

• C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Avaliação das propriedades mecânicas de filmes finos compósitos metal/grafeno

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projecto

Autor

Pedro Dinis Simões Freitas

Orientadores

Ana Paula da Fonseca Piedade

Manuel Peralta Evaristo

Júri

Presidente Professora Doutora **Maria Teresa Freire Vieira**
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Vogais Professor Doutor **Rogério Cordeiro Colaço**
Professor Catedrático da Universidade de Lisboa

Professora Doutora **Ana Paula da Fonseca Piedade**
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, julho, 2015

Coisas impossíveis, é melhor esquecer-las que desejá-las

Luís Vaz de Camões (1524-1580)

Agradecimentos

O meu sucesso académico não seria alcançado sem o apoio incondicional dos meus pais, que apesar de longe, sempre se preocuparam e me apoiaram em todas as minhas decisões. A eles ficarei eternamente grato.

À minha namorada queria agradecer pelo conforto nas alturas mais difíceis e pela sua compreensão nos meus diversos problemas... e por ter mostrado que há coisas mais difíceis de suportar do que dissertações de Mestrado.

A toda a malta, desde os amigos que mantenho desde o jardim de infância até aqueles que conheci aqui por Coimbra, que sempre estiveram presentes, tanto na “cobiada” como nos assuntos mais sérios.

Para terminar, um agradecimento especial a todo o grupo de Nanomateriais e Microfabricação do CEMUC, com particular incidência à Professora Ana Paula Piedade cujo agradecimento não pode ser expresso por palavras, e à Professora Teresa Vieira pela sua orientação científica em alturas essenciais do meu trabalho. Ao Doutor Manuel Evaristo reservo também uma gratidão especial pela sua prontidão em ajudar.

Resumo

O objectivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento de revestimentos compósitos de matriz metálica reforçada com grafeno. Este objectivo pressupõe a hipótese de conseguir depositar grafeno, ou materiais baseados em grafeno (GBM), por pulverização catódica, revestindo áreas com dimensões superiores às atualmente conseguidas pelo método mais usual de obtenção de grafeno: a exfoliação mecânica.

O metal seleccionado foi o cobre pois, para além de ser um dos materiais mais utilizados em sistemas micro- e nano- electromecânicos (MEMS/NEMS), não apresenta qualquer tipo de reactividade química com o grafeno e os seus derivados.

O filme fino de cobre foi depositado com um conjunto de parâmetros que deram origem a cristalites manométrica, com cerca de 20 nm, orientação preferencial segundo o plano (111) e dureza superior a 2,5 GPa. Para a obtenção de revestimentos compósitos foram efectuadas diferentes abordagens na introdução do material depositado a partir de um alvo de grafite, no revestimento de cobre.

Todos os revestimentos estudados foram caracterizados no que concerne a morfologia/topografia e propriedades mecânicas, com particular relevância na determinação do coeficiente de atrito por ensaio tribológico de deslizamento unidireccional (pino-disco). Nestes testes, os revestimentos monolíticos de cobre nanométrico revelaram comportamento similar ao do cobre maciço, mas ao adicionar carbono foi observado, para alguns dos revestimento, uma melhoria do coeficiente de atrito. Os filmes finos de carbono, com cerca de 15 e 100 nm de espessura, depositados sobre o revestimento de cobre foram os que deram origem aos melhores resultados com coeficientes de atrito de 0,3 e 0,4 à temperatura ambiente, respetivamente, e, quando testados a 200 °C, registaram valores de coeficiente de atrito muito próximos de zero. A durabilidade do revestimento e, consequentemente, da manutenção do valor quase nulo do coeficiente de atrito é função da espessura do filme fino de C.

Palavras-chave: Grafeno, Cobre nanocristalino, Compósitos, Pulverização catódica, Propriedades mecânicas, Coeficiente de atrito.

Abstract

The main objective of this work is the development metallic composite coatings reinforced with graphene. This goal implies that graphene and graphene based materials (GBM) can be obtained by sputtering from a graphite target. This will allow the coating of areas larger than those usually obtained when graphene is produced by the most usual method: mechanical exfoliation.

Copper was the selected metal both to the fact that is one of the materials widely used in micro- and nanoelectromechanical systems (MEMS/NEMS), and also it does not present any type of chemical reactivity or affinity towards carbon.

The deposition parameters selected for copper sputtering originated a thin film with nanometric crystallite size, around 20 nm, preferential orientation according to (111) diffraction plane and hardness higher than 2.5 GPa. In order to introduce the GBM into the metallic matrix several approaches were investigated.

All of the deposited coatings were characterized regarding their morphology/topography and mechanical properties, with particular emphasis in the determination of the friction coefficient, by using a pin-on-disc equipment. In these tests the monolithic copper coatings presented a similar behavior that the bulk metallic material. However, when GBM were added some of the coatings showed lower values of friction coefficient. In fact the GBM, with 15 and 100 nm thick, deposited onto the copper thin film originated friction coefficients of 0.3 and 0.4, respectively, when tested at room temperature. However, when tested at 200 °C the friction coefficient was nearly zero. The durability of the coating and, consequently, of the near-zero friction coefficient is dependent on the GBM thin film thickness.

Keywords Graphene, nanocrystalline Copper, Composites, Sputtering, Mechanical properties, Friction coefficient.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Simbologia e Siglas	viii
INTRODUÇÃO	1
1. Revisão Bibliográfica	3
1.1 Grafeno	3
1.1.1 Propriedades do grafeno	5
1.1.2 Propriedades tribológicas do grafeno	9
1.1.3 Propriedades de compósitos reforçados com grafeno	11
1.2 Propriedades tribológicas de outros materiais bidimensionais	15
2. Materiais e Métodos	19
2.1 Materiais	19
2.2 Métodos experimentais	19
2.2.1 Deposição de filmes finos	19
2.2.2 Técnicas de caracterização	22
a) Microsonda electrónica	22
b) Difração de raios X	23
c) Microscopia electrónica de transmissão	24
d) Microscopia electrónica de varrimento	24
e) Microscopia de força atómica	24
f) Nanoindentação	25
g) Ensaio tribológico de deslizamento unidireccional	25
h) Microscopia ótica	26
3. Análise e Discussão dos Resultados	28
3.1 Composição química	29
3.2 Morfologia/topografia	30
3.3 Dureza e módulo de elasticidade	34
3.4 Coeficiente de atrito	36
3.4.1 Análise geral dos resultados	37
3.4.2 Análise dos revestimentos CuG4-X	40
CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
APÊNDICE A	A1
APÊNDICE B	A4
APÊNDICE C	A5

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Comparação da variação do posição do pico G, do espectro de Raman, com a temperatura para a grafite e o grafeno (mono e bicamada). Avaliação indirecta do coeficiente de dilatação térmica	7
Figura 1.2 - Perfuração de um projétil supersónico em folhas de grafeno.....	7
Figura 1.3 - Esquema exemplificativo da experiencia da equipa de Changgu Lee.....	8
Figura 1.4 – Molhabilidade do grafeno e óxido de grafeno.	9
Figura 1.5 - Comparação do coeficiente de atrito do grafeno consistido por diversas camadas.	10
Figura 1.6 - Comportamento tribológico da experiencia de diferentes materiais	11
Figura 1.7 - Influência da carga no coeficiente de atrito do compósito Ni ₃ Al/grafeno	13
Figura 1.8 - Comparação entre os coeficientes de atrito da alumina e dos compósitos de grafeno/alumina.....	14
Figura 1.9 - Influência do teor de grafeno no coeficiente de atrito no compósito de PVC.	15
Figura 1.10 - Comportamento tribológico de WS ₂ -C à temperatura ambiente.....	16
Figura 1.11 - Comportamento tribológico de WS ₂ -C à temperatura ambiente (reduzido para 500 ciclos).	17
Figura 1.12 - Influência do teor de carbono e da temperatura no coeficiente de atrito no revestimento WS ₂ -C.....	17
Figura 1.13 - Coeficiente de atrito do revestimento WS ₂ -C a 200° C.	18
Figura 2.1 - Esquema da câmara de deposição.....	20
Figura 2.2 - Esquema do tipo de revestimento e das estratégias de deposição.	22
Figura 2.3 - Esquema do ensaio pino disco em deslizamento unidireccional.	26
Figura 2.4 - Esquema representando os parâmetros variáveis usados durante a caracterização através do ensaio de pino-disco.	27
Figura 3.1 - Exemplo de destacamento da última “camada”, correspondente à deposição de cobre no filme CuG4.	28
Figura 3.2 - Micrografias da seção transversal dos revestimentos.....	31
Figura 3.3 - Topografia superficial (AFM) dos revestimentos.....	32
Figura 3.4 - Imagens topográficas (AFM) dos revestimentos do tipo CuG4-X.....	33
Figura 3.5 - Valores de dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos comparativamente ao cobre maciço para uma carga de 3 mN.....	34

Figura 3.6 - Coeficientes de atrito dos 5 tipos de deposição comparativamente ao aço 100Cr6 e cobre maciço.....	42
Figura 3.7 - Comparação do coeficiente de atrito da superfície CuG4-15 com aço 100Cr6, cobre maciço e superfície CuG1 à temperatura ambiente.....	43
Figura 3.8 - Comparação do coeficiente de atrito da superfície CuG4-15 com aço 100Cr6, cobre maciço a 100 °C.....	43
Figura 3.9 - Comparação do coeficiente de atrito da superfície CuG4-15 com aço 100Cr6, cobre maciço e superfície CuG1 a 200 °C.....	44
Figura 3.10 - Influência da espessura do filme fino de carbono no coeficiente de atrito, à temperatura ambiente.....	46
Figura 3.11 - Influência da espessura do filme fino de carbono no coeficiente de atrito a 200 °C.....	47
Figura 3.12 - Imagens campo claro (TEM) do filme fino de cobre.....	48
Figura 3.13 - Imagens topográficas (AFM) do revestimento CuG4-100.....	48
Figura 3.14 - Comparação tribológica entre amostras CuG4-15/100 com WS2-C à temperatura ambiente.....	50
Figura 3.15 - Comparação tribológica entre amostras CuG4-15/100 com WS2-C à temperatura de 200 °C.....	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Parâmetros utilizados nas etapas de limpeza e deposição no estudo preliminar efetuado apenas com o alvo de Cu	21
Tabela 2.2. Parâmetros de deposição e designação dos revestimentos de Cu e Cu/C.....	21
Tabela 3.1. Composição química dos revestimentos avaliada por microsonda eletrônica	29
Tabela 3.2. Valores do coeficiente de atrito, (ensaios pino-disco), dos materiais maciços	37
Tabela 3.3. Valores do coeficiente de atrito, (ensaios pino-disco), dos revestimentos	38

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

% at – Percentagem atômica

% pd – Percentagem ponderal

ΔH_f^0 – Entalpia de formação

2D - Duas dimensões

3D – Três dimensões

F_N – Força normal

V_{st} – Vestígios

μ – Coeficiente de atrito

$\Delta\omega_G$ – Variação da posição do pico G no espectro de Raman do grafeno

Siglas

AFM - *Atomic Force Microscopy* - (Microscopia de força atômica)

AISI - *American Iron and Steel Institute* – (Instituto Americano do Ferro e Aço)

DLC – *Diamond Like Coating* – (Revestimentos tipo diamante)

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica

CVD – *Chemical Vapor Deposition* – (Deposição química em fase de vapor)

DIN - *Deutsches Institut für Normung* – (Instituto alemão de normalização)

FEG - *Field Emission Gun* – (Canhão emissão de campo)

GBM - *Graphene Based Materials* – (Materiais à base de grafeno)

MLG – *Multilayer Graphene* – (Grafeno multicamada)

MEMS - *Micro-Electro-Mechanical Systems* - (Sistemas electromecânicos micrométricos)

NEMS - *Nano-Electro-Mechanical Systems* – (Sistemas electromecânicos nanométricos)

PVD - *Physical Vapour Deposition* – (Deposição Física em Fase de Vapor)

SEM – *Scanning Electron Microscopy* – (Microscopia Eletrónica de Varrimento)

TEM – *Transmission Electron Microscopy* – (Microscopia Eletrónica de Transmissão)

UK – *United Kingdom* – (Reino Unido)

WDS - *Wavelength Dispersive Spectrometry* – (Espectroscopia de dispersão do comprimento de onda)

INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, quando os produtos de engenharia deixaram de ser apenas à escala macrométrica e o ênfase passou para a dimensão micro e nano, os sistemas MEMS/NEMS (Micro/Nano-Electro-Mechanical Systems) providenciam uma gama de soluções tecnológicas em diferentes áreas que vão desde as comunicações até às indústrias automóvel e aeroespacial.

O cobre, sendo dos metais com maior condutibilidade eléctrica (372 W/m.K), é muito utilizado como camada de metalização em circuitos integrados e em MEMS/NEMS. No entanto, apresenta a desvantagem de sofrer oxidação, a temperaturas não excessivamente elevadas, o que induz a deterioração das suas propriedades. Também, em algumas das aplicações nas áreas referidas, apesar de a solitação tribológica não ser um dos factores condicionantes aquando da conceção de componentes, factores inerentes à sua utilização, tais como vibrações, podem induzir, em curtos períodos de tempo, atrito entre duas superfícies que, se atingirem valores consideráveis, podem levar à inutilização do componente em questão. Uma vez que a interacção, em contacto, entre duas superfícies à escala micrométrica difere significativamente da observada à escala macrométrica, as propriedades da superfície assumem uma importância determinante. Neste contexto, é importante o desenvolvimento de filmes finos de cobre que possam, na forma de compósitos, apresentar coeficientes de atrito suficientemente baixos para, nas referidas condições de atrito ocasional, superarem a solitação sem danos no componente e, consequentemente, do respectivo desempenho.

O grafeno, material bidimensional ao qual são atribuídas propriedades consideradas excepcionais, tem sido reportado como material lubrificante, quer sob a forma de aditivo em suspensões lubrificantes, quer como material auto lubrificante quando inserido no material base, formando um compósito. No entanto, os processos para obtenção de grafeno são, na maioria dos casos, dispendiosos, agressivos ambientalmente e incapazes de produzirem o material directamente sob a superfície de interesse.

A pulverização catódica permite, pela seleção dos parâmetros de deposição e adequação dos substratos, ajustar as propriedades da superfície, além de ser

ambientalmente sustentável. Em consequência, este trabalho reporta a otimização de revestimentos compósitos cobre/carbono codepositados, por pulverização catódica, a partir de alvos de cobre e de grafite e respectiva caracterização.

A presente dissertação está dividida em 3 capítulos principais. No primeiro é feita uma pequena revisão bibliográfica sobre o grafeno, apresentando algumas das suas principais propriedades, com particular ênfase nas propriedades tribológicas, bem como as vantagens, reportadas na literatura, de utilizar grafeno como reforço de materiais. Este capítulo termina com uma sucinta revisão sobre o comportamento tribológico de um outro material considerado bidimensional, o WS₂-C.

O segundo capítulo reporta os materiais e métodos utilizados para a deposição e caracterização dos revestimentos compósitos cobre/carbono.

No último capítulo, estão apresentados e discutidos os principais resultados da caracterização dos revestimentos, nomeadamente no que diz respeito ao coeficiente de atrito avaliado por ensaio tribológico de deslizamento unidireccional.

O trabalho termina com uma síntese das principais conclusões, decorrentes do trabalho desenvolvido, e são apresentadas algumas motivações para trabalhos futuros.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Grafeno

“Se alguma vez desenhou com um lápis então, provavelmente, produziu grafeno”[1]. O grafeno é um material bidimensional, 2D, constituído por uma monocamada de átomos de carbono. O nome 'grafeno' foi utilizado, pela primeira vez, em 1987 para descrever um número reduzido de camadas de grafite que continham vários compostos inseridos entre elas. O termo foi posteriormente extensivamente utilizado nos trabalhos sobre nanotubos de carbono, que são formados por folhas de grafeno enroladas [2].

Apesar da obtenção de uma única camada de átomos de carbono ter sido reportada apenas em 2004[3], as propriedades de uma monocamada de grafite foram inicialmente apresentadas por P.R.Wallace, em 1946, no seu trabalho “*The Band Theory of Graphite*”[4] que incidiu principalmente sobre as suas propriedades térmicas e eléctricas. Apesar deste trabalho, a comunidade científica, baseada em cálculos teóricos e observação experimental, afirmou que não era possível obter um material 2D sem que este fosse suportado por uma base maciça, 3D[5]. Com efeito, os cálculos efetuados demonstravam que uma folha de grafeno era termodinamicamente instável, se a sua dimensão fosse inferior a 20 nm[5,6]. No entanto, várias tentativas de criar uma única camada de átomos de carbono de elevada pureza continuaram. Ayato Nagashima, e os seus colegas, em 1992 conseguiram produzir algumas camadas de átomos de carbono através do método de deposição química em fase de vapor (CVD) num substrato de carboneto de titânio (TiC)[7]. Em 1998, uma equipa francesa liderada por Forbeaux observou que ao submeter uma placa de carboneto de silício (SiC) a elevadas temperaturas (superiores a 1080° C), a superfície evidenciava uma tendência para a grafitização devido à decomposição térmica do SiC. Ao analisar a superfície constataram a presença de grafite com elevada pureza química[8].

Quase 60 anos após a publicação da teoria de P.R.Wallace[4], a investigação, conducente à atribuição do Nobel da Física, em 2010, a Andre Geim e Kostya Novoselov[3], abriu as portas do grafeno à comunidade científica internacional. A

obtenção do grafeno foi efetuada pelo método designado por esfoliação mecânica, pelo qual os investigadores laureados, com um pedaço de fita-cola, conseguiram remover folhas de átomos de carbono a partir de um bloco de grafite pirolítica super orientada.

Desde então vários são os métodos descritos na literatura como sendo capazes de produzir grafeno. Actualmente o mais utilizado é o CVD[5]. Uma das abordagens mais comuns consiste na utilização de Carboneto de Silício (SiC), após decapagem para remover o óxido superficial, aquecido até 1000° C através de bombardeamento de electrões, a uma pressão de 10^{-8} Pa[9]. O silício da matriz é decomposto, por aquecimento a 1300 °C, deixando os planos bidimensionais de ligações de carbono[10]. Apesar de este método permitir a produção de camadas de grafeno, as elevadas temperaturas e a baixa pressão necessária, tornam o processo dispendioso. Acresce o facto de ser necessário, posteriormente, o manuseamento do grafeno para a sua aplicação no substrato conveniente para determinada aplicação. A conjugação destes fatores dificulta a produção em larga escala sob o ponto de vista económico.

Apesar da técnica de CVD e da exfoliação mecânica serem das mais utilizadas e referidas na literatura, existem outras técnicas que permitem a obtenção de grafeno. A exfoliação química do óxido de grafeno reduzido, pelo uso de hidrazina, foi uma das técnicas mais utilizadas[11]. No entanto, para além de não ser economicamente viável o método utilizado levanta muitos problemas ambientais devido ao uso de compostos químicos tóxicos e inflamáveis. A exfoliação eletroquímica é um dos métodos que atualmente se encontra em fase de desenvolvimento e cujo procedimento experimental é muito semelhante ao da electroerosão[12].

A pulverização catódica é uma técnica de deposição física em estado de vapor (PVD-do inglês *Physical Vapour Deposition*) que não é muito referenciada na literatura para a obtenção de grafeno ou materiais do tipo grafeno (GBM-do inglês *Graphene Based Materials*). No entanto, começa a observar-se um crescimento na utilização da pulverização catódica como uma alternativa verde para o revestimento de superfícies, com áreas consideráveis, com grafeno e seus derivados. Com efeito, recentemente Huihui Zhu[13] e colaboradores que utilizaram alvos, previamente sinterizados a partir de pós de óxido de zinco (ZnO) e grafeno, conseguiram obter um revestimento, por pulverização catódica compósito de óxido de zinco (ZnO) diretamente reforçado com grafeno[13].

Este é apenas um exemplo da necessidade que continua a existir de se produzir grafeno, ou GBM, através de métodos mais amigos do ambiente, economicamente mais viáveis, que permitam a obtenção de áreas consideráveis destes materiais e, principalmente, que possibilitem a sua aplicação diretamente no material que se pretende revestir ou reforçar.

1.1.1. Propriedades do grafeno

As propriedades do grafeno são as principais responsáveis pelo enorme interesse despertado por este material na comunidade científica, pois estas apontam para desempenhos muito superiores aos dos materiais usualmente utilizados. Com efeito, quer se trate de propriedades mecânicas, térmicas ou elétricas, tem existido um esforço considerável para incorporar o grafeno nos materiais utilizados no dia-a-dia e na indústria, com o propósito de os tornar mais competitivos, ecológicos ou mesmo duradouros face aos outros materiais.

Inicialmente, a investigação de grafeno focou-se essencialmente no seu excelente desempenho elétrico[3], e pouca atenção se deu às suas outras propriedades. No entanto, nos últimos anos tem havido um interesse crescente nas propriedades que permitem a sua aplicação em diversas áreas, nomeadamente na de Engenharia Mecânica. Em seguida, são dados alguns exemplos de possíveis aplicações do grafeno nesta área.

Na indústria, ocorrem por vezes decréscimos na atividade produtiva, com encerramento de equipamentos, devido ao sobreaquecimento. A solução pode passar pela seleção de outros materiais ou por alterar a geometria do processo. O grafeno, neste aspeto, pode contribuir positivamente para a resolução deste problema devido às suas excelentes propriedades térmicas, exemplificadas em alguns trabalhos reportados na literatura.

Em 2007, A.Balandin e colaboradores analisaram a condutividade térmica de uma folha de grafeno. Para tal, obtiveram grafeno pelo mesmo método que A.Geim e K.Novoselov[3] e suspenderam a folha num suporte que permitia o seu aquecimento mas que simultaneamente dissipava a energia através de alhetas térmicas. Esta experiência demonstrou que uma folha de grafeno tem uma condutividade térmica aproximadamente de $5000 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à temperatura ambiente[14]. No entanto, este valor é o medido experimentalmente para uma condição ideal, pois para usar o grafeno numa aplicação

prática este estaria sobre um substrato, ou incorporado num compósito, o que influencia o valor de condutividade térmica medido. Outra limitação observada durante o estudo foi o decréscimo exponencial da condutividade térmica até aos valores da grafite, com o aumento do número de camadas de grafeno[15]. No entanto, deve ser realçado que esta propriedade torna o grafeno muito interessante, para condutores térmicos, onde se pretende uma rápida dissipação de calor, ou mesmo aplicado em radiadores em equipamentos industriais/caseiros.

Ao contrário do que é observado nos metais que, quando submetidos a um aumento de temperatura, dilatam, o grafeno apresenta um comportamento oposto e tende a contrair. Com efeito, vários autores referem que o grafeno, a semelhança da grafite tem valores de coeficiente de dilatação térmica negativos[16]. A discordância entre os diferentes grupos de investigação é sobre o valor da temperatura até ao qual este comportamento se observa. Com efeito, enquanto alguns cientistas reclamam que este comportamento ocorre até, pelo menos, 2500 K, outros defendem que a temperatura máxima é de 350 K. Num trabalho recente[16], (figura 1.1), foi avaliado o coeficiente de dilatação térmica do grafeno entre 200 e 400 K. Os investigadores mediram a dependência da variação da banda G do espectro de Raman, com a temperatura quando o grafeno se encontrava depositado sobre sílica. Neste estudo calcularam o valor de coeficiente de dilatação térmica de $(-8,0 \pm 0,7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Este estudo demonstrou também que abaixo de 200 K e acima de 400 K o comportamento do grafeno era dependente das propriedades do material utilizado como substrato. Esta propriedade é interessante para a aplicação do grafeno na área de Engenharia Mecânica, pois quando se projeta um componente com uma classe de tolerância fina, um pequeno acréscimo de temperatura de funcionamento, para além da prevista, pode induzir a ruína catastrófica do componente, devido a um aumento dimensional indesejável. No entanto, este comportamento apenas foi observado quando se utilizou uma ou duas folhas de grafeno puro, sem fazer referência ao comportamento quando são utilizadas espessuras superiores.

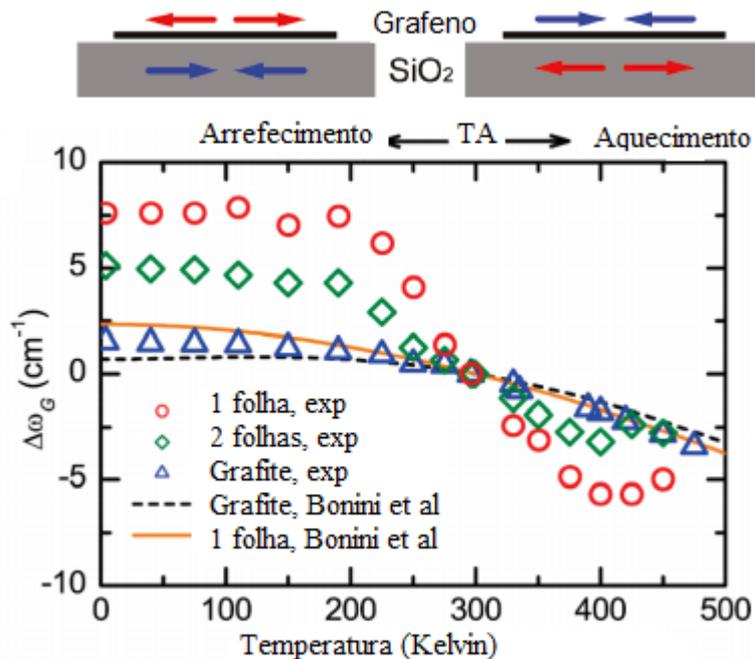


Figura 1.1 – Comparação da variação da posição do pico G, do espectro de Raman, com a temperatura para a grafite e o grafeno (mono e bicamada). Avaliação indirecta do coeficiente de dilatação térmica segundo[16].

Num documento publicado em novembro de 2014, Jae-Hwang Lee e colaboradores reportaram a capacidade do grafeno em absorver a energia resultante do impacto de um projétil. A experiência da equipa de Jae-Hwang Lee consistiu em testar balisticamente a penetração de um projétil supersónico em várias camadas de grafeno, cuja espessura variou entre os 10 e os 100 nm (figura 1.2). Os resultados demonstraram que, para as mesmas condições, o grafeno consegue absorver 10 vezes mais energia antes da rotura, quando comparado com o aço, ou seja, tem uma tenacidade à fratura muito superior à do aço [17].

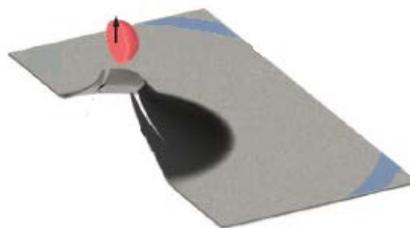


Figura 1.2 - Perfuração de um projétil supersónico em folhas de grafeno [17].

Outra experiência com resultados notáveis, realizada pela equipa de Changgu Lee em 2008, consistiu na avaliação da resistência à tração e do módulo de elasticidade do

grafeno. A preparação da amostra consistiu em colocar, manualmente, uma folha de grafeno num substrato poroso e, recorrendo à técnica de nanoindentação num equipamento de microscopia de força atómica (AFM), avaliar a sua deformação, e, por consequência, o módulo de Young, bem como a sua resistência à tracção. O módulo de Young foi determinado pela aplicação gradual de uma carga, até a um valor máximo de 1200 nN. A resistência à tração foi calculada pela aplicação de uma carga capaz de induzir a rotura da folha de grafeno. Neste caso, as cargas utilizadas foram de 1,8 e 2,9 μN , para grafeno sobre poros com diâmetros de 1,0 e 1,5 μm , respetivamente (figura 1.3). Os resultados demonstraram que o grafeno é o material com maior resistência à tracção, cerca de 130 GPa, e com um módulo de elasticidade de, aproximadamente, 1000 GPa[18].

O grafeno e os seus derivados também demonstraram que podem ser utilizados em aplicações em que se pretende uma boa resistência à água e ao óleo, de acordo com o trabalho publicado por Yao Tong e colaboradores, em 2013. Com efeito, o óxido de grafeno apresenta um comportamento hidrofílico, enquanto o grafeno tem características oleofílicas (figura 1.4)[19]. Este trabalho também serve para alertar para o facto de para muitas aplicações não será necessário a utilização de grafeno puro, mas derivado químicos do grafeno com espessuras superiores às da monocamada podem apresentar propriedades que, ainda que inferiores às do grafeno, superam as dos materiais usualmente utilizados.

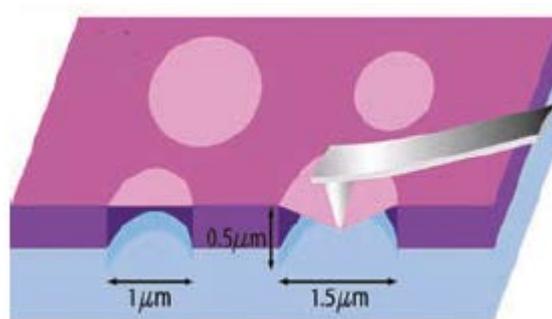


Figura 1.3 - Esquema exemplificativo da experiência da equipa de Changgu Lee [18].

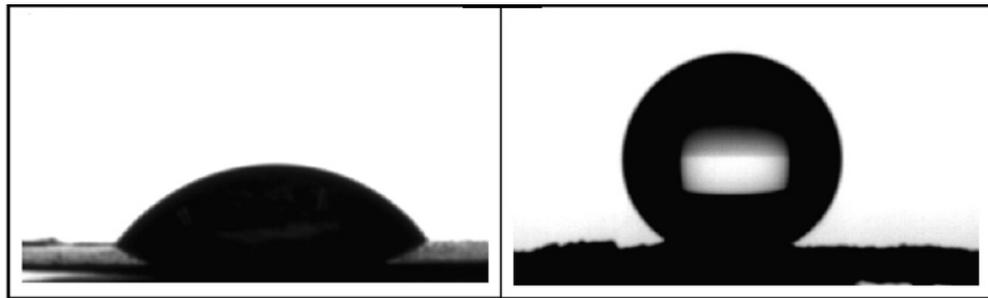


Figura 1.4 – Molhabilidade do grafeno (esquerda) e do óxido de grafeno (direita) [19].

1.1.2 Propriedades tribológicas do grafeno

Como o trabalho experimental desenvolvido, e reportado nos capítulos seguintes, tem como objetivo principal a avaliação das propriedades tribológicas de materiais contendo grafeno, ou GBM, nomeadamente o coeficiente de atrito, é importante focar com particular atenção, a investigação que já foi feita nesta área, desde as dificuldades encontradas até aos seus potenciais de utilização.

Young Jun Shin e colaboradores realizaram um teste de indentação deslizante (*scratch test*) micrométrico para avaliar o coeficiente de atrito do grafeno depositado num substrato de Silício (Si). Estes investigadores utilizaram uma carga variável, sempre inferior a 0,5 mN, com um tempo de ensaio nunca superior a 60 segundos, e observaram que, independentemente de utilizarem 1, 2 ou 3 camadas de grafeno, o valor registado tendia sempre para 0,03 (figura 1.4)[20]. No entanto, o valor do coeficiente de atrito é influenciado pelo substrato sobre o qual o grafeno é depositado, como foi demonstrado num trabalho publicado em 2011 pela equipa de Kwang-Seop Kim[21].

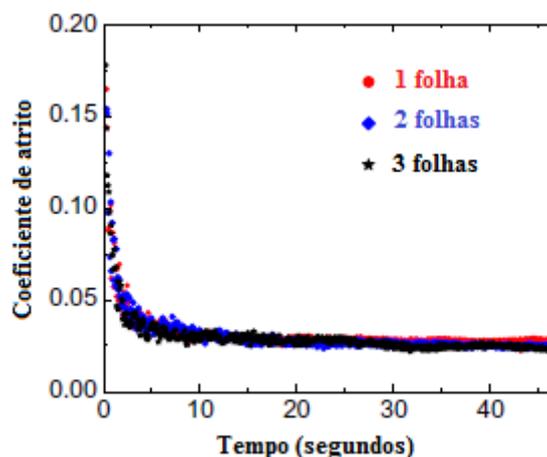


Figura 1.5 - Comparação do coeficiente de atrito do grafeno consistido por diversas camadas [20].

Diana Berma e colaboradores estudaram as propriedades tribológicas do aço inoxidável C440 (teor de carbono entre 0,95 e 1,20 % pd.), utilizando um contracorpo do mesmo material, com e sem adição de lubrificante. O ensaio foi efetuado num equipamento pino-disco convencional, tendo sido aplicada uma carga normal de 2 N, um contra corpo com um diâmetro de 9,5 mm e uma velocidade angular de 60 rotações por minuto (rpm). Para a duração do ensaio foi estabelecido que este seria feito em 2000 ciclos num raio de 15 mm e o ensaio foi realizado à temperatura ambiente com humidade relativa de 30% [22]. Quando não foi utilizado qualquer tipo de lubrificante, o coeficiente de atrito registou um valor constante e aproximado de 0,9; no entanto, a adição de etanol como lubrificante permitiu reduzir este valor para, sensivelmente, 0,4. Quando adicionaram grafeno em suspensão no etanol o coeficiente de atrito diminuiu e estabilizou em valores de 0,2, logo nos primeiros ciclos do ensaio. A equipa de Diana Berma também efetuou um teste idêntico ao anterior mas com uma adição de suspensão contendo grafeno a cada 400 ciclos. Esta adição fez com que o coeficiente de atrito se mantivesse estável em valores de 0,15, (figura 1.6) [22].

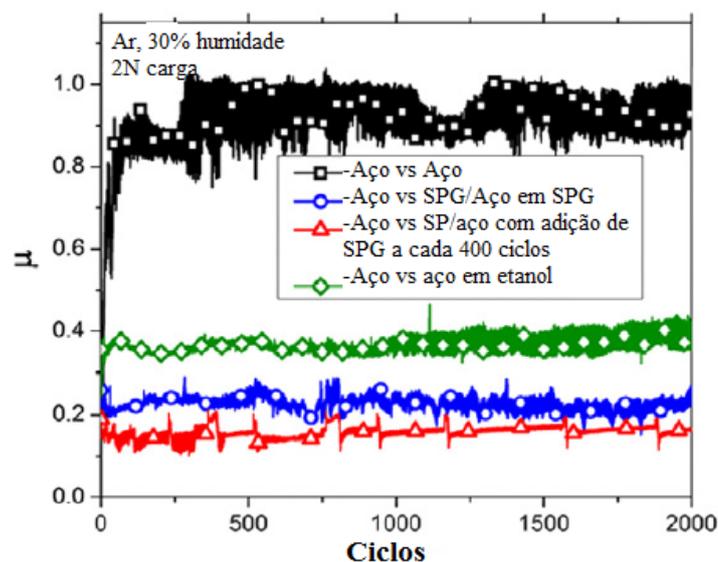


Figura 1.6 - Comportamento tribológico da experiência de diferentes materiais [22].

1.1.3 Propriedades de compósitos reforçados com grafeno

“... as impressionantes propriedades atribuídas ao grafeno dizem respeito a folhas individuais, sem defeitos, usualmente obtidas por exfoliação mecânica e suspensas, de modo a evitar interação com um substrato “perturbador”. No entanto, em muitas aplicações camadas de grafeno, com propriedades inferiores às ideais, terão que ser utilizadas. Para ter um impacto real na sociedade, as propriedades do grafeno têm que ser transferidas da escala atômica para o nível meso- ou macroscópico (camadas contínuas ou materiais maciços)”. Este é o conceito fundamental que sustenta a *Work Package 10* (Nanocompósitos) do projeto europeu designado por *Graphene Flagship*[23]. Com efeito, para algumas das possíveis aplicações inferidas nesta declaração o grafeno e os GBM serão utilizados como reforço em materiais compósitos.

Uma das abordagens para reforçar um metal através da introdução de grafeno é pela sinterização dos materiais sob a forma de pó. Jan Dutkiewicz e colaboradores[24] estudaram as propriedades de um compósito de cobre e grafeno recorrendo a esta técnica. Para tal utilizaram uma mistura de pó de cobre de elevada pureza, com uma granulometria de 40-90 μm , e grafeno, resultante da redução de óxido de grafeno, cuja espessura variava entre 2-4 nm. Os resultados demonstraram que, ao efetuar uma mistura de cobre com 1 a 2 % pd. de grafeno, era possível atingir uma dureza próxima de 600 MPa e uma resistividade elétrica de $2,3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ [24].

Numa experiência muito semelhante foi utilizado alumínio como material para a matriz, que foi reforçada com grafeno, obtido por exfoliação mecânica. Ao utilizar uma concentração de 1% pd. de grafeno, após 5h de moagem e sinterização a 500 °C durante 2h em atmosfera de Ar, o compósito resultante apresentava uma dureza superior a 880 MPa[25].

Quando se trata de um material cerâmico, a maior limitação em determinadas aplicações na área de Engenharia Mecânica é a sua baixa tenacidade à fratura bem como a sua fraca resistência à flexão. Com intuito de melhorar estas propriedades, a equipa de investigadores de Jian Liu[26] estudou o comportamento dum compósito de alumina (Al_2O_3) reforçado com grafeno, obtido também pela sinterização de pós. O GBM utilizado, com espessura entre os 6 e 8 nm, foi obtido por exfoliação térmica de grafite e o pó de alumina, com tamanho médio de 150 nm, foi adquirido comercialmente[26]. O estudo avaliou o comportamento de misturas com 0 a 1,33% de fração volúmica de

grafeno. A adição de apenas 0,38% de GBM permitiu ganhos de cerca de 30% na resistência à flexão (532 versus 400 MPa) e de uma melhoria superior a 25% na tenacidade à fratura (4,5 versus 3,5 MPa.m^{-0.5}), quando comparados com Al₂O₃ pura. O único aspeto negativo observado neste rácio da mistura foi o de uma pequena perda no valor de dureza, a rondar 2%, face ao valor determinado para a alumina pura, 18 GPa[26].

No que concerne as propriedades tribológicas de compósitos reforçados com grafeno recentemente foi efetuado um estudo, recorrendo à técnica de pino-disco, para avaliação do desgaste e do coeficiente de atrito de um compósito de alumineto de níquel (Ni₃Al) e grafeno. O compósito foi obtido por sinterização de pós, onde o Ni₃Al apresentava um d₅₀ compreendido entre 30 a 50 nm e uma percentagem de grafeno na mistura era de 1,8% pd. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) e uma humidade relativa de 65%. O material foi sujeito a uma velocidade linear de 0,2 m.s⁻¹ durante um percurso radial de 960 metros e o nitreto de silício, (Si₃N₄), foi utilizado como contracorpo[27]. A figura 1.6 mostra a viração do coeficiente de atrito em função da carga. Os melhores resultados foram conseguidos ao ser utilizada uma carga de 18 N, para a qual o compósito apresentou um desgaste de 4,0x10⁻⁵ mm³.N⁻¹.m⁻¹ e um coeficiente de atrito estabilizado de 0,2.

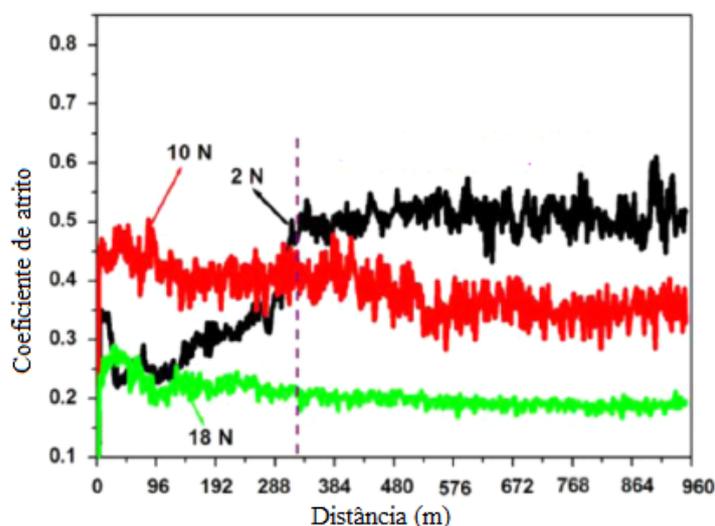


Figura 1.7 - Influência da carga no coeficiente de atrito do compósito Ni₃Al/grafeno [27].

A avaliação das propriedades tribológicas de materiais reforçados com GBM, como é o caso do óxido de grafeno, foi recentemente efetuada pela equipa de C.F. Gutierrez-Gonzales que sinterizou por *spark plasma* uma mistura de pós, contendo óxido de grafeno,

com espessura média de 20 nm, e Al_2O_3 com uma granulometria de 150 nm. O tratamento ocorreu a 1500°C , com uma taxa de aquecimento de $100^\circ\text{C}/\text{m}$, a uma pressão de 80 MPa e a concentração de grafeno presente no compósito final foi de 0,22 %pd.[28]. Após a sinterização a amostra foi sujeita a um ensaio tribológico de longa duração. Este teste foi realizado para uma distância de 10 000 metros, a uma velocidade de $0,06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, com uma carga axial de 20 N. A figura 1.8 apresenta a variação do coeficiente de atrito durante o ensaio tribológico, nos materiais com e sem óxido de grafeno. Ao analisar os dados, a equipa de Gutierrez-Gonzales concluiu que a adição de 0,22 %pd. de grafeno melhorou o coeficiente de atrito em 10% relativamente ao do material cerâmico. Neste trabalho deve ser mais uma vez salientado o facto de não ter sido utilizado grafeno, mas sim óxido de grafeno e, ainda assim, o resultado do estudo ter sido bastante positivo. Esta observação vem reforçar a citação inicialmente transcrita em que, para uma melhoria significativa do desempenho de vários materiais, não será sempre necessário recorrer ao grafeno puro, com os custos associados à sua obtenção.

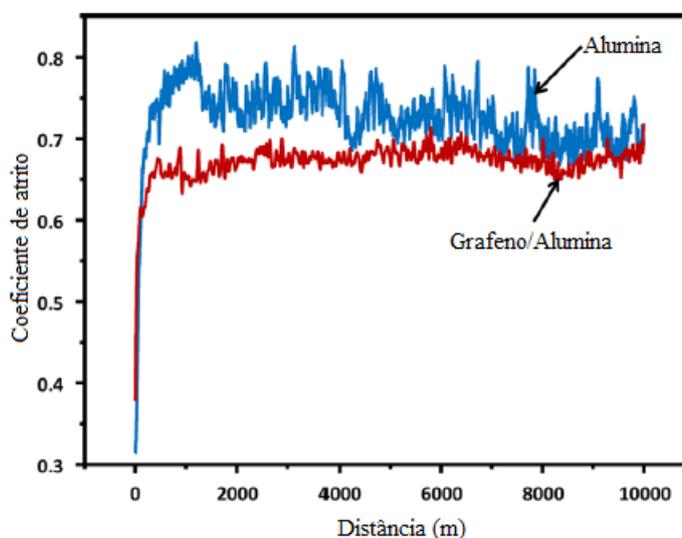


Figura 1.8 – Comparação entre o coeficiente de atrito da alumina e dos compósito de grafeno/alumina [28].

Também os materiais poliméricos foram alvo de investigação como matriz para a produção de compósitos reforçados com grafeno. Como exemplo pode ser referido o trabalho da equipa de Han Wang[29] que utilizou o poli(cloreto de vinilo) (PVC) não aditivado. O polímero foi misturado com multicamadas de grafeno (MLG) obtidas por exfoliação química e cuja espessura variava entre 1 e 5 nm. Após mistura dos materiais estes foram processados a 165°C e conformados em folhas de 2 mm de espessura à mesma

temperatura, durante 10 minutos, com uma pressão de 15 MPa. Os compósitos apresentavam teores de MLG entre 0 e 1,8% pd. Os resultados demonstraram que com o aumento da percentagem de grafeno adicionado, a dureza diminuía de 13 HV para cerca de 9,5 HV[29]. Este comportamento pode ser justificado com a fraca ligação entre as moléculas de PVC e o grafeno[30]. No entanto, os testes num equipamento pino-disco permitiram observar que quanto maior o teor de grafeno, menor o coeficiente de atrito, em que este apresenta o valor de 0,43 para um teor de grafeno de 1,8% pd.. No entanto, o melhor valor registado para o desgaste foi de $7,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, para o compósito com 1,2% pd. de grafeno, o que representa uma melhoria superior a 50%, relativamente ao registado para o PVC puro[29].

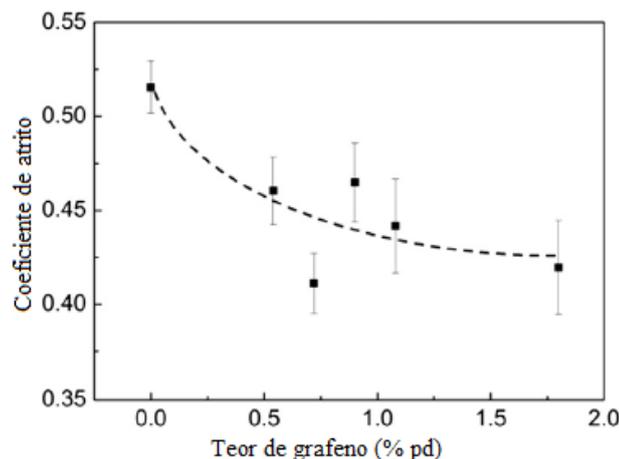


Figura 1.9 - Influência do teor de grafeno no coeficiente de atrito no compósito de matriz PVC [29].

1.2. Propriedades tribológicas de outros materiais bidimensionais

Para compreender o potencial tribológico de materiais que incorporem grafeno ou GBM é necessário comparar o seu desempenho com o de outros materiais com características semelhantes ao grafeno, isto é 2D. Dentro dos materiais bidimensionais, os dicalcogenetos de metais de transição (genericamente designados por TDM) apresentam excelentes propriedades tribológicas, razão pela qual será feito uma pequena revisão bibliográfica destes materiais para futura comparação com os resultados deste trabalho.

Os dicalcogenetos de metais de transição apresentam a fórmula química genérica de MX_2 , em que o elemento M corresponde a um metal, geralmente Molibdénio (Mo) e Tungsténio (W), e o elemento X corresponde a Enxofre (S) ou Selénio (Se). Por vezes é adicionado Carbono (C) com o objetivo de incrementar as propriedades tribológicas e a dureza. No Centro de Engenharia Mecânica (CEMUC) estes materiais têm sido aprofundadamente estudados, sob a forma de filmes finos, sobretudo no que concerne a avaliação do seu comportamento tribológico. Por esta razão, a breve revisão aqui efetuada terá como base o trabalho desenvolvido no CEMUC.

Num dos trabalhos publicados, revestimentos auto lubrificantes de WS_2 -C foram depositados e testados através do ensaio pino-disco. Os revestimentos, com espessuras de cerca de 2800 nm, foram depositados sobre discos de aço 100Cr6 através da técnica de pulverização catódica (r.f. magnetron). Como pino foram utilizadas esferas do mesmo aço com 6 mm de diâmetro, e o comportamento das superfícies avaliada quando sujeitas a diversas cargas, que variaram entre 5 e 50 N. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente e com humidade relativa de 30% [31]. Para uma concentração em carbono de 51% at., a dureza medida foi cerca de 9 GPa. A figura 1.10 permite perceber o comportamento tribológico ao longo de 5000 ciclos. Os resultados mostram um período de adaptação inicial que dura 1000 ciclos, seguindo-se com um período de funcionamento estável até aproximadamente 2500 ciclos. Para ciclos superiores o coeficiente de atrito tende a aumentar progressivamente. O gráfico também revela a grande oscilação dos valores do coeficiente de atrito ao longo de todo o ensaio.

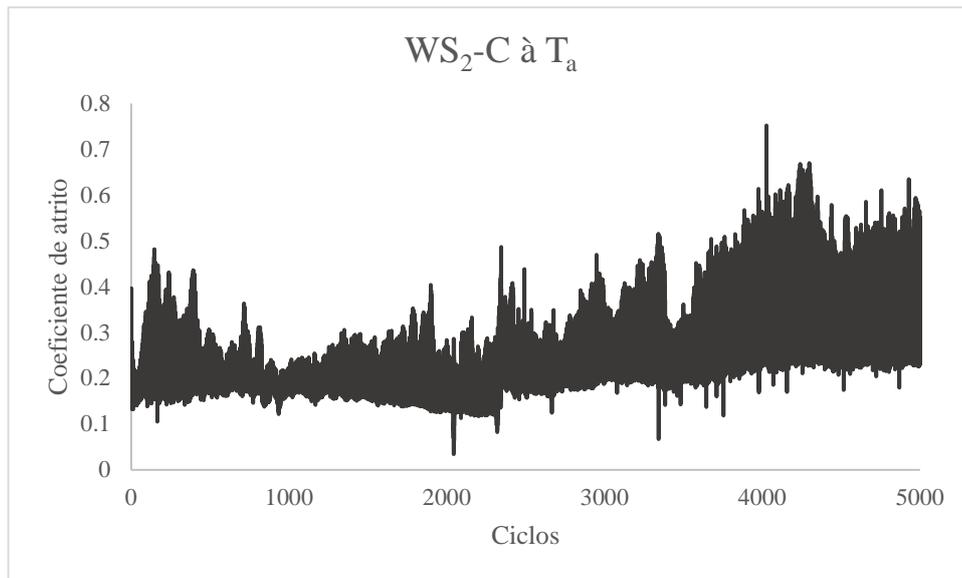


Figura 1.10 - Comportamento tribológico de WS_2-C à temperatura ambiente, para uma carga de 5 N[31].

Os revestimentos à base de grafeno, sobretudo devido à reduzida espessura, não suportam ensaios tribológicos de tão longa duração, razão pela qual é apresentado na figura 1.11 o comportamento observado nos primeiros 500 ciclos, para efeitos posteriores de comparação entre materiais.

A equipa analisou também a influência da temperatura no coeficiente de atrito e na durabilidade deste tipo de revestimento. Repetindo as mesmas condições de deposição das amostras de WS_2-C , foram efetuados novos testes tribológicos, desta vez a temperaturas que foram até aos 400 °C[32].

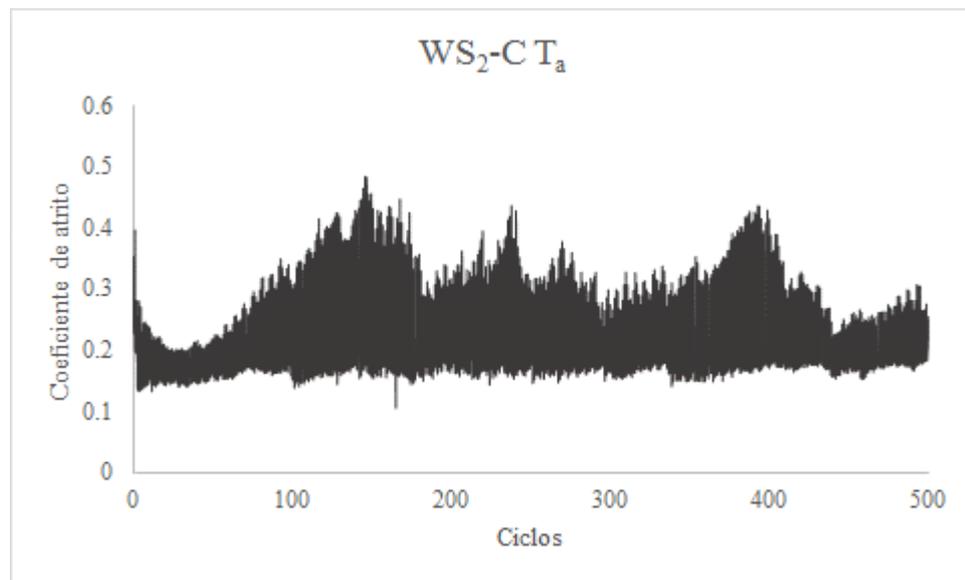


Figura 1.11 - Comportamento tribológico de WS_2-C à temperatura ambiente (reduzido para 500 ciclos)[31].

Independentemente de se utilizar 100, 200, 300 ou mesmo 400°C, e para a carga de 5 N, o revestimento com um teor de 51% at. de carbono mostrou-se muito estável e com valores de atrito médio sempre inferiores a 0,05, ao longo dos 2000 ciclos. A figura 1.12 permite observar que o valor de atrito varia diretamente com a temperatura e com o teor de carbono da amostra.

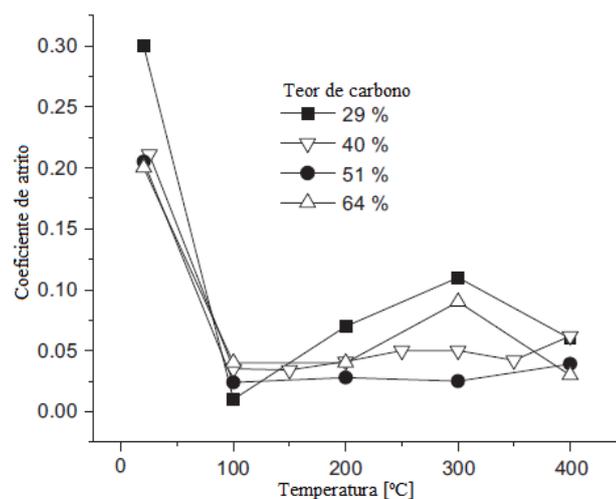


Figura 1.12 - Influência do teor de carbono e da temperatura no coeficiente de atrito no revestimento WS_2-C , ensaiado durante 2000 ciclos e com uma carga de 5 N [32].

Estes valores médios são obtidos quando a amostra é sujeita a uma carga de 5 N utilizando uma esfera de aço 100Cr6 de 6 milímetros de diâmetro. O ensaio efetuado com elevada temperatura teve uma duração de 1000 ciclos, mas, para efeito comparativos é apresentado o gráfico apenas para os 500 ciclos iniciais na figura 1.13.

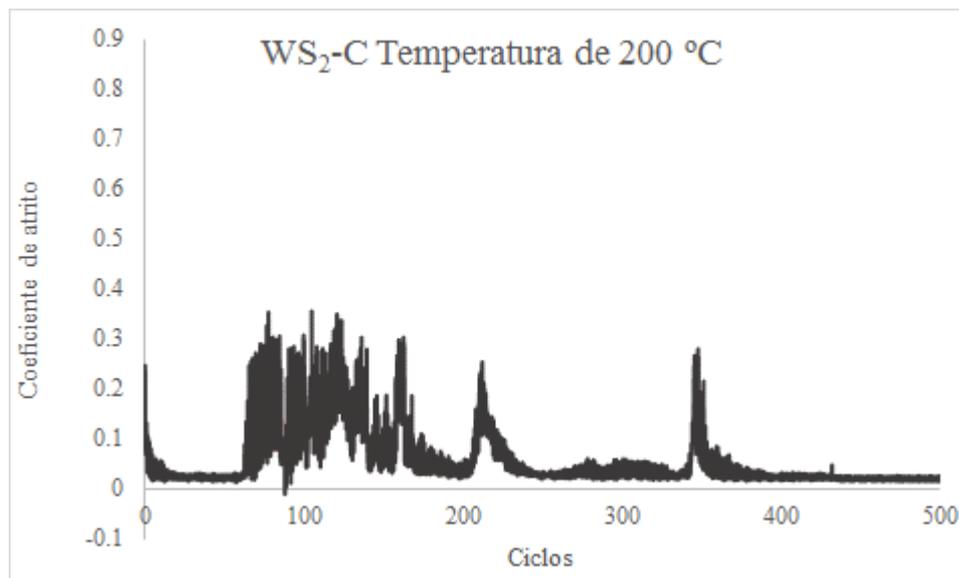


Figura 1.13 - Coeficiente de atrito do revestimento WS₂-C a 200° C com uma carga de 5 N[32].

Apesar de os resultados serem notáveis, com valores de coeficiente de atrito muito próximos de 0, é evidente que há oscilações consideráveis do valor do coeficiente de atrito, durante o ensaio.

Neste trabalho serão desenvolvidos revestimentos de Cu/C depositados por pulverização catódica. Diferentes abordagens serão adotadas na co-deposição dos dois materiais e será estudada a sua influência nas propriedades dos revestimentos, com especial ênfase na avaliação do coeficiente de atrito testado num ensaio tribológico de deslizamento unidirecional (pino-disco).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Como substratos para a deposição dos filmes finos foram utilizados diferentes materiais que foram usados nas diferentes técnicas utilizadas para a caracterização dos revestimentos. Os materiais utilizados foram Si monocristalino (100) (10x10x0,5 mm³), lâmina de vidro (75x25x1 mm³), aço inoxidável 316L (AISI) (10x10x1 mm³), adquirido já polido numa das faces, e discos de aço 100Cr6 (DIN, 5210 AISI) para ensaios tribológicos ($\phi=50\text{mm}$, espessura=5mm). Todos os substratos foram utilizados no modo de recepção exceto o disco para os ensaios tribológicos que foi desbastado mecanicamente com lixas de SiC de granulometria decrescente e polido com suspensão de diamante com uma granulometria final de 3 μm .

Todos os materiais foram limpos em solventes orgânicos, antes da introdução na câmara de deposição, primeiro em acetona, durante 10 minutos, e em seguida, pelo mesmo período de tempo, em álcool. Os substratos foram de seguida secos com uma corrente de ar quente e colados ao porta-substratos com cola de prata. Deve ser referido que as dimensões do porta substratos utilizado apenas permite que os materiais a revestir se encontrem em cima de um dos alvos (Figura 2.1).

Os alvos de cobre e grafite utilizados na deposição foram adquiridos comercialmente (Cu-Goodfellow, UK e C-Testbourne Ltd, UK), com 99,9% de grau de pureza e 100 mm de diâmetro. Os alvos tinham espessuras distintas sendo que o de cobre tinha 5 mm de e o de grafite 8 mm.

2.2 Métodos experimentais

2.2.1 Deposição de filmes finos

A deposição dos revestimentos foi efetuada num equipamento de pulverização catódica, r.f. magnetrão, da marca Edwards Coating System, modelo E306A. Este equipamento possui três fontes de potência em que uma se encontra ligada ao ânodo e as

restantes duas aos cátodos, podendo debitar potências máximas de 500 W e 1000 W, respetivamente (Figura 2.1). Todas as etapas de limpeza e deposição foram efetuadas em modo não reativo utilizando árgon (Ar), com 99,9999% de pureza, como gás de descarga.

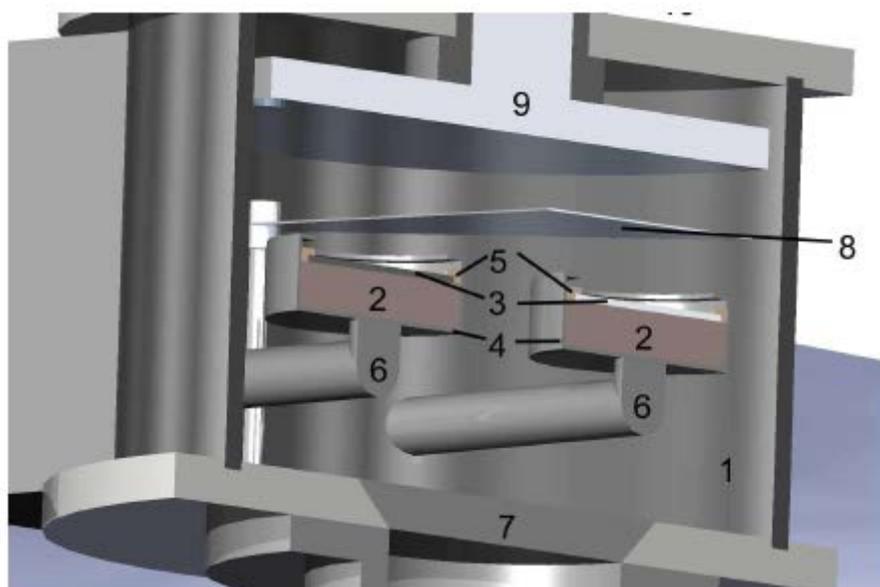


Figura 2.1 – Esquema da câmara de deposição: 1-Paredes da câmara; 2-Cátodo; 3-Alvo; 4-Proteção cátodo/alvo; 5-Anel de fixação do alvo; 6-Ligação ao gerador; 7-Válvula de ligação ao sistema de vácuo; 8-Anteparo; 9-Ânodo [33].

Após a introdução dos substratos na câmara de deposição esta foi evacuada até uma pressão última de 10^{-4} Pa. Antes da etapa de deposição foi efetuada uma etapa de limpeza, tanto dos alvos como dos substratos, para remover as contaminações superficiais de todos os materiais e cujos parâmetros experimentais estão resumidos na tabela 2.1.

Um estudo preliminar foi efetuado de modo a determinar os parâmetros de deposição que seriam selecionados para a deposição a partir do alvo de cobre (Tabela 2.1). As condições para a deposição de carbono, a partir de um alvo de grafite, foram selecionadas a partir de um trabalho experimental no âmbito de uma dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais, que foi desenvolvida também durante o presente ano letivo.

As condições utilizadas na limpeza dos alvos e substratos (para a produção de filmes de Cu e Cu/C) foram iguais às sumariadas na tabela 2.1 e as utilizadas no alvo de grafite foram as seguintes: pressão de deposição de 0,7 Pa, tempo 600 s e $D_{pot}=2,5 \times 10^{-2}$ W.mm⁻². Os parâmetros de deposições usados na obtenção dos filmes finos de Cu e Cu/C

estão discriminados na tabela 2.2 e esquematizados na figura 2.2. No final de todas as deposições, e após desligada(s) a(s) fonte(s) de potência, foi permitido ao sistema arrefecer até à temperatura ambiente em atmosfera de Ar, à pressão utilizada durante a deposição.

Tabela 2.1 – Parâmetros utilizados nas etapas de limpeza e deposição no estudo preliminar efetuado apenas com o alvo de Cu.

Etapa	Designação	Pressão (Pa)	Substratos		Alvo Cobre	
			Tempo (s)	Pot (W)	Tempo (s)	$D_{pot}(W.mm^{-2})$
Limpeza	Cu1	0,7	600	200	600	$3,2 \times 10^{-2}$
	Cu2	0,7	600	200	600	$3,2 \times 10^{-2}$
	Cu3	0,7	600	200	600	$3,2 \times 10^{-2}$
	Cu4	0,7	600	200	600	$3,2 \times 10^{-2}$
Deposição	Cu1	0,7	--	--	900	$5,1 \times 10^{-2}$
	Cu2	0,7	--	--	900	$3,2 \times 10^{-2}$
	Cu3	2,0	--	--	900	$3,2 \times 10^{-2}$
	Cu4	0,4	--	--	900	$3,2 \times 10^{-2}$

* D_{pot} = densidade de potência

Tabela 2.2 - Parâmetros de deposição e designação dos revestimentos de Cu e Cu/C.

Designação	Pressão (Pa)	Alvo cobre		Alvo grafite	
		Tempo (s)	$D_{pot}(W.mm^{-2})$	Tempo (s)	$D_{pot}(W.mm^{-2})$
CuG1	0,7	1200	$3,2 \times 10^{-2}$	--	--
CuG2	0,7	4x300	$3,2 \times 10^{-2}$	3x300	$2,5 \times 10^{-2}$
CuG3	0,7	1200	$3,2 \times 10^{-2}$	1200	$2,5 \times 10^{-3}$ a $2,5 \times 10^{-2}$
CuG4	0,7	2x600	$3,2 \times 10^{-2}$	300	$2,5 \times 10^{-2}$
CuG4-15	0,7	600	$3,2 \times 10^{-2}$	300	$2,5 \times 10^{-2}$
CuG4-100	0,7	600	$3,2 \times 10^{-2}$	1800	$2,5 \times 10^{-2}$
CuG4-200	0,7	600	$3,2 \times 10^{-2}$	3600	$2,5 \times 10^{-2}$
CuG5	0,7	1200	$3,2 \times 10^{-2}$	1800	$2,5 \times 10^{-2}$
CuG6-15	4,0	600	$3,2 \times 10^{-2}$	300	$2,5 \times 10^{-2}$

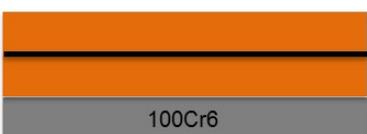
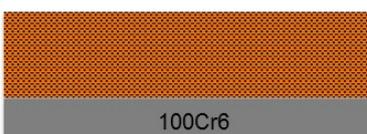
<p style="text-align: center;">CuG1</p>  <p style="text-align: center;">Filme fino de cobre</p>	<p style="text-align: center;">CuG2</p>  <p>Filme fino Cu/C em multicamada obtido alternando a posição do porta substratos sobre o alvo de Cu e de C (começou e finalizou sobre o alvo de Cu). Os alvos funcionaram alternadamente.</p>	<p style="text-align: center;">CuG3</p>  <p>Filme fino de Cu/C em gradiente. O porta substratos esteve durante toda a deposição sobre o alvo de Cu e a potência do alvo de C foi aumentada a cada 5 minutos (20W; 50W; 100W; 200W). Os dois alvos funcionaram em simultâneo.</p>
<p style="text-align: center;">CuG4</p>  <p>Filme fino Cu/C em <i>sandwich</i>. Estratégia usada idêntica à utilizada no revestimento CuG2</p>	<p style="text-align: center;">CuG4-15; CuG4-100; CuG4-200; CuG6-15</p>  <p>Filme fino de C sobre o de Cu. Para os revestimentos CuG4 o tempo de deposição de C variou o que permitiu espessura de 15, 100 e 200 nm. O revestimento CuG6-15 é semelhante a CuG4-15 mas depositado com diferente pressão de deposição. Estratégia semelhante à utilizada no revestimento CuG2.</p>	<p style="text-align: center;">CuG5</p>  <p>Filme fino de CuC. Os dois alvos estão ligados simultaneamente e o porta substratos está a rodar durante todo o tempo de duração da deposição.</p>

Figura 2.2 – Esquema do tipo de revestimento e das estratégias de deposição (■ Cobre; ■ Carbono).

2.2.2 Técnicas de caracterização

a) Microsonda Eletrónica

A microsonda eletrónica permite a análise química elementar, qualitativa e quantitativa, de todos os elementos da tabela periódica a partir do Lítio (Li). O seu princípio de funcionamento baseia-se na interação de um feixe de eletrões, produzido por

um cátodo, com a superfície do material a analisar. A emissão de elétrons de uma determinada orbital eletrônica obriga ao seu preenchimento por elétrons de orbitais mais exteriores que, neste processo emitem raios X. Uma vez que o comprimento de onda desta radiação é característico do elemento químico que o emite, bem como dos níveis eletrônicos entre os quais se processa a transição, tal permite a identificação qualitativa dos elementos constituintes do material em análise. A análise quantitativa é conseguida pela relação entre as intensidades, para cada elemento de interesse, das transições obtidas num padrão com concentração conhecida de um determinado elemento e as observadas, para esse mesmo elemento, na superfície em estudo.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento da marca Cameca, modelo Camebax SX50 com um feixe, gerado por um cátodo de W, com uma tensão de 10 kV e uma corrente de 40 nA. Este equipamento funciona em modo de dispersão de comprimento de onda (*WDS - Wavelength Dispersive Spectrometry*).

b) Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) utiliza um feixe com comprimento de onda dos raios X para estudar a estrutura cristalina de um material. A incidência de um feixe de raios X no material é difratado de acordo com a lei de Bragg (equação 2.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro representativo da ordem de difração, λ o comprimento de onda dos raios X, d a distancia interplanar dos cristais e θ o ângulo de incidência do feixe de raios X na superfície do material.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento da marca Philips, modelo X'Pert, equipado com um goniómetro PW3200/00 e anticátodo de cobalto ($K\alpha_1=0,178896$ nm e $K\alpha_2=0,179285$ nm) tendo sido utilizada uma tensão 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA. A gama de varrimento foi de 40 a 100° de incrementos de 0,04°, com tempo de aquisição por passo de 2 segundos.

c) Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM – do inglês “*Transmission Electron Microscopy*”) permite a avaliação da microestrutura de materiais e baseia-se na transmissão de um feixe de elétrons de alta voltagem através de um material com espessura submicrométrica.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio FEI Tecnai G2 200 kV. Os filmes finos, depositados sobre grelhas de cobre para TEM, com filme de carbono, foram observados diretamente sem qualquer tipo de preparação adicional.

d) Microscopia Eletrônica de Varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM – do inglês *Scanning Electron Microscopy*) permite observar a morfologia de um material, através da interação de um feixe de elétrons na superfície em análise. Esta interação gera a difusão, a difração e a emissão de elétrons da amostra que são captados por detetores apropriados. Para avaliação da morfologia as micrografias são resultado da detecção de elétrons secundários, que têm a sua origem de uma profundidade de cerca 30-50nm da superfície.

Neste trabalho foram utilizados dois equipamentos: um com filamento de tungsténio da marca JOEL, modelo XL30, e outro com canhão de emissão de campo (FEG – do inglês *Field Emission Gun*) da marca FEI Quanta, modelo 400FEG ESEM, ambos equipados com sistema EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) da EDAX. Esta caracterização permitiu a observação da morfologia superficial e da seção transversal após fratura do conjunto substrato/revestimento.

e) Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM – do inglês “*Atomic Force Microscopy*”) permite avaliar a topografia de uma superfície e o seu funcionamento baseia-se no varrimento de uma superfície com uma ponta, e nas forças de interação repulsiva e atrativa entre a ponta e a superfície. O equipamento utilizado pode operar em três modos distintos: o modo de contacto, no qual a ponta está em contacto permanente com a superfície (forças de interação repulsivas); em modo de não contacto, em que a ponta se situa sempre a uns angströms de distância da superfície, nunca contactando com ela (forças de interação atrativas); e o modo de contacto intermitente (*tapping*) no qual a ponta intermitentemente

contacta com a superfície em análise (forças de interação alternadamente atrativas e repulsivas).

Através desta técnica foi possível também avaliar a rugosidade das superfícies, nomeadamente através dos parâmetros: S_a , rugosidade média superficial, determinada pela média aritmética do desvio da altura em relação ao valor médio do perfil; S_{ms} valor quadrático médio da altura da superfície em relação ao valor médio.

O equipamento utilizado neste trabalho foi da marca Veeco, modelo di Innova. As pontas utilizadas foram de Si_3N_4 , RTESPA-CP da Bruker, com uma frequência de ressonância, f_0 , de 291-326 kHz e constante de força, k , 20-80 Nm^{-1} . O modo utilizado em todas as avaliações foi o de contacto intermitente ou *tapping*.

f) Nanoindentação

A técnica de nanoindentação foi utilizada para avaliar as propriedades mecânicas, nomeadamente a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E). O equipamento utilizado foi um nanoindentador da marca MicroMaterials, modelo NanoTest que permite a aquisição, o registo e o tratamento de dados. Este equipamento possui um sistema de amortecimento de vibrações que protege a cabeça de medição e a unidade de posicionamento.

Em todas as superfícies foram efetuados ensaios a cargas máximas de 3 e 10 mN com um tempo de carga foi de 30 s, com 5 s de manutenção à carga máxima. O período de descarga foi de cerca de 30 s e foram realizadas 20 indentações por superfície e por carga, com um indentador Berkovich.

g) Ensaio tribológico de deslizamento unidireccional

O coeficiente de atrito das superfícies desenvolvidas foi avaliado num equipamento de ensaios tribológicos de deslizamento unidireccional (pino-disco) *home-made*.

O equipamento é constituído por dois componentes principais; um prato giratório, onde o material a testar (disco) é fixo e nivelado, com velocidade de rotação controlada; e por um braço auxiliar onde é fixo o pino. Neste braço além de ser regulado o raio do ensaio no disco é aplicada a carga normal à qual é efectuado o teste (figura 2.3).

A recolha dos dados relativos ao valor de atrito foi efectuada através de uma célula de carga, da marca Sensotec modelo 060-6805-05, que detecta pequenas oscilações que acontecem durante o deslizamento das duas superfícies, que é transmitida através do braço

oscilante. A temperatura dos ensaios, se superior à temperatura ambiente, foi controlada através de duas fontes de calor (pistolas de calor Black&Decker KX2000K e Heston 54HG515) cujo ciclo de funcionamento é regulado por um termopar colocado junto à superfície do material em teste.

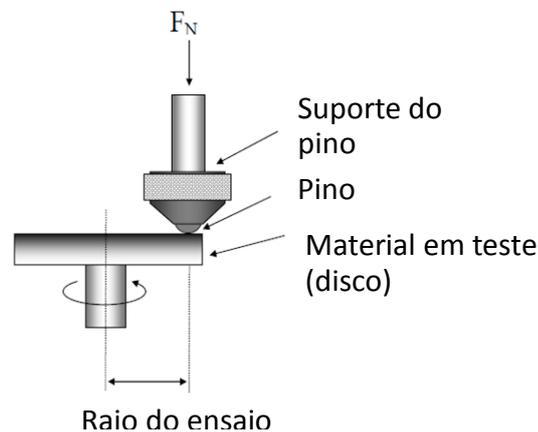


Figura 2.3 – Esquema do ensaio pino disco em deslizamento unidireccional

A espessura nanométrica dos filmes de C condicionou à partida o número de ciclos a efetuar em cada ensaio. Com efeito, este parâmetro foi estipulado nos 500 ciclos e mantido constante, conjuntamente com o diâmetro de 10 mm do pino utilizado, independentemente da variação dos restantes parâmetros. Os ensaios decorreram a diferentes temperaturas, cargas e material utilizado como pino de acordo com o esquematizado na figura 2.3.

h) Microscopia óptica

A microscopia óptica foi a técnica utilizada para avaliar a superfície do disco e do pino, após o ensaio tribológico. Neste estudo foram utilizados dois equipamentos: o microscópio ótico Zeiss Axiolab, para observar dos pinos e o microscópio da marca Leica, modelo DM4000M Led, para observação da superfície dos discos. Em ambos os casos a aquisição da imagem digital foi através de um controlador gráfico próprio para este tipo de equipamentos.

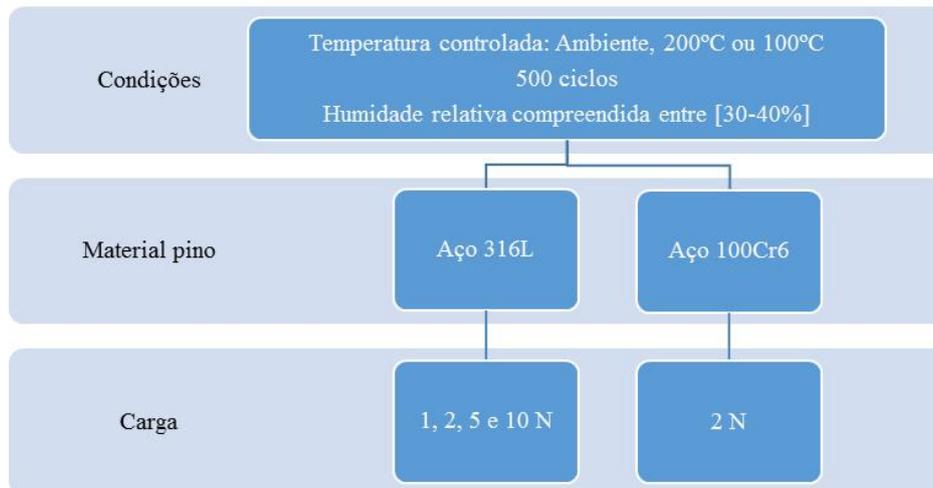


Figura 2.4 – Esquema representando os parâmetros usados para a caracterização através do ensaio de pino-disco.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tal como referido na secção 2.2.1, foram efetuadas deposições preliminares com o intuito de saber quais as melhores condições para depositar cobre. A análise aos resultados da caracterização destas superfícies (Apêndice A) permitiu selecionar o conjunto de parâmetros de deposição designados por Cu2 como os adequados para produzir os revestimentos Cu/C. O filme fino designado por Cu2 apresenta um tamanho de cristalite nanométrica, com cerca de 20 nm, orientação preferencial segundo o plano (111), dureza de 2,7 GPa e módulo de elasticidade de 160 GPa. Apesar das superfícies Cu3 e Cu4 apresentarem um conjunto de propriedades semelhantes, a escolha final pela superfície Cu2 foi condicionada pela pressão de deposição a utilizar e que tinha que ser compatível com a usada na deposição dos filmes finos a partir do alvo de grafite (otimizada num trabalho de dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais a decorrer em simultâneo).

Durante o decurso do estudo foi evidente que havia dificuldades em conseguir revestir os discos de aço 316L sempre que a estratégia seguida era do tipo multicamada (CuG2) ou *sandwich* (CuG4). Com efeito, e conforme o exemplificado na figura 3.1, ocorria o destacamento da última “camada” que correspondia ao filme de cobre puro (confirmado por microsonda).

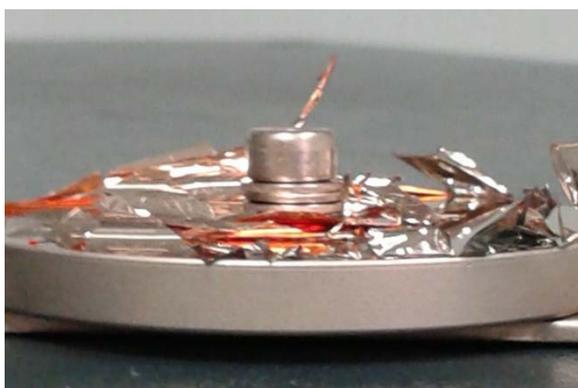


Figura 3.1 – Exemplo de destacamento da última “camada”, correspondente à deposição de cobre no filme CuG4.

Apesar deste revés foi possível repetir as deposições, modificando o sistema de aperto do disco de aço ao porta substratos, conseguindo revestimentos que não se destacassem após deposição. Mas este percalço levou a que as superfícies CuG4-15, CuG4-100 e CuG4-200, e CuG6-15, inicialmente não previstas para a deposição dos revestimentos, fossem consideradas como fazendo parte do conjunto de modificações de superfície a testar.

3.1 Composição química

A composição química dos filmes finos, analisada por microsonda eletrónica, está resumida na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química dos revestimentos avaliada por microsonda eletrónica

Designação	Composição química (% at.)		
	Cu	C	O
CuG1	100	0	vst
CuG2	99,3	0,7	vst
CuG3	98,8	1,2	vst
CuG4	99,8	0,2	vst
CuG4-15	99,8	0,2	vst
CuG4-100	99,6	0,4	vst
CuG4-200	99,5	0,5	vst
CuG5	99,0	1,0	vst
CuG6-15	99,8	0,2	vst

vst=vestigial

Tal como esperado, os revestimentos CuG2, CuG3, CuG5, CuG4-100 e CuG4-200 são os que apresentam maiores teores de carbono, devido ao procedimento adotado para a deposição de cada um destes filmes finos. Os revestimentos CuG4, CuG4-15 e CuG6-15 apresentam as concentrações mais baixas de carbono, à exceção do filme fino CuG1 que não teve incorporação propositada de carbono. Comum a todos os revestimentos é o facto

de apresentarem apenas vestígios de oxigénio. Este facto é surpreendente devido à grande afinidade química que o cobre apresenta para com o oxigénio e que é bem patente nos valores de entalpias de formação dos seus vários óxidos ($\Delta H_f^0 \text{ CuO} = -157,3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^0 \text{ Cu}_2\text{O} = -168,6 \text{ kJ/mol}$). A presença de teores vestigiais de oxigénio pode ser devida ao procedimento adotado durante a etapa de arrefecimento, imediatamente após à deposição, e que ocorreu na presença de Ar até a temperatura da câmara de deposição atingir o valor de 25 °C.

3.2 Morfologia/topografia

A morfologia da secção transversal dos revestimentos é apresentada na figura 3.2 onde é possível observar, em alguns dos revestimentos, a fratura dúctil do cobre. Não foi possível obter uma micrografia da superfície CuG4 pois a fratura do conjunto substrato/revestimento conduzia sempre ao destacamento do filme fino de cobre mais exterior.

A caracterização efetuada permite destacar a morfologia compacta dos filmes finos de carbono, evidenciada, sobretudo, nos revestimentos CuG4-100 e CuG4-200. Outro fator a merecer destaque é o facto de as camadas de carbono destes revestimentos apresentarem, aparentemente, uma excelente adesão quando depositados sobre o cobre. No entanto, e tal como anteriormente referido, quando sobre esta camada de carbono é depositado um outro filme fino de cobre a adesão é muito baixa e leva ao destacamento desta última camada.

A topografia superficial foi avaliada por microscopia de força atómica (AFM) (Figura 3.3). Nas imagens apresentadas é possível observar a morfologia de um filme fino de carbono depositado, com os mesmos parâmetros dos utilizados neste trabalho, mas sem o revestimento de cobre. Apesar de não ser possível a resolução atómica no equipamento utilizado é bem patente uma organização do tipo “favo de abelha” quando o carbono é depositado sobre silício, e que é comum aos GBM. Quanto à topografia dos filmes que apresentam carbono depositado na sua superfície mais exterior (filmes do sistema CuG4-X) (Figura 3.4) a topografia deixa de ser a observada sobre o Si pois a topografia do filme fino de cobre domina a observação geral. No entanto, para estes revestimentos é possível observar que quando o revestimento é menos espesso (CuG4-15) há a presença de algumas características superficiais que poderiam ser considerados defeitos. A análise do perfil 2D desses locais revela que se trata de locais onde o filme de carbono não

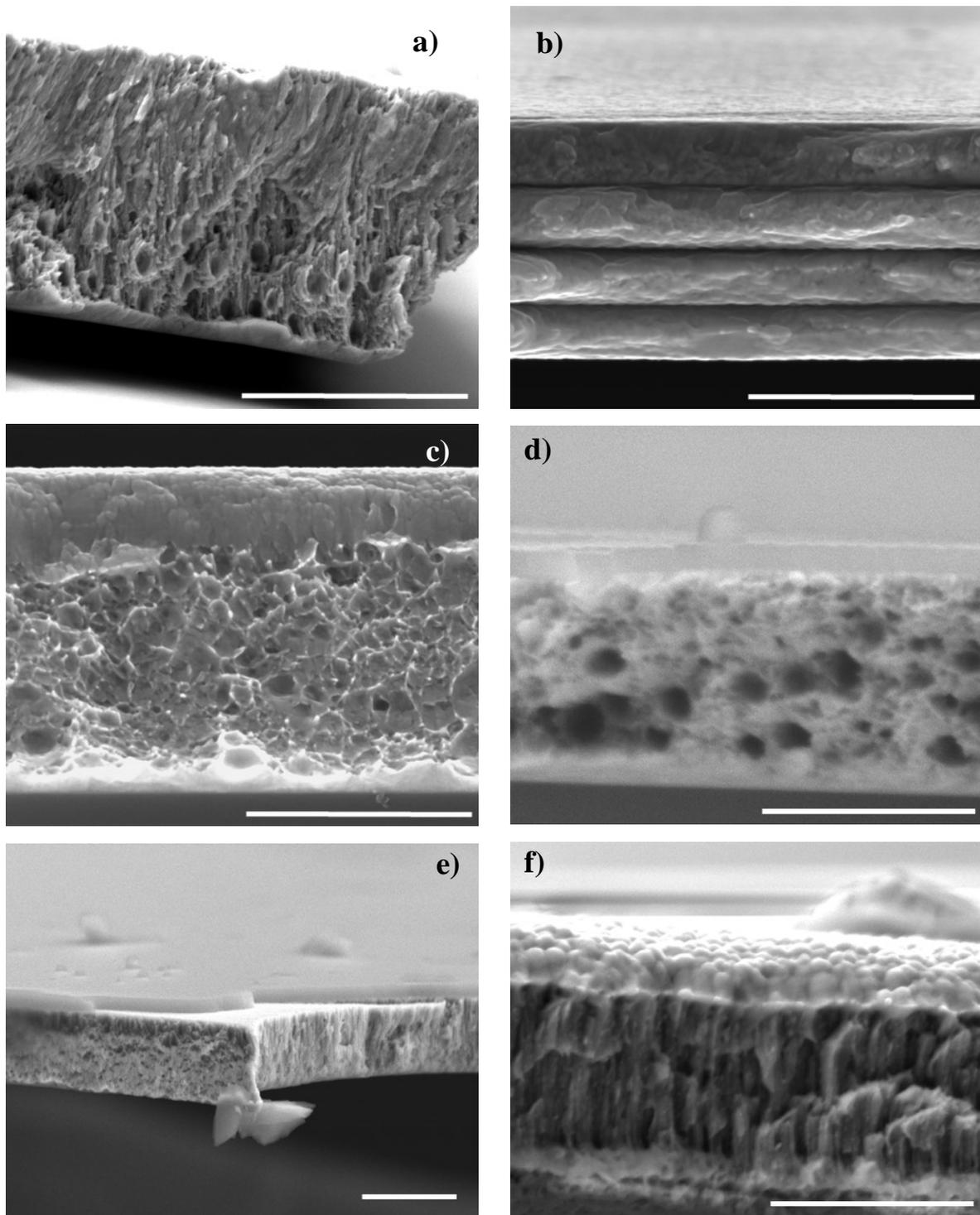


Figura 3.2 – Micrografias da seção transversal dos revestimentos: a) CuG1; b) CuG2; c) CuG3; d) CuG4-100; e) CuG4-200; f) CuG5 (barra = 1 μm).

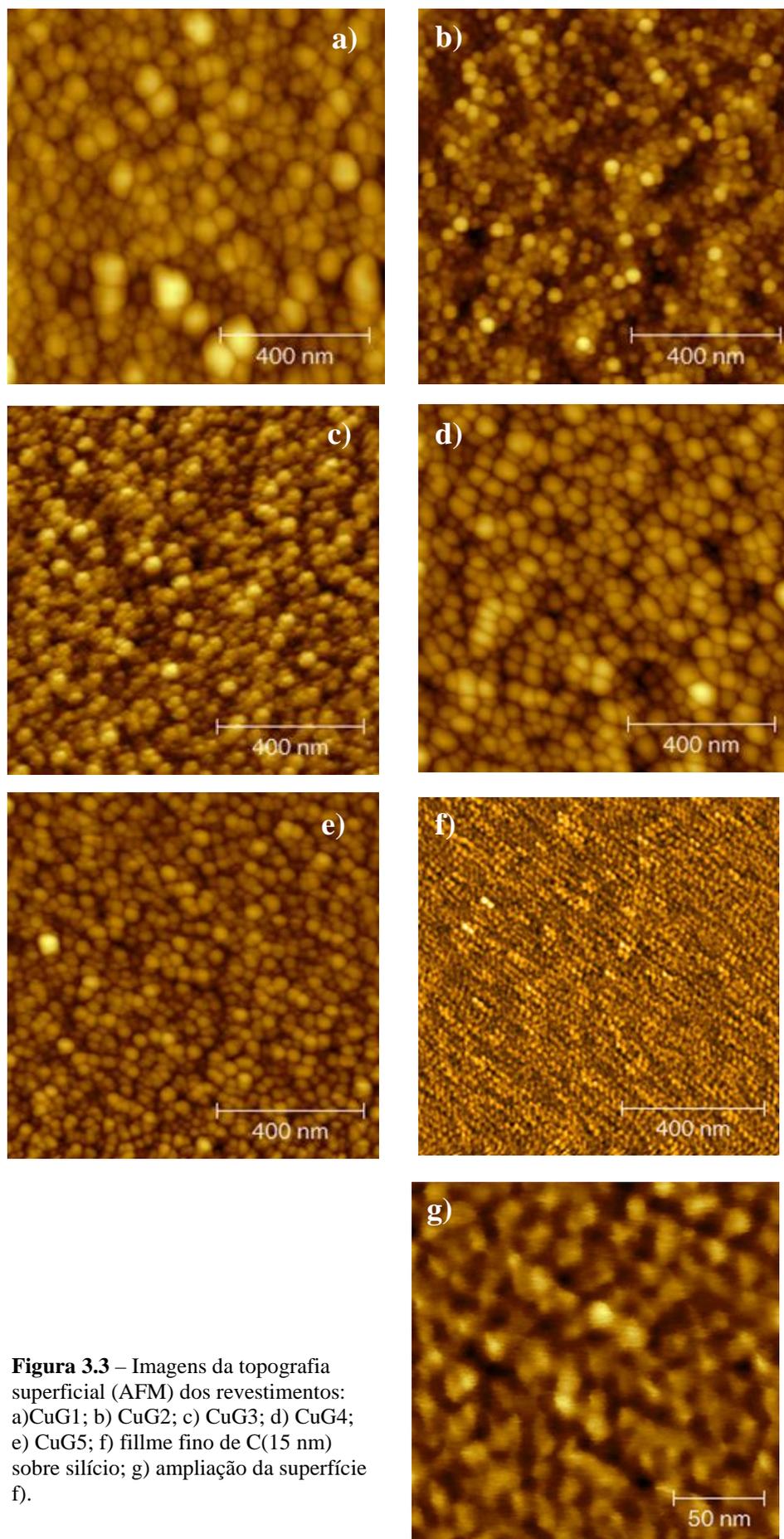


Figura 3.3 – Imagens da topografia superficial (AFM) dos revestimentos: a) CuG1; b) CuG2; c) CuG3; d) CuG4; e) CuG5; f) filme fino de C(15 nm) sobre silício; g) ampliação da superfície f).

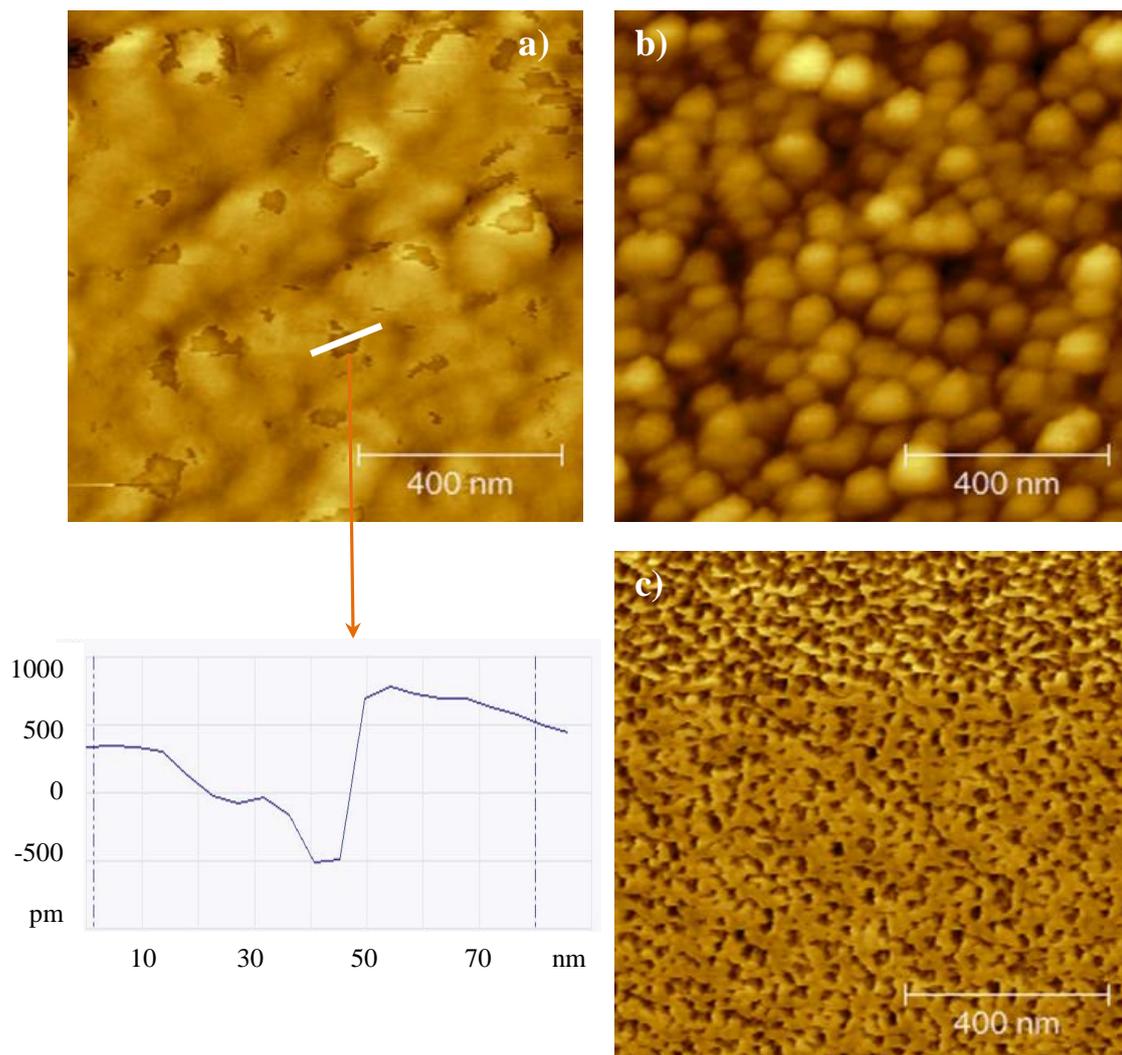


Figura 3.4 – Imagens topográficas (AFM) dos revestimentos do tipo CuG4-X: a) CuG4-15 com o perfil de um dos “defeitos” observados; b) CuG4-100 e c) CuG4-200.

conseguiu, aparentemente, formar uma camada contínua e que apresentam valores de espessura da ordem de 1 nm. Esta observação indica que o filme de carbono se deposita por camadas contínuas e não por “ilhas”, dois dos mecanismos de crescimento de um filme fino. Com efeito, quando a energia de interação entre os átomos do filme de C (coesão) é substancialmente superior à energia de interação entre os átomos deste filme e o de Cu (adesão), o revestimento de C cresce por camadas, isto é, uma nova camada de revestimento só se começa a depositar depois da anterior estar completamente formada. Se a energia adesiva for superior à coesiva então o filme cresce segundo “ilhas” [34]. No caso dos revestimentos desenvolvidos neste estudo como Cu e C não apresentam qualquer afinidade química entre si, o mais provável é o crescimento por camadas. Este facto aponta

para a hipótese de, efectivamente, os revestimentos serem constituídos por camadas sobrepostas de GBM.

O filme de CuG4-100 apresenta uma topografia semelhante à do revestimento CuG4-15 mas agora sem as “descontinuidades” observadas no filme de C mais fino. Surpreendentemente, a topografia do revestimento mais espesso (CuG4-200) é muito diferente da observada para os outros revestimentos, apontando para a hipótese de haver uma degradação da estrutura característica do grafeno e GBM.

3.3 Dureza e módulo de elasticidade

Após a análise da composição química e da morfologia/topografia dos revestimentos foram avaliados a dureza e o módulo de elasticidade. A figura 3.5 sumariza os resultados da caracterização de todas as superfícies quando foi utilizada uma carga de 3 mN. Os resultados da avaliação efetuada com carga de 10 mN encontram-se no apêndice B.

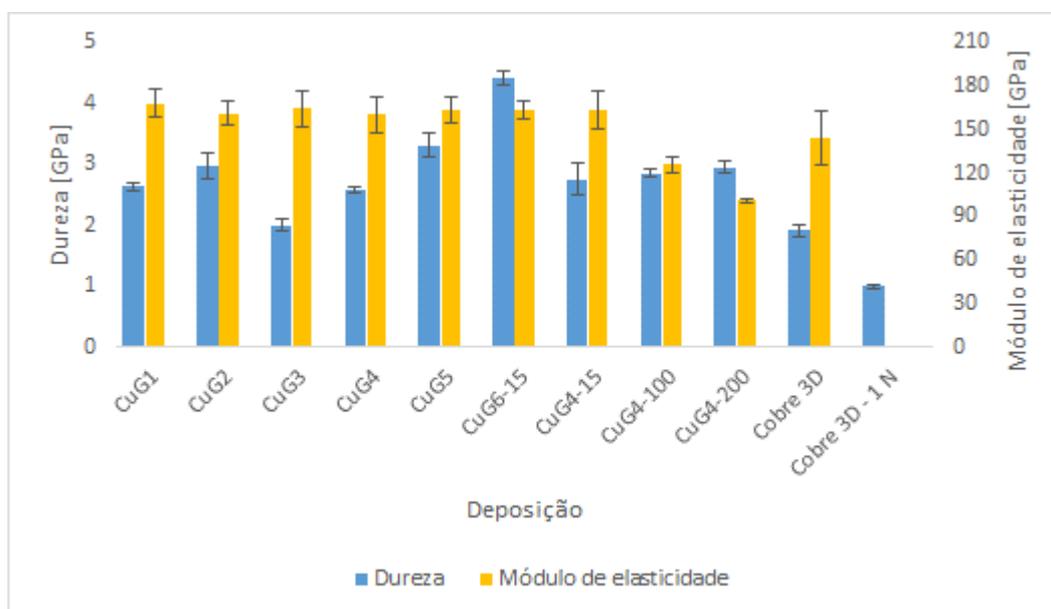


Figura 3.5 – Valores de dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos, para uma carga de 3 mN, e comparação com o material maciço (3D) que também foi caracterizado com uma carga de 1N.

No que diz respeito à dureza é notório que os valores são muito variáveis, dependendo da estratégia utilizada para a deposição de cada revestimento. O revestimento CuG1, cobre nanocristalino, possui uma dureza superior à do cobre maciço (3D), quando

ambos são avaliados por nanoindentação. Este facto está de acordo a relação de Hall-Petch que prevê que a dureza, depende de $d^{1/2}$, sendo d o tamanho de cristalite[35]. Quando o cobre 3D foi avaliado com uma carga de 1 N o valor é inferior ao determinado por nanoindentação pois este é influenciado pela camada oxidada na superfície do material e que origina valores de dureza superior. Acresce o facto que, de acordo com a lei de Meyer, o valor da dureza diminui com o aumento da profundidade de penetração, isto é, com a carga aplicada.

Os valores de dureza dos revestimentos CuG2 e CuG4 demonstram que, ao intercalar filmes finos de carbono, com espessuras nanométricas, entre as camadas de cobre há um aumento de dureza, quando os valores são comparados com os do revestimento CuG1. Também é notório que quanto mais camadas de carbono existir, maior o valor da dureza. Este facto leva a assumir que os filmes finos de carbono podem ter uma estrutura do tipo grafeno, pois contribuem para o aumento de dureza.

O filme CuG3 foi aquele que exibiu o valor mais baixo de dureza. Este revestimento foi depositado em gradiente de composição, onde a incorporação de carbono é crescente, desde o substrato até à superfície mais exterior do filme fino. Dado que o cobre e o carbono não apresentam qualquer tipo de afinidade química, o valor de dureza registado implica que a falta de adesão entre os materiais que constituem o revestimento resulta num decréscimo desta propriedade mecânica.

O revestimento CuG5 depositado com rotação constante do substrato, permitiu uma melhor distribuição do carbono na matriz do cobre, garantindo assim um dos melhores resultados de dureza, com quase 3,5 GPa. Com uma distribuição uniforme de pequenas camadas de carbono ao longo da matriz, existe uma maior probabilidade de se conseguir obter uma estrutura típica de grafeno, o que contribui para o valor elevado de dureza deste revestimento à semelhança do que é referido na literatura para este tipo de compósito cobre/grafeno[36].

No caso do revestimento CuG6-15, um caso particular da CuG4-15, ao aumentar a pressão de deposição, obteve-se a maior dureza registada, com um valor aproximado de 4,5 GPa. Com efeito, aquando das experiências preliminares para a seleção das condições de deposição do filme fino de cobre, tinha já sido registado um aumento de dureza com o aumento da pressão de deposição, sendo este o filme para o qual se tinha registado a maior orientação preferencial segundo o plano (111). Por outro lado, é sabido (pelo trabalho de dissertação em Engenharia de Materiais já referido) que o aumento da pressão de

deposição dá origem a filmes com propriedades de resistividade elétrica mais próximas das do grafeno. Estes dois fatores combinados dão origem ao maior valor de dureza registada para os revestimentos desenvolvidos neste trabalho.

Os revestimentos apenas constituídos por uma camada de carbono sobre o cobre, CuG4-15/100/200, ao contrário do que foi observado para o módulo de elasticidade, apresentam um valor muito semelhante de dureza com valores médios de 2,6 a 2,9 GPa.

O módulo de elasticidade de todas as superfícies analisadas é muito semelhante com um valor próximo de 160 GPa inclusivamente para o cobre maciço quando a carga utilizada é a de 3 mN. Com efeito, dado que o módulo de elasticidade depende do tipo de material, em particular do tipo de ligação entre os átomos que o constituem, os resultados da avaliação do módulo de elasticidade foram os esperados, dado que em todos eles o material maioritário era o cobre. Os filmes finos CuG4-100 e CuG4-200 são os únicos que apresentam valores do módulo de elasticidade inferiores. Este facto está relacionado com a maior espessura de carbono, que está depositado sobre o filme de cobre, o que implica que a contribuição do carbono, (do tipo GBM), para o valor do módulo de elasticidade, seja superior ao registado nos outros materiais. Com efeito, os resultados indicam que quanto maior a espessura do filme de carbono, menor o valor do módulo de elasticidade pois a contribuição do material dúctil (cobre) é menor.

Este estudo evidencia que a incorporação de carbono nos filmes finos de cobre, segundo as estratégias adotadas, não influencia o valor do módulo de elasticidade dos revestimentos, exceto quando o carbono se encontra diretamente depositado sobre o cobre, caso em que a espessura da camada de carbono é determinante. Também se observou que os filmes não respeitam a “regra das misturas” devido aos valores de módulo de elasticidade obtidos. Em oposição, o valor de dureza é dependente da estratégia da incorporação do carbono na matriz de cobre. No entanto, quando o filme fino de carbono se encontra sobre o filme fino de cobre, a espessura da camada de carbono, para as espessuras estudadas, não influencia o valor da dureza do revestimento.

3.4 Coeficiente de atrito

3.4.1 Análise geral dos revestimentos

Após a caracterização dos filmes foram efetuados os ensaios tribológicos. A observação em microscopia ótica, após cada ensaio, de todos os discos e pinos, bem como o respetivo gráfico do coeficiente de atrito, está compilada no Apêndice C. O estudo foi iniciado pela avaliação do coeficiente de atrito do disco de aço 100Cr6 e do cobre maciço (3D) sem qualquer tipo de revestimento, contra dois tipos de pinos metálicos, aço 100Cr6 e aço 316L, para várias temperaturas e várias cargas. A tabela 3.2 apresenta os valores do coeficiente de atrito após 500 ciclos.

A análise dos resultados mostra que quanto maior a dureza do material do pino maior o valor do coeficiente de atrito; no entanto, a análise do caso em que o disco é de cobre (figura C.8 do apêndice C) mostra que o valor do coeficiente de atrito é de cerca de 0,3 até aos 250 ciclos, aumentando abrupta e significativamente, nos ciclos seguintes, para valores próximos do teste em que disco e pino são de aço 100Cr6. Este facto pode evidenciar a formação de um terceiro corpo na superfície do disco de cobre resultante da libertação de partículas do pino. Também o aumento da carga aplicada tem efeitos opostos nos diferentes materiais do disco: quando o disco é de aço 100Cr6 o coeficiente de atrito aumenta, apresentando o efeito contrário quando o disco é de material mais macio, o cobre. O efeito do aumento da temperatura, independentemente de ser para 100 ou 200°C, aumenta o valor do coeficiente de atrito, qualquer que seja o material do disco.

Tabela 3.2 – Valores do coeficiente de atrito, (ensaio pino-disco), dos materiais maciços.

Disco	Pino (Aço)	Temperatura (°C)	Carga (N)	Coeficiente atrito
Aço 100Cr6	316L	25	1	1,0
	316L	25	2	0,9
	316L	25	5	0,8
	100Cr6	25	2	1,0
	316L	100	2	1,2
	316L	200	2	1,2
Cobre	316L	25	2	0,5
	100Cr6	25	2	0,8
	316L	25	5	0,7
	316L	100	2	0,7
	316L	200	2	0,7

Os revestimentos, de CuG1 a CuG5 foram também testados a várias cargas, com diferentes materiais como pino e, em alguns casos, a diferentes temperaturas (Tabela 3.3). Tanto o revestimento CuG1 (cobre) como o CuG2 (multicamada Cu/C), independentemente da temperatura e carga utilizada, mostraram uma rápida degradação do filme, logo nos ciclos iniciais, o que resultou na completa degradação dos revestimentos no fim do ensaio. O revestimento de cobre nanocristalino apresentou, para as mesmas condições de ensaios, valores de coeficiente de atrito muito semelhantes aos registados para o cobre maciço e com grandes variações de amplitude. Este facto poderá ser justificado devido à espessura do revestimento não ser suficiente para distribuir as deformações plásticas induzidas pelo pino quando aplicado a uma determinada carga. Uma vez que existe uma grande diferença de dureza entre o aço, (5 GPa)[31], e o cobre (mesmo que nanocristalino), o filme de cobre sustenta praticamente todas as deformações existentes, fazendo com que haja uma rápida degradação. Apesar de o ensaio durar apenas 500 ciclos, é possível ainda verificar uma tendência de estabilização do coeficiente de atrito de CuG1 para os valores do aço, o que se pode afirmar que a longo prazo possivelmente atinja esse valor.

Tabela 3.3 – Valores do coeficiente de atrito, (ensaio pino-disco), dos revestimentos.

Revestimento	Pino (Aço)	Temperatura (°C)	Carga (N)	Coeficiente atrito
CuG1	316L	25	1	0,9
	316L	25	2	0,7
	316L	200	2	0,7
CuG2	316L	25	1	0,4
	100Cr6	25	1	0,3
	316L	25	2	0,6
CuG3	316L	25	1	0,7
	316L	25	2	0,7
	100Cr6	25	2	0,6
	316L	25	5	0,6
	316L	25	10	0,7
	316L	200	2	0,7
CuG4	316L	25	1	0,4
	316L	25	2	0,6
CuG5	316L	25	2	0,6
	316L	25	5	0,6

A incorporação de carbono segundo a estratégia de multicamada aparentemente não provocou alterações significativas nos valores do coeficiente de atrito, apesar de pela análise do gráfico ser visível que a utilização de um material mais duro como pino produz uma menor oscilação dos valores do coeficiente de atrito durante o ensaio. Este facto só pode estar relacionado com a presença das camadas de carbono, de espessura nanométrica.

A estratégia da deposição do revestimento com um gradiente de concentração de carbono, apesar de os valores de coeficiente de atrito no final dos ensaios não evidenciarem melhoria significativa, apresentou a vantagem de independentemente do material do pino, carga e temperatura de ensaio não foi observada a degradação do revestimento. O seu comportamento regista valores de coeficiente de atrito próximos de 0,8, durante 300 ciclos, reduzindo progressivamente até valores aproximadamente de 0,3, mantendo-se neste valor até aos 400 ciclos, apresentando de seguida um aumento progressivo para valores próximos dos registados para o revestimento CuG1.

No entanto, os valores de coeficiente de atrito ainda se encontravam distantes dos conseguidos com revestimentos de outros materiais bidimensionais, tais como os filmes de WS₂-C, de acordo com o referido no capítulo 1.

Os testes ao revestimento do tipo *sandwich*, (CuG4), evidenciaram a fraca adesão entre a camada exterior de cobre e o filme fino de carbono, logo para os primeiros ciclos do ensaio, tendo o mesmo comportamento observado no revestimento CuG2: ao fim de poucos ciclos a primeira camada de cobre degradou, acabando por ocorrer uma degradação total do filme antes do término dos 500 ciclos.

Durante o teste do revestimento CuG5 este apresentou uma degradação quase instantânea, com valores de coeficiente de atrito semelhantes aos registados nos revestimentos anteriores, pelo que o seu interesse tribológico é praticamente nulo. No entanto, deve ser realçado o facto de o comportamento ao longo do ensaios apresentar uma menor amplitude nos valores do coeficiente de atrito. Aparentemente, a presença de carbono ao longo da matriz de cobre reduziu as amplitudes de coeficiente de atrito, no entanto o valor médio é semelhante ao registado na superfície CuG1.

Independentemente do sucesso tribológico, todos os filmes foram testados com a primeira condição padrão estabelecida: carga de 2N, contra corpo de aço 316L e temperatura ambiente (figura 3.6).

De acordo com o referido algumas das deposições efetuadas para o revestimento CuG4 deram origem ao destacamento completo da camada exterior do filme de cobre pelo

que, após análise na microsonda para confirmar que o filme fino de carbono continuava depositado sobre a superfície da primeira camada de cobre, foram efetuados testes pino-disco sobre esta superfície. Os resultados preliminares permitiram o registo de valores de coeficiente de atrito verdadeiramente encorajadores o que levou a desenvolver revestimentos em que propositadamente a camada mais exterior era apenas constituída pelo filme fino de carbono depositado sobre o filme de cobre. Assim, o sub-capítulo seguinte é dedicado á análise dos resultados destes revestimentos designados CuG4-X.

3.4.2 Análise dos revestimentos CuG4-X

As condições de deposição utilizadas para a obtenção do revestimento “defeituoso” CuG4 foram repetidas, utilizando apenas uma camada de cobre e uma de carbono mais exterior. Este filme foi designado como CuG4-15, devido à espessura do filme fino de carbono ter aproximadamente 15 nanómetros.

Os ensaios tribológicos iniciais foram efetuados com o intuito de comparar o desempenho do revestimento CuG4-15 com o do revestimento CuG1 e o dos materiais maciços: aço 100Cr6 e cobre. Os ensaios foram realizados com uma carga de 2 N e um pino de aço 316L. A figura 3.7 mostra o registo dos ensaios pino-disco, à temperatura ambiente, das várias superfícies.

A amostra CuG4-15 revelou um comportamento muito estável ao longo do ensaio, o que revela que o GBM depositado sobre o cobre possa ter contribuído como lubrificante. Como este resultado do coeficiente de atrito superou, pela positiva, todos os outros testados, foi estudada a influência da temperatura no comportamento deste revestimento. Para tal, e utilizando a mesma carga e o mesmo material como pino, o revestimento foi aquecido até a uma temperatura de 100°C. A figura 3.8 mostra os gráficos dos coeficientes de atrito registados.

Ao contrário do que foi observado à temperatura ambiente, quando o filme CuG4-15 é aquecido a 100 °C, este não estabiliza em menos de 50 ciclos, sendo necessário pelo menos 100 ciclos para regularizar as amplitudes. Acresce o facto de os valores médios de coeficiente de atrito serem superiores aos registados quando o ensaio decorreu à temperatura ambiente. Ainda assim, o valor do coeficiente de atrito é inferior ao registado para o cobre maciço. Mesmo a 100°C, o revestimento não mostrou potencial para competir

com revestimentos de WS_2-C , pelo que o ensaio foi repetido mas à temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Novamente, o ensaio decorreu com uma carga de 2N e um contra corpo de aço 316L. A figura 3.9 traduz os valores de coeficiente de atrito para $200\text{ }^\circ\text{C}$ onde o comportamento observado para o revestimento CuG4-15 foi surpreendente, dado que se atingiu um coeficiente de atrito praticamente nulo.

Fez-se ainda dois revestimentos adicionais utilizando as condições do filme CuG4-15, com o intuito de perceber a sua replicabilidade dos resultados. Nos 3 discos os resultados foram sempre semelhantes.

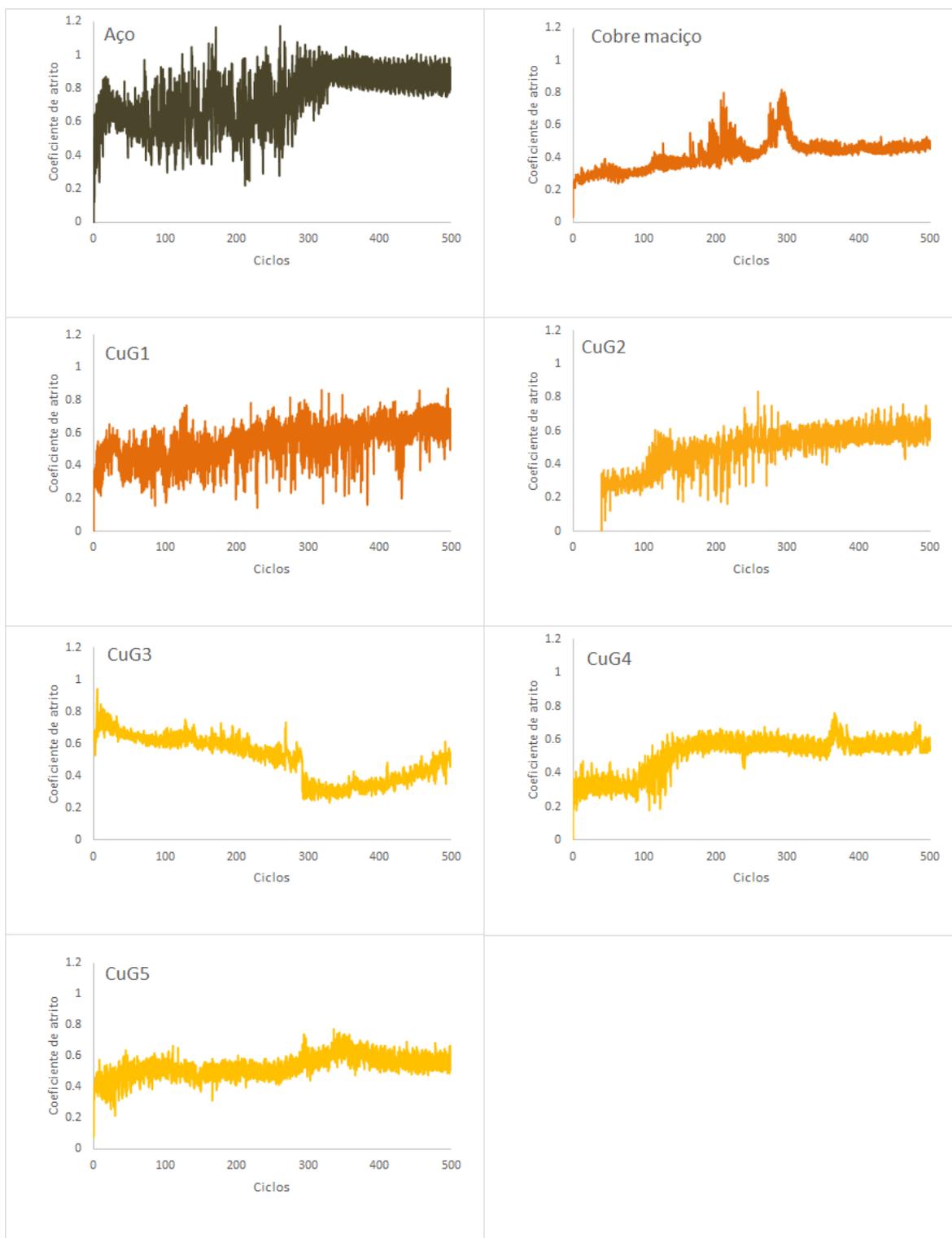


Figura 3.6 - Coeficientes de atrito dos 5 tipos de deposição comparativamente ao aço 100Cr6 e cobre maciço.

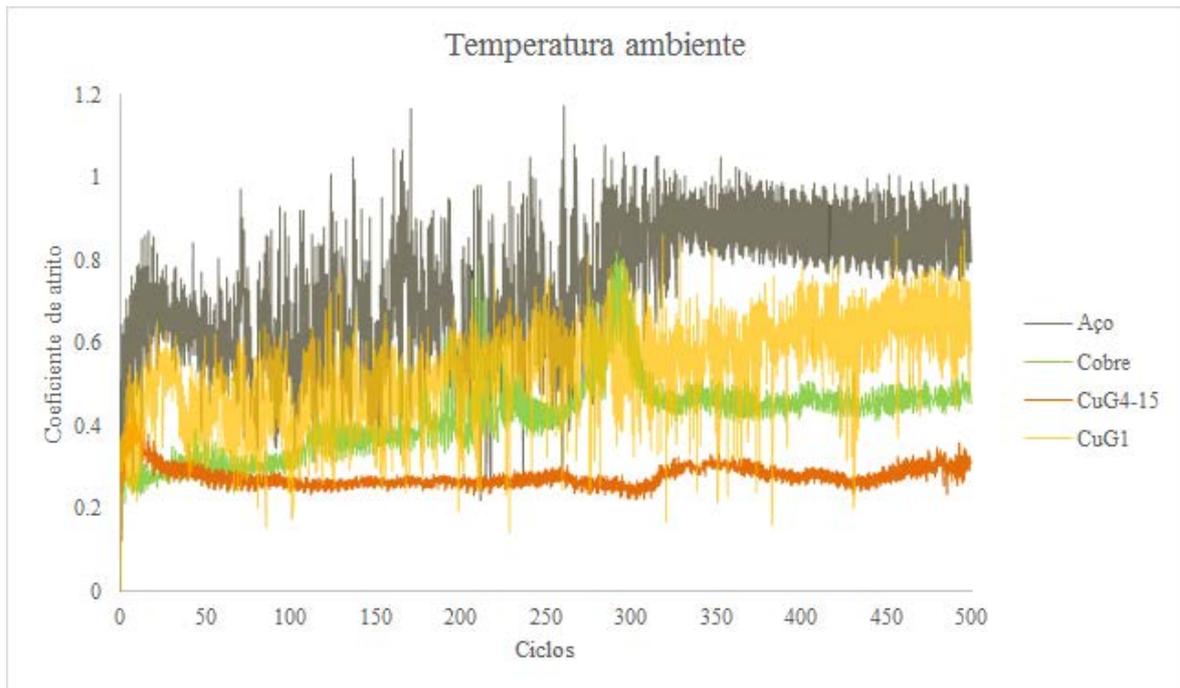


Figura 3.7 – Comparação do coeficiente de atrito da superfície CuG4-15, com os valores das superfícies de aço 100Cr6, cobre maciço e filme fino de cobre (CuG1) à temperatura ambiente, com uma carga de 2N e um pino de aço 316L.

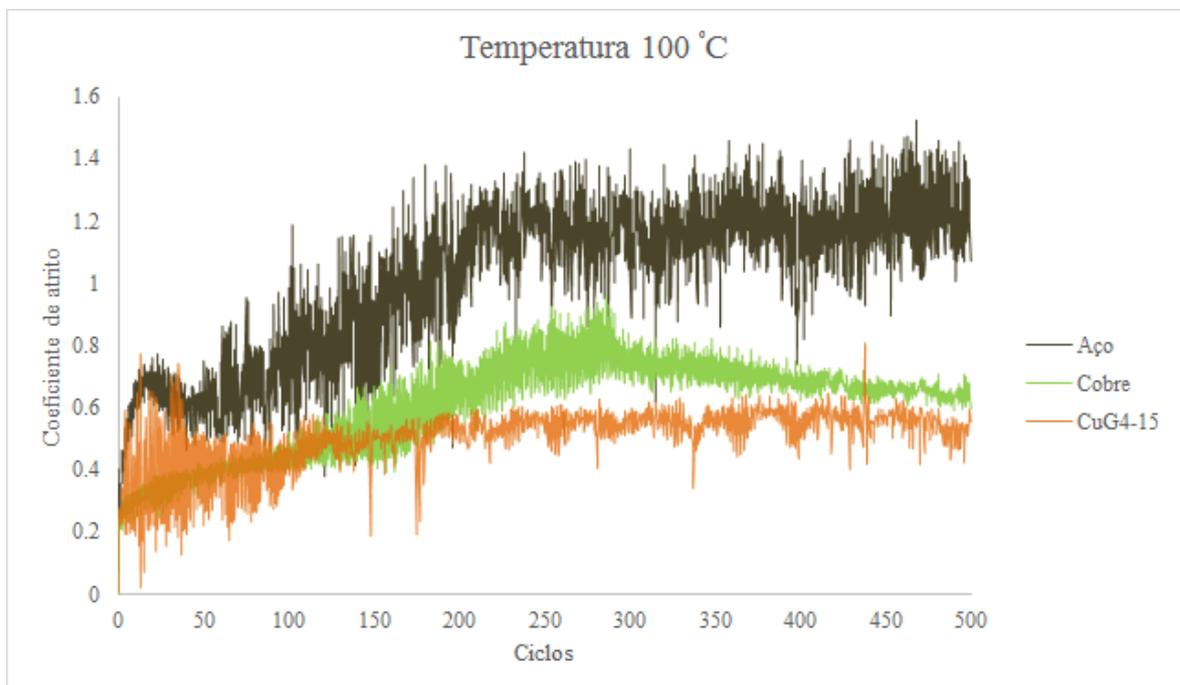


Figura 3.8 - Comparação do coeficiente de atrito da superfície CuG4-15, com os valores das superfícies de aço 100Cr6 e cobre maciço, à temperatura de 100 °C, com uma carga de 2N e um pino de aço 316L.

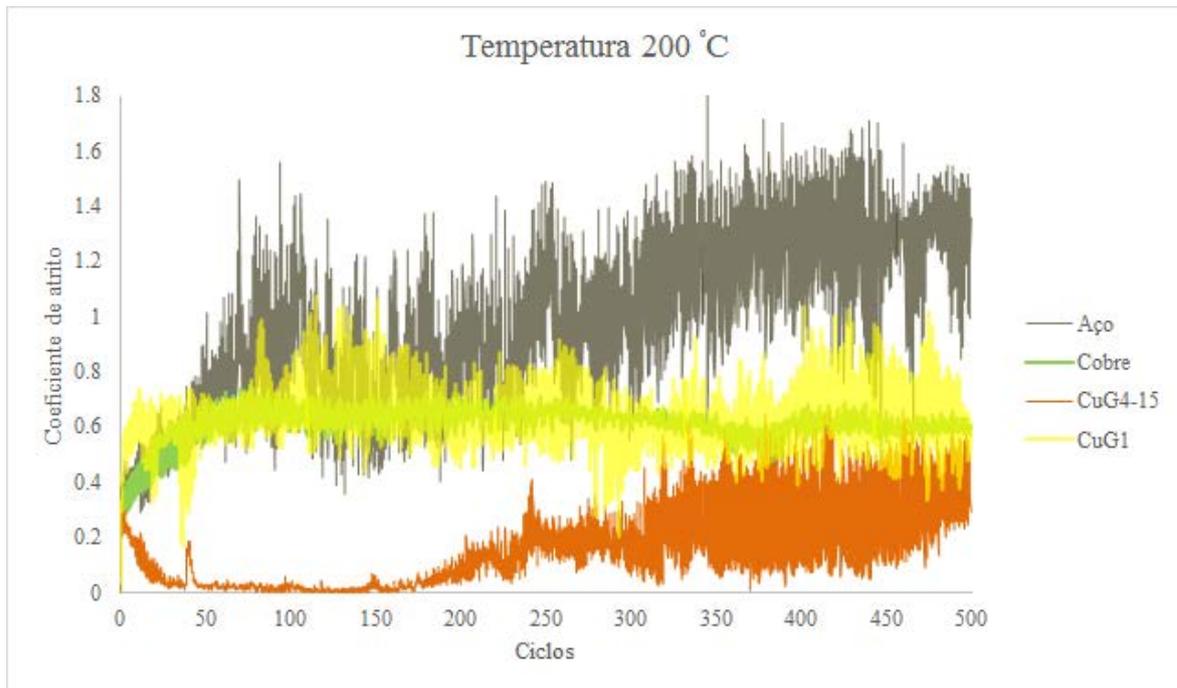


Figura 3.9 - Comparação do coeficiente de atrito da superfície CuG4-15, com os valores das superfícies de aço 100Cr6, filme de cobre fino (CuG1) e cobre maciço, a 200 °C, com uma carga de 2N e um pino de aço 316L.

No entanto, e devido à espessura de apenas 15 nanómetros, não se observa uma durabilidade do filme de carbono muito superior a 150 ciclos, podendo ser observado que ao fim dos 500 ciclos este revestimento tende para um valor de coeficiente de atrito muito próximo daquele observado no revestimento CuG1. Ainda assim o teste foi repetido, nas mesmas condições, agora apenas para 50 e 150 ciclos e os resultados (Apêndice C) apresentaram o mesmo comportamento anteriormente observado, indicando a boa reprodutibilidade do sistema.

Este desempenho com a temperatura também é interessante, pois é inverso ao registado em revestimentos de carbono do tipo DLC (*Diamond Like Coating*). Com efeito, à semelhança dos revestimentos WS_2 -C, os revestimentos de DLC também foram estudados no CEMUC com o objectivo de serem utilizados como superfícies autolubrificantes. No entanto, estes revestimentos em condições de temperatura elevada e baixa humidade, apresentaram coeficientes de atrito de cerca de 0,7 para uma temperatura de 100°C, e 0,8 para 200°C. Foram utilizados contracorpos de aço 100Cr6 de 6 e 10 milímetros sujeitos a uma carga de 5 N [37]. O revestimento CuG4-15 revelou uma

tendência contrária à observada para os DLC; o coeficiente de atrito decresce com o aumento de temperatura. Este facto contribui para a confirmação de estarmos perante revestimento do tipo GBM, onde há predominância de ligações $-C=C-$ (sp^2) ao contrário dos revestimentos DLC, onde se procura a predominância ligação $-C-C-$ (sp^3), típica do diamante.

O revestimento CuG1 face ao cobre maciço, quando submetido a uma temperatura elevada, não revelou a discrepância de valores registada à temperatura ambiente. Apesar de se continuar a observar grandes amplitudes na CuG1, o valor médio tende a ser muito próximo do cobre maciço. Uma justificação possível é o contra corpo ser constituído por aço 316L e, com o aumento da temperatura, a deformação causada pela carga induzir uma maior área de contacto no substrato (o que se confirma pela observação da pista de ensaios no Apêndice C) diminuindo as tensões aplicadas e por consequência uma maior estabilização do revestimento. No entanto, o aumento de temperatura acelera a degradação do filme, pois ao fim de 300 ciclos começam a surgir grandes variações nos valores do coeficiente de atrito, comportamento que não ocorreu quando o ensaio decorreu à temperatura ambiente.

Os resultados positivos do filme CuG4-15 levaram ao estudo da influência da espessura da camada de carbono na durabilidade do revestimento bem como nos valores do coeficiente de atrito. Foi por este motivo que foram efetuadas as deposições denominadas CuG4-100 e CuG4-200, em que estas possuíam uma espessura de carbono aproximadamente de 100 e 200 nanómetros, respetivamente. A figura 3.10 permite comparar o resultado dos ensaios pino-disco dos revestimentos CuG4-15/100/200, à temperatura ambiente.

Quando analisado o comportamento dos revestimentos à temperatura ambiente, com uma carga de 2N e pino de 316L, o revestimento CuG4-200 revelou um comportamento mais estável. Com efeito, neste filme, o coeficiente de atrito tende a estabilizar para um valor de 0,3, enquanto o revestimento GuG4-15 necessita de pelo menos de 100 ciclos para apresentar valores estáveis entre 0,25 e 0,30. Em ambos os casos é necessário um período de rodagem de aproximadamente 100 ciclos.

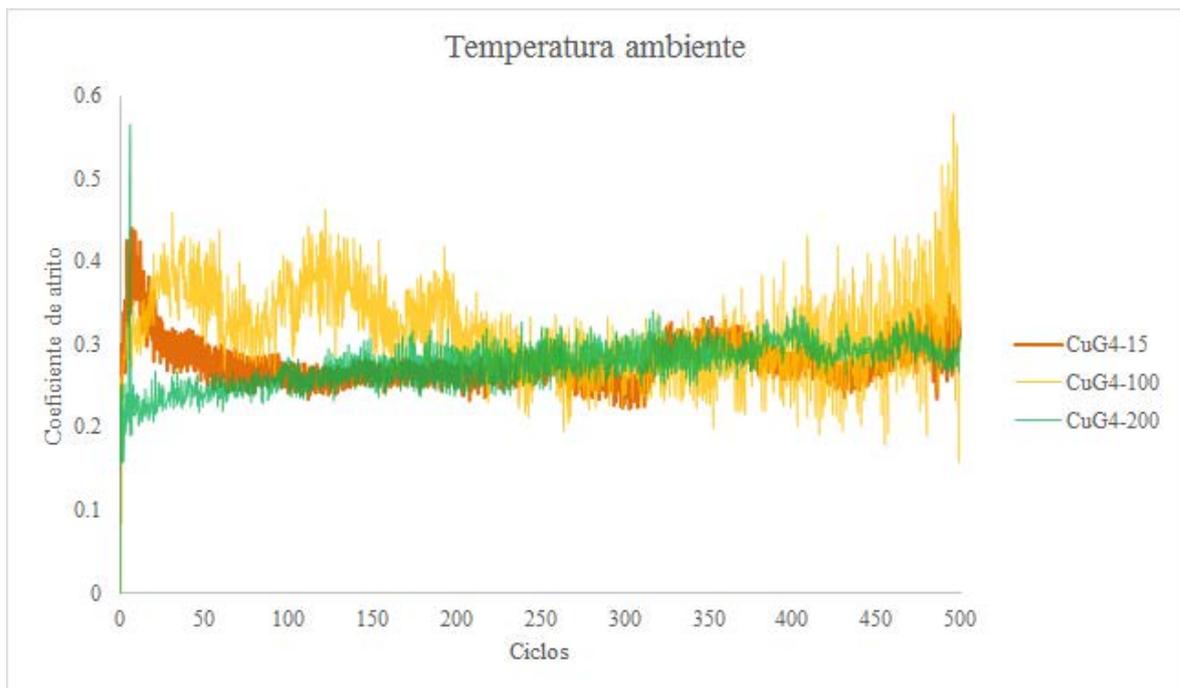


Figura 3.10 – Influência da espessura do filme fino de carbono, dos revestimentos do tipo CuG4-X, no coeficiente de atrito, à temperatura ambiente.

O revestimento CuG4-100, tem um comportamento muito irregular, nunca apresentando um valor estável. Ainda assim, após os 350 ciclos este filme mostrou uma tendência em progredir para valores de coeficiente de atrito de 0,6, típicos de CuG1.

O efeito da temperatura foi também avaliado começando com o comportamento a 100° C. Tal como observado para o revestimento CuG4-15, não foi observado a melhoria dos valores do coeficiente de atrito relativamente aos observado à temperatura ambiente. Em seguida, foram efetuados os ensaios à temperatura de 200 °C (Figura 3.11) para observar se o comportamento era replicativo, isto é coeficiente de atrito quase nulo, como registado para o revestimento CuG4-15.

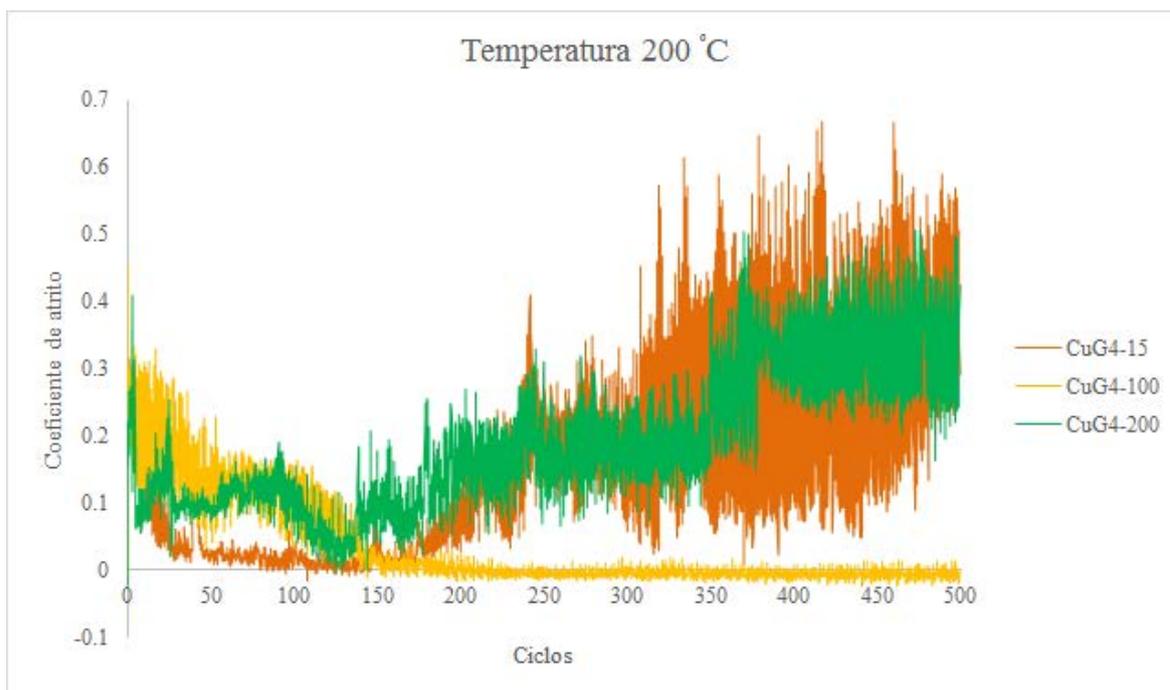


Figura 3.11 – Influência da espessura do filme fino de carbono no coeficiente de atrito a 200 °C.

Após os resultados do filme CuG4-100 à temperatura ambiente, o comportamento tribológico observado com uma temperatura de 200 °C surgiu como uma surpresa. Ao contrário do que foi verificado na CuG4-15, esta superfície necessitou de um período de adaptação mais longo, aproximadamente 150 ciclos, onde o valor do coeficiente de atrito foi decrescendo gradualmente até atingir um valor praticamente nulo; no entanto, este valor foi mantido até ao final dos 500 ciclos do ensaio.

O revestimento CuG4-200 não mostrou a tendência anterior para um coeficiente de atrito quase nulo, apesar de inicialmente ter um comportamento semelhante ao observado para o revestimento CuG4-100. No entanto, após praticamente atingir o valor de coeficiente de atrito nulo, o registo mostra uma subida dos valores que, há semelhança do que ocorreu com o revestimento CuG4-15, no fim do ensaio se aproximou de valores de coeficiente de atrito próximos de 0,4. O comportamento do revestimento com maior espessura de carbono pode ser justificado pelo anteriormente observado aquando da caracterização topográfica e que indiciava que a estrutura típica de GBM poderia ter sido comprometida. Com efeito, se este tipo de estrutura se tivesse mantido seria expectável que o comportamento deste revestimento fosse semelhante ao do CuG4-100 e, nesse caso, o número de ciclos com valores praticamente nulos do coeficiente de atrito seria maior.

Na tentativa de perceber se a temperatura de 200 °C alterava a microestrutura do revestimento, filmes finos de cobre puro foram sujeitos a esta temperatura por períodos de tempo entre os 15 minutos e as 24 horas. Este tratamento foi efetuado num forno à pressão ambiente e sem atmosfera controlada de modo a simular as condições que ocorrem durante os ensaios pino-disco. A análise por TEM (Figura 3.12) revelou que não é o filme fino de cobre que constitui os revestimentos CuG4-X que sofre alterações com a temperatura.

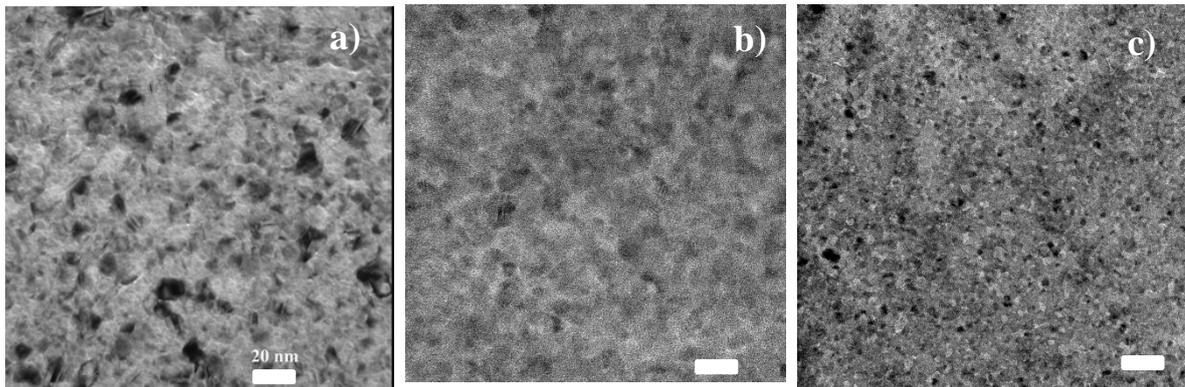


Figura 3.12 – Imagens campo claro (TEM) do filme fino de cobre: a) após deposição; b) após 15 minutos a 200 °C; após 1h a 200 °C. (barra em a) e b) 20 nm; em c) 40 nm).

Também foi avaliada a topografia do filme CuG4-100 depois de sujeito a uma hora a 200 °C, nas mesmas condições a que foram sujeitos os filmes de cobre. A Figura 3.13 revela que a temperatura a que está sujeito o revestimento também não provocou alterações significativas na topografia da superfície mais externa.

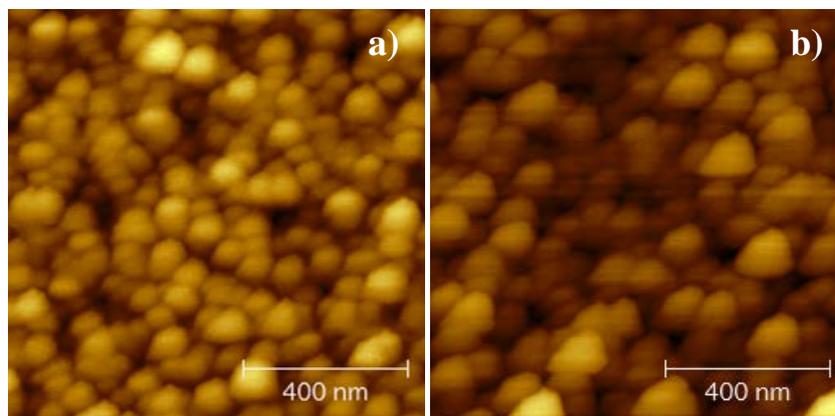


Figura 3.13 – Imagens topográficas (AFM) do revestimento CuG4-100: a) após deposição; b) após 1h a 200 °C.

Dado o bom desempenho do revestimento CuG4-15 e como, de acordo com os resultados preliminares apresentados no apêndice A, a deposição de cobre a uma pressão de 0,4 Pa, também revelou as excelentes propriedades do revestimento de cobre selecionado, mas com um valor de dureza superior, as condições de deposição que deram origem ao revestimento Cu3 foram utilizadas. Assim, foi efetuada uma nova deposição, denominada por CuG6-15, e foi avaliado o seu comportamento quando sujeito ao ensaio pino-disco, utilizando algumas das condições das usadas para os revestimentos CuG4-15. No entanto, apesar da maior dureza deste revestimento (cf. fig. 3.5) o coeficiente de atrito não demonstrou o excelente desempenho do registado anteriormente (resultados no Apêndice C).

É evidente o potencial tribológico dos filmes CuG4-15 e CuG4-100 e devem ser comparados com os revestimentos de dicalcogenetos de metais de transição, nomeadamente aquele que foi referido da secção 1.2 deste trabalho, WS₂-C.

A comparação deve ser efectuada tendo em consideração que os filmes WS₂-C foram testados em ensaios tribológicos com a carga de 5N e pinos de aço 100Cr6, com um diâmetro de 6 milímetros. Estas condições são distintas das maioritariamente utilizadas neste trabalho em que o pino foi de aço 316L, com 10 milímetros de diâmetro e sujeitos a uma carga de 2N. Estas diferenças devem ser realçadas: primeiro porque um menor diâmetro do pino implica uma área de contacto menor; em segundo lugar a utilização de um pino com menor dureza (aço 316L) tende a ter maior deformação, implicando também áreas de contacto maiores. Ambos os pontos apresentados contribuem para um aumento do coeficiente de atrito. Assim, as condições dos revestimentos estudados neste trabalho são, teoricamente, desvantajosas face às utilizadas no revestimento WS₂-C.

Para comparar o desempenho tribológico dos filmes deste trabalho, iniciou-se por registar o comportamento do coeficiente de atrito à temperatura ambiente (Figura 3.14). Nestas condições nenhum dos revestimentos apresenta um valor de coeficiente de atrito particularmente baixo. Os filmes de WS₂-C apresentam, em média, valores de coeficiente de atrito inferiores aos revestimentos CuG4-X. No entanto, o comportamento é mais instável revelando grandes variações de registo, quando comparado com o revestimento CuG4-15.

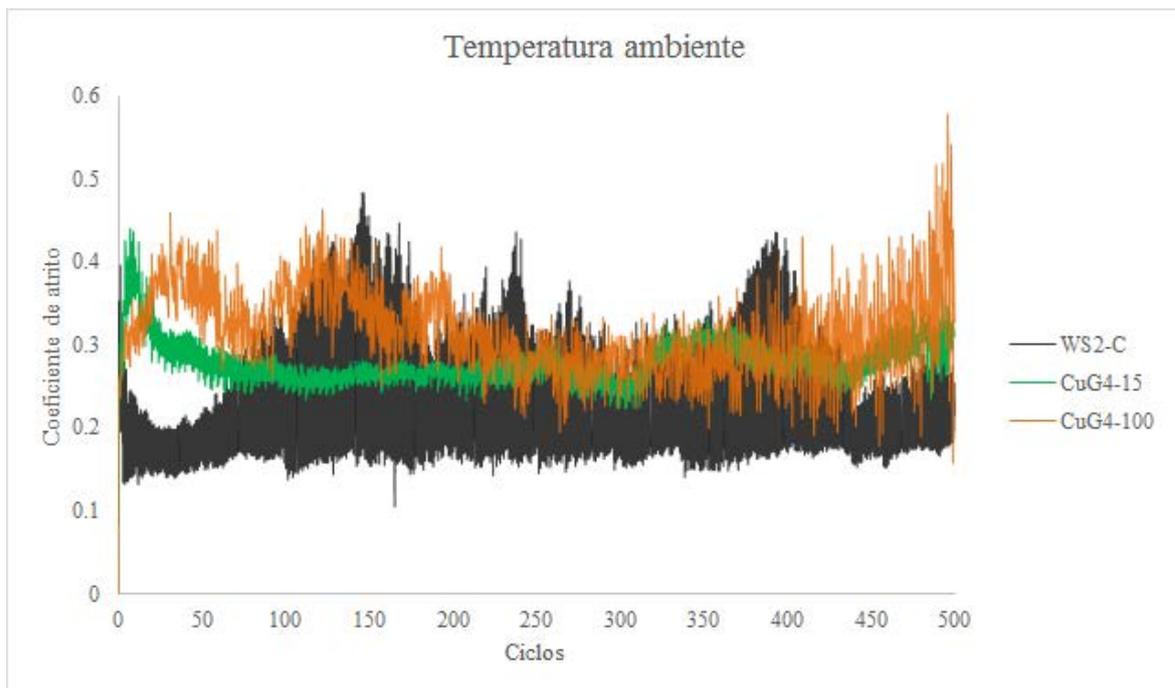


Figura 3.14 - Comparação tribológica entre amostras CuG4-15/100 com WS₂-C à temperatura ambiente. Condições CuG4-15/100: carga 2 N, contra corpo aço 316L de 10 mm; condições WS₂-C: carga 5 N, contra corpo de aço 100Cr6 de 6 mm.

Contudo, quando se compara o desempenho dos revestimentos produzidos neste trabalho com os revestimentos de dicalcogenetos de metais de transição à temperatura de 200 °C (Figura 3.15) os resultados são favoráveis aos revestimentos Cu/C. Com efeito, ambos os tipos de revestimentos apresentam excelentes valores de coeficientes de atrito. O revestimento CuG4-15 estabiliza rapidamente para valores de coeficiente de atrito quase nulos, mas apresenta uma degradação precoce, evoluindo para valores típicos do filme fino de cobre. O revestimento CuG4-100 tem um comportamento mais estável a médio-longo prazo, demorando mais ciclos que o filme CuG4-15 a estabilizar. Em contra partida, mantém-se estável, com valores de coeficiente de atrito praticamente nulos durante um ensaio de 500 ciclos. Os revestimentos de WS₂-C, para curtos ciclos não apresentam valores de atrito tão aluciantes, nem com comportamento estável, mas, devido à espessura do revestimento, representam uma vantagem para uma utilização de longo prazo.

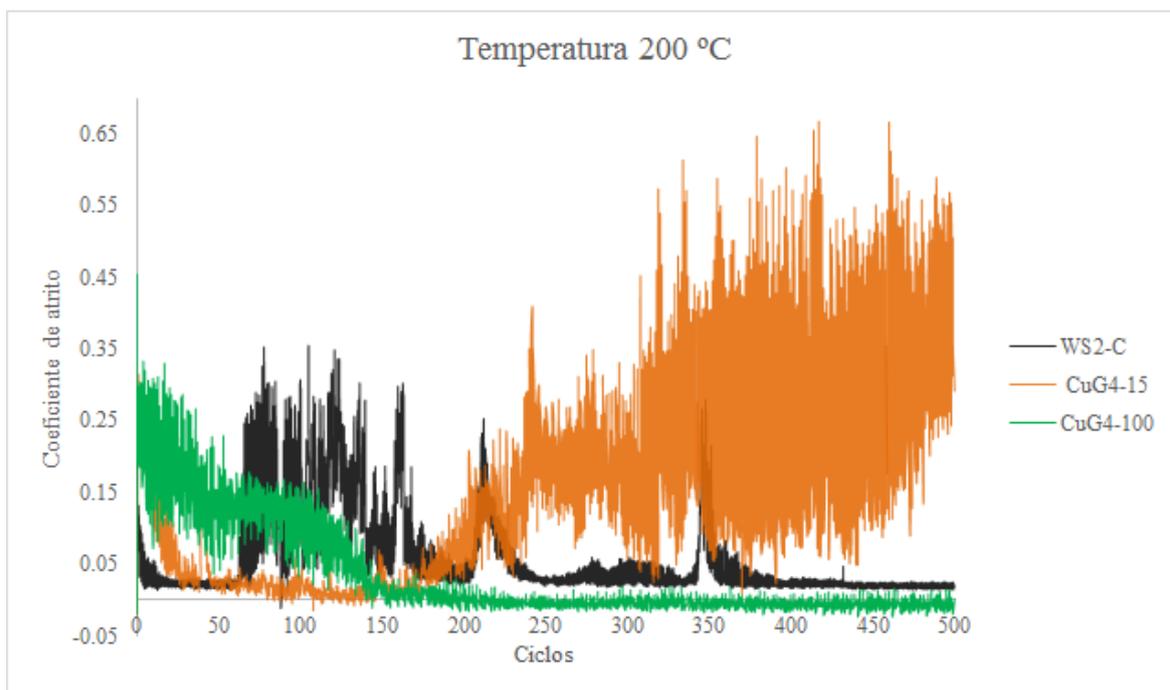


Figura 3.15 – Comparação tribológica entre amostras CuG4-15/100 com WS₂-C à temperatura de 200 °C. Condições CuG4-15/100: carga 2 N, contra corpo aço 316L de 10 mm; condições WS₂-C: carga 5 N, contra corpo de aço 100Cr6 de 6 mm.

CONCLUSÕES

Este trabalho incidiu sobre a deposição e caracterização de revestimentos compósitos, de matriz cobre reforçada com GBM. As principais conclusões do estudo desenvolvido podem ser sumariadas da seguinte forma:

- por pulverização catódica foram depositados filmes finos de cobre com tamanho de cristalite nanométrica, cerca de 20 nm, orientação preferencial segundo o plano (111), dureza superior a 2,5 GPa e módulo de elasticidade de 160 GPa;
- a pulverização catódica também permite depositar filmes finos do tipo grafeno, a partir de um alvo de grafite, constituindo um método atrativo para a produção destes materiais, pois é ambientalmente sustentável, economicamente viável e reveste directamente as superfícies de interesse;
- das várias abordagens testadas para a inserção de carbono na matriz do filme fino de cobre, apenas a que foi obtida pela deposição do filme GBM sobre o metal (CuG4-X) deu origem a coeficientes de atrito com valores de 0,3 e 0,4 à temperatura ambiente e praticamente nulos à temperatura de 200 °C;
- o número de ciclos para os quais se consegue a manutenção de valores de coeficiente de atrito quase nulos depende da espessura do filme de GBM até um valor de 100 nm; para valores superiores a estrutura do filme de C deixa de ser do tipo do grafeno dando origem a valores elevados de coeficiente de atrito;
- para as temperaturas estudadas não ocorreu alteração da microestrutura do filme fino de cobre nem da topografia do GBM; os teores de oxigénio destes filmes continuaram a ser vestigiais indicando que os filmes desenvolvidos são mais resistentes à oxidação do que o cobre maciço.

Apesar de não se apresentar taxas de desgaste neste trabalho, é sugerido para futura investigação, tentar prolongar o tempo de vida dos filmes utilizando como base o revestimento CuG3 (em gradiente de funcionalidade) com uma deposição final de carbono mais similar à CuG4-15/100. Fica ainda a sugestão de avaliar a resistividade eléctrica e condutividade térmica dos filmes, com o intuito de aprofundar o seu potencial de aplicação em MEMS/NEMS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] The University of Manchester. The story of Graphene. Acedido em 13 de Junho de 2015, de The Home of Graphene: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>
- [2] The University of Manchester. The Early Years. Acedido em 13 de Junho de 2015, de The Home of Graphene: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/the-early-years/>
- [3] Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., & Firsov, A. (2004). Electric Field Effect in Atomically. *Science*, 306, 666-669.
- [4] Wallace, P. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71, 622-634.
- [5] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271.
- [6] Shenderova, O., Zhirnov, V., & Brenner, D. (2002). Carbon Nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27, 227-356.
- [7] Nagashima, A., Nuka, K., Itoh, H., Ichinokawa, T., Oshima, C., & Otani, S. (1993). Electronic states of monolayer graphite formed on TiC(111) surface. *Surface Science*, 291, 93-98.
- [8] Forbeaux, I., Themlin, J., & Debever, J. (1998). Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Physical Review B*, 58, 16396-16406.
- [9] Berger, C.*et al.* (2004). Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19912-19916.
- [10] Penuelas, J., Ouerghi, A., Lucot, D., David, C., Gierkak, J., Estrade-Szwarcckopf, H., & Andreazza-Vignolle, C. (2009). Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate. *Physical Review B*, 79, 0334081-0334084.
- [11] Stankovich, S., Dikin, D., Piner, R., Kohlhaas, K., Kleinhammes, A., Jia, Y., & Ruoff, R. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565.
- [12] Parvez, K., Wu, Z., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., & Müllen, K. (2014). Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts.

JACS, 136, 6083-6091.

- [13] Zhu, H. *et al.* (2015). Graphene quantum dots directly generated from graphite via magnetron sputtering and the application in thin-film transistors. *Carbon*, 88, 225-232.
- [14] Balandin, A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8, 902-907.
- [15] Ghosh, S., Bao, W., Nika, D., Subrina, S., Pokatilov, E., Lau, C., & Balandin, A. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Materials*, 9, 555-558.
- [16] Yoon, D., Son, Y., & Cheong, H. (2011). Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 11, 3227-3231.
- [17] Lee, J., Loya, P., Lou, J., & Thomas, E. (2014). Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration. *Science*, 346, 1092-1096.
- [18] Lee, C., Wei, X., Kysar, J., & Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321, 385-388.
- [19] Hsieh, C., & Chen, W. (2011). Water/oil repellency and work of adhesion of liquid droplets on graphene oxide and graphene surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 205, 4554-4561.
- [20] Shin, Y., Stromberg, R., Nay, R., Huang, H., Wee, A., Yang, H., & Bhatia, C. (2011). Frictional characteristics of exfoliated and epitaxial graphene. *Carbon*, 49, 4070-4073.
- [21] Kim, K. *et al.* (2011). Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant. *ACS Nano*, 5, 5107-5114.
- [22] Berman, D., Erdemir, A., & Sumant, A. (2013). Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces. *Carbon*, 54, 454-459.
- [23] Palermo, V., & Feng, X. *Work Package 10: Nanocomposites*. Acedido em Maio de 2015, de Graphene Flagship: http://grapheneflagship.eu/?page_id=2475#.VZAcAPIVikp
- [24] Dutkiewicz, J., Ozga, P., Maziarz, W., Pstrus, J., Kania, B., Bobrowski, P., & Stolarska, J. (2015). Microstructure and properties of bulk copper matrix composites strengthened with various kinds of graphene nanoplatelets. *Materials Science & Engineering A*, 628, 124-134.

- [25] Pérez-Bustamante, R., Bolaños-Morales, D., Bonilla-Martínez, J., Estrada-Guel, I., & Martínez-Sánchez, R. (2014). Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 578-582.
- [26] Liu, J., Yan, H., & Jiang, K. (2013). Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceramics International*, 39, 6215-6221.
- [27] Zhai, W., Shi, X., Xu, Z., & Zhang, A. (2015). Investigation of the friction layer of Ni₃Al matrix composites. *Wear*, 328-329, 39-49.
- [28] Gutierrez-Gonzales, C. *et al* (2015). Wear behavior of graphene/alumina composite. *Ceramics International*, 41, 7434-7438.
- [29] Wang, H., Xie, G., Zhu, Z., Ying, Z., & Zeng, Y. (2014). Enhanced tribological performance of the multi-layer graphene filled poly(vinyl chloride) composites. *Composites: Part A*, 67, 268-273.
- [30] Salavagione, H., & Martínez, G. (2011). Importance of Covalent Linkages in the Preparation of Effective Reduced Graphene Oxide Poly(vinyl chloride) Nanocomposites. *Macromolecules*, 44, 2685-2692.
- [31] Polcar, T., Evaristo, M., & Cavaleiro, A. (2007). Friction of Self-Lubricating W-S-C Sputtered Coatings Sliding Under Increasing Load. *Plasma Processes and Polymers*, 4, 541-546.
- [32] Polcar, T., Evaristo, M., & Cavaleiro, A. (2007). The tribological behavior of W-S-C films in pin-on-disk testing at elevated temperature. *Vacuum*, 81, 1439-1442.
- [33] Jorge Nunes, Tese de Doutoramento em Engenharia dos Materiais, pagina 40, Universidade de Coimbra.
- [34] Reichelt, K., & Jiang, X. (1990). The preparation of thin films by physical vapour depositions methods. *Thin Solid Films*, 191, 91-126.
- [35] J.W. Morris, J. (s.d.). The influence of grain size on the mechanical properties of steel. Acedido em junho de 2015, de SciTech Connect: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/861397>
- [36] Pavithra, C., Sarada, V., Rajulapati, k., Rao, T., & Sundararajan, G. (2014). A New Electrochemical Approach for the Synthesis of Copper-Graphene Nanocomposite Foils with High Hardness. *Scientific Reports*, 4, 1-7.
- [37] Evaristo, M., Polcar, T., & Cavaleiro, A. (2014). Tribological behaviour of W-alloyed carbon-based coatings in dry and lubricated sliding contact. *Lubrication Science*, 26, 428-439.