cujas propriedades se encontram na tabela 2.1. As amostras são de forma rectangular ($\approx 12 \times 9 \times 0,6$ mm).

Tabela 2.1 – Características do substrato.

Propriedades eléctricas	
Coeficiente de Temperatura	0,0001 K ⁻¹
Resistividade Eléctrica	134 μOhmcm
Propriedades mecânicas	
Alongamento na rotura	<25 %
Resistência à tracção	560 MPa
Propriedades físicas	
Densidade	7,22 gcm ⁻³
Temperatura de fusão	1380-1490°C

2.1.2 Revestimentos DLC e W-DLC

Os revestimentos foram fornecidos para efectuar o estudo sobre a influência do tungsténio no comportamento à oxidação de revestimentos à base de carbono, para a deposição desses revestimentos foi utilizada a técnica de pulverização catódica em corrente contínua modo magnetron.

O material (ou conjunto de matérias) a partir do qual foi obtido o revestimento é designado por alvo. Foram usados dois materiais distintos para os alvos, um em carbono e outro em tungsténio.

Os processos usados para a produção dos revestimentos foram: o não reactivo e o reactivo.

Como anteriormente referido o nosso estudo insere em filmes de estrutura básica de DLC (a-C), também a-C:H e filmes dopados com tungsténio $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$, entre eles e o substrato, para melhorar a adesão dos filmes, todos tem uma intercamada, de Ti de 250nm, excepto os filmes dopados com tungsténio em que é de 200nm, havendo nesses entre a intercamada Ti e o filme DLC-W, uma outra intercamada de TiC de aproximadamente 100nm.

2.2 **Técnicas experimentais de caracterização**

As técnicas experimentais a que se recorreu para a caracterização quer dos revestimentos quer dos produtos de oxidação, foram as seguintes:

- Análise Termogravimétrica (TGA)
- Espectrometria de massa
- Difracção de Raios-X (XRD)
- Espectroscopia Raman
- Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM)

2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um método termoanalítico que consiste na medição da alteração de massa de uma amostra (ganho ou perda) em função da temperatura (aquecimento ou arrefecimento) ou do tempo a velocidade controlada.

Apesar da utilização intensiva dos vários métodos de difracção e espectrometria na caracterização de filmes finos, os métodos termo analíticos raramente têm sido utilizados para este fim, devido essencialmente à quantidade infinita de material que constitui este tipo de amostra. Embora os métodos de análise térmica sejam conhecidos desde o séc. XIX, somente nas últimas três décadas se tem assistido ao melhoramento e desenvolvimento generalizado dos equipamentos que permitem a análise de quantidades de matéria muito pequenas, como é o caso dos filmes finos.

Em consequência deste desenvolvimento é possível utilizar presentemente, a termogravimétria no estudo da oxidação de filmes finos ou materiais revestidos, graças à elevada resolução na medição da massa das amostras. É de realçar, que para além da elevada resolução, no estudo do comportamento do filme em amostras revestidas, o equipamento deve permitir testar, simultaneamente, quantidades de matéria significativas (substrato + revestimento), com uma resolução muito elevada. Assim, o estudo térmico “in situ” de filmes finos é difícil de efectuar, por um lado porque para ter quantidades significativas de filme fino que facilitem a análise são necessárias grandes áreas, logo grandes quantidades de substrato, o que é uma limitação devido ao peso máximo admissível para as amostras nos equipamentos de análise termogravimétrica, por outro lado, o recurso ao deslocamento do revestimento do substrato, além de ser difícil em muitos casos, revela-se como uma opção pouco desejada, uma vez que as propriedades do filme podem ser alteradas devido à separação. Finalmente, o objectivo final deste estudo é simular e compreender o comportamento conjunto do material revestido, pelo que a análise do comportamento à oxidação do revestimento deve ser efectuada conjuntamente com o substrato.

Os ensaios de oxidação foram efectuados numa termobalança modelo Stanton – Redcroft STA-1500 (figura 2.1). Este equipamento possui uma capacidade máxima de 350mg e uma sensibilidade de 0,1µm. O forno vertical é equipado com porta amostras de platina, permitindo a análise térmica entre a temperatura ambiente e 1500°C. O controlo atmosférico é feito por um fluxómetro granulado de 0 -100%, calibrado de

forma que a leitura de 57% corresponda a um caudal de gás de 55ml/min, no caso de o gás utilizado ser o ar.

Acoplado à balança encontra-se um espectrómetro de massa, que permite detectar os gases que são libertados durante o ensaio.



Figura 2.1- Balança termogravimétrica

Todas as variações de massa foram registadas em função da temperatura e do tempo, utilizando como atmosfera oxidante ar puro (60%) à pressão de 1 bar. A gama de temperaturas de oxidação variou entre 400 e 600°C e a velocidade de aquecimento foi fixada em 30°C/min. O tempo de permanência numa determinada temperatura (patamar isotérmico) foi de 1 hora.

2.2.2 Espectrometria de massa

Acoplado ao equipamento TGA encontra-se um espectrómetro de massa. A espectrometria de massa é um método para identificar os diferentes átomos que compõem uma substância. Um espectrómetro de massa bombardeia uma substância com electrões para produzir iões, ou átomos electricamente carregados. Os iões atravessam um campo

magnético que curva suas trajetórias de modos diferentes, dependendo de suas massas. O campo separa os iões num padrão chamado espectro de massa. A massa e a carga dos iões podem ser medidas pela sua posição no espectro. Os cientistas identificam assim os elementos e isótopos presentes na amostra.

Com o espectrómetro de massa determina-se massas atómicas com grande precisão permitindo, inclusive, distinguir as massas dos isótopos de um mesmo elemento. E descontando-se a massa dos electrões, determina-se, então, as massas dos núcleos correspondentes. No espectrómetro, uma fonte produz iões com carga eléctrica q (positiva) e massa M e velocidades variadas. Os iões entram numa região com um campo eléctrico uniforme e um campo magnético também uniforme, perpendiculares entre si, constituindo um filtro de velocidade. Desprezando-se a força peso, sobre os iões actuam uma força eléctrica e uma força magnética de mesma direcção e sentidos contrários, com módulos dados, respectivamente, por qE e qvB . Atravessam o filtro apenas os iões para os quais a força magnética e a força eléctrica se cancelam mutuamente, isto é, iões com velocidade bem determinada, de módulo v tal que:

$$qE = qvB \quad (2.1)$$

ou:

$$v = E / B \quad (2.2)$$

Saindo do filtro, esses iões entram numa região onde existe apenas o campo magnético uniforme, de forma que percorrem trajetórias circulares de raio R sob o efeito da força magnética, que faz o papel de força centrípeta. Assim:

$$Mv^2 / R = qvB \quad (2.3)$$

Das duas últimas expressões vem:

$$M = qRB^2 / E \quad (2.4)$$

Como se conhece a valor absoluto da carga do electrão, e , e o valor de q , e se mede R , B e E , essa expressão permite determinar M , a massa dos iões.

2.2.3 Difracção de Raios-X (XRD)

A técnica utilizada na caracterização estrutural dos filmes pós-deposição e dos respectivos produtos de reacção de oxidação, foi a difracção de raios-X.

O método de difracção de raios-X analisa as informações fornecidas pela difusão coerente de raios-X nos materiais. Os raios-X, são gerados por bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de electrões de elevada energia cinética. Na sua passagem através da matéria, os raios-X sofrem um certo número de interacções. Parte a radiação é difundida coerentemente pelos átomos da estrutura, segundo determinadas direcções, dando origem ao fenómeno de difracção.

Um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido, é direccionado para a superfície do material. O feixe é difractado quando certas condições geométricas são satisfeitas. Estas condições são definidas pela lei de Bragg que relaciona o ângulo de incidência do feixe (θ), o comprimento de onda dos raios-X (λ) e a distância interplanar dos cristais (d):

$$\lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (2.5)$$

Os ensaios de análise estrutural foram efectuados num difractómetro Philips (figura 2.2)

A identificação e a indexação das fases foram feitas por comparação com difractogramas padrão, editadas pela I.C.D.D. (International Center for Diffraction Data).



Figura 2.2 – Difratómetro Philips

2.2.4 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na espectroscopia da matéria física e química condensada para estudar vibração, rotação e outros modos de baixa frequência em um sistema. Baseia-se na dispersão inelástica da luz monocromática, geralmente a partir de um laser no visível, infravermelho próximo, ou ultravioleta próximo. A luz do laser interage com fótons no sistema resultando no deslocamento da energia dos fótons do laser para cima ou para baixo. A mudança no sector da energia dá informações sobre os modos dos fótons no sistema.

Tipicamente uma amostra é iluminada por um feixe de laser. A luz que vem a partir do local iluminado é colectada com uma lente e enviada através de um monocromador. Devido à dispersão elástica os comprimentos de onda perto da linha de laser são filtrados, enquanto o resto da luz recolhida é dispersa sobre um detector.

A espectroscopia Raman é usada, entre outras coisas, para caracterizar matérias, medir a temperatura e a encontrar orientação cristalográfica de uma amostra [...].

O equipamento utilizado foi micro-Raman Renishaw (Ar + laser, 514.5nm Wavelength).

2.2.1 Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM)

O princípio de funcionamento do SEM consiste no varrimento da superfície de uma amostra por um feixe electrónico finamente focado, modulando o brilho de cada ponto da imagem obtida num ecrã de visualização (monitor) pelo sinal emitido pela amostra. Obtém-se deste modo uma correspondência entre a imagem e a região observada da amostra, dependendo a natureza da informação contida na imagem, da radiação e do detector utilizados.

A grande vantagem desta técnica é que possibilita a visualização em detalhe dos óxidos para ampliações elevadas. Assim, o microscópio electrónico de varrimento é apropriado para o estudo da morfologia das superfícies oxidadas, distribuição de poros, etc., contribuindo para o esclarecimento dos mecanismos de oxidação.

CAPÍTULO TRÊS

3 Apresentação e discussão de resultados

Como foi mencionado anteriormente, é objectivo deste trabalho estudar o comportamento à oxidação, a temperaturas elevadas, de filmes à base de carbono, com e sem adição de tungsténio (W-DLC e DLC) obtidos por pulverização catódica. Assim, este estudo, que recaiu sobre um total de 5 revestimentos com composição química distinta, é ilustrado em dois sub-capítulos distintos: o primeiro diz respeito à caracterização dos revestimentos no seu estado inicial, pós-deposição, e o segundo aos resultados da sua evolução em ambiente oxidante (ar puro) a temperaturas crescentes, e respectiva caracterização dos produtos de reacção.

3.1 Caracterização dos filmes pós deposição

Antes de proceder à apresentação e discussão do comportamento térmico dos filmes é importante estudar as suas características no estado pós-deposição. Assim e a partir dos dados fornecidos pelos orientadores relativos à deposição dos filmes à base de carbono, fez-se uma primeira caracterização, encontrando-se na tabela 3.1 as principais características dos 5 filmes em estudo.

De referir que a primeira série de filmes, do tipo DLC, foi obtida em modo reactivo (Ar + CH₄) utilizando um alvo de C, enquanto que a segunda série de deposições, filmes W-DLC, foram produzidos a partir de dois alvos (W e C) com ou sem a presença do gás reactivo.

Tabela 3.1 - Principais características dos filmes DLC e W-DLC após deposição.

Amostra	Filme	Razão de fluxos gases (%)	Espessura (μm)	Composição (%at.)			Estrutura XRD	Ligação Química	
				C	H	W		$G(\text{cm}^{-1})$	razão ID/IG
3A	a:C	0	1,6	100	0	0	Amorfa	1549	0,56
9A	a:C-27H	18,7	1,8	73	27	0	Amorfa	1552	0,54
8A	a:C-36H	33,6	1,6	64	36	0	Amorfa	1588	0,79
W04	11W-a:C	0	1,5	89	0	11	Amorfa	1553	0,62
W09	10W-a:C-20H	33,6	1,7	70	20	10	Amorfa	1555	0,82

A evolução da velocidade de deposição em função da razão de fluxos de gases ($\text{Ar}/(\text{CH}_4+\text{Ar})$) utilizada encontra-se representada na figura 3.1. De referir que as amostras 3A e W04 foram obtidas em modo não reactivo. A análise desta figura permite inferir que, genericamente, a velocidade de deposição aumenta com o aumento da razão de fluxos de gases sendo este efeito mais acentuado no caso na deposição dos filmes com adição de W. De facto, para a mesma razão de fluxos a velocidade de deposição do sistema W-DLC é aproximadamente o dobro da obtida para os filmes DLC.

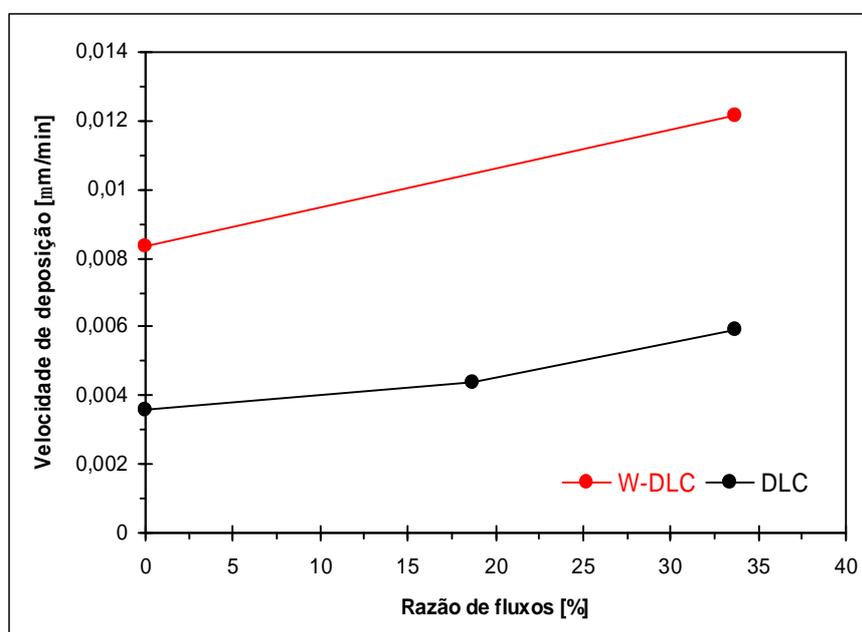


Figura 3.1 – Evolução da velocidade de deposição função da razão de fluxos de gases reactivos.

Este comportamento parece contraditório dado que as velocidades de deposição de metais por pulverização catódica diminuem acentuadamente quando se formam

compostos no alvo, promovido pelo aumento do fluxo de gás reactivo (envenenamento do alvo). No entanto, este andamento pode ser entendido como uma consequência da diminuição dos agregados de carbono durante a formação dos filmes devido à sua repulverização preferencial comparativamente ao elemento mais pesado, o W (C = 12 u.m.a.; W = 184 u.m.a). Além disso, o coeficiente de pulverização do W é muito superior à do C, pelo que ao utilizar-se na segunda série de deposições 2 alvos (W e C) está-se a promover um aumento da velocidade de deposição. Mais ainda, o aumento da taxa de deposição em modo reactivo comparativamente ao não reactivo, para ambas as séries, pode ser atribuído ao aumento do número de espécies em C. Além do C proveniente do alvo há ainda a decomposição do gás reactivo CH_4 que funciona como fonte adicional.

A evolução de composição química mostrada na figura 3.2 vem comprovar esta hipótese. De salientar que os teores elementares que constam na tabela 3.1, foram obtidos combinando os resultados de duas técnicas de análise; por EPMA no que concerne o tungsténio e carbono e por ERDA para o hidrogénio. Assim, em modo reactivo a decomposição do CH_4 decompõe-se, e quer o C quer o H são introduzidos no filme em crescimento. Logo, é normal que quanto maior for o fluxo de gás reactivo, tanto maior será o teor em H no filme.

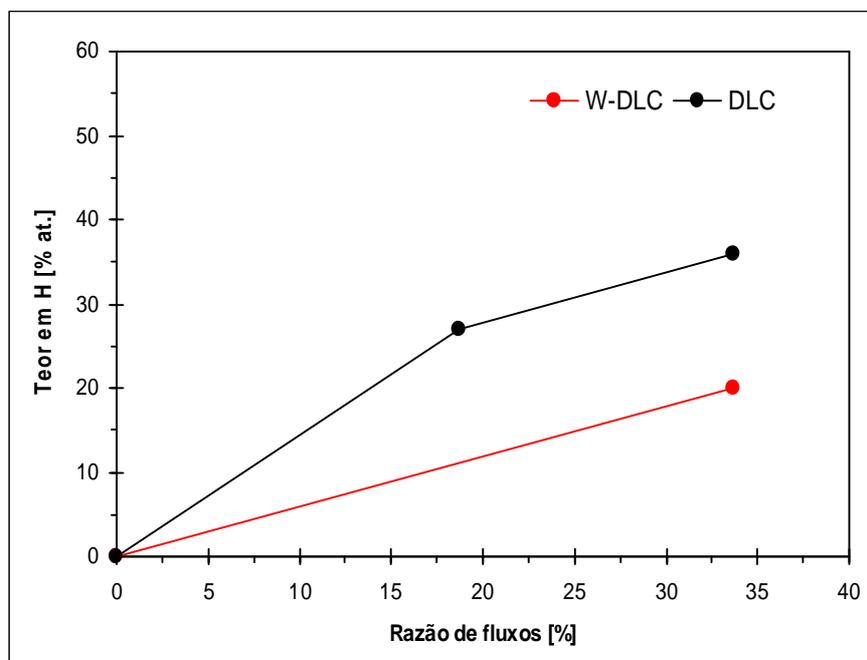


Figura 3.2 – Evolução do teor em hidrogénio função da razão de fluxos de gases reactivos.

A estrutura molecular dos filmes foi analisada por recurso à espectroscopia vibracional por Raman. A figura 3.3 mostra os espectros obtidos relativos às duas séries de deposições.

É sabido que, por espectroscopia Raman, o diamante exibe um único pico para um comprimento de onda de 1332 cm^{-1} , enquanto que o carbono grafítico monocristalino apresenta também um único pico (relacionado com as ligações sp^2) mas para frequências mais elevadas, 1580 cm^{-1} , sendo denominado de pico G. Porém, o espectro Raman da grafite policristalina, para além do pico G, exibe um outro a 1350 cm^{-1} , denominado de D, relacionado com a configuração desordenada nos anéis sp^2 sob a forma de pequenos agregados (“clusters”) do tipo grafítico. [7, 17]. Assim, a comparação entre os espectros de Raman da grafite policristalina com os obtidos para os filmes em estudo, analisando a razão de intensidades entre as bandas D e G (que permite estimar o conteúdo de ligações sp^3), a sua posição e ainda a sua largura, permitirá estudar o efeito da adição do H e do W no grau de ordem dos filmes à base de carbono. A análise do espectro do filme a:C, na figura 3.3 a, permite concluir que este apresenta bandas de Raman muito largas e de baixa intensidade, coincidindo com os espectros típicos de filmes duros desordenados à base de carbono constituídos por uma rede amorfa de ligações sp^2 e sp^3 . Com a introdução de H, filmes 9A e 8A as duas bandas situadas nas gamas de frequências $1300\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ e $1530\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ relativas, respectivamente, aos picos D e G tornam-se mais evidentes, sendo este efeito mais pronunciado com o aumento do teor em H.

Os parâmetros estruturais determinados após desconvolução (ajuste de funções Gauss ao perfil), cujos valores se encontram na tabela 3.1, mostram que para os filmes da primeira série existe uma mudança de estrutura com o aumento do teor em H. Como se pode observar na figura 3.3 a o pico G sofre um deslocamento para frequências mais elevadas e simultaneamente a razão de intensidades ID/IG diminui com o aumento do teor em H. Estes resultados estão de acordo com os da literatura [15, 9, 16] correspondendo a um decréscimo das características diamante e são interpretados como uma consequência do aumento do número ou tamanho dos domínios grafíticos.

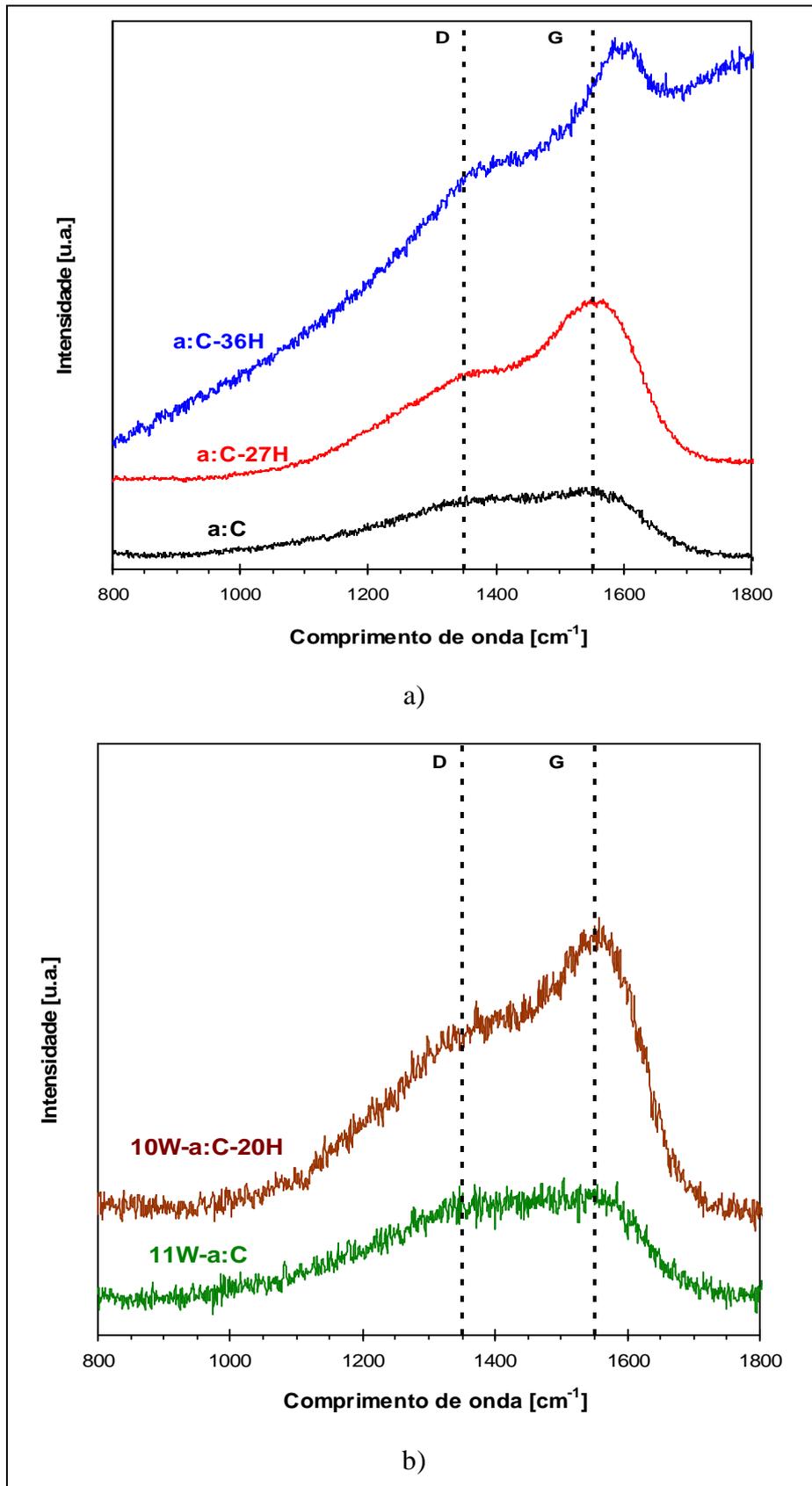


Figura 3.3 – Espectros de Raman para os filmes, a) DLC e b) W-DLC

Estes sítios sp^2 estão organizados, predominantemente, em anéis aromáticos do tipo ilustrado na figura 3.4. Assim, o principal efeito do H em filmes do tipo a-C:H é a modificação das terminações das ligações duplas do C ($C=C$) através da conversão de ligações sp^2C para ligações do tipo $sp^3=CH_2$ e $sp^3\equiv CH$ [6]. Apesar da presença do H ser importante para manter a hibridização sp^3 , este só é efectivo para o regime do tipo diamante se o seu teor for inferior a 40%at [8].

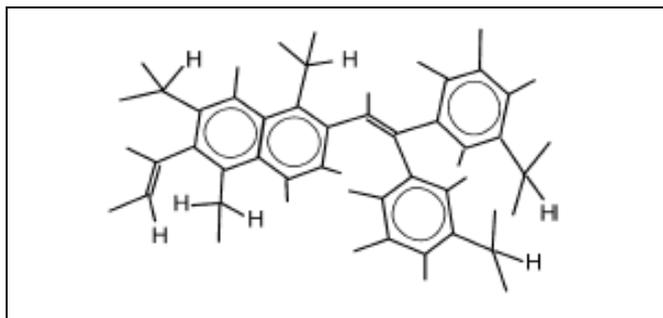


Figura 3.4 – Representação esquemática dos domínios sp^2 em filmes do tipo a-C:H [7]

No presente estudo, há assim uma alteração da organização molecular pela presença do H que conduz a que o filme contendo o teor mais elevado neste elemento, 36% (amostra 8A) seja o mais grafítico ou polimérico. De facto esta composição química é bastante próxima do limite máximo indicado para filmes duros do tipo a-C:H.

A presença de aproximadamente 10%at de W, filmes da 2ª série, também promove uma alteração da estrutura molecular dos filmes à base de carbono como se pode concluir da análise da figura 3.3 b. Enquanto que a adição de W à matriz de carbono conduz a um retorno do espectro de Raman com a forma daquele exibido para o filme não hidrogenado a:C, a presença simultânea de W e H (amostra W09) conduz ao aumento das intensidades das D e G.

No que concerne a morfologia, a análise por SEM em secção transversal de corte e ilustrada na figura 3.5 para os filmes contendo W, revelou que os filmes à base de carbono são bastante compactos e sem defeitos aparentes, do tipo featureless.

A adição crescente de H a filmes do tipo a:C parece não modificar o arranjo morfológico similar ao observado pela adição em modo não reactivo de W e mostrado na figura 3.5 a. Porém a adição simultânea de H e W decresce levemente a compacidade, denotando-se um aspecto colunar, como se pode observar na figura 3.5 b.

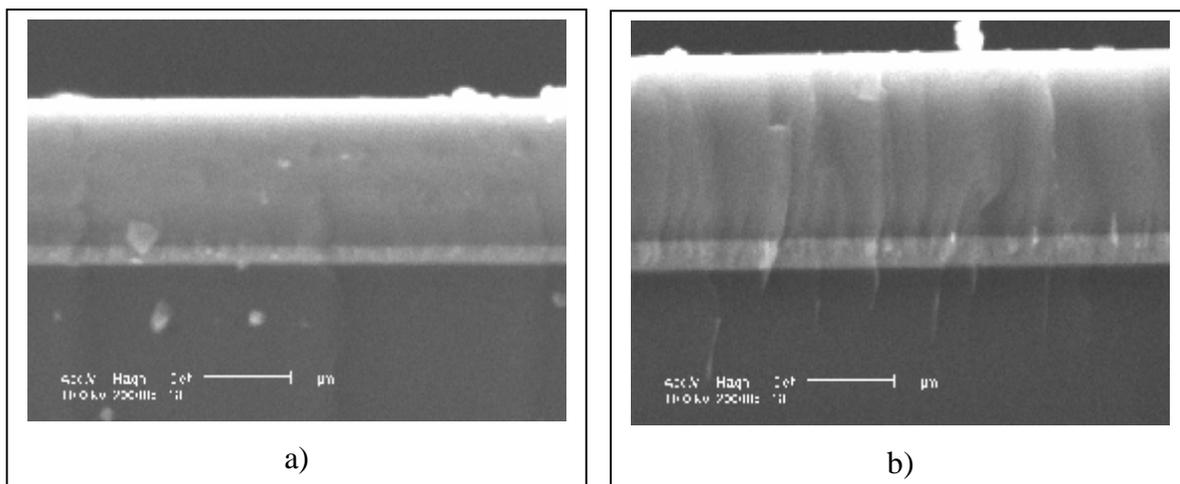


Figura 3.5 - Morfologia em secção transversal dos filmes pós-deposição (SEM); a) filme 11W a:c; b) filme 10W-a:C-20H.

Nestas micrografias é também possível observar a morfologia das intercamadas de adesão, típica das dos metais depositados por pulverização catódica, isto é, uma morfologia colunar pouco densa.

3.2 Caracterização do comportamento à oxidação

Os resultados obtidos por análise termogravimétrica são apresentados na figura 3.6 relativos aos filmes sem e com adição de W. Estas curvas representam o ganho de massa isotérmico (variação de massa por unidade de área) dos revestimentos durante os 60 minutos de ensaio em atmosfera de ar industrial na gama 400-600°C.

Relativamente aos filmes da 1ª série de deposições, figura 3.6 a – c, pode concluir-se que a oxidação a 400°C conduz a uma perda de massa progressiva cujo valor aumenta com o aumento do tempo de ensaio. O decréscimo de massa é directamente proporcional ao tempo, significando que a cinética de oxidação é do tipo linear [1, 2, 9], isto é:

$$\Delta m = K_L \times t \quad (3.1)$$

sendo K_L a constante linear de oxidação

Assim, os produtos de reacção de oxidação dos filmes à base de C (carbono) deverão evaporar-se à mesma velocidade com que são formados (declive negativo) ou seja [11, 34]:



Uma vez estabelecido o regime linear de oxidação (truncando as curvas TG sempre que foi necessário) determinou-se a respectiva constante cinética de oxidação cujos valores estão compilados na tabela 3.2. Nesta tabela foram ainda incluídas as perdas de massa registadas durante o tratamento isotérmico na gama 400-600°C.

Assim, a formação de produtos de reacção no estado gasoso (CO₂) conduz, consequentemente a registos termogravimétricos negativos sendo mais pronunciado para o filme a:C obtido em modo não reactivo. A maior velocidade de oxidação a 400°C é obtida para a amostra 3A (K_L = -6x10⁻⁴ mg/cm²min) traduzindo uma menor resistência à oxidação comparativamente aos filmes hidrogenados que possuem taxas de oxidação mais baixas e menores valores de perda de massa (ver tabela 3.2). Este comportamento está de acordo com o referenciado na literatura. O hidrogénio desempenha um papel crítico na estabilidade térmica dos filmes de DLC, proporcionado a estes uma maior resistência à oxidação, quando comparados com filmes que não contém hidrogénio [28].

Tabela 3.2 – Perda de massa isotérmica, ΔG [mg.cm⁻²] e constantes lineares de oxidação, K_L [mg.cm⁻² min⁻¹]

Temperatura (°C)	Amostra 3A		Amostra 9A		Amostra 8A		Amostra W04		Amostra W09	
	ΔG	K _L	ΔG	K _L	ΔG	K _L	ΔG	K _L	ΔG	K _L
400	0,059	- 6x10 ⁻⁴	0,028	- 4x10 ⁻⁴	0,035	- 3x10 ⁻⁴	0,004	-2x10 ⁻⁵	0,014	-1x10 ⁻⁴
500	0,055	- 45x10 ⁻⁴	0,089	- 84x10 ⁻⁴	0,027	-82x10 ⁻⁴	0,031	-4x10 ⁻⁴	0,062	-8x10 ⁻⁴
600	-0,012	-73x10 ⁻⁴	-0,022	- 18x10 ⁻³	-0,015	- 90x10 ⁻⁴	0,046	-36x10 ⁻⁴	0,038	- 40x10 ⁻⁴

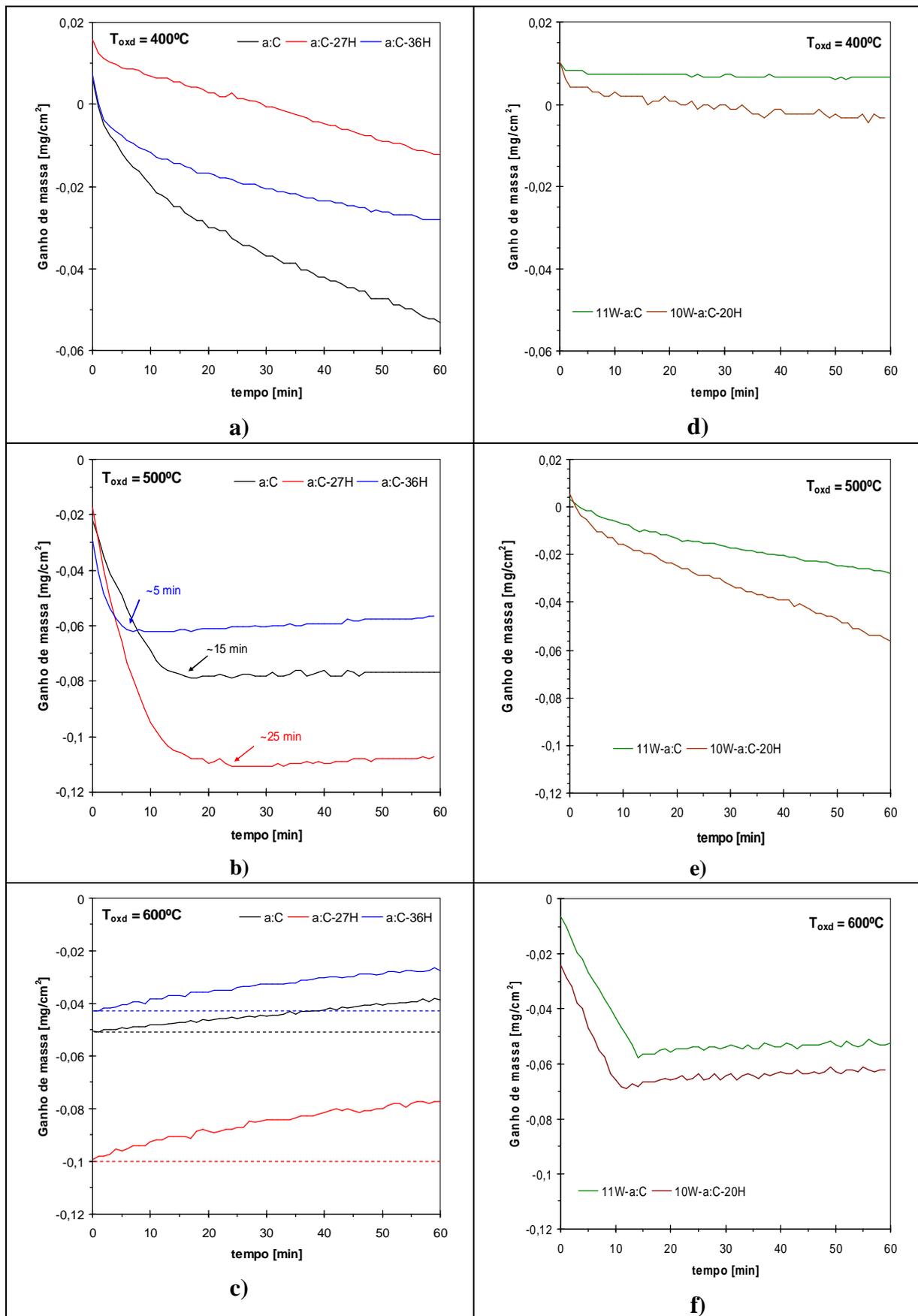


Figura 3.6 - Curvas de oxidação isotérmica dos revestimentos à base de carbono do tipo DLC

(a-c) e W-DLC (d-f).

À temperatura de 500°C todos os filmes DLC exibem andamentos similares (figura 3.6 b), isto é, o decréscimo acentuado de massa no início do patamar isotérmico é seguido de uma estabilização. No entanto o regime estacionário é atingido para tempos diferentes como se ilustra na figura 3.6 b, sendo a amostra 9A a que demora mais tempo, aproximadamente 25min contra os 5min de patamar isotérmico a 500°C para o filme a:C-36H (amostra 8A).

Esta estabilização dos ganhos de massa sugere que os filmes à base de carbono foram praticamente todos “consumidos”, passando o seu comportamento a ser regido, para tempos superiores, pela presença da intercamada de adesão. O decréscimo abrupto e linear de massa no início dos ensaios TG a 500°C, sugere que a reacção de oxidação (3.1) se processa a velocidades superiores, como é confirmado pelos valores das constantes lineares de oxidação mostrados na tabela 3.2. Mais, o facto dos filmes a:C e a:C-36H, comparativamente à amostra 9A, estabilizarem os ganhos de massa para tempos isotérmicos mais curtos, indicia que estes são menos resistentes à oxidação (já que a espessura dos filmes é bastante similar como se indica na tabela 3.1), iniciando-se este processo deletério ainda durante o período de aquecimento até à temperatura desejada.

Como foi mencionado anteriormente, acoplado ao equipamento de análises térmicas TGA, encontra-se um espectrómetro de massa que permitiu detectar a formação de compostos voláteis durante os ensaios de oxidação. Para tal seleccionou-se uma gama massas atómicas larga, situada entre 2 e 70 u.m.a. A selecção destes limites de detecção teve por base alguns dos estudos feitos por outros autores [9, 34-37] sobre a estabilidade térmica de filmes hidrogenados à base de carbono em vácuo e/ou ar. A decomposição térmica de filmes a-C:H conduz, para além do hidrogénio molecular, H₂, à formação de várias espécies de hidrocarbonetos gasosos, como sejam o metano (CH₄), o etileno (C₂H₄) e o propano (C₃H₈). Mais, a libertação de hidrocarbonetos é também uma situação observada durante a produção dos próprios filmes [6]. De forma a evitar este fenómeno e consequentemente a deterioração das propriedades, os filmes do tipo a-C:H são normalmente depositados a baixas temperaturas.

Na figura 3.7 são mostradas duas evoluções relativas à unidade de massa atómica 44, isto é, ao composto gasoso CO₂ para as amostras 3A e 9A. À evolução do sinal de espectroscopia de massa foi sobreposto o sinal de termogravimetria, para o

mesmo ciclo térmico utilizado (rampa de aquecimento a 30°C/min, desde a temperatura ambiente até 500°C, seguida de 60 minutos de patamar isotérmico).

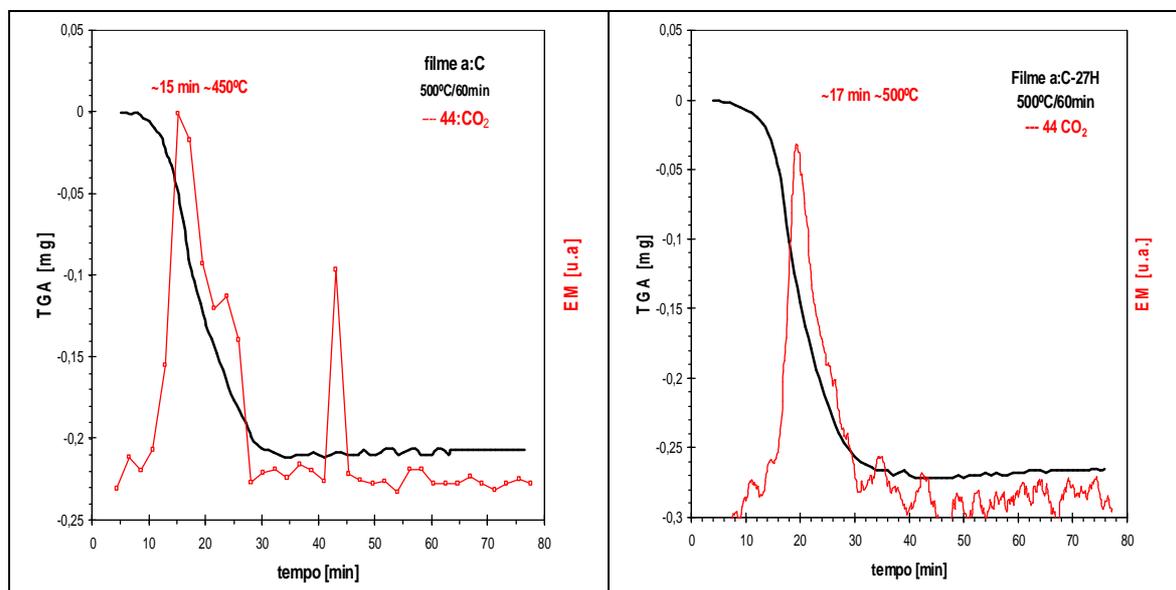


Figura 3.7 – Evolução do sinal TG e da massa atômica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 500°C.

É de referir que de todas as massas atômicas analisadas somente a de 44 apresentou uma evolução merecedora de registo. Assim, a formação de hidrocarbontetos moleculares não foi observada durante o presente estudo.

A comparação simultânea dos sinais TGA/EM (figura 3.7) vem validar a hipótese sugerida anteriormente de que a oxidação a 500°C inicia-se durante o período de aquecimento. O filme não hydrogenado exhibe uma perda máxima de CO₂ para uma temperatura inferior à isotérmica do ciclo térmico, aproximadamente 450°C, enquanto que para o filme hydrogenado o início do patamar (que ocorre ao fim de 17 minutos de ensaio) é coincidente com o início da oxidação do carbono.

Ainda para os filmes da primeira série de deposições oxidados à temperatura máxima seleccionada, 600°C, verifica-se que os andamentos obtidos (figura 3.6 c) são opostos aos observados para temperaturas inferiores. Enquanto que na gama 400-500°C foi registada uma perda de massa, à temperatura de 600°C as curvas isotérmica exibem um aumento progressivo de ganho de massa. Este comportamento só poderá estar relacionado com a formação de fases oxidas no estado sólido que ficam retidas à superfície do material conduzindo consequentemente a aumentos de massa por unidade de área. A oxidação total dos filmes DLC conduz a que a progressão desta reacção se

propague à camada subjacente. A análise feita por XRD após os ensaios de oxidação revela a presença de fases oxidadas de titânio. Um exemplo ilustrativo é mostrado para o caso da amostra 8A na figura 3.8. Para além das fases relacionadas com o substrato (aço 310 (AISI) (Fecralloy)) e com a intercamada metálica (Ti [21]) é possível indexar aos picos situados para 2θ 42° e 48° as fases, TiC [20] e TiO_2 [18], respectivamente.

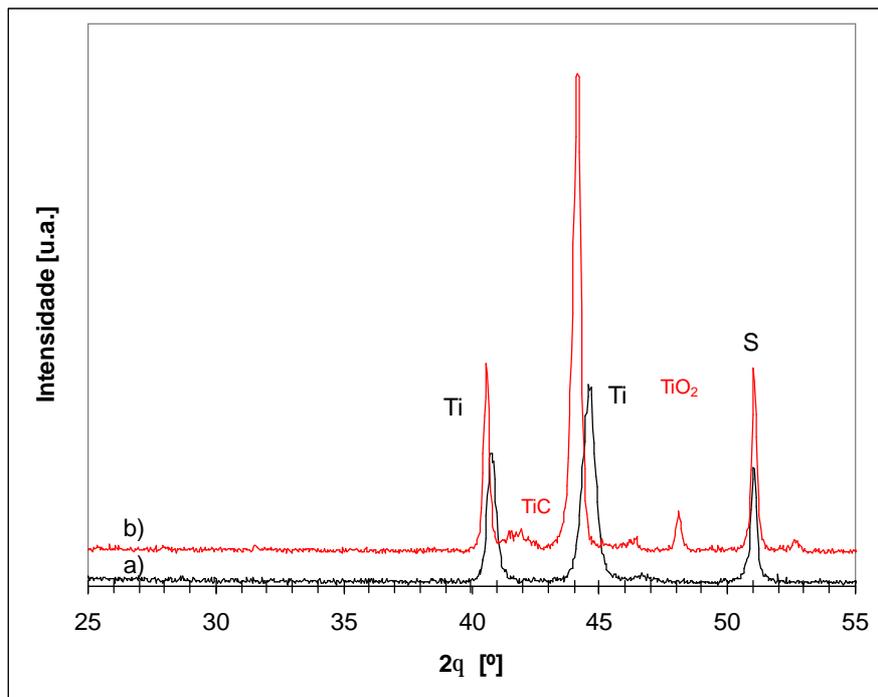
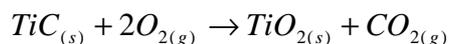
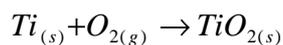


Figura 3.8 – Difractogramas de raios-X da amostra 8A; a) após deposição e b) após oxidação a $500^\circ\text{C}/60$ min (s = substrato de aço 310 (AISI)).

Assim, esta análise é indicativa de há difusão de carbono para a intercamada, pelo menos à temperatura de 500°C e que o processo de oxidação do Ti é ainda incipiente. De acordo com a literatura [38], a oxidação de filmes à base de titânio tem início a 500°C e pode ser expressa através das seguintes equações:



A formação de uma camada contínua externa de TiO_2 só é esperada a 600°C , temperatura à qual a espessura dos filmes DLC deverá ter diminuído drasticamente de

acordo a evolução dos ganhos de massa mostrado na figura 3.6 c. Esta suposição é confirmada pelas curvas totais de oxidação sobrepostas à evolução do CO₂ que são mostradas na figura 3.9. Tal como seria de esperar, a oxidação dos filmes ocorre ainda durante o período de aquecimento já que o patamar isotérmico de 600°C é atingido ao fim de 20min de ensaio. As representações isotérmicas mostradas anteriormente não contemplam as perdas abruptas de massa que são claramente visíveis nas curvas totais de oxidação.

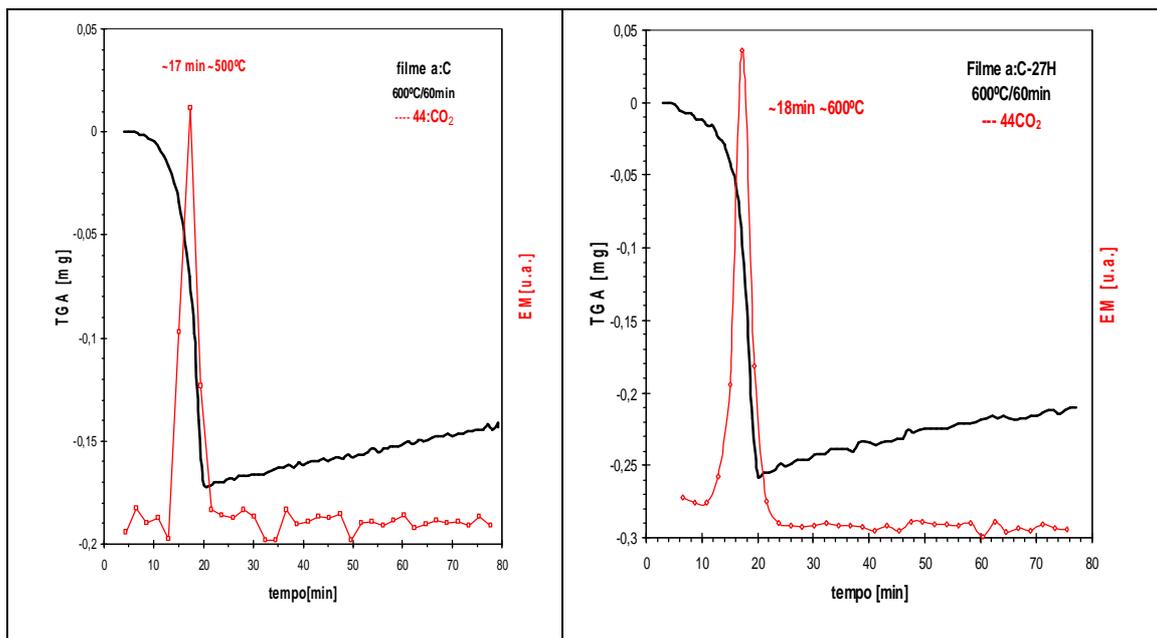


Figura 3.9 – Evolução do sinal TG e da massa atômica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 500°C.

Andamentos similares foram também obtidos por outros autores [11] como se pode observar na figura 3.10 para filmes de carbono hidrogenado com uma arquitetura similar à dos revestimentos em estudo. Tal como no nosso estudo, a partir de aproximadamente os 18 minutos do patamar isotérmico desenvolve-se um ganho de massa, chegando mesmo esse ganho a fazer com que a massa final seja superior à massa inicial das amostras, mas nesse estudo as amostras foram aquecidas a uma velocidade de 15°C/min até à temperatura de 600°C e com um patamar isotérmico de 4 horas, acabando por verificar que a oxidação dos filmes ocorre para temperaturas entre os 350-450°C, logo com menor resistência à oxidação que os filmes usados no presente estudo.

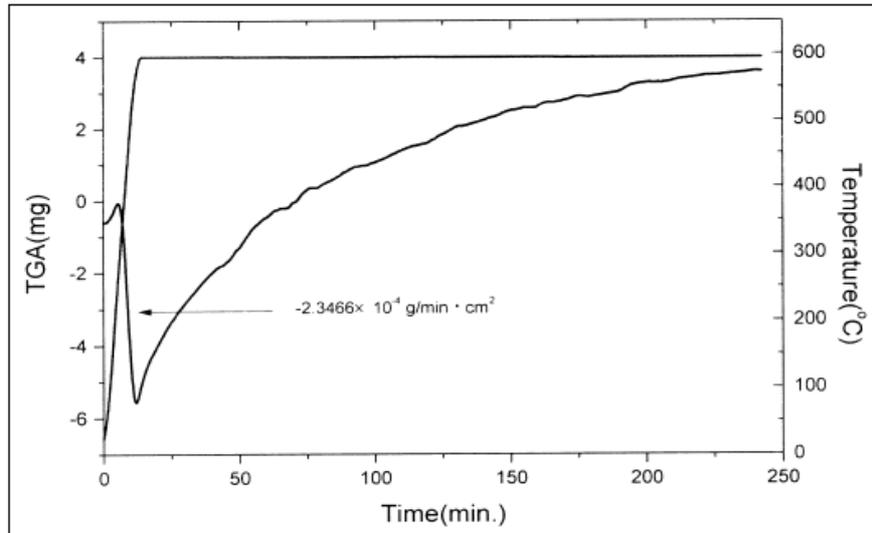


Figura 3.10 – Evolução do sinal TG para os filmes do estudo de Wang.[11]

Relativamente ao comportamento à oxidação dos revestimentos da 2ª série, os ensaios de TG da figura 3.6 revelam que a adição de aproximadamente 10%at de W aumenta a resistência à oxidação de filmes à base de carbono, com ou sem hidrogénio. A perda de massa é praticamente insignificante à temperatura de 400°C registando-se apenas aumentos significativos para temperaturas de oxidação superiores a 500°C. De salientar que a amostra W04 não apresentou variação significativa de massa durante o patamar isotérmico de 400°C, sendo a sua velocidade de oxidação a 500°C da mesma ordem de grandeza da obtida para os filmes sem adição de W oxidados apenas a 400°C (ver tabela 3.2). Mais o andamento das curvas dos filmes contendo W é similar ao obtido nos filmes sem adição deste elemento, mas com uma diferença de temperatura de oxidação de 100°C. Enquanto que a degradação total dos filmes DLC foi observada para 500°C, os filmes contendo W apresentam uma estabilização de massa a uma temperatura cem graus superior, isto é, 600°C (ver figura 3.6 f).

Na figura 3.11 é mostrada a evolução relativas à unidade de massa atómica 44, isto é, ao composto gasoso CO₂ para a amostra W09. À evolução do sinal de espectroscopia de massa foi sobreposto o sinal de termogravimetria, para o mesmo ciclo térmico utilizado (rampa de aquecimento a 30°C/min, desde a temperatura ambiente até 500°C, seguida de 60 minutos de patamar isotérmico).

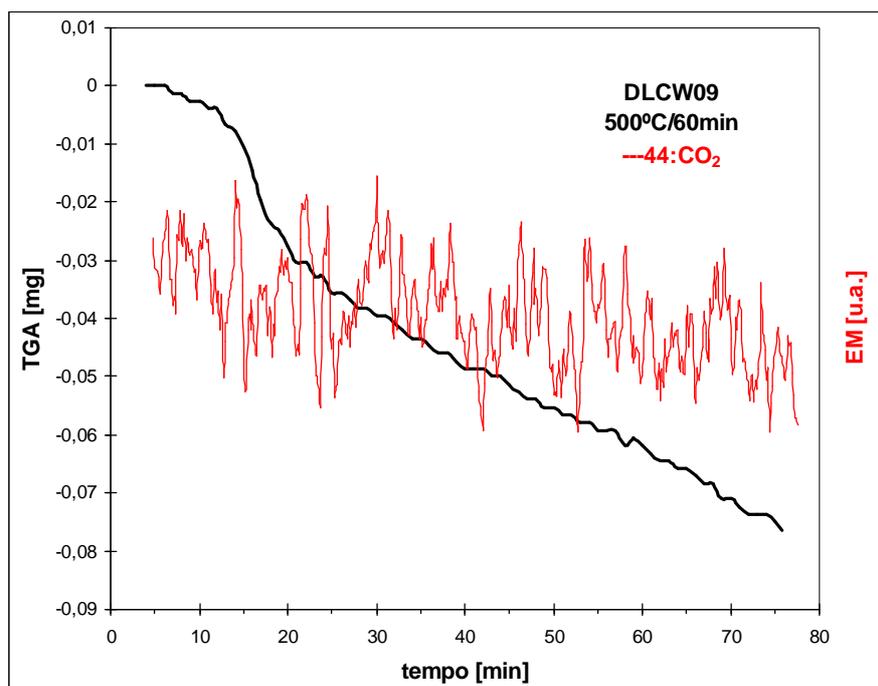


Figura 3.11 – Evolução do sinal TG e da massa atômica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 500°C para a amostra W09.

Tal como para os revestimentos da 1ª série, de todas as massas atômicas analisadas somente a de 44 apresentou uma evolução merecedora de registo.

A comparação simultânea dos sinais TGA/EM (figura 3.11) vem validar a hipótese sugerida anteriormente de que a oxidação a 500°C é muito menor, que para os filmes sem W. No filme não há uma perda máxima de CO₂, sendo a formação deste em pequenas quantidades, não significativas.

Enquanto que a degradação total dos filmes DLC foi observada para 500°C, os filmes contendo W apresentam uma estabilização de massa a uma temperatura cem graus superior, isto é, 600°C (ver figura 3.6 f).

Para 400°C os filmes apresentam uma estabilização de massa, verificando-se uma perda de massa bastante reduzida (figura 3.6 d). Esta pode querer dizer que não há formação de fases oxidas. A análise feita por XRD após os ensaios de oxidação não revela a presença de novas fases no filme. Como se pode ver, na figura 3.12, a análise por XRD apenas detecta relacionadas com o substrato (aço 310 (AISI) (Fecralloy)) e com a intercamada metálica (TiC [20]).

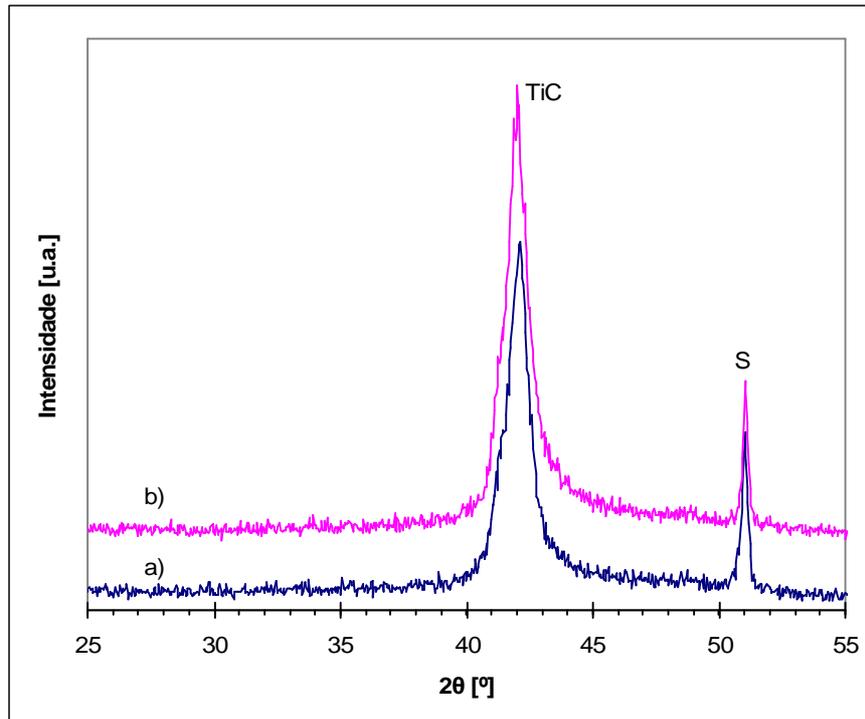


Figura 3.12 – Difractogramas de raios-X da amostra WO4; a) após deposição e b) após oxidação a 400°C/60 min (s = substrato de aço 310 (AISI)).

Conforme mencionado, a 400°C os filmes de W-DLC tem bastante resistência à oxidação e a 500°C também se observa que os filmes tem mais resistência à oxidação que os filmes sem W. À temperatura de 600°C todos os filmes W-DLC apresentam decréscimo acentuado de massa no início do patamar isotérmico, seguido de uma estabilização (figura 3.6 f). A figura 3.13 expõe a evolução relativa à unidade de massa atômica 44, isto é, ao composto gasoso CO₂ para a amostra W04, sobreposto com o sinal de termogravimetria, para o mesmo ciclo térmico a 600°C.

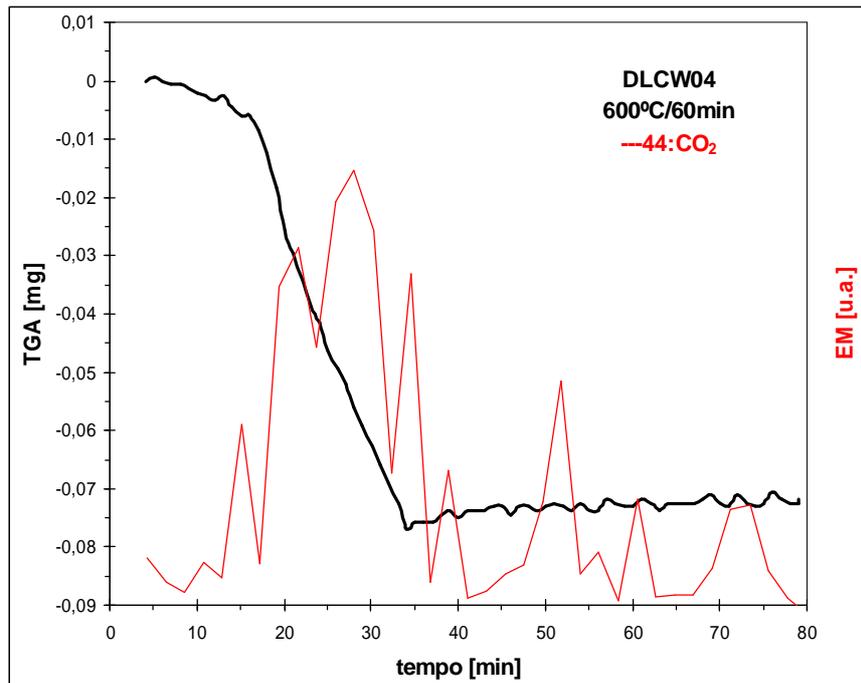


Figura 3.13 – Evolução do sinal TG e da massa atômica 44 função do tempo de ciclo de oxidação a 600°C para a amostra W04

Verifica-se que a oxidação a 600°C inicia-se durante o período de aquecimento. O início do patamar isotérmico é coincidente com o início da oxidação do carbono.

A 600°C as curvas isotérmica exibem, ainda que pequeno, um aumento de ganho de massa (figura 3.6 f). Tal como para as amostras da 1ª serie este comportamento poderá estar associado à formação de fases oxidas no estado sólido que ficam detidas à superfície do material conduzindo consequentemente a aumentos de massa por unidade de área.

A 500°C não se observa ganho de massa, apesar de se retirar da figura 3.11 a formação de CO₂ em pequenas quantidades. Com a análise de XRD após os ensaios de oxidação detecta-se fases oxidas de tungsténio. Um exemplo ilustrativo é mostrado para o caso da amostra W09 na figura 3.14. Para além das fases relacionadas com o substrato (aço 310 (AISI) (Fecralloy)) e com as intercamadas metálicas (Ti [21] e TiC [20]) é possível indexar aos picos situados para 2θ 27°, 28°, 40° e 41° a fase, WO₃ [19]. Podendo dizer-se que a massa para 500°C é mais estável pelo facto da formação de WO₃, que se traduz num ganho de massa, compensar a perda de massa devido à formação de CO₂.

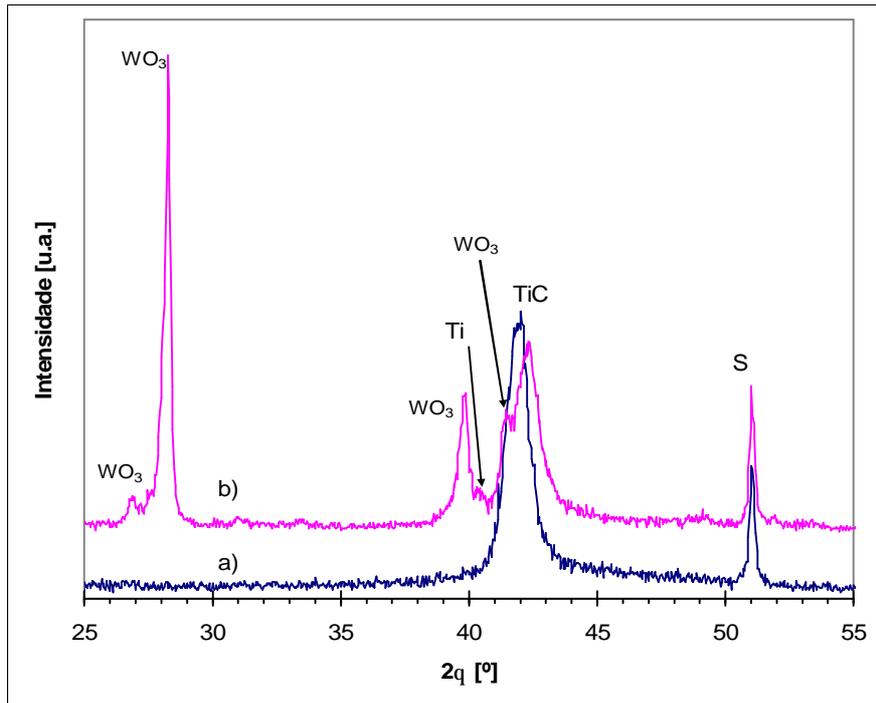


Figura 3.14 – Difractogramas de raios-X da amostra W09; a) após deposição e b) após oxidação a 500°C/60 min (s = substrato de aço 310 (AISI)).

Da bibliografia consultada não se encontrou qualquer estudo relativo ao comportamento à oxidação de filmes do tipo W-DLC. No entanto, para sistemas similares do tipo Me-DLC, Me = Si, Ti, Cr existem alguns trabalhos de investigação que mostram que a adição de determinados teores em Me aumentam a estabilidade térmica de filmes à base de carbono.

Num estudo de filmes Me-DLC, Me=Cr [29], foi verificado que a oxidação ocorria para temperaturas entre os 290°C e os 342°C (figura 3.15).

Em modo de comparação, os filmes utilizados no presente estudo, coma adição de W, mostram ser mais resistentes à oxidação que os filmes de Cr-DLC.

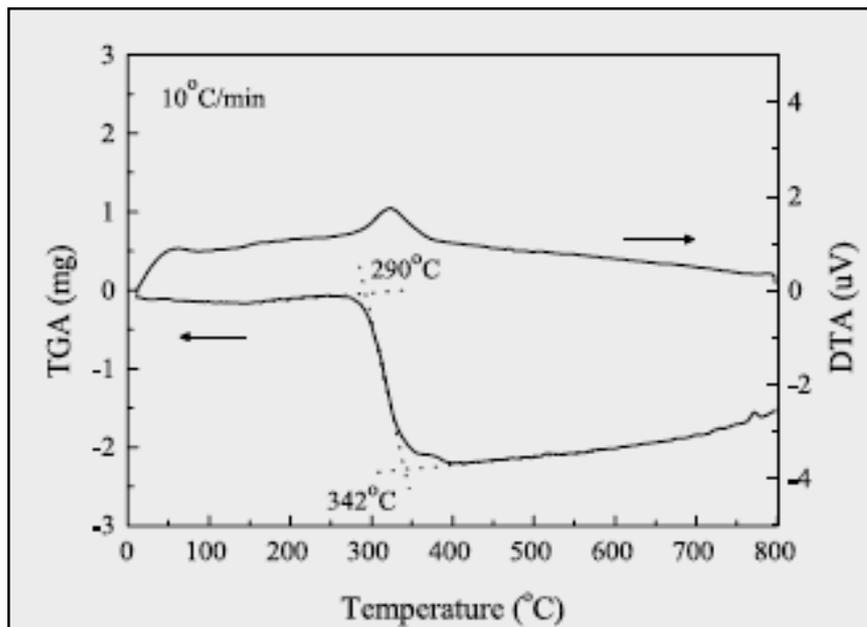


Figura 3.15- TGA de filmes Cr-DLC [29]

Para tentar compreender, e se possível confirmar, as interpretações efectuadas anteriormente no que concerne o comportamento à oxidação dos filmes à base de carbono, recorreu-se à espectroscopia de Raman para avaliar as alterações da estrutura molecular promovidas pelo efeito térmico. A figura 3.16 mostra os espectros obtidos relativos às duas séries de deposições na gama 400-600°C.

Genericamente, pode dizer-se que as evoluções estruturais obtidas confirmam as interpretações dadas sobre o comportamento à oxidação. À temperatura de 400°C os espectros das amostras W-DLC, figura 3.16 d não sofrem grande alteração comparativamente aos obtidos após deposição, figura 3.3. Tal significa que a integridade dos filmes se mantém (baixas variações de massa) e não ocorreram variações significativas na estrutura dos revestimentos remanescentes não oxidados. De facto a relação I_D/I_G obtida a partir da desconvolução dos espectros e representada graficamente da figura 3.17 é similar à determinada no estado pós-deposição. O mesmo não pode ser dito relativamente aos filmes DLC, figura 3.16 a já que é bem evidente o aparecimento do pico D, associado ao grau de desordem do material. O aumento do número de ligações sp^2 pela conversão dos domínios sp^3 , denomina-se processo de grafitação [9, 14, 30]. Há assim uma inibição deste processo pela incorporação de W em filmes DLC.

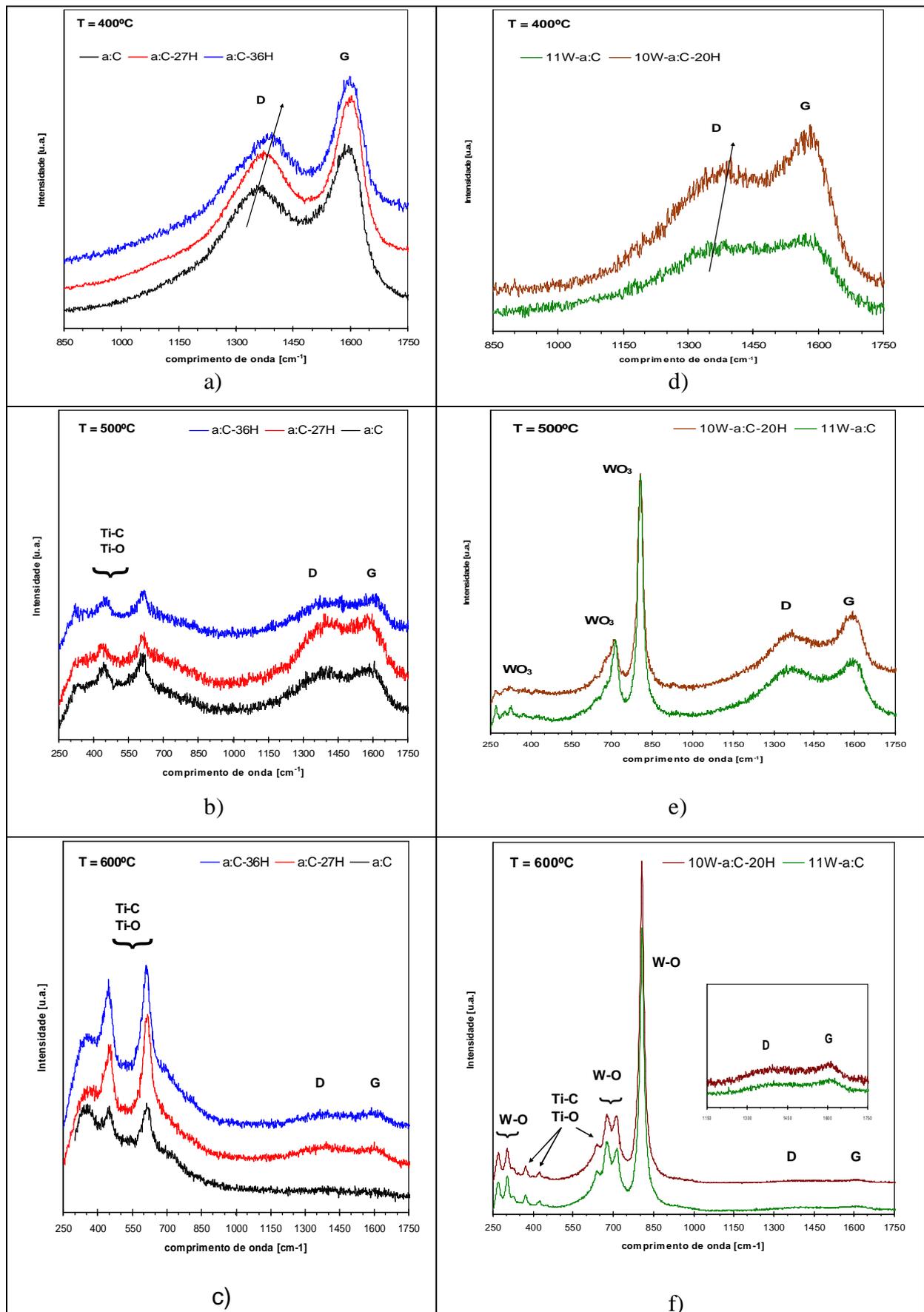


Figura 3.16 - Curvas de espectroscopia Raman dos revestimentos à base de carbono do tipo DLC (a-c) e W-DLC (d-f).

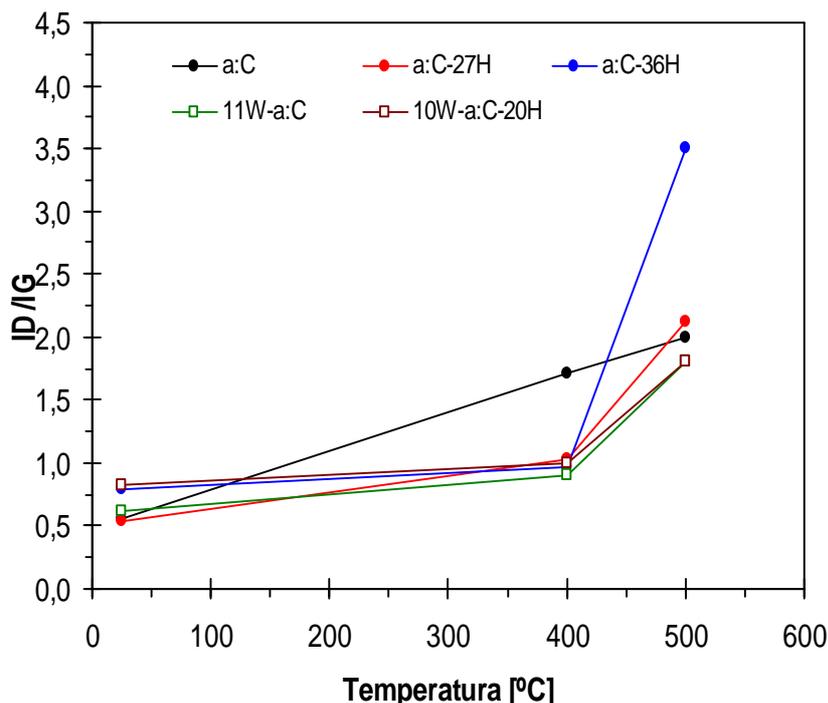


Figura 3.17 – Evolução da razão ID/IG, obtida a partir da desconvolução dos espectros Raman, função da temperatura de oxidação.

De referir ainda que, após oxidação a 400°C, o processo de grafitação dos filmes remanescentes da 1ª série de deposições não ocorre com a mesma amplitude. O aumento da razão ID/IG é muito maior para o filme não hydrogenado, a:C (amostra 3A) do que para as amostras hydrogenadas (8A e 9A). Este comportamento indicia que a perda de H à temperatura de 400°C foi baixa, já que este elemento, como foi referido anteriormente, mantém a configuração da hibridização sp^3 . Porém, com o aumento da temperatura para 500°C, o processo de desidrogenação deverá aumentar, apesar de não ter sido detectado a formação de H_2 por espectroscopia de massa. A formação de hidrogénio molecular ocorre, de acordo com a literatura [34], para temperaturas da ordem dos 550°C em filmes a-C:H tratados termicamente em vácuo. Assim, a perda de hidrogénio aliada à oxidação do carbono, conduz a que a estrutura do pouco material que permanece aderente ao substrato colapse, transformando-se em grafite. Os aumentos da razão ID/IG validam esta hipótese (figura 3.17). De referir que o aumento do carácter sp^2 é mais evidente para a amostra 8A (ID/IG aproximadamente 3) o que está de acordo com as evoluções de termogravimetria obtidas (figura 3.6 b)). Mais a hipótese sugerida de que a estabilização de massa observada a 500°C estava relacionada com o comportamento da intercamada de adesão e confirmada por XRD, pode agora ser

atestada também por espectroscopia Raman. Além das bandas D e G características do carbono é possível detectar, para deslocamentos Raman baixos entre 250 e 650 cm^{-1} a fase TiC e TiO_2 [22-24].

Relativamente aos filmes W-DLC após oxidação a 500°C, figura 3.16 e, a separação das bandas D e G evidencia a sua grafitização. Uma vez mais se confirma a formação de óxidos de tungsténios [25-27], tal como foi indexado anteriormente por XRD (figura 3.14). A formação de uma fina camada protectora poderá funcionar como barreira à difusão do oxigénio, evitando-se deste modo um “consumo” tão elevado de C como aquele que foi obtido para os filmes sem adição de W.

Ao aumentar ainda mais a temperatura, 600°C, tal como seria de esperar e em conformidade com os ensaios TG, perde-se a integridade dos filmes à base de carbono. Como se pode observar nas figuras 3.16 c e f as bandas D e G, características do carbono são quase inexistentes.

CAPITULO QUATRO

4 Conclusões

Este trabalho incidiu no estudo á oxidação de filmes de DLC com e sem um elemento dopante. A caracterização destes filmes permitiu retirar as seguintes ilações:

- Ø Os filmes de DLC sem hidrogénio nem tungsténio não tem estabilidade a temperaturas superiores aos 300°C, ainda que a 400°C o revestimento não desapareça por completo, o carbono do filme vai desaparecendo lentamente na forma de CO₂, e perdendo as suas características, logo não é indicado utilizar este tipo de filmes a temperaturas superiores a 300°C.
- Ø Quando adicionado hidrogénio aos filmes de DLC estes mostram um melhor comportamento á oxidação, mas essa melhoria depende da quantidade de hidrogénio que é adicionada ao filme, pois quando adicionado mais de 34% de hidrogénio aos filmes o seu comportamento á oxidação piora.
- Ø Para 400°C filmes de DLC hidrogenado conseguem tem resistência á oxidação. Os filmes não devem ser sujeitos a temperaturas superiores a 400°C, visto que o revestimento desaparece por completo havendo mesmo oxidação de intercâmara.
- Ø Com a adição de tungsténio aos revestimentos de DLC, consegue-se que o DLC trabalhe a temperaturas mais elevadas, sem perder as suas características, uma vez que a 400°C a perda de massa do filme é quase nula, e ao contrário do que acontecia para os outros tipos de filmes a 500°C o revestimento não é todo consumido, mas vai perdendo massa lentamente.
- Ø Adicionado tungsténio aos filmes de DLC sua temperatura de funcionamento aumenta em aproximadamente 100°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] - Cristina Louro, “Comportamento do sistema W-Si-N função do teor de silício”, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, 2000.

[2] - Cristina Louro, “Comportamento à oxidação de sistemas metaestáveis do tipo W-N-M (M = Ni, Ti)”, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, 1995.

[3] - Giovanni Rocha dos Santos, “Caracterização de filmes DLC e avaliação dos esforços de usinagem em insertos revestidos no torneamento de ligas Al-Si”, Tese de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba 2006, 22-23.

[4] - Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, “Propriedades estruturais e estabilidade térmica de filmes de carbono amorfo afluado depositados por PECVD”, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005, 18-20.

[5] - Carlos Manuel Sánchez Tasayco, “Estudo da incorporação de nitrogénio em filmes de carbono amorfo fluorado”, Tese de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003, 18-19.

[6] - J. Robertson, *Materials Science Engineering R: Reports* 37 (2002) 129-131.

[7] - R.D. Mansano, R. Ruas, A.P. Mousinho, L.S. Zambom, T.J. Pinto, L.H. Amoedo, M. Massi, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2813-2815.

- [8] - M. Silinskas, A. Grigonis, V. Kulikauskas, I. Manika, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1683, 1684, 1692.
- [9] - Z.L. Akkerman, H. Efstathiadis, F.W. Smith, *Journal of Applied Physics* 80 (5) (1996) 3068, 3071.
- [10] - C. Surdu-Bob, R. Vladoiu, M. Badulescu, G. Musa, *Diamond & Related Materials* (2008) 1-2.
- [11] - Da-Yung Wang, Chi-Lung Chang, Wei-Yu Ho, *Surface and Coatings Technology*, 12-121 (1999) 138-140.
- [12] - R. Wachter, A. Cordery, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 507.
- [13] - J. Veverkova, S.V. Hainsworth, *Wear* 264 (2008) 518.
- [14] - Hongxuan Li, Tao Xu, Chengbing Wang, Jianmin Chen, Huidi Zhou, Huiwen Lui, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2153.
- [15] - A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.
- [16] - C. Donnet, J. Fontaine, F. Lefebvre, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, *J. Appl. Phys.* 85 (6) (1999) 3264.
- [17] - A.C. Ferrari, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 14 (2004) 87.
- [18] - International Center for Diffraction Data (ICDD), Pennsylvania, ficha 21-1276.

[19] - International Center for Diffraction Data (ICDD), Pennsylvania, ficha 43-1035.

[20] - International Center for Diffraction Data (ICDD), Pennsylvania, ficha 32-1383.

[21] - International Center for Diffraction Data (ICDD), Pennsylvania, ficha 29-0561 .

[22] - A.C. Fernandes, L. Cunha, C. Moura, F. Vaz, P. Carvalho, E. Le Bourhis, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, N.M.G. Parreira, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 949

[23]- M. Hassan, R.S. Rawat, P. Lee, S.M. Hassan, A. Qayyum, R. Ahmad, G. Murtaza, M. Zakaullah, *Appl. Phys. A* 90 (2008) 657.

[24]- S. Boukrouh, R. Bensaha, S. Bourgeois, E. Finot, M.C. Marco de Lucas, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6357.

[25] - Bianca Montanari, Anne J. Barbosa, Sidney J.L. Ribeiro, Younes Messaddeq, Gael Poirier, Máximo S. Li, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5554.

[26] - A. Cremonesi, Y. Djaoued, D. Bersani, P.P. Lottici, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4129.

[27] - T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 322.

[28] - Qing Zhang, S.F. Yoon Rusli, H. Yang, J. Ahn, , *Journal of Applied Physics* 83 (3) (1998) 1349.

[29] - Ming-Chien Chui, Wen-Pin Hsieh, Wei-Yu Ho, Da-Yung Wang, Fuh-Sheng, *Thin Solid Films* 476 (2006) 260.

[30] - Won Jae Yang, Yong-Ho Choa, Tohru Sekino, Kwang Bo Shim, Koichi Nihara, Keun Ho Auh, *Thin Solid Films* 434 (20036) 49.

[31] - M.G. Fontana, N.D. Greene, "*Corrosion Engineering*", McGraw-Hill, New York, cap. 11, 1978.

[32] - H.H. Uhlig, "*Corrosion and Corrosion Control*", 2^{ed}, John Wiley & Sons, New York, cap. 10, 1963.

[33] - S. Zhang, X.L. Bui, X. Li, *Diamond Related Materials* 15 (2006) 972.

[34] - J. Ristein, R.T. Stief, L. Ley, W. Beyer, *J Appl. Phys.* 84 (7) (1998) 38.

[35] - Ch. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys.Lett.* 51 (19) (1987) 1506.

[36] - X. Jiang, W. Beyer, K. Reichelt, *J Appl. Phys.* 68 (3) (1990) 1378.

[37] - W.J. Wang, T.M. Wang, B.L. Chen, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* 17 (1996) 140.

[38] - W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4 (6), 2717, 1986