



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Tese de Doutorado

"Desenvolvimento de recobrimentos autolubrificantes à base de carbono com teores variáveis de W e H para aplicação na indústria metalmeccânica"



Autor: Carlos Wagner Moura e Silva
Orientador: Prof. José Roberto Tavares Branco



Abril de 2013



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Carlos Wagner Moura e Silva

"Desenvolvimento de recobrimentos autolubrificantes à base de carbono com teores variáveis de W e H para aplicação na indústria metalmeccânica"

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfície
Orientador: Prof. José Roberto Tavares Branco

Belo Horizonte, abril de 2013

S5861d Silva, Carlos Wagner Moura e.
Desenvolvimento de recobrimentos auto-lubrificantes à base de carbono com teores variáveis de W e H para aplicação na indústria metalmeccânica [manuscrito]. - 2013.
xx,156f.: il. color.; grafs.; tabs.; mapas.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Tavares Branco.
Coorientador: Prof. Dr. Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfície.

1. Diamond-like carbon - Teses. 2. Carbono - Teses. 3. DLC dopado - Teses. 4. Hidrogenização - Teses. 5. Propriedades tribológicas - Teses. I. Branco, José Roberto Tavares. II Carvalho, Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de. III Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 621.67.03: 669.784

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

**"DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTOS
AUTOLUBRIFICANTES À BASE DE CARBONO COM
TEORES VARIÁVEIS DE W E H PARA APLICAÇÃO NA
INDÚSTRIA METALMECÂNICA"**

Esta tese foi apresentada em sessão pública e aprovada em 02 de abril de 2013, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Doutor José Roberto Tavares Branco (Orientador/ REDEMAT)

Prof. Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho (FCTUC)

Prof. Doutor Adilson Rodrigues da Costa (REDEMAT /UFOP)

Prof. Doutor José Rubens Gonçalves Carneiro (PUC Minas)

Prof. Doutor Sidney Nicodemos da Silva (CEFET-MG)

Aos meus queridos pais, Geraldo e Terezinha; meu companheiro irmão, Ronan; e as minhas inspirações: Janice e Ana Vitoria (esposa e filha), pelo amor e apoio constante.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de vivenciar interna e conscientemente o meu desenvolvimento pessoal: corpo, alma e espírito.

Aos meus familiares e amigos (brasileiros e estrangeiros) que estiveram sempre presentes nessa minha caminhada.

Ao Professor Doutor José Roberto, pela amizade e orientação.

Ao Professor Doutor Albano Cavaleiro, pela amizade e orientação.

Aos professores e funcionários da Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT), da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC Minas), do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC - Portugal), pelo incentivo e suporte técnico dados ao desenvolvimento dos trabalhos.

Aos colegas pesquisadores da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná (UFPR), do Instituto Pedro Nunes (IPN - Portugal), do Instituto Tecnológico Nuclear, em Sacavém (ITN - Portugal), do Departamento de Física Aplicada da Universidade de Groningen (RUG - Holanda), do Instituto para Pesquisa de Materiais de Forschungszentrum Karlsruhe (IMF - Alemanha) e da Universidade Técnica de Praga (CTU - República Checa), pela colaboração e pelo suporte técnico dados ao desenvolvimento dos trabalhos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Programa Europeu de Bolsas de Alto Nível para a América Latina (Programa ALBAN), pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
2.3. Justificativas para o Trabalho	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Introdução	5
3.1.1. O Diamante e a Grafite	5
3.1.2. Filmes à Base de Carbono do tipo DLC	8
3.2. Filmes de Carbono Amorfo Com Variados Teores de Hidrogênio	11
3.2.1. Técnicas de Deposição	11
3.2.2. Microestrutura	20
3.2.2.1. Espectroscopia Raman	21
3.2.2.2. Modelos Estruturais para Filmes a-C:H	25
3.2.2.3. Inércia Microestrutural	27
3.2.3. Morfologia	31
3.2.4. Propriedades Mecânicas: Dureza e Módulo de Elasticidade	34
3.2.5. Propriedades Tribológicas	38
3.2.5.1. Tensões Residuais e Aderência	38
3.2.5.2. Coeficiente de Atrito e Resistência ao Desgaste	42
Referências Bibliográficas	48
4. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DO SISTEMA W-C, POR CO-PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	52
Resumo	52
4.1. Introdução	53
4.2. Parte Experimental	53
4.3. Resultados e Discussão	56
4.3.1. Estudo das Taxas de Deposição para Filmes à Base de C e de W	56

4.3.2. Desenvolvimento de Recobrimentos do Sistema W-C sem Polarização do Substrato	58
4.3.2.1. Composição Química e Taxa de Deposição	59
4.3.2.2. Estrutura e Morfologia	61
4.3.2.3. Propriedades Mecânicas	63
4.3.3. Desenvolvimento de Recobrimentos do Sistema W-C com Polarização do Substrato	63
4.3.3.1. Composição Química e Taxa de Deposição	64
4.3.3.2. Estrutura e Morfologia	66
4.3.3.3. Propriedades Mecânicas	70
4.4. Conclusões	72
Referências Bibliográficas	73
5. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DO SISTEMA W-C:H, POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	76
Resumo	76
5.1. Introdução	78
5.2. Parte Experimental	78
5.3. Resultados e Discussão	81
5.3.1. Intercamada de Cromo	81
5.3.2. Deposições de Recobrimentos do Sistema W-C	83
5.3.2.1. Composição Química e Taxa de Deposição	83
5.3.2.2. Estrutura e Morfologia	85
5.3.3. Deposições de Recobrimentos do Sistema W-C:H	88
5.3.3.1. Composição Química e Taxa de Deposição	88
5.3.3.2. Estrutura e Morfologia	89
5.3.4. Propriedades Mecânicas e Tribológicas	93
5.4. Conclusões	98
Referências Bibliográficas	99
6. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DO SISTEMA W-C:H, POR CO-PULVERIZAÇÃO CATÓDICA: MIGRAÇÃO PARA ESCALA SEMI-INDUSTRIAL	102
Resumo	102
6.1. Introdução	104

6.2. Parte Experimental	105
6.3. Resultados e Discussão	109
6.3.1. Preparação da Câmara de Deposição	109
6.3.2. Intercamadas à Base de Titânio e Carbono	112
6.3.3. Deposições de Recobrimentos do Sistema W-C:H	115
6.3.3.1. Composição Química e Taxa de Deposição	115
6.3.3.2. Estrutura e Morfologia	120
6.3.3.3. Propriedades Mecânicas e Aderência	122
6.3.3.4. Propriedades Tribológicas	124
6.4. Conclusões	131
Referências Bibliográficas	132
7. CONCLUSÕES	134
8. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	135
9. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	136
10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO	138
ANEXO	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Os estados de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1	5
Figura 3.2 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono.	6
Figura 3.3 - Representação das estruturas cristalinas do diamante (a) e da grafite (b). ...	6
Figura 3.4 - “Diagrama de fases ternário” de ligas de carbono amorfo.	8
Figura 3.5 - Representação esquemática de uma câmara de deposição convencional para a técnica de pulverização catódica em ambiente reativo e não reativo.	11
Figura 3.6 - Representação esquemática do processo de formação de um filme por pulverização catódica utilizando um catodo planar.	13
Figura 3.7 - Representação esquemática da interação do plasma com o alvo.	14
Figura 3.8 - Representação esquemática da distribuição relativa da espessura de um filme, numa superfície plana, em função do ângulo de projeção de uma partícula ejetada de um alvo por <i>sputtering</i>	15
Figura 3.9 - Representação esquemática da atuação dos campos magnético e elétrico num catodo planar <i>magnetron</i>	16
Figura 3.10 - Representação esquemática da erosão do alvo num sistema de pulverização catódica com campos magnéticos.	17
Figura 3.11 - Representação esquemática dos arranjos magnéticos utilizados no sistema <i>magnetron sputtering</i> : balanceado e desbalanceado.	18
Figura 3.12 - Comparação entre os vários tipos de espectros Raman do carbono.	22
Figura 3.13 - Representação esquemática da variação da posição do pico G e da razão I_D/I_G em função da desordem microestrutural do filme de carbono.	23
Figura 3.14 - Representação esquemática da variação da posição do pico D e pico G em função da composição microestrutural do filme de a-C.	25
Figura 3.15 - Representação esquemática da estrutura de uma ilha de a-C:H.	27
Figura 3.16 - Espectros Raman para uma série de filmes a-C depositados com diferentes temperaturas de deposição.	28
Figura 3.17 - Espectros Raman para uma série de filmes a-C pós-tratamento térmico. ..	29
Figura 3.18 - Correlação entre a temperatura e os parâmetros Raman para filmes a-C: razão I_D/I_G (a), posição do Pico G (b) e FWHM do Pico G (c).	30
Figura 3.19 - Imagens MEV dos filmes a-C depositados sobre metal duro com diferente polarização do substrato de: 200 V (a) e 760 V (b).	32

Figura 3.20 - Imagens MEV da secção transversal dos filmes a-C depositados com polarização de 760 V sobre: silício (a) e metal duro (b).	32
Figura 3.21 - Representação esquemática dos defeitos ocorridos durante o crescimento do filme a-C: vazio estrutural (a); vazio no filme (b); formação de flocos (c); formação de filme sobre partículas (d) e formação de colunas (e).	34
Figura 3.22 - Influência do teor de hidrogênio nas propriedades mecânicas de filmes à base de C. A imagem MEV apresentada é da secção transversal do filme a-C:H16.	35
Figura 3.23 - Representação esquemática de uma curva típica de carga-descarga <i>versus</i> profundidade de penetração para um filme ta-C:H.	36
Figura 3.24 - Variação dos valores de dureza em relação à porcentagem de ligações sp^3 para filmes ta-C.	36
Figura 3.25 - Variação dos valores de dureza em relação à polarização do substrato para filmes a-C.	37
Figura 3.26 - Variação dos valores de dureza em relação à polarização do substrato para filmes a-C:H.	38
Figura 3.27 - Representação esquemática de técnicas de avaliação da adesão prática de filmes: (a) por indentação – aumento da carga normal P ; (b) por riscamento no plano – aumento da carga normal sob deslizamento T	40
Figura 3.28 - Imagens de microscopia óptica de falhas ocorridas em filmes à base de C durante ensaio de riscamento no plano. Valores de carga crítica L_{C1} , L_{C2} e L_{C3} são indicados.	41
Figura 3.29 - Influência da umidade no comportamento friccional de filmes de a-C:H e ta-C.	42
Figura 3.30 - Representação esquemática das relações de contato num processo tribológico: (a) macromecânico, (b) material de transferência, (c) micromecânico, (d) triboquímico e (e) nanomecânico.	44
Figura 3.31 - Comportamento friccional de filme a-C:H na presença de umidade relativa do ar (5%, 65% e 85% UR).	45
Figura 3.32 - Efeito da pressão de vapor d'água sobre o comportamento friccional do ta-C.	45
Figura 3.33 - Efeito da temperatura sobre o comportamento friccional do filme a-C.	46

Figura 3.34 - Efeito da temperatura sobre o comportamento da taxa de desgaste do filme a-C em relação à contracorpos de alumínio, carbeto de tungstênio (WC) e alumina.	46
Figura 4.1 - Representação esquemática da (1) disposição dos alvos de C e W, (2) dos substratos (amostras) colados no porta-substratos e (3) da projeção de partículas a partir do alvo numa distribuição tipo cosseno, todos estes dentro da câmara de deposição.	54
Figura 4.2 - Representação esquemática da disposição dos substratos de Si colados no porta-substratos. Em destaque valores projetados de distância (mm) a partir do centro alvo de W (posição 0).	55
Figura 4.3 - Evolução da taxa de deposição dos filmes de W e C em função da distância a partir do centro do alvo de W.	58
Figura 4.4 - Evolução da taxa de deposição e composição química dos filmes do sistema W-C (% at. de W + % at. de C = 100 %) em função da distância a partir do centro do alvo de C.	59
Figura 4.5 - Evolução das fases nos difratogramas de raios X dos filmes do sistema W-C com o aumento da concentração de W.	61
Figura 4.6 - Micrografias MEV de filmes do sistema W-C com diferentes teores de W incorporado: (a) 4% at. de W, (b) 47% at. de W e (c) 71% at. de W.	62
Figura 4.7 - Evolução da composição química (% at. de W/ % at. de C) dos filmes do sistema W-C em função da distância projetada do centro do alvo de C.	64
Figura 4.8 - Evolução da taxa de deposição e da concentração de O nos recobrimentos do sistema W-C em função: (1) distância projetada do centro do alvo de C ($P_W = 120$ W) e (2) tensão de polarização do substrato.	65
Figura 4.9 - Evolução das fases nos difratogramas de raios X dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$ como função: (1) aumento da % at. de W e (2) utilização da polarização dos substratos.	67
Figura 4.10 - Evolução do espectro Raman para filmes à base de C: (a) 0, (b) 3 e (c) 10% at. de W.	68
Figura 4.11 - Intensidade do Pico D (a), FWHM do Pico G (b), posição do Pico G (c) e razão I_D/I_G (d) para filmes à base de C em função: (1) polarização dos substratos e (2) teor de W.	68

Figura 4.12 - Evolução do espectro Raman para filmes a-C e $WC_{1-x}/a-C$ com 10% at. de W, polarizado e não polarizado.	69
Figura 4.13 - Evolução da dureza dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$ em função: (1) concentração de W, (2) potência de deposição no alvo de W e (3) tensão de polarização do substrato.	70
Figura 4.14 - Evolução da carga crítica L_{C3} dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$ ($P_W = 120$ W) em função: (1) concentração de W e (2) tensão de polarização do substrato.	71
Figura 5.1 - Sistema de deposição Edwards: (a) alvo de C com pastilhas de W (alvo de Cr tampado por anteparo) e (b) alvo de Cr sob ação do plasma de Ar^+ (alvo de C+W protegido pelo anteparo), em destaque o porta-substratos.	79
Figura 5.2 - Fotografia do Sistema de medição da deflexão de amostras por perfilometria: (a) perfilômetro, (b) jogo de lâminas de vidro e (c) mesa, sendo (b) e (c) para alinhamento da amostra.	80
Figura 5.3 - Fotografia dos porta-substratos parafusados no sistema de deposição Edwards: (a) porta-substratos principal e (b) porta-substrato de amostra para ensaio de tensão residual.	80
Figura 5.4 - Representação esquemática da técnica de pino-sobre-disco.	81
Figura 5.5 - Sistema de fixação de amostras: (a) porta-substratos após limpeza do alvo de Cr (em destaque, área de projeção do alvo), (b) disposição das amostras no porta-substratos (em destaque, área de projeção do alvo, pontos de fixação do porta-substratos e valores de taxa de deposição em nm/min) e (c) porta-substratos com recurso para fixação mecânica de substratos (em destaque).	82
Figura 5.6 - Representação esquemática da disposição dos substratos dentro da câmara de deposição (a). Em destaque, fotografias das amostras durante o processo de deposição (b) e do alvo de C com as pastilhas de W (c).	83
Figura 5.7 - Fotografia do alvo C com pastilhas W após a deposição de filmes $WC_{1-x}/a-C$: (a) distribuídas sobre a região de erosão do alvo e (b) distribuídas em camadas dentro de orifícios no corpo do alvo.	84
Figura 5.8 - Representação esquemática do empilhamento das pastilhas de W nos orifícios presentes no alvo de C: (a) uma pastilha, (b) três pastilhas e (c) seis pastilhas..	84
Figura 5.9 - Difrátogramas de filmes à base de C (a). Desconvolução do difratograma do filme de $WC_{1-x}/a-C$ (b).	85

Figura 5.10 - Espectros Raman de $WC_{1-x}/a-C$: (a) 0% at., (b) 6% at., (c) 9% at. e (d) 12% at.	86
Figura 5.11 - Micrografia MEV de filme de $WC_{1-x}/a-C$ com 12% at. W.	88
Figura 5.12 - Difratoformas de filmes à base de C. Em destaque micrografias MEV e MET dos filmes hidrogenados (10% at. W, 39% at. H) e dos não hidrogenados (12% at. W).	90
Figura 5.13 - Espectros Raman de filmes à base de C: (a) a-C e $WC_{1-x}/a-C:H$ (~10% at. W): (b) 39% at. H, (c) 33% at. H e (d) 28% at. H.	91
Figura 5.14 - Curvas de atrito para filmes à base de C depositados com e sem W e H. Em destaque, micrografias da pista de desgaste e da camada de transferência aderida ao contracorpo utilizado (esfera em aço 100Cr6) após 26.500 ciclos de deslizamento. ...	95
Figura 6.1 - Representação esquemática do Sistema de deposição TEER: (1) câmara de deposição, (2) sistema para geração do vácuo, (3) sistema magnetron não balanceado, (4) porta-substratos, (5) sistema de preparação dos gases precursores e (6) sistema de refrigeração do equipamento.	105
Figura 6.2 - Fotografia da câmara de deposição. Em destaque a disposição dos alvos dentro da câmara num ângulo de 90°.	106
Figura 6.3 - Fotografia do tribômetro preparado para realização de ensaios com atmosfera controlada.	108
Figura 6.4 - Fotografia da câmara de deposição montada após limpeza mecânica (a) e de um catodo desmontado para avaliação (b), ímã em destaque.	109
Figura 6.5 - Desenvolvimento da configuração do alvo C+W em função da zona de erosão do alvo: (a) alvo de C com 14 pastilhas de W parafusado no catodo, (b) alvo de Ti com 24 pastilhas de W, (c) ação do plasma sobre o alvo de Ti+W e (d) estudo para definição de um novo modelo de alvo com pastilhas metálicas incorporadas.	110
Figura 6.6 - Colagem dos alvos de C: (a) preparação da base de cobre com cola prata – em destaque guia para posicionamento do alvo, (b) alvo de C secando ao ar livre e (c) alvo de C+W liberado para uso.	111
Figura 6.7 - Fotografia dos porta-substratos. Em destaque: (1) substratos para ensaios diversos e (2) os sentidos de rotação e translação dos porta-substratos.	111
Figura 6.8 - Fotografia da câmara de deposição TEER preparada para a deposição de filmes de Ti. Em destaque os substratos de Si colados no porta-substratos.	113

Figura 6.9 - Fotografia do recobrimento a-C:H delaminado: (a) por microscopia óptica, (b) por MEV e (c) detalhe em MEV da delaminação entre o recobrimento e a intercamada de Ti.	114
Figura 6.10 - Espectros Raman normalizados para filmes a-C (a) e a-C:H depositados com: 10% (b), 20% (c), 30% (d) e 50% pCH ₄ /p _{total} (e). Em destaque estão as curvas de desconvolução do pico G (em vermelho) e pico D (em azul).	117
Figura 6.11 - Espectros Raman normalizados para os recobrimentos à base de C: a-C (a), WC _{1-x} /a-C (b), WC _{1-x} /a-C:H (c) e a-C:H (d). Em destaque as posições do pico D e pico G.	120
Figura 6.12 - Espectros Raman dos filmes WC _{1-x} /a-C (a) e WC _{1-x} /a-C:H (b). Em destaque a desconvolução dos espectros Raman.	122
Figura 6.13 - Micrografias ópticas das trilhas de riscamento dos filmes: (a) a-C, (b) WC _{1-x} /a-C e (c) WC _{1-x} /a-C:H. Em destaque a direção do riscamento e os valores de L _{C1} e L _{C3}	124
Figura 6.14 - Curvas de atrito para filmes à base de C depositados com e sem W e H, em ambiente com 50% UR. Em destaque, micrografias da pista de desgaste após 20.000 ciclos.	125
Figura 6.15 - Curvas de atrito em função da UR para filmes WC _{1-x} /a-C. Em destaque, micrografias da pista de desgaste após 20.000 ciclos.	127
Figura 6.16 - Espectros Raman para filmes WC _{1-x} /a-C como depositado (a) e após ensaio de PSD com 30% UR: na pista de desgaste (b) e no material da camada de transferência aderida na esfera (c).	128
Figura 6.17 - Espectros Raman normalizados do material da camada de transferência aderida ao contracorpo após ensaios de PSD em filmes WC _{1-x} /a-C: para 30% UR e para 80% UR.	129
Figura 6.18 - Curvas de atrito em função da UR para filmes WC _{1-x} /a-C:H. Em destaque, micrografias da pista de desgaste após 20.000 ciclos.	130

LISTA DE TABELAS

Tabela V.1 - Taxa de deposição, espessura e composição química dos filmes de WC _{1-x} /a-C.	84
Tabela V.2 - Parâmetros Raman para os filmes à base de C em função da composição química e da configuração do equipamento de deposição.	86
Tabela V.3 - Taxa de deposição e composição química dos filmes à base de C.	89
Tabela V.4 - Influência do H nos parâmetros Raman de filmes a-C com ~10% at. W incorporado.	91
Tabela V.5 - Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes à base de C.	94
Tabela VI.1 - Parâmetros iniciais de deposição, taxa de deposição, teor de H e razão I _D /I _G para os filmes à base de C, na condição I.	116
Tabela VI.2 - Parâmetros iniciais de deposição, taxa de deposição, composição química e dureza para os filmes à base de C, na condição II.	118
Tabela VI.3 - Parâmetros iniciais de deposição, teor de W e taxa de deposição para os filmes à base de C, na condição III.	119
Tabela VI.4 - Composição química, parâmetros Raman e dureza para os filmes à base de C.	121
Tabela VI.5 - Resultados de dureza e adesão prática para os filmes à base de C.	123
Tabela VI.6 - Propriedades tribológicas para os filmes à base de C.	126
Tabela VI.7 - Parâmetros Raman e propriedades tribológicas para os filmes WC _{1-x} /a-C em função da umidade relativa do ar.	127
Tabela VI.8 - Parâmetros Raman e propriedades tribológicas para os filmes WC _{1-x} /a-C:H em função da umidade relativa do ar.	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Algumas aplicações para os filmes de DLC.	7
Quadro 3.2 - Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite.	10
Quadro 3.3 - Parâmetros para configuração de um equipamento convencional de deposição por pulverização catódica.	12
Quadro 6.1 - Condições de configuração da câmara de deposição em função dos alvos.	112

LISTA DE NOTAÇÕES

a-C	-	carbono amorfo
a-C:H	-	carbono amorfo hidrogenado
Ar	-	argônio
Ar ⁺	-	argônio ionizado
C	-	carbono
C ₂ H ₂	-	acetileno
CH	-	carbono hidrogenado
CH ₄	-	metano
COF	-	coeficiente de fricção
Cr	-	cromo
DLC	-	diamond like carbon
E	-	módulo de elasticidade
F _n	-	força normal
FWHM	-	largura a meia altura
h	-	espessura
H	-	dureza
H	-	hidrogênio
Razão H/E	-	relação entre a dureza e o módulo de elasticidade do material
Razão I _D /I _G	-	relação entre a intensidade relativa dos picos D e G do espectro Raman de um filme à base de carbono
L _C	-	carga crítica característica para a definição de falhas num recobrimento, durante um ensaio de riscamento no plano
L _{C1}	-	carga crítica para a primeira falha observada num recobrimento, durante um ensaio de riscamento no plano
L _{C2}	-	carga crítica para a exposição parcial do substrato, durante um ensaio de riscamento no plano
L _{C3}	-	carga crítica para a exposição completa do substrato, durante um ensaio de riscamento no plano
P	-	potência
P _C	-	potência no alvo de carbono
P _{C+W}	-	potência no alvo de carbono com pastilhas de tungstênio

P_{Cr}	-	potência no alvo de cromo
Razão p_{CH_4}/p_{total}	-	pressão relativa de metano em relação a pressão de deposição
P_{dep}	-	potência de deposição
pH	-	potencial de hidrogênio
P_{Ti}	-	potência no alvo de titânio
p_{total}	-	pressão de deposição total
P_W	-	potência no alvo de tungstênio
SiC	-	carboneto de silício
SiH ₄	-	silano
sp^1 , sp^2 e sp^3	-	estados de hibridização do carbono
Razão sp^2/sp^3	-	fator que indica a relação entre a presença de anéis aromáticos e de ilhas da fase sp^2 num material de carbono cuja matriz é formada por fase sp^3
ta-C	-	carbono amorfo tetraédrico
ta-C:H	-	carbono amorfo tetraédrico hidrogenado
t_{dep}	-	taxa de deposição
V_S	-	polarização do substrato
W	-	tungstênio
Razão W/C	-	razão entre o percentual atômico de W em relação ao de C
WC	-	carboneto de tungstênio
W-C	-	sistema de deposição de recobrimentos que utiliza o tungstênio e o carbono como fonte de espécies para geração de filmes em ambiente não reativo
β -WC _{1-x}	-	fase cristalina do carboneto de tungstênio
WC _{1-x} /a-C	-	carbono amorfo com tungstênio incorporado
WC _{1-x} /a-C:H	-	carbono amorfo hidrogenado com tungstênio incorporado
W-C:H	-	sistema de deposição de recobrimentos que utiliza o tungstênio e o carbono como fonte de espécies para geração de filmes em ambiente reativo
% at.	-	porcentagem atômica
% UR	-	porcentagem de umidade relativa
μ	-	coeficiente de atrito
σ	-	tensão residual

RESUMO

Recobrimentos $WC_{1-x}/a-C:H$, depositados via co-pulverização catódica de alvos de C com e sem pastilhas de W, em ambiente reativo, foram ensaiados com a técnica de deslizamento no plano tipo pino-sobre-disco (PSD) para avaliação do seu comportamento tribológico. Esses filmes foram desenvolvidos a partir da análise de recobrimentos à base de C (a-C, a-C:H e $WC_{1-x}/a-C$) e otimizados em função dos teores de W e H (~10% at. e ~25% at., respectivamente). Os ensaios de PSD foram realizados sob condições previamente determinadas, buscando-se, com isso, permitir a avaliação da performance do filme hidrogenado em 3 condições: 30%, 50% e 80% de umidade relativa do ar (UR). Para tanto, foram otimizadas soluções salinas saturadas específicas para se obter os referidos valores UR e adaptações foram realizadas num equipamento convencional de ensaio PSD. Ensaios preliminares com os filmes $WC_{1-x}/a-C$ e a-C foram realizados para possibilitar a otimização dos parâmetros de ensaio para essa nova configuração de equipamento. Com esses ensaios de PSD em atmosfera controlada, foram estudadas tanto a influência do H e do W no comportamento friccional do filme quanto a influência da UR na resposta do recobrimento ao esforço de deslizamento. Quanto à influência do W e do H nos filmes, apesar de apresentarem valores de dureza com aproximadamente a mesma ordem de grandeza ($H = 12 - 14$ GPa), os filmes a-C, $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$ apresentaram diferentes respostas friccionais quando testados em ambiente com 50% UR (0,22, 0,05 e 0,01, respectivamente). No geral, houve uma significativa diminuição do coeficiente de atrito com a hidrogenização do $WC_{1-x}/a-C$ ([0,01 – 0,05] contra [0,05 – 0,20] para os filmes não hidrogenados). Ensaios de espectroscopia Raman nas pistas de desgaste mostraram (para ambos os filmes) uma leve diminuição na razão I_D/I_G , sinalizando uma possível grafitação dos filmes nessa região de contato com o contracorpo. Foi observado também que, para os filmes com W incorporado, com o aumento da UR, houve um aumento também do coeficiente de atrito dos filmes, supostamente causado por um processo de oxidação do material de transferência (partículas do filme e do contracorpo). Análises de espectroscopia Raman do material de transferência aderido ao contracorpo (uma esfera aço) indicaram a presença de óxido de ferro nesse material.

Palavras-chave: DLC, carbono, DLC dopado com W, hidrogenização, propriedades tribológicas.

ABSTRACT

WC_{1-x}/a-C:H coatings were deposited by co-sputtering carbon targets without and with incrustated W-pellets. The coatings were tested in sliding mode in a pin-on-disk (POD) apparatus for the evaluation of their tribological properties. These films were developed based on preliminary studies on C-based coatings (a-C, a-C:H e WC_{1-x}/a-C) being the optimization based on the analysis of the influence of W and H contents on the films properties. Optimum values were found to be ~10 at.% and ~25 at.%, respectively). POD tests of hydrogenated films were carried out in three relative humidity (RH) contents, 30%, 50% e 80% RH. To reach this goal, POD apparatus was modified to allow working in controlled atmospheres created by specific and optimized saturated saline solutions, to achieve the desired RH values. The optimization of the test conditions in the modified POD equipment was performed through preliminary tests with WC_{1-x}/a-C e a-C coatings. The influence of both H and W contents on the friction coefficient of the film was studied. Similarly, the influence of RH values on the sliding behaviour was analysed. Although a-C, WC_{1-x}/a-C e WC_{1-x}/a-C:H coatings had approximately the same hardness (H = 12 – 14 GPa), they showed different frictional behaviour when tested in 50% RH environment (0.22, 0.05 e 0.01, respectively). Generally, a significant reduction of the friction coefficient was achieved in hydrogenated WC_{1-x}/a-C film ([0,01 – 0,05] against [0,05 – 0,20] for non-hydrogenated films). Raman analyses of the worn tracks showed (in both cases) a small reduction of I_D/I_G ratio, suggesting film graphitization in the contact zone against the counterbody. For the coatings with incorporated W, there was an increase of the friction coefficient with increasing RH values, as a result of the oxidation of the transfer material either from the film or the counterbody. Raman analysis of the transfer material adherent to the counterbody (steel ball) showed the presence of iron oxide.

Keywords: DLC, carbon films, W-doped DLC, hydrogenization, tribological properties.

1. INTRODUÇÃO

A força motriz para o estudo da deposição de filmes finos baseados em carbono foi o interesse em materiais com propriedades próximas às do diamante, tema objeto de investigações desde os anos 30. Tais materiais têm sido tratados como DLC (Diamond Like Carbon ou carbono tipo diamante). No presente momento, a grande maioria das empresas fornecedoras de recobrimentos à base de carbono tem, no seu “portfólio”, soluções diversas baseadas nesse tipo de recobrimentos, cada uma delas proporcionando um conjunto de propriedades requisitadas para utilizações pré-determinadas.

Filmes de DLC têm alta dureza e baixo coeficiente de atrito contra metais. Por esse motivo, esses filmes encontram um número cada vez maior de aplicações como recobrimentos para redução de atrito e maior resistência ao desgaste. Tais características resultam da estrutura peculiar desses filmes constituída por uma rede amorfa de átomos de carbono e, algumas vezes, hidrogênio, em estados de hibridização diferentes. No entanto, essas camadas têm alta tensão residual, o que compromete sua integridade e uso. Para contornar essa limitação, tem-se investigado os benefícios da incorporação de outros elementos à sua microestrutura, inclusive metais.

A incorporação de elementos metálicos (ex. cobre, tungstênio, titânio, cromo) e não metálicos (ex. silício) a filmes DLC tem sido muito utilizada para se aumentar a tenacidade dos recobrimentos. Também a deposição desses filmes com ou sem hidrogênio tem sido um ponto de muita discussão, principalmente quando o que é requerido na aplicação final é a melhoria das propriedades tribológicas, em ambientes diversos e com diferentes valores de umidade relativa do ar. Esse trabalho versa sobre o estudo de filmes à base de carbono com tungstênio incorporado, depositados por pulverização catódica e que contêm diferentes teores de hidrogênio.

Filmes finos do sistema W-C:H têm sido estudados e aplicados com sucesso, predominantemente sob a forma de multicamadas, apresentando efeito autolubrificante, o que propicia redução de lubrificantes, custos de produção e impacto ambiental. Contudo, o

controle da sua deposição é difícil de ser realizado industrialmente, especialmente em formas complexas.

Assim, tem-se buscado uma estrutura nanocompósita alternativa, numa disposição característica dos denominados recobrimentos multifásicos. A associação de filmes do sistema W-C:H e DLC, processados por pulverização catódica, poderá resolver os problemas encontrados individualmente em cada um desses materiais. Esse trabalho buscou desenvolver estruturas adequadas desses filmes, efetuando-se um estudo detalhado e sistemático que envolveu diferentes teores de cada uma das fases, a sua distribuição e as dimensões de cada uma delas em ambiente laboratorial e semi-industrial. Para se obter essas estruturas, para além da variação óbvia das potências de deposição e pressão parcial do gás reativo que permitem controlar a composição química, estudar-se-á essencialmente a influência dos parâmetros de deposição que têm efeito direto na mobilidade dos átomos (temperatura e polarização do substrato), fator que determinará a segregação de fases necessária à obtenção da estrutura nanocompósita.

Para tanto, esse trabalho foi dividido em três etapas: (1) otimização de parâmetros de deposição e do teor de tungstênio para produção de filmes à base de carbono em ambiente laboratorial (capítulo 4); (2) otimização do teor de hidrogênio para incorporação a esse filme (capítulo 5); (3) transição do processo de deposição do ambiente laboratorial para o ambiente semi-industrial visando a obtenção de filmes com mesmas características (capítulo 6).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de recobrimentos amorfos autolubrificantes oriundos do sistema W-C:H, depositados por pulverização catódica a partir de alvos de tungstênio e carbono em ambiente não reativo e reativo na presença de metano.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da adição de tungstênio e da hidrogenização no comportamento mecânico e friccional de filmes à base de carbono.
- Avaliar a influência da umidade relativa do ar no comportamento friccional de recobrimentos do sistema W-C:H.
- Avaliar as transformações estruturais/microestruturais desses recobrimentos a ensaios de deslizamento tipo pino-sobre-disco, por meio de espectroscopia Raman.

2.3. Justificativas para o Trabalho

Filmes de DLC com características autolubrificantes e alta resistência ao desgaste têm alto valor no mercado de dispositivos de alto desempenho, tais como meios magnéticos, sistemas microeletromecânicos e micro-optoeletrônicos, sistemas ópticos (Robertson, J, 2002), como faróis e lentes, componentes de sistemas de transmissão de potência para veículos de transporte, ferramentas, dentre outros. No entanto, tais filmes tendem a ter alta tensão residual, o que compromete seu uso efetivo, afetando principalmente a sua aderência a materiais de substratos. Sendo assim, as equipes do Departamento de Engenharia Mecânica da

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC – Portugal) e do Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC – Brasil) têm investigado a viabilidade técnica de diferentes processos para preparo de filmes à base de carbono, bem como benefícios da incorporação de elementos metálicos e não metálicos em tais filmes. Nessas investigações, uma questão central tem sido a influência de elementos como tungstênio, titânio e silício sobre a dureza, a aderência e o coeficiente de atrito dos filmes, características determinantes para o sucesso das respectivas técnicas de deposição.

São vários os processos e técnicas para produção de filmes de DLC, sobretudo técnicas de deposição física em fase de vapor (PVD - physical vapour deposition) e de deposição química em fase de vapor (CVD - chemical vapour deposition). Uma das técnicas de PVD mais utilizadas para a produção de filmes de DLC é a de pulverização catódica de alvos de grafite: num modelo simples, em um eletrodo, é colocado o alvo de grafite e em outro, os substratos a serem revestidos. Para a incorporação de metais, utiliza-se um equipamento com mais eletrodos (para a colocação de alvos com os outros elementos – técnica de co-pulverização) ou se introduz no alvo de carbono o metal para incorporação. Dentre as técnicas de CVD, a mais utilizada é a deposição química em fase de vapor assistida por plasma por possibilitar reações químicas em temperaturas mais baixas que as utilizadas nos processos convencionais de CVD. Isso permite aumentar em muito a diversidade de substratos a serem depositados.

Em buscas realizadas em banco de dados acessíveis ao doutorando durante esse trabalho (acervo técnico do CETEC e UFOP/REDEMAT, Periódicos CAPES, “Web of Science” e “Science Direct”), não foram encontrados trabalhos de outras equipes de instituições nacionais de ciência e tecnologia que tenham empregado a técnica de co-pulverização catódica em ambiente reativo para o desenvolvimento de filmes de carbono hidrogenado com tungstênio incorporado em equipamento semi-industrial. Em escala internacional, a técnica ainda é pouco utilizada, apesar de estar clara a sua relevância. Sendo assim, nesse trabalho, filmes amorfos de carbono hidrogenados com metal incorporado foram depositados em equipamento semi-industrial, utilizando uma técnica de deposição híbrida: co-pulverização catódica de alvos carbono com e sem pastilhas de tungstênio em ambiente reativo (gás Ar + CH₄). O metal tungstênio foi escolhido como elemento de incorporação devido a sua afinidade com o carbono.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Introdução

3.1.1. O Diamante e a Grafite

O carbono é um elemento de características únicas dentre todos os outros devido à grande diversidade de configurações que pode formar consigo ou com outros elementos. Dotado de quatro elétrons de valência, o carbono pode se apresentar nos estados de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1 (figura 3.1) e suas formas alotrópicas apresentam propriedades significativamente diferentes, conforme os estados de hibridização dos seus átomos.

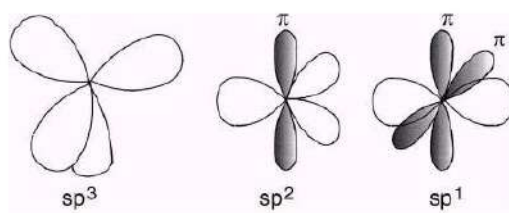


Figura 3.1 - Os estados de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1 [1].

Na natureza, o carbono é encontrado em duas formas puras e cristalinas, a grafite e o diamante, em torno das quais a humanidade tem construído aplicações e cultura por séculos. No diamante, um semicondutor, os átomos de carbono estão no estado de hibridização sp^3 e, por isso, apresenta altos valores de dureza^[1,2]. Em cada sítio sp^3 , os quatro elétrons de valência do carbono constituem, cada um, um vértice dum tetraedro regular formado pela hibridização sp^3 , gerando assim quatro ligações σ (sigma) com os átomos vizinhos. Os dois elétrons de cada ligação σ ocupam, então, os estados σ da banda de valência, estando separados dos estados vazios σ^* da banda de condução por um *gap* de energia relativamente grande (5,5 eV). *Gap* é a energia necessária para que um elétron “salte” da banda de valência para a banda de condução, figura 3.2. A força das ligações σ faz do diamante o sólido mais duro conhecido.

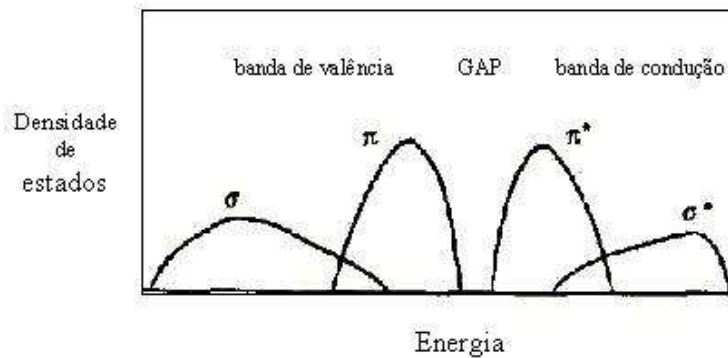


Figura 3.2 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono^[1].

A outra forma natural do carbono, a grafite, é formada por um empilhamento de camadas de carbono com hibridização sp^2 , onde três dos quatro elétrons de valência formam uma estrutura planar trigonal composta por ligações σ fortes. O quarto elétron restante compõe um orbital π (pi) localizado em posição normal ao plano de ligações σ , podendo formar então ligações π com orbitais π de sítios adjacentes. Essas ligações, mais fracas que as ligações σ , são tratadas como forças de van der Waals e, juntamente com as ligações σ , fazem da grafite um material anisotrópico. As ligações π formam, em geral, estados ocupados π na banda de valência e estados vazios π^* na banda de condução. As ligações π ficam perto do nível de Fermi e o *gap* de energia entre os estados π e π^* é pequeno, figura 3.2. A figura 3.3 mostra as estruturas do diamante e da grafite.

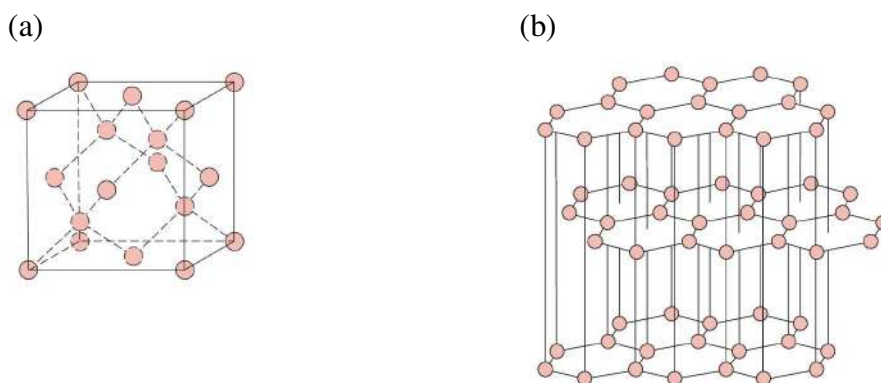


Figura 3.3 - Representação das estruturas cristalinas do diamante (a) e da grafite (b)^[3].

Sendo assim, conhecendo as propriedades únicas que possui o diamante e a sua condição de não ser estável nas condições ambientes, entende-se o grande interesse por parte da comunidade científica em sintetizá-lo. Diamantes sintéticos metaestáveis, produzidos por meio de crescimento de fases cristalinas sob baixas pressões, mediante vaporização de cristais de diamante^[4], foram produzidos no início do século XX, dando partida ao desenvolvimento de novos processos de síntese. Em 1970, Aisenberg, usando deposição por feixe direto de íons, produziu um material constituído de estados de hibridização sp^2 e sp^3 , com propriedades semelhantes às do diamante e contendo significativa quantidade de hidrogênio^[5]. A esse material à base de carbono, deu-se o nome de Carbono tipo Diamante (*Diamond-like carbon* – DLC). Filme de DLC tem alta dureza e baixo coeficiente de atrito contra metais. Por esse motivo, esses filmes encontram um número cada vez maior de aplicações como recobrimentos para redução de atrito e desgaste. No entanto, esses recobrimentos apresentam alta tensão interna residual, o que compromete seu uso. O quadro 3.1 apresenta algumas das demandas de engenharia supridas por esse tipo de material, empregado comercialmente na forma de filmes finos sobre substratos diversos.

Propriedade	Tipo de uso	Aplicação
Transparência no visível e na região do infravermelho.	Recobrimentos ópticos.	Recobrimentos anti-reflectivos e resistentes ao desgaste.
Alta dureza, resistência à corrosão e ao desgaste, baixo coeficiente de atrito.	Recobrimentos tribológicos.	Recobrimentos protetores para dispositivos eletrônicos e ferramentas de corte.
Inércia química.	Recobrimentos quimicamente passivados.	Camada protetora e anti-corrosiva para implantes biológicos e dispositivos eletrônicos.

Quadro 3.1 - Algumas aplicações para os filmes de DLC^[6,7].

3.1.2. Filmes à Base de Carbono do tipo DLC

As ligações sp^3 , presentes no DLC, conferem, a esse material, alta dureza, inércia química à baixa temperatura ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$), inércia eletroquímica e propriedades ópticas atrativas em função do seu alto *gap*. Contudo, a presença aleatória das ligações sp^2 na estrutura desse material, se não controlada, pode comprometer todas essas propriedades.

Recobrimentos à base de carbono tipo DLC não consistem somente de filmes de carbono amorfo (*amorphous carbon* - a-C), mas também de ligas hidrogenadas (a-C:H). Apresentada por JACOB e MOLLER (1993), a figura 3.4 mostra a composição das várias formas de filmes DLC por meio de um “diagrama de fases ternário”^[1].

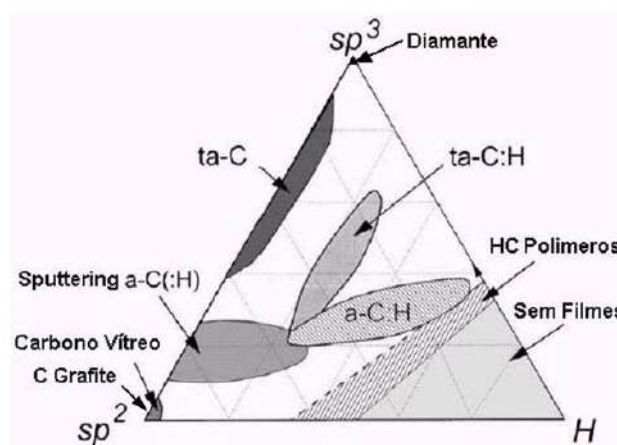


Figura 3.4 - “Diagrama de fases ternário” de ligas de carbono amorfo^[1].

No canto inferior esquerdo desse diagrama, estão os recobrimentos de carbono amorfo com formação gráfitica (C grafite), tais como o carbono vítreo; e no vértice superior, os filmes com características mais próximas do arranjo cristalino do diamante. Já no canto inferior direito, é mostrada uma faixa que limita um triângulo cujas composições não levam à formação de filmes, pois as moléculas dessa região se apresentam no estado gasoso, cujos polímeros hidrocarbonetados tipo polietileno $(\text{CH}_2)_n$ e poliacetileno $(\text{CH})_n$ são formados por átomos de carbonos ligados em cadeias lineares longas, ficando as outras duas bandas de valência restantes do carbono para serem usadas em ligações duplas ou com outros elementos, como o hidrogênio^[1]. Os espaços em branco do diagrama não são representados, pois ainda não foram produzidos filmes com essas características ou não foram estudados. Portanto, a posição

específica de um material DLC nesse diagrama é determinada pelo sistema de deposição e seus parâmetros^[1].

Técnicas de deposição de vapor, tais como a de pulverização catódica (*sputtering*), têm sido desenvolvidas para produzir a-C com maior percentual de ligações sp^3 , gerando uma quantidade maior de interconexões entre as moléculas, o que formaria redes com ligações fortes de C-C com alta cristalinidade, figura 3.4. Sendo assim, segundo MCKENZIE (1996), se houver um aumento significativo na fração de ligações sp^3 , a denominação sugerida para esse a-C é a de carbono amorfo tetraédrico (ta-C), para distingui-lo do a-C grafítico. A deposição por pulverização catódica também serve para a produção de filme com característica grafítica, denominado carbono amorfo hidrogenado com baixo teor de hidrogênio (a-C:H)^[1].

Alguns métodos de deposição, tal como a deposição química de vapor assistida por plasma (*plasma assisted chemical vapour deposition* - PACVD), podem produzir composições no interior do diagrama apresentado na figura 3.4, produzindo um carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) com um aspecto mais polimérico. Esse carbono amorfo contém uma porcentagem da ligação sp^3 menor se comparado com o do filme ta-C, sendo que seu teor de hidrogênio está na faixa de 30 a 40%. Porém, um filme com maior índice de ligações sp^3 e menor índice de hidrogênio pode ser produzido por meio de reatores de PACVD com alta densidade de plasma. A alta densidade de plasma promoveria uma maior desorganização e bombardeamento das moléculas, retirando hidrogênio das mesmas e substituindo-o por carbono, resultando em redes com maior conectividade. E esse filme seria, conforme WEILER (1994), chamado de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H). Sendo assim, conhecendo-se as várias configurações de filmes à base de carbono, pode-se otimizar o desempenho do conjugado filme/substrato mediante ao variado conjunto de propriedades físico-químicas que esses filmes apresentam, quadro 3.2.

Como um dos objetivos desse trabalho é o estudo da influência do hidrogênio no comportamento dos filmes DLC, a técnica de deposição escolhida para o desenvolvimento dos filmes foi a de pulverização catódica, em ambiente reativo e não reativo, por permitir produzir filmes com e sem a presença de hidrogênio. E, por isso, foi dado maior enfoque nesse capítulo de revisão bibliográfica aos filmes associados a essa técnica de deposição.

Propriedades	Material		
	Diamante	Carbono amorfo	Grafite
Estrutura cristalina	Cúbica a = 3,567Å	Amorfa, mistura de sítios sp ² e sp ³	Hexagonal a = 2,47Å c = 6,79Å
Densidade (g cm ⁻³)	3,515	ta-C = 3,1 a-C:H duro = 1,6-2,2 a-C:H macio = 1,2-1,6 ta-C:H = 2,4	2,267
Estabilidade Química	Inerte, ácidos inorgânicos	Inerte, ácidos e solventes inorgânicos	Inerte, ácidos inorgânicos
Dureza (GPa)	100	ta-C = 80 a-C:H duro = 10-20 a-C:H macio = <10 ta-C:H = 50	-
Transparência	Ultra Violeta Visível Infravermelho	Visível Infravermelho	Opaco
Gap óptico (eV)	5,5	ta-C = 2,5 a-C:H duro = 1,1-1,7 a-C:H macio = 1,7-4 ta-C:H = 2,0-2,5	0
sp ³ (%)	100	ta-C = 80-88 a-C:H duro = 40 a-C:H macio = 60 ta-C:H = 70	zero
H (%)	zero	ta-C = 0 a-C:H duro = 30-40 a-C:H macio = 40-50 ta-C:H = 30	zero

Quadro 3.2 - Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite^[1,8].

3.2. Filmes de Carbono Amorfo Com Variados Teores de Hidrogênio

3.2.1. Técnicas de Deposição

Comercialmente, umas das técnicas de deposição de filmes mais utilizadas para se produzir DLC é a de pulverização catódica, figura 3.5. Porém, independentemente da configuração do equipamento para a aplicação da técnica de pulverização catódica sempre terão que ser respeitadas três etapas para a deposição de um recobrimento: a transformação do material a depositar em fase gasosa (ejeção de espécies); o transporte do vapor entre a fonte emissora de espécies e os substratos; a condensação do vapor à superfície do substrato (adátamos) e a respectiva formação dos recobrimentos. E, sendo assim, interferindo numa dessas três etapas, seria possível modificar as propriedades físicas dos filmes a serem depositados.

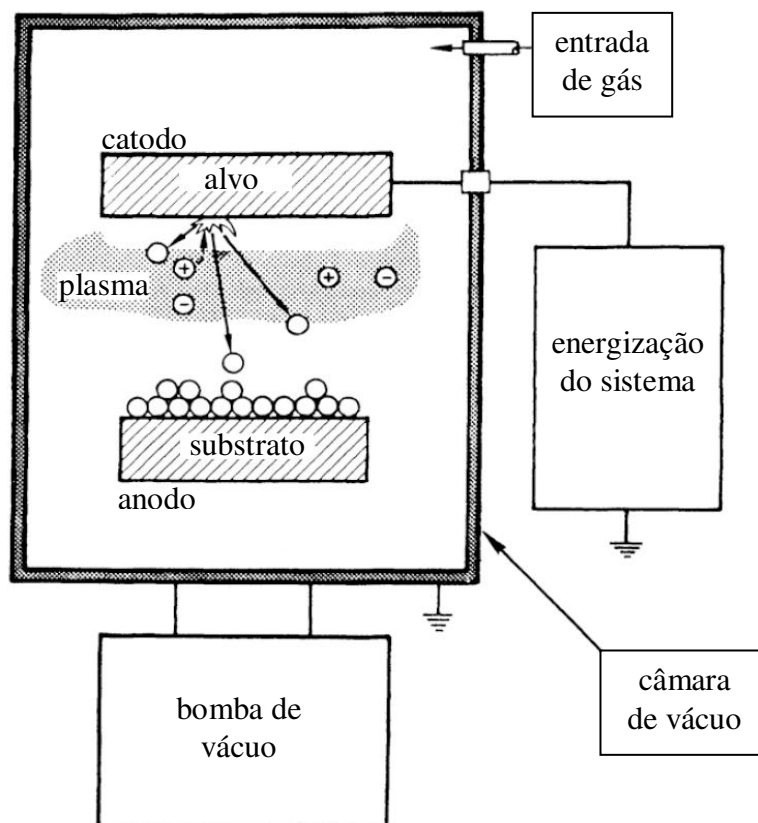


Figura 3.5 - Representação esquemática de uma câmara de deposição convencional para a técnica de pulverização catódica em ambiente reativo e não reativo^[10].

Os principais parâmetros a serem definidos e controlados num processo de deposição por pulverização catódica são a potência de deposição, a pressão de deposição e a polarização do substrato. A potência de deposição é função da relação entre a potência elétrica imposta pela fonte de energização elétrica do sistema e a área superficial do alvo utilizado. Esse parâmetro afeta, diretamente, as características de descarga do plasma, as quais estão relacionadas com a intensidade de corrente elétrica utilizada no alvo e com a diferença de potencial elétrica entre o alvo e o plasma. A pressão de deposição ou pressão de trabalho, parâmetro que é função da quantidade de gás presente na câmara de deposição – gás reativo ou não, determinará a quantidade de espécies disponíveis para a geração e manutenção do plasma. A polarização do substrato (também conhecido como *self-bias*, V_s) é o parâmetro que atua na mobilidade do átomo arrancado do alvo sobre a superfície do substrato durante o processo de nucleação e crescimento do filme (espécie essa chamada de adátomo). Esse parâmetro influencia principalmente a morfologia dos recobrimentos. As principais configurações de equipamento utilizadas na técnica de pulverização catódica são mostradas no quadro 3.3.

A geometria dos catodos	cilíndricos
	circular
	planar
A forma de excitação do plasma	corrente contínua (c.c.)
	corrente alternada (c.a.)
A atmosfera do processo	reativo
	inerte

Quadro 3.3 - Parâmetros para configuração de um equipamento convencional de deposição por pulverização catódica^[10].

Para a deposição de filmes a-C via pulverização catódica, comumente se utilizam dois eletrodos contendo, em um deles, o alvo de carbono (grafite policristalino - catodo) e, no outro, os substratos a serem revestidos (anodo). Com essa técnica de deposição, o alvo de grafite é bombardeado por partículas ionizadas oriundas de uma nuvem de plasma gerada a partir de um gás precursor (neste caso, o argônio - Ar), figura 3.6, choque que provoca o arrancamento (ou espirramento – *sputtering*) de átomos formadores da fina camada de carbono sobre os substratos.

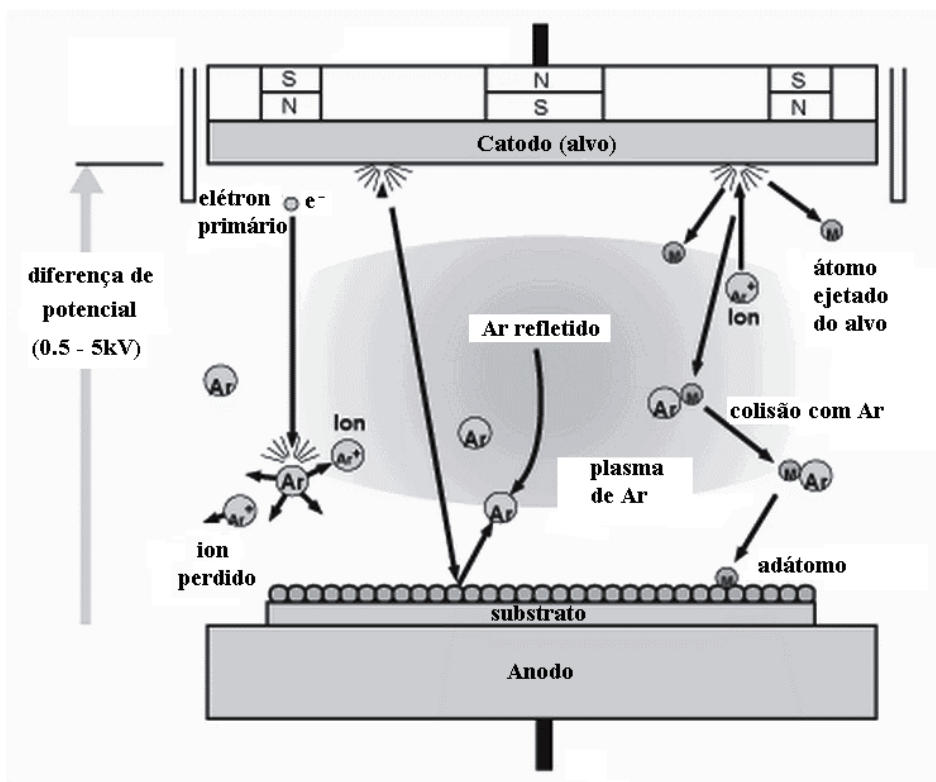


Figura 3.6 - Representação esquemática do processo de formação de um filme por pulverização catódica utilizando um catodo planar^[11].

O plasma é formado a partir da ionização do gás por descargas elétricas na faixa de descargas luminosas (o plasma de Ar apresenta-se numa coloração próxima a da cor violeta). Ele é gerado e mantido por campos elétricos com corrente alternada (c.a.) ou contínua (c.c.). Um dos critérios para a escolha da configuração de equipamento para geração do plasma é o caráter de isolante elétrico ou não, c.a. ou c.c. respectivamente, do material do alvo. No caso dos campos elétricos formados por corrente alternada, as frequências típicas oscilam de 100 kHz a 13,56 MHz na faixa de rádio-frequência (r.f.), podendo chegar a 2,45 GHz na faixa de micro-ondas. Normalmente o valor utilizado para esse tipo de atividade é de 13,56 MHz.

Apesar de todos esses recursos para promover a geração do plasma, um fato deverá ser sempre ressaltado: a diferença de massa entre os elétrons e as partículas formadoras do gás precursor (íons, átomos e moléculas). A ionização de um gás começa pela transferência de energia de movimento (colisão elástica) de um elétron para uma das partículas formadoras do gás, figura 3.6. Sendo assim, esse elétron ou grupo de elétrons deverá acumular energia

suficiente para iniciar o processo de excitação e ionização dessas partículas pesadas^[10]. Portanto, a facilidade para iniciar o processo de ionização de um gás ficará associada à quantidade de massa de gás que se fizer presente nesse estágio do processo: quanto maior a massa de gás, mais difícil será o início de perturbação do gás. Sendo assim, faz-se necessária a utilização de vácuo antes da “abertura do plasma” para inicialmente remover as impurezas gasosas da câmara de deposição (evitando-se a contaminação do gás precursor), e, posteriormente, controlar a pressão interna da câmara (pressão de trabalho) com o mínimo de gás necessário para “abrir o plasma”. Esse parâmetro incide diretamente na frequência de colisões iniciais que ocorre dentro da câmara.

Iniciado o plasma, para que ele se torne estável, faz-se necessária a existência de uma diferença de potencial entre os eletrodos suficientemente elevada para permitir que os íons possam se encaminhar em direção ao eletrodo negativo com energia suficiente para, no ato do choque com o alvo, promover a ejeção de elétrons secundários, figura 3.7. Estes, lançados contra o plasma gerado, deverão estar em quantidade suficiente para promover novas colisões elásticas, fomentando a ionização do gás e mantendo a eficiência do plasma^[10].

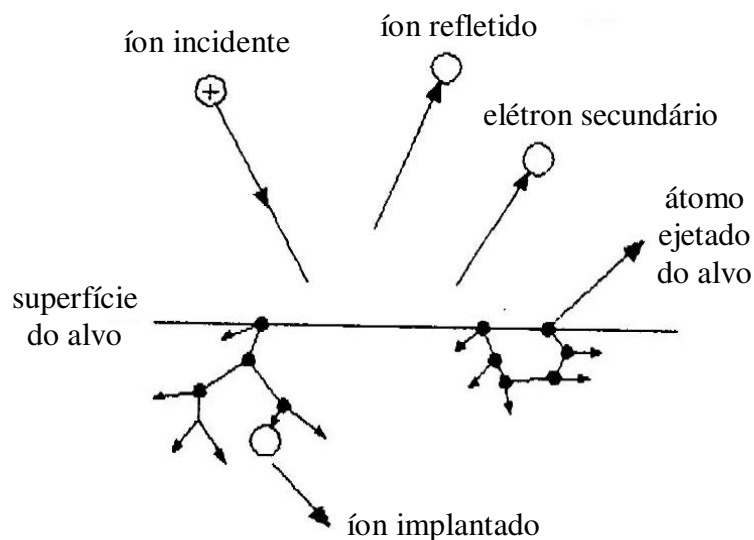


Figura 3.7 - Representação esquemática da interação do plasma com o alvo^[10].

Estabilizado o plasma no interior da câmara de deposição, começa o processo de regularização da formação do filme a-C sobre os substratos. As partículas ejetadas do alvo de carbono (catodo) terão agora energia suficiente para atravessar a câmara de deposição (realizando um número elevado de colisões) e iniciarem o processo de nucleação do filme

sobre os substratos (anodo), figura 3.5. A maioria das espécies ejetadas do alvo são átomos de carbono, contudo, frações moleculares também poderão ser observadas. Como o bombardeio do catodo é feito de forma aleatória pelos íons presentes no plasma de Ar^+ , a ejeção das espécies também o será. Tanto os substratos quanto as paredes internas da câmara de deposição serão revestidos. Contudo, é observado que há uma maior incidência desses eventos segundo a perpendicular ao alvo, de acordo com uma ejeção que segue uma lei de distribuição tipo cosseno^[10], figura 3.8.

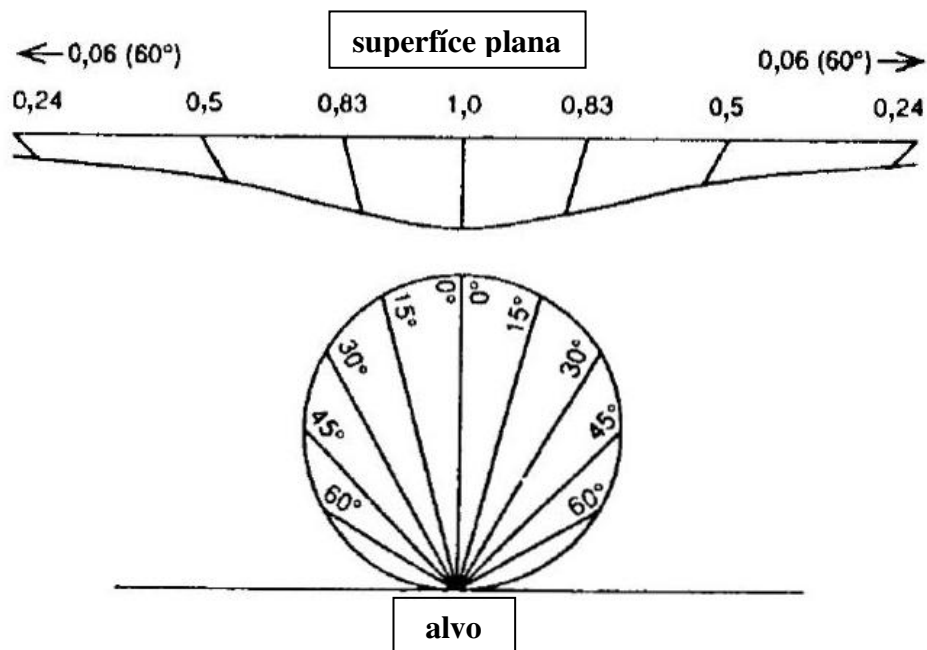


Figura 3.8 - Representação esquemática da distribuição relativa da espessura de um filme, numa superfície plana, em função do ângulo de projeção de uma partícula ejetada de um alvo por *sputtering*^[10].

Nesse processo de deposição de filmes a-C, ainda é interessante observar variações na primeira etapa de formação do filme: o bombardeamento do alvo para a ejeção de espécies. Devido à baixa taxa de evaporação do carbono para essa configuração de equipamento de deposição, tem-se utilizado um dispositivo com campos magnéticos, denominado *magnetron*, junto ao catodo (alvo de carbono)^[1].

O agora denominado sistema de deposição por pulverização catódica com campos magnéticos (*magnetron sputtering*) parte do princípio de que, em um campo magnético, os elétrons

estarão sujeitos a uma força denominada de força Lawrence, que ocorre em um campo magnético homogêneo perpendicular ao movimento do elétron. Essa força altera a trajetória do elétron em um caminho circular de raio conhecido por raio de Larmor. Por não haver nenhuma força na direção do campo magnético, não há como confinar os elétrons, resultando em uma trajetória final helicoidal, figura 3.9. Pois bem, essa nova trajetória criada para os elétrons secundários emitidos do alvo os obrigará a se chocarem contra a superfície do alvo, aumentando a taxa de ejeção das espécies.

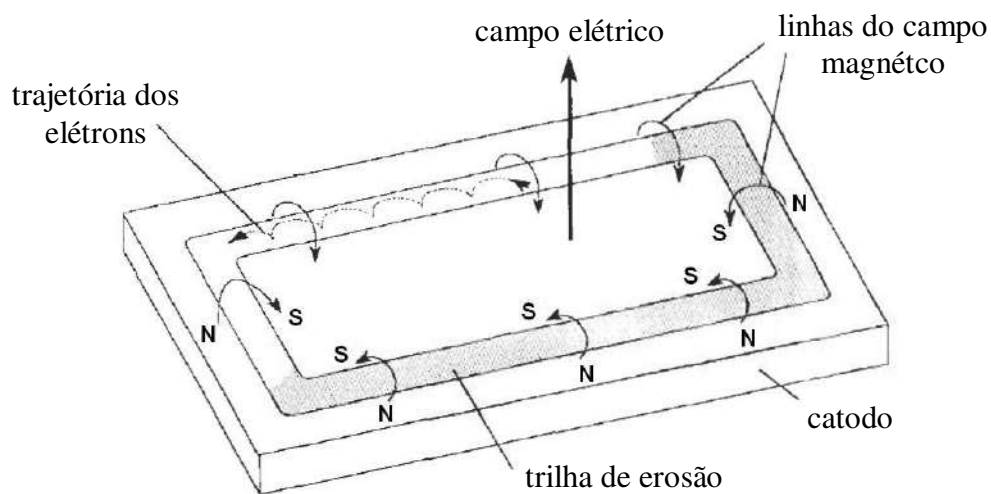


Figura 3.9 - Representação esquemática da atuação dos campos magnético e elétrico num catodo planar *magnetron*^[12].

Quando da utilização desse tipo de sistema de deposição por pulverização catódica com campos magnéticos, será percebida uma maior erosão do alvo na região de atuação do campo magnético, devido à concentração do plasma nessa área do alvo, figura 3.10.

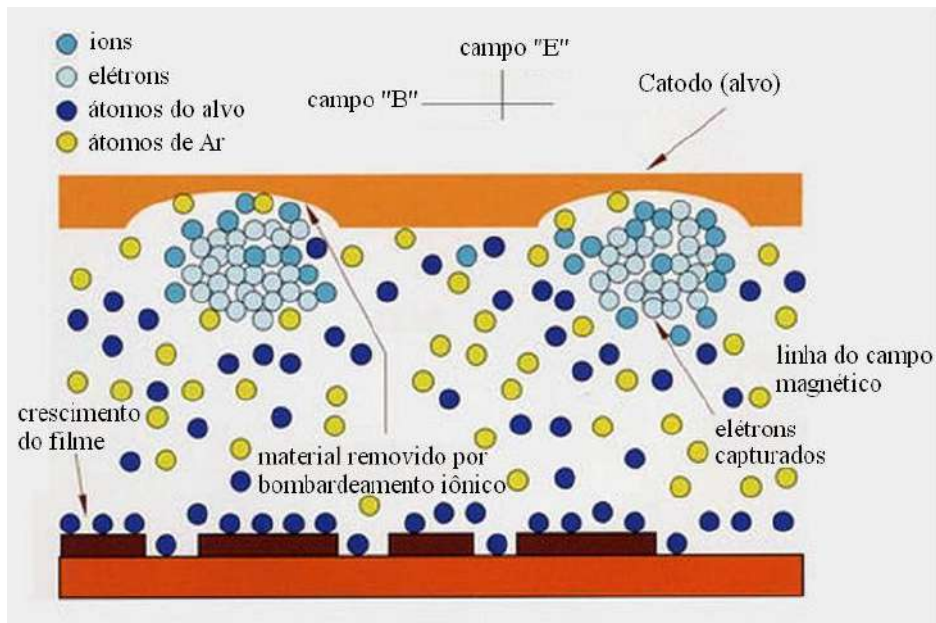


Figura 3.10 - Representação esquemática da erosão do alvo num sistema de pulverização catódica com campos magnéticos^[13].

Os dispositivos do sistema de deposição por pulverização catódica com campos magnéticos poderão ser configurados com dois tipos principais de arranjos magnéticos: balanceado (convencional) ou desbalanceado, figura 3.11. Os campos magnéticos nesse sistema de pulverização catódica poderão ser criados utilizando-se ímãs permanentes ou eletroímãs. Em ambos os casos, é interessante que esses sistemas possuam um sistema de refrigeração dos magnetos, visto que os altos valores de potência elétrica utilizados nas fontes de tensão ligadas aos catodos poderão gerar elevada temperatura no sistema *magnetron* (aquecendo o alvo, conseqüentemente, aquece o ímã).

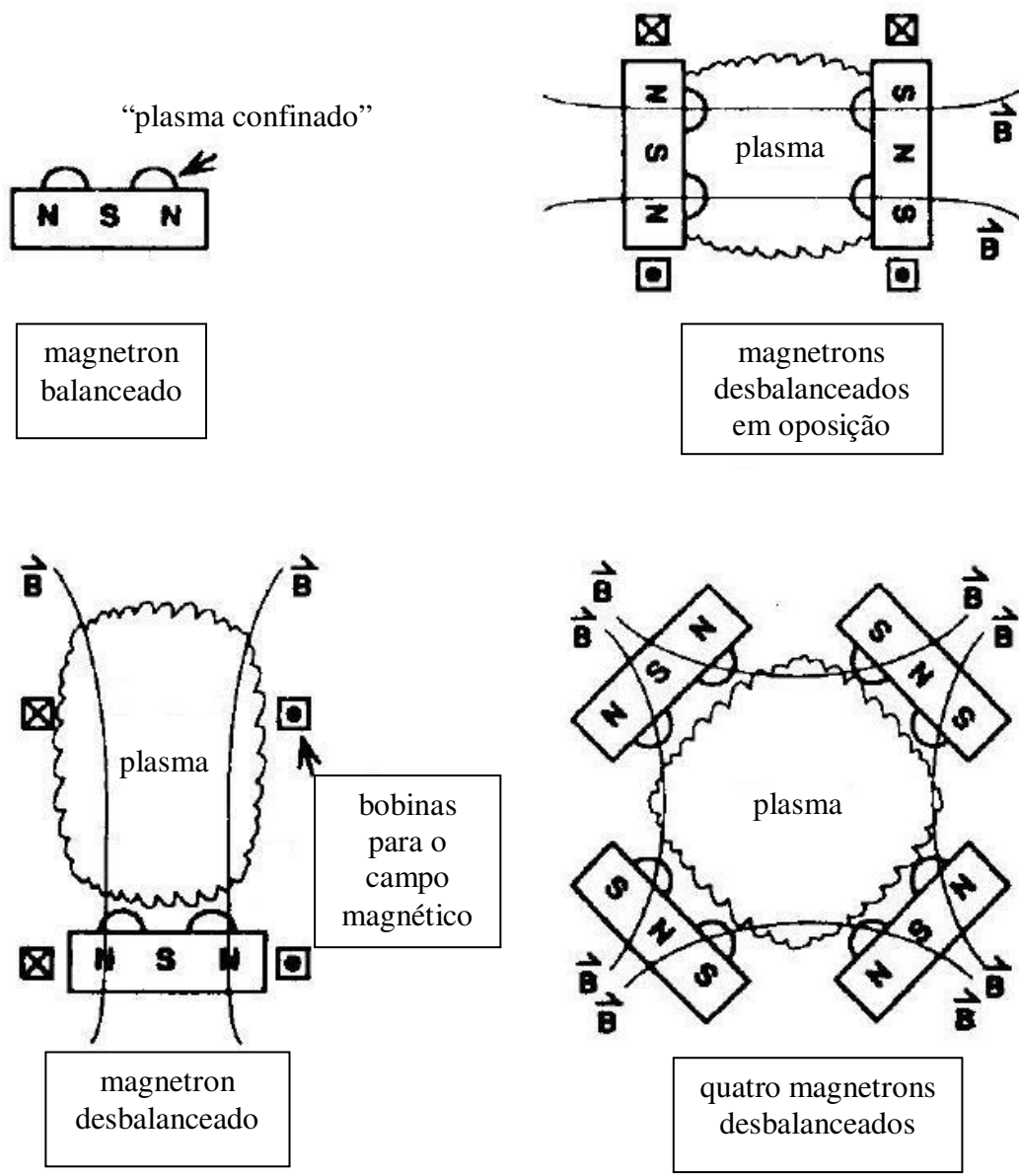


Figura 3.11 - Representação esquemática dos arranjos magnéticos utilizados no sistema *magnetron sputtering*: balanceado e desbalanceado^[10].

A principal diferença entre o sistema *magnetron* convencional e o desbalanceado está na potencialidade de se ativar a superfície dos substratos a serem revestidos. O *magnetron* convencional (balanceado) tem a capacidade de concentrar o plasma próximo à superfície do alvo (catodo), gerando ali uma região de alta densidade de plasma e de erosão. Esse tipo de configuração de equipamento é mais indicado para quando o substrato a ser revestido apresenta um baixo ponto de fusão.

Contudo, no *magnetron* desbalanceado, para além dessa região densa em plasma, sua configuração de arranjo magnético permite que alguns elétrons deixem a região próxima ao catodo e vá interagir com o gás formador do plasma (aumentando a eficiência de manutenção do plasma) e com a superfície do substrato (preparando-a energeticamente para receber as espécies formadoras do recobrimento). Quando o substrato está sob a ação do plasma, sua superfície é continuamente bombardeada por íons, o que, no caso das descargas reativas, favorece a formação do recobrimento. Essa interação plasma-substrato também favorece a formação de microestruturas mais densas por contribuir para o aumento da mobilidade dos adátomos (átomos formadores do recobrimento que se movimentam sobre a superfície durante o processo de nucleação e crescimento do filme). Dessa forma, alterando o sistema de deposição por pulverização catódica com campos magnéticos, poderão ser obtidos recobrimentos com propriedades diferentes.

Agora, dominada a técnica de deposição de filmes a-C por pulverização catódica, com as várias configurações de equipamentos possíveis, incorporar o hidrogênio na microestrutura desse filme se torna uma atividade menos complexa. Na pulverização catódica em meio reativo, para além da configuração de equipamento já existente para as deposições por pulverização catódica, faz-se necessária a presença de um misturador de gases no dispositivo que antes somente injetava Ar na câmara de deposição, figura 3.6. Agora, na presença de um gás reativo, o recobrimento a ser desenvolvido será composto por espécies de carbono oriundas tanto do alvo de grafite quanto do gás precursor utilizado, para além dos átomos de hidrogênio dissociados desse gás. Os gases comerciais mais utilizados para esse tipo de deposição são os gases metano (CH_4) e acetileno (C_2H_2). Contudo, a grande vantagem dessa técnica em relação à não reativa se faz sentir quando do desenvolvimento de filmes à base de carbono com metais incorporados. No ambiente reativo, os metais poderiam ser inseridos de três maneiras diferentes: via os gases precursores (Ar + SiH_4 - silano, por exemplo, para incorporação de silício - Si); utilizando um alvo de elementos simples (Si, por exemplo) num ambiente reativo (Ar + CH_4); ou utilizando um alvo de elementos compostos (SiC - carboneto de silício, por exemplo) num ambiente reativo (Ar + CH_4). Os alvos utilizados na pulverização catódica são obtidos por sinterização dos elementos constituintes.

Para além do aumento na velocidade de crescimento do filme, outra vantagem da técnica de pulverização catódica reativa em relação à não reativa é a facilidade de se produzir

recobrimentos com variados gradientes de composição química, controlando apenas a quantidade do gás reativo que participará do processo de deposição (nesse caso, a quantidade de hidrogênio presente no filme). Contudo, com as partículas dissociadas do gás reativo (CH_4 , por exemplo) dispersos no plasma de Ar^+ , recombinações químicas poderão acontecer em qualquer parte da câmara de deposição, inclusive sobre os alvos. Essas “novas variáveis de processo” poderão então alterar as características de interação dos sistemas “plasma-alvo” e “alvo-substrato”, para, além de contaminar o plasma, dificultar a sua manutenção. Dessa forma, com novas relações de interação acontecendo dentro da câmara de deposição, é esperado que novos filmes sejam formados, filmes com características diferentes daqueles obtidos em ambiente não reativo (diferenças provocadas tanto pela mudança na composição química do filme quanto pela perturbação do sistema de deposição causada pelo envenenamento do plasma pelo gás reativo).

3.2.2. Microestrutura

O termo “amorfo” é utilizado em ciência dos materiais para descrever um arranjo microestrutural desordenado, organizado de forma aleatória. Contudo, apesar de não haver nos materiais amorfos uma ordenação estrutural de longo alcance, como nos materiais cristalinos, há nessas estruturas de rede uma ordem de curto ou médio alcance. E essa ordem de curto alcance, dispersa nesse arranjo microestrutural desordenado, seria suficiente para que esses materiais tivessem propriedades próximas às das suas fases cristalinas.

Os filmes à base de carbono podem conter na sua estrutura átomos de carbono em estados de hibridização sp^3 e sp^2 , formando redes com características transitando do cristalino ao amorfo, podendo apresentar ou não átomos de hidrogênio dispersos em sua rede^[1]. E esse universo de possibilidades garante a esse tipo de recobrimento um variado tipo de microestruturas e composição química, culminando em diferentes propriedades físico-químicas. Sendo assim, é de grande interesse que esses filmes sejam bem caracterizados, para que se possa conhecer melhor sua estrutura e construir modelos que possam prever suas propriedades.

Dependendo da aplicação que se deseja dar ao filme a-C, pode-se controlar a razão entre as ligações C-C sp^3 e sp^2 presentes na microestrutura desses filmes para que seja possível obter recobrimentos com propriedades mais próximas às do diamante ou às da grafite. A hidrogenização do filme de a-C também contribui para a modificação microestrutural, uma vez que é esperado que o papel do hidrogênio nessa estrutura seja de passivar o restante dos pares eletrônicos livres do carbono, controlando as propriedades elétricas e ópticas dos filmes, podendo afetar também as tensões residuais internas (provocando uma grafitização ou polimerização desse filme amorfo)^[7]. A técnica de espectroscopia Raman tem sido aplicada com grande êxito na caracterização microestrutural dos filmes à base de carbono.

3.2.2.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman em sólidos baseia-se no espalhamento inelástico da luz de um laser (fótons) causado pela vibração da rede (fônons) do material analisado. Essa técnica constitui uma importante ferramenta para análise da dinâmica das vibrações da rede em materiais^[1].

Os espectros Raman das várias formas do carbono são bem conhecidos, figura 3.12. O espectro Raman de primeira ordem do diamante consiste em um único pico na posição 1332 cm^{-1} . O espectro correspondente da grafite monocristalina também apresenta um único pico, chamado de pico G, em 1580 cm^{-1} . Porém, para o espectro Raman da grafite policristalina, além do pico G, esse espectro apresenta outro pico em 1350 cm^{-1} , chamado de pico D (figura 3.12). É justamente a intensidade da banda do pico D que está associada ao grau de desordem microestrutural identificada nos filmes amorfos de carbono^[1].

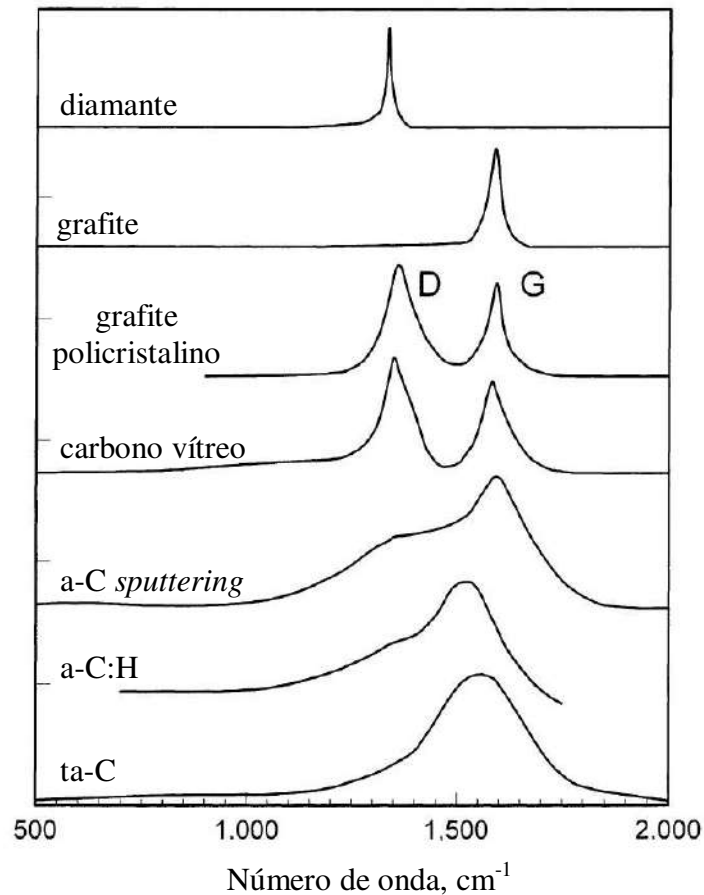


Figura 3.12 - Comparação entre os vários tipos de espectros Raman do carbono^[1].

Comparando os espectros Raman do diamante e da grafite policristalina com os dos filmes de carbono, é possível avaliar o grau de cristalinidade ou amorfização apresentada por esses filmes. Em filmes de carbono amorfo, a intensidade relativa entre os picos D e G (razão I_D/I_G) e a posição do pico G têm sido então associadas a esse grau de ordenamento do material^[14], figura 3.13. Aliás, FERRARI *et al.* (2000) sugeriram que é possível modelar o aumento da desordem da microestrutura dos filmes de carbono em três estágios, utilizando-se, para isso, esses parâmetros Raman. O caminho de amorfização do carbono (ou seja, aumento da participação de nanoestruturas de $C sp^3$), figura 3.13, teria as seguintes etapas:

1. carbono grafítico para grafite nano-cristalino;
2. carbono nano-cristalino para a-C (caráter sp^2);
3. a-C (caráter sp^2) para a-C (caráter sp^3).

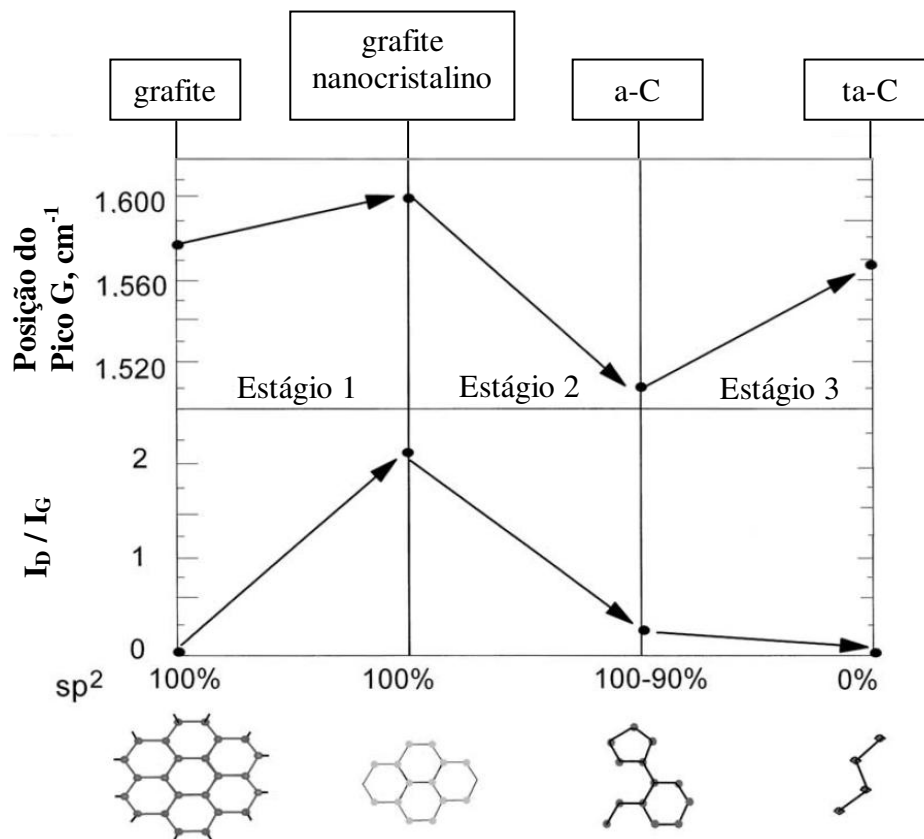


Figura 3.13 - Representação esquemática da variação da posição do pico G e da razão I_D/I_G em função da desordem microestrutural do filme de carbono^[1].

Segundo FERRARI *et al.* (2000), o estágio 1 corresponderia à redução progressiva do tamanho de grão das camadas grafíticas ordenadas, com a manutenção dos anéis aromáticos de C. Na fase de início de transformação da estrutura grafítica em amorfa, seria observado o aparecimento do pico D em detrimento do pico G (aumento na razão I_D/I_G), sendo este último deslocado para posições maiores no espectro Raman. Nessa etapa, é observada também a redução da intensidade do pico G e o aumento do tamanho médio da “largura à meia altura” (do inglês *full width at half maximum* - FWHM). O parâmetro FWHM nos espectros Raman é utilizado para indicar o grau de cristalinidade do material: quanto menor for o valor desse parâmetro, maior será o caráter cristalino do material. Estatisticamente, a FWHM é um parâmetro que avalia o abaulamento de uma curva ou função e está diretamente associado à variação numérica entre os valores extremos dessa curva. No caso do Raman, seria observada a dispersão nas posições de número de ondas que formarão a banda (curva) do pico G e pico D.

No estágio 2 da trajetória de amorfização do carbono, os anéis aromáticos da grafite nanocristalina começariam a ser rompidos, desagregando o arranjo atômico regular, contudo mantendo o seu caráter grafítico sp^2 . E o produto final dessa etapa seria classificado com a-C obtido pela pulverização catódica. Nessa fase, é observada, no novo material formado, uma redução na FWHM tanto no pico D quanto no pico G, comparando este com uma grafite nanocristalina. Contudo, essa redução é mais intensa no pico D do que no pico G (redução na razão I_D/I_G), indicando forte caráter grafítico desse novo material (a-C). É observado também o deslocamento do pico G para posições menores no espectro Raman, sinalizando, assim, uma perturbação no arranjo atômico do carbono, antes organizado em anéis aromáticos, que eram sensibilizados pelo espalhamento Raman com um modo vibracional diferente (indicado no espectro Raman pela posição 1580 cm^{-1}).

O estágio 3 seria caracterizado pela presença das ligações sp^3 na microestrutura. E essa reorganização dos arranjos atômicos do C se daria pela transformação dos anéis aromáticos grafíticos em estruturas com redes curtas compostas por configurações sp^2 e sp^3 . E com esse modelamento da trajetória de amorfização do carbono, FERRARI *et al.* (2000) sugeriram que, quanto mais próximo do valor zero estiver o valor da razão I_D/I_G , mais arranjos atômicos de C na configuração sp^3 estarão presentes na microestrutura do filme a-C, conferindo a este seu estado de grafitização.

Essa modelagem proposta por FERRARI *et al.* (2000) tenta abranger a grande gama de espectros Raman associados aos filmes a-C. Ele foi idealizado levando-se em consideração perturbações nos arranjos atômicos do carbono (tais como, a variação do ângulo e do comprimento das ligações C-C), e a razão sp^2/sp^3 na microestrutura do material (presença de anéis aromáticos e presença de ilhas – *clusters* - da fase sp^2 quando numa matriz sp^3), figura 3.14. Sendo assim, repensando esse modelamento à luz do “diagrama de fases ternário” de ligas de carbono amorfo (figura 3.4), perturbações criadas pela presença do hidrogênio, saturando ligações imperfeitas de carbono (ilhas de C-H numa matriz composta por ligações C-C sp^2 e sp^3), também poderiam contribuir para a formação de derivações dos espectros Raman atribuídos aos filmes a-C.

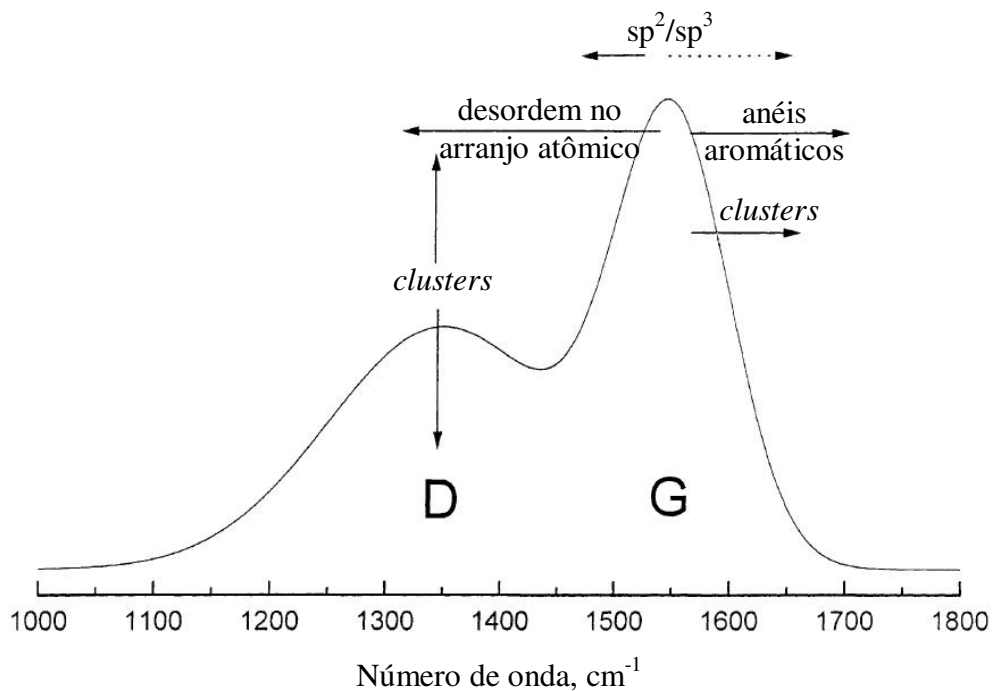


Figura 3.14 - Representação esquemática da variação da posição do pico D e pico G em função da composição microestrutural do filme de a-C^[14].

3.2.2.2. Modelos Estruturais para Filmes a-C:H

A dureza do diamante provém de suas curtas ligações covalentes sp^3 . As propriedades mecânicas do carbono amorfo hidrogenado são geralmente inferiores às do diamante devido à existência de ligações sp^2 e à presença de hidrogênio. É possível construir um modelo teórico para explicar essas propriedades a partir da elasticidade do carbono amorfo, que pode ser relacionada à elasticidade de cada ligação individualmente e ao grau de coordenação da rede, ou seja, sua conectividade.

O modelo proposto de ANGUS e JANSEN (1988) para a estrutura dos filmes de a-C:H se baseia nesse princípio. Segundo os autores, a estrutura seria composta por uma rede covalente aleatória totalmente vinculada, da qual fazem parte átomos de hidrogênio, carbono sp^2 e sp^3 (desconsiderando a presença de carbono sp^1). Essa rede seria completamente amorfa, sem a presença de ligações insatisfeitas (*dangling bonds*) e sem haver segregação de sítios^[1].

Para que uma rede covalente aleatória esteja totalmente vinculada, o número de vínculos por átomo deve ser igual ao seu número total de graus de liberdade, ou seja, três. Isso exige que o número de coordenação médio (N_{AV}), numa rede totalmente (ou otimamente) vinculada, seja exatamente 2,4^[1]. Redes aleatórias com valores de N_{AV} menores que 2,4 não são rígidas, ou seja, podem ser deformadas sem nenhum custo de energia. Nesse caso, diz-se que a rede é subvinculada. Já as redes com valores de N_{AV} maiores que 2,4 são rígidas e tensionadas, sendo, por isso, chamadas de supervinculadas. É importante ressaltar que esse modelo também é válido para redes contendo hidrogênio, uma vez que esses átomos não contribuem para a conectividade da rede. Nesse caso, o N_{AV} representa somente a coordenação das ligações C-C e não a das ligações C-H.

Em seu trabalho, ANGUS e JANSEN (1998) obtiveram uma equação teórica que relaciona a razão entre a quantidade de sítios sp^3 e sp^2 e a quantidade total de hidrogênio em uma rede totalmente vinculada. Uma comparação entre a equação proposta no modelo e alguns resultados experimentais mostrou boa concordância^[1].

Segundo ROBERTSON (2002), uma característica não explicada pelo modelo de ANGUS e JANSEN é o fato de os filmes de carbono amorfo apresentarem *gap*: 0,4-0,7 eV para a-C e 1,6-2,7 eV para a-C:H. A grafite, que é um material sp^2 ordenado, não apresenta *gap*. ROBERTSON sugere que redes covalentes aleatórias não apresentam *gap*, mesmo com a presença de hidrogênio ou uma pouca quantidade de sítios sp^3 . Segundo esse autor, a energia total dos elétrons π favorece a organização dos sítios sp^2 em aglomerados compactos de anéis hexagonais, responsáveis pela formação do *gap*, embebidos em uma matriz amorfa sp^3 , cuja coordenação C-C sozinha controla a dureza. De fato, ROBERTSON concluiu que as ligações gráficas e poliméricas não contribuem para a rigidez do material, mas pelo contrário, ajudam a reduzi-la^[1].

Ainda segundo ROBERTSON, o fato dos sítios sp^2 estarem aglomerados, ao invés de dispersos, reduz o número de vínculos da rede, tornando-a menos rígida. Isso aumenta a quantidade mínima de sítios sp^3 necessária para a formação de uma rede rígida, para uma dada concentração de hidrogênio, comparada a uma rede com sítios sp^2 dispersos. O intenso bombardeio iônico durante a deposição dos filmes causaria suficiente desordem na estrutura dos mesmos, limitando a formação de grandes aglomerados de sítios sp^2 . ROBERTSON

propõe então que os filmes de a-C:H sejam formados por pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp^2 distribuídos numa matriz amorfa sp^3 , ao invés de grandes ilhas dispersas de sítios sp^2 (figura 3.15). A organização desses sítios sp^2 controlaria as propriedades elétricas e o *gap* óptico, porque seus estados π estão muito próximos do nível de Fermi, enquanto a matriz sp^3 controlaria as propriedades mecânicas^[1].

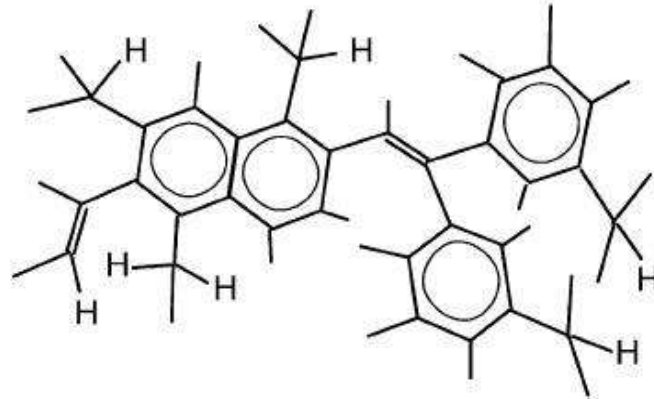


Figura 3.15 - Representação esquemática da estrutura de uma ilha de a-C:H^[1].

3.2.2.3. Inércia Microestrutural

Filmes de DLC passam transformações microestruturais (transitam para fases sp^2 gráficas) com temperaturas bem menores que as do diamante. Inicialmente, uma transformação desses filmes seria observada para temperaturas em torno de 250°C. A partir dessa temperatura até 400°C se daria o processo de grafitização em função da temperatura com perda de hidrogênio para o ambiente, caso o filme seja hidrogenado. Dessa forma, convencionou-se que a temperatura de transição das fases sp^3 para sp^2 nos filmes de DLC estaria no intervalo de 250 - 300°C. E esses valores de temperatura deveriam ser evitados no processo de deposição dos filmes de DLC^[2].

Contudo, para filmes nanométricos depositados por pulverização catódica com campos magnéticos, foram observados que valores de temperatura de deposição menores que 250 °C também poderiam afetar o processo de formação dos filmes. RAHMAN *et al.* (2004) observou esse fenômeno em seus experimentos com filmes a-C (300 nm de espessura) depositados sobre substratos de silício, figura 3.16. Isso é válido uma vez que, conforme

comentado no item 3.2.2.1, a ativação da superfície do substrato por partículas energéticas oriundas do plasma (ou polarização do substrato), durante o processo de formação do recobrimento de a-C, favorece a mobilidade dos adátomos, impactando assim no arranjo atômico que assumirá o carbono. Sendo assim, se para além do choque elástico, considerar que o plasma irá interagir com a superfície do substrato aquecendo-a, a temperatura de deposição também influenciará na formação da microestrutura do filme a-C e, conseqüentemente, nas suas propriedades.

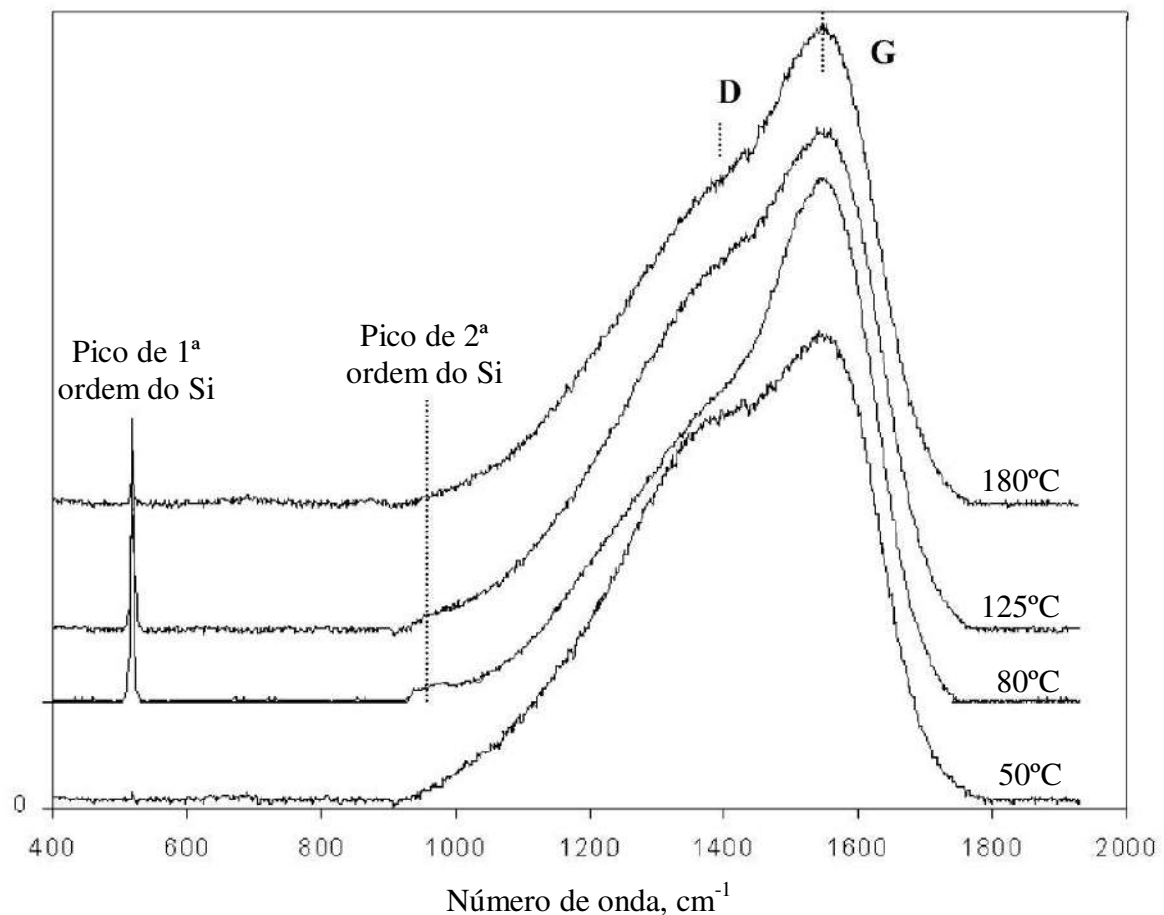


Figura 3.16 - Espectros Raman para uma série de filmes a-C depositados com diferentes temperaturas de deposição^[15].

Muitos pesquisadores, buscando avaliar essa inércia estrutural nos filmes de DLC, têm realizado experimentos de tratamento térmico com esses filmes. STUBER *et al.* (2005), avaliando resultados de espectroscopia Raman pós-tratamento térmico em ambiente não reativo, observaram que os filmes a-C transitavam para uma microestrutura de caráter grafítico na medida em que o valor da temperatura é aumentado (400 °C, 600 °C e 650 °C), figuras 3.17 e 3.18.

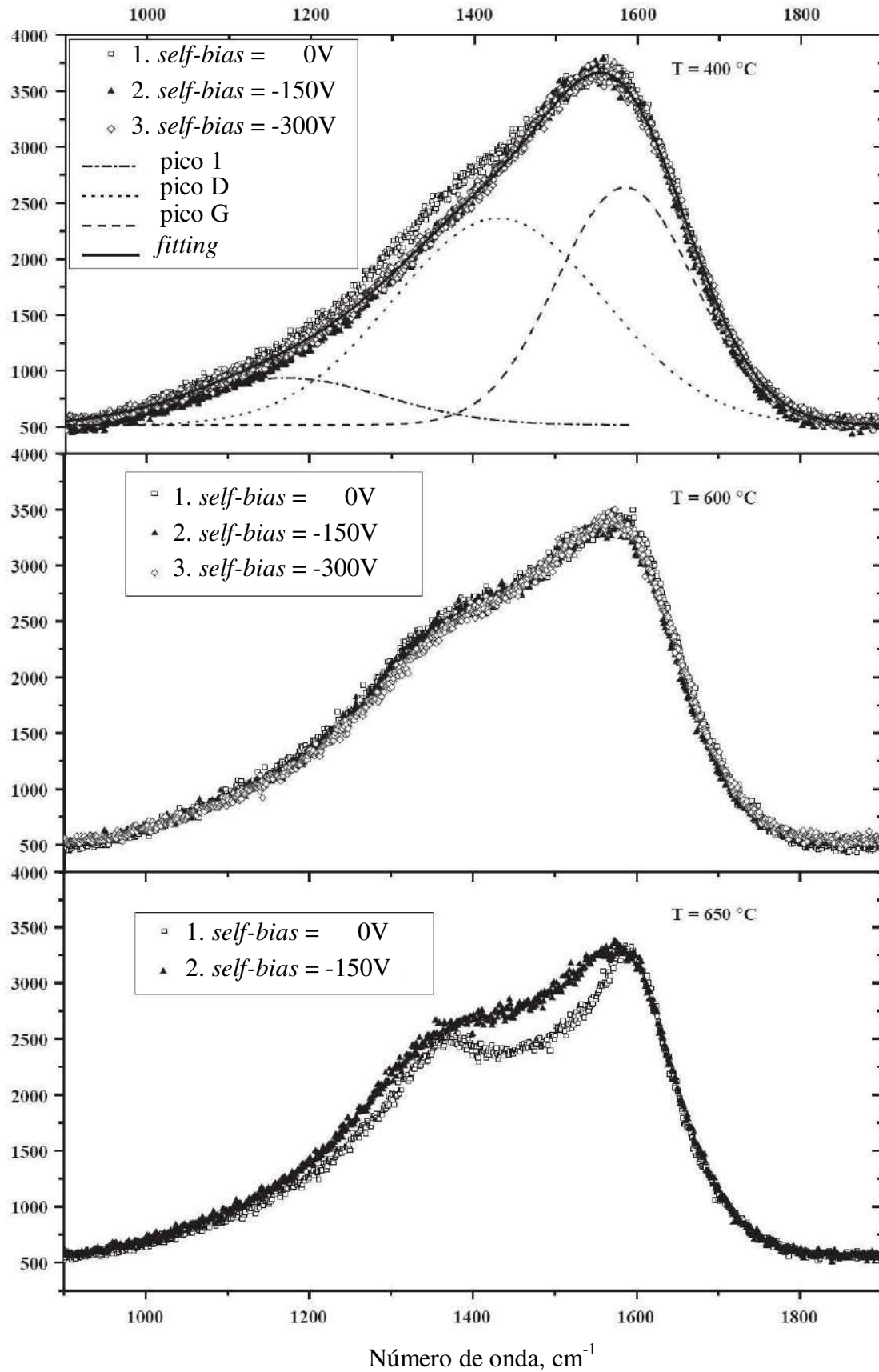


Figura 3.17 - Espectros Raman para uma série de filmes a-C pós-tratamento térmico^[16].

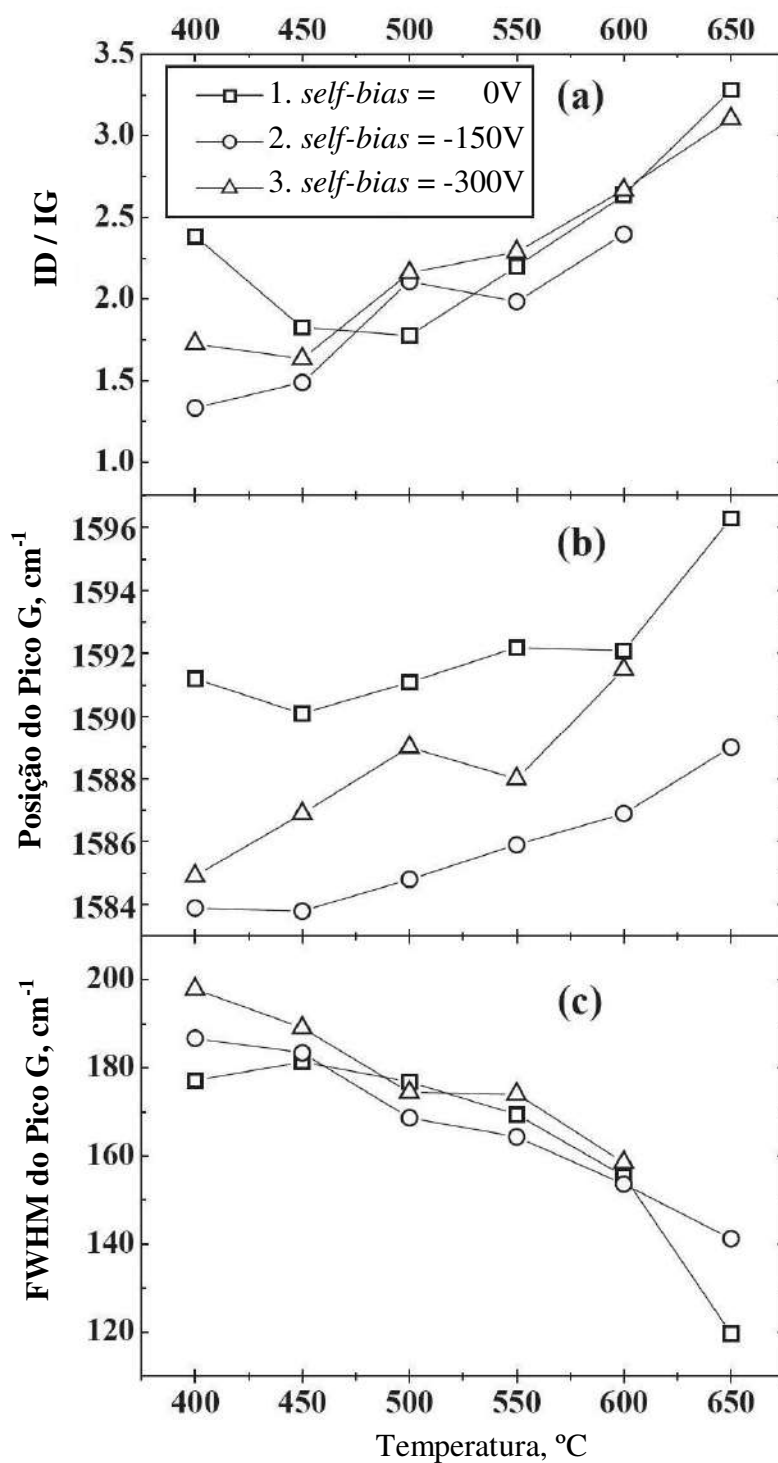


Figura 3.18 - Correlação entre a temperatura e os parâmetros Raman para filmes a-C: razão I_D/I_G (a), posição do Pico G (b) e FWHM do Pico G (c)^[16].

E a análise desses resultados de espectroscopia Raman, obtidos por STUBER *et al.* (2005), permite uma analogia com a teoria proposta por FERRARI *et al.* (2000), idealizada para

explicar a trajetória de grafitação (ou amorfização) dos filmes a-C. Comparado os resultados dos parâmetros Raman dos filmes produzidos por STUBER (figura 3.18) com o estágio 2 da teoria de FERRARI (figura 3.13), percebe-se que, sob ação da temperatura, há um aumento da razão I_D/I_G e do deslocamento da posição do Pico G para posições mais altas no espectro Raman, sinalizando, assim, uma transformação da microestrutura do filme de a-C para grafite nanocristalina. A diminuição da FWHM nos recobrimentos também indica uma tendência para esse comportamento, tendência que não depende da polarização do substrato.

Aliás, os filmes a-C (4,6 μm de espessura), depositados por STUBER sob substratos de metal com três valores de polarização de substrato (0 V, -150 V e -300 V), somente se diferenciarão se não forem analisados sob a ótica da tendência a se grafitar com a temperatura. O interessante a se observar é o que já foi comentado anteriormente sobre a ativação da superfície do substrato. Com o aumento da energia de polarização do substrato, as partículas ionizadas terão aumentada a sua força de interação (colisão) com o filme em crescimento, permitindo, assim, maior mobilidade dos adátomos de carbono. E isso culminará numa estrutura com um caráter mais amorfizado, conforme idealizado por FERRARI *et al.* (2000) no estágio 2 da trajetória de amorfização do carbono.

3.2.3. Morfologia

A exemplo da microestrutura, a morfologia dos filmes DLC é consequência das técnicas e dos parâmetros de deposição (condições de bombardeio iônico no filme em formação). No caso das deposições por pulverização catódica, os itens de controle mais importantes para a definição da morfologia dos filmes de a-C são: o acabamento superficial do substrato e a sua polarização. Para um filme DLC, é esperado que ele apresente uma estrutura densa e livre de poros^[2].

Contudo, STUBER *et al.* (2003), investigando o processo de crescimento de filmes a-C depositados por pulverização catódica com campos magnéticos, observaram que, alterando as condições de deposição (nomeadamente a energia envolvida no processo) e os materiais constituintes do substrato, variações de densidade poderiam ser encontradas nos filmes a-C.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) ilustram essas situações nas figuras 3.19 e 3.20, respectivamente.

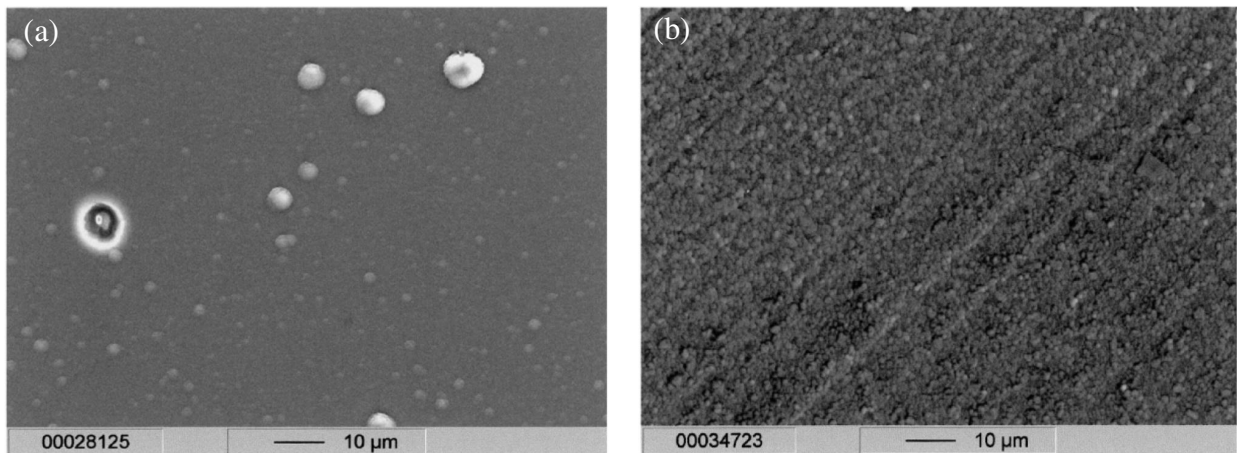


Figura 3.19 - Imagens MEV dos filmes a-C depositados sobre metal duro com diferente polarização do substrato de: 200 V (a) e 760 V (b)^[17].

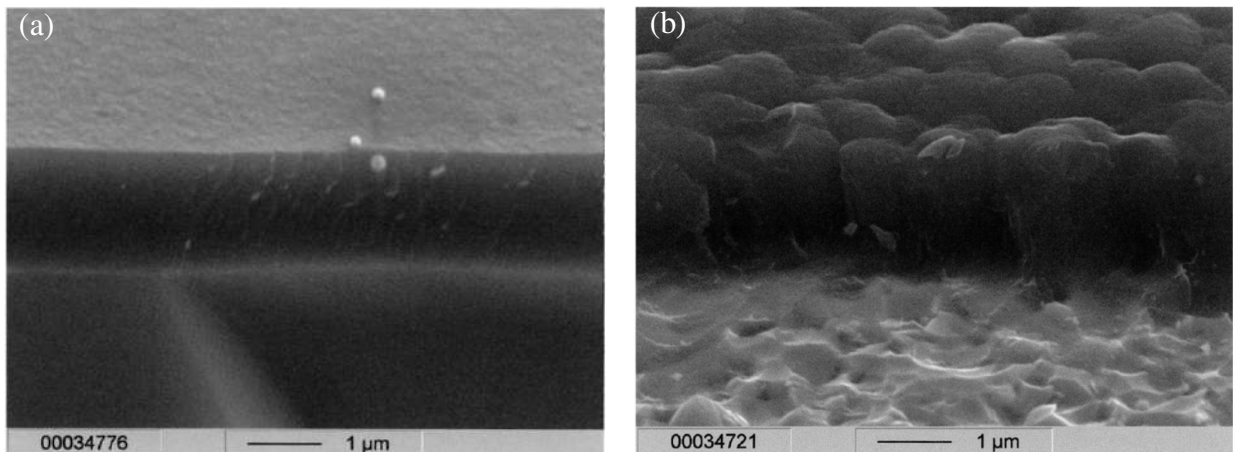


Figura 3.20 - Imagens MEV da secção transversal dos filmes a-C depositados com polarização de 760 V sobre: silício (a) e metal duro (b)^[17].

A polarização do substrato tem papel fundamental na formação do filme em crescimento porque afeta diretamente a rugosidade superficial do substrato, possibilitando uma maior oferta de pontos para nucleação desse filme. Ela promove também uma maior mobilidade dos adátomos, por transferência de energia cinética, resultando assim em filmes com menor tamanho de grão e maior densidade. E isso favorece a redução no aparecimento de vazios

durante a fase inicial de formação do filme: nucleação realizada com uma maior compactação dos átomos de C e maior contato físico com o substrato (melhor adesão filme/substrato). Contudo, esse parâmetro de processo deverá ser otimizado em função das características físicas do material do substrato para evitar o risco de atacá-lo demasiadamente, permitindo, assim, a formação de vazios ou colunas na estrutura do filme^[17], figura 3.20.

No caso dos filmes a-C:H, para além de influenciar na morfologia do filme, altos valores de polarização do substrato também implicarão na quantidade de ligações C-H presentes nos filmes. Uma vez que haverá uma alta densidade de energia envolvida no processo de formação do recobrimento (temperatura de deposição e choques elásticos – energia cinética), torna-se possível a quebra das ligações C-H (com liberação de H para o ambiente) e até a ruptura dos clusters C-C da fase sp^2 (o que permitiria a criação de filmes ta-C:H)^[1].

Outro fator importante que poderá afetar a morfologia dos filmes a-C é a limpeza iônica do substrato antes da deposição. Normalmente, antes do processo de deposição de um recobrimento, é realizada a limpeza da câmara de deposição (remoção de detritos e sucção de gases por meio de alto vácuo), com posterior limpeza iônica dos alvos e dos substratos. E a questão interessante a ser observada nesse ponto é que a limpeza iônica retirará da superfície do substrato partículas sólidas diversas pousadas sobre ela (partículas de poeira ou resíduos provenientes da limpeza iônica do alvo, por exemplo), partículas essas que poderão contaminar tanto a interface filme/substrato quanto o próprio filme.

Sendo assim, STUBER *et al.* (2003) registraram como falhas na morfologia dos filmes a-C, depositados por pulverização catódica com campos magnéticos, as seguintes classes de defeitos: vazios estruturais (pela presença de microporos), vazios confinados, formação de flocos e de morfologias colunares. A figura 3.21 ilustra essas classes de defeitos.

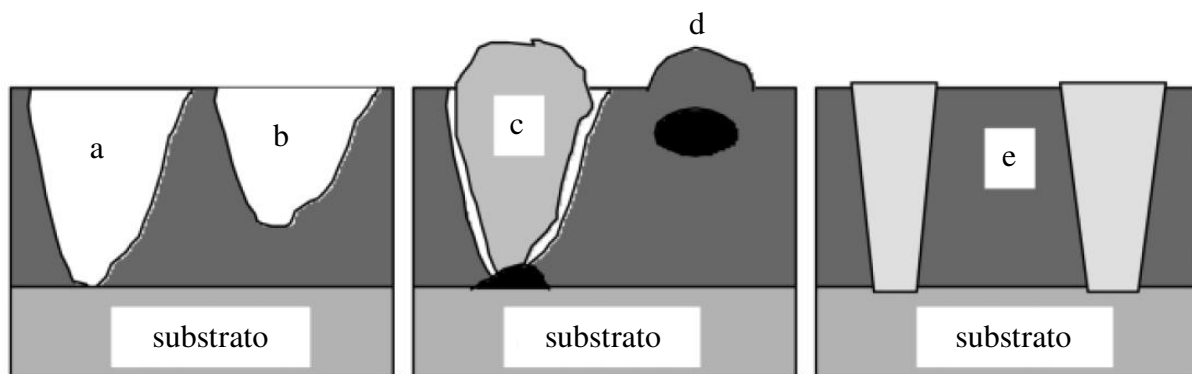
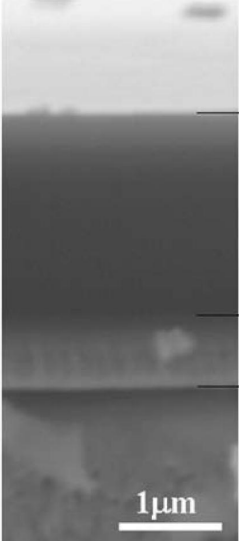


Figura 3.21 - Representação esquemática dos defeitos ocorridos durante o crescimento do filme a-C: vazio estrutural (a); vazio no filme (b); formação de flocos (c); formação de filme sobre partículas (d) e formação de colunas (e)^[17].

3.2.4. Propriedades Mecânicas: Dureza e Módulo de Elasticidade

Como mencionado anteriormente, os filmes de DLC apresentam altos valores de dureza, módulo de elasticidade e de tensão interna residual, condições que limitam a sua utilização e a sua espessura em poucos micra^[2]. Contudo, se esses filmes forem depositados sobre intercamadas otimizadas, o conjugado filme-intercamada-substrato poderá criar um mecanismo de absorção/dissipação dessa tensão interna de compressão, criando, assim, um material mais adaptado para situações de carregamento no plano (resistente ao risco e mais aderente ao substrato). A figura 3.22 ilustra essa situação. Nesse caso, os resultados apresentados são de um trabalho que investiga a influência do hidrogênio nas propriedades do filme a-C^[18]. As indicações a-C:H08, a-C:H16 e a-C:H24 sinalizam o aumento do teor de hidrogênio presente no filme. Recobrimentos à base de cromo (Cr-C:H e Cr) foram utilizados como intercamadas entre os filmes à base de carbono e o substrato em metal duro (100Cr6), figura 3.22.



Material	Espessura [μm]	H [GPa]	E [GPa]
a-C	2.1	13.9	157
a-C:H08	2.0	10.6	114
a-C:H16	2.2	7.6	82
a-C:H24	2.1	5.7	72
Cr-C:H	0.3	14 – 7	165 - 85
Cr	0.3	10.4	224
100Cr6	-	8.3	205

Figura 3.22 - Influência do teor de hidrogênio nas propriedades mecânicas de filmes à base de C. A imagem MEV apresentada é da secção transversal do filme a-C:H16^[18].

Muitas das propriedades mecânicas de filmes finos à base de carbono, tais como a dureza (*hardness* - H) e o módulo de Young ou de elasticidade (*elastic modulus* - E), são medidas com técnicas de penetração instrumentada (ultramicroindentação ou nanoindentação). A figura 3.23 mostra uma curva típica de carga-descarga *versus* profundidade de penetração para um filme ta-C:H, onde: h_{max} , h_c , e h_f são, respectivamente, a profundidade máxima de penetração, profundidade de contato e profundidade final de impressão, parâmetros utilizados para o cálculo dos valores de dureza e módulo de elasticidade^[1]. Uma grande vantagem de se usar essa técnica é que se podem obter muito mais informações do que apenas a dureza. Entretanto, os resultados obtidos dependem do modelo da análise escolhido e podem ser muito sensíveis aos detalhes dessa análise, como, por exemplo, respeitar o limite entre 10 e 20% da espessura do filme, para a penetração máxima no filme, a fim de se minimizar a influência do substrato no resultado do ensaio^[19,20].

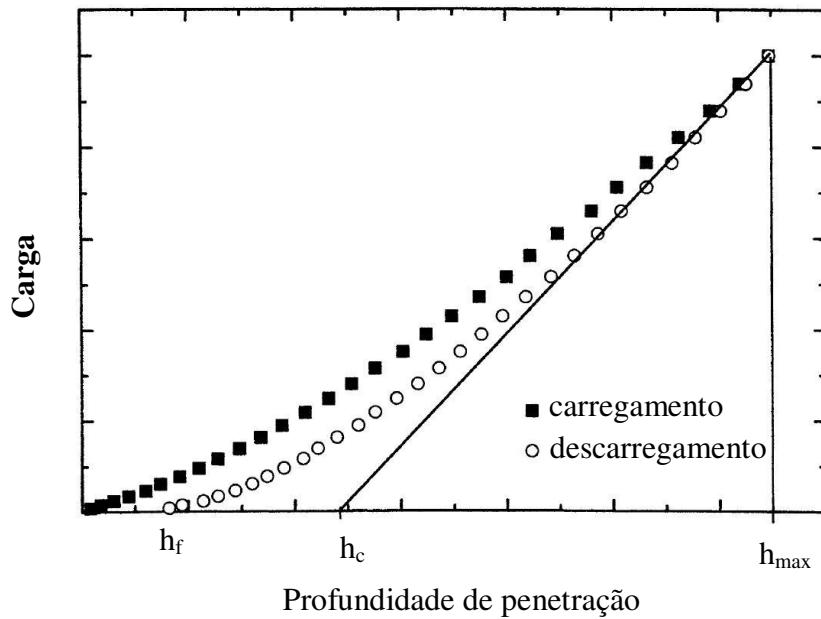


Figura 3.23 - Representação esquemática de uma curva típica de carga-descarga *versus* profundidade de penetração para um filme ta-C:H^[1].

Como comentado no item 3.1.2, pesquisadores têm desenvolvido filmes a-C com percentuais diferentes de ligações sp^3 , ligações fortes de C-C, o que tem promovido a mais variada gama de materiais com valores de H e E, sendo registrados valores de dureza na ordem dos 30 GPa para filmes a-C e de 80 GPa para filmes ta-C^[1]. ROBERTSON (2002) mostra, na figura 3.24, um exemplo da variação da dureza em função do percentual de ligações sp^3 para um recobrimento ta-C.

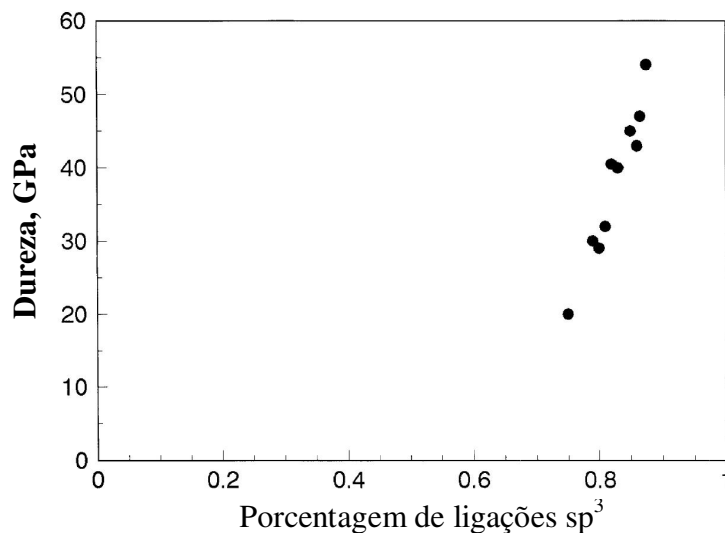


Figura 3.24 - Variação dos valores de dureza em relação à porcentagem de ligações sp^3 para filmes ta-C^[1].

Outro fator investigado pelos pesquisadores é a influência da polarização do substrato. Como é esperado que esse parâmetro de deposição promova um controlado bombardeamento iônico do filme em formação, objetivando a sua compactação, espera-se também que essa compactação do filme promova o aumento da dureza do recobrimento. MYUNG *et al.* (2004) observaram a esse comportamento para valores de H e E obtidos com ensaios de nanoindentação de filmes a-C depositados com valores crescentes de polarização, figura 3.25.

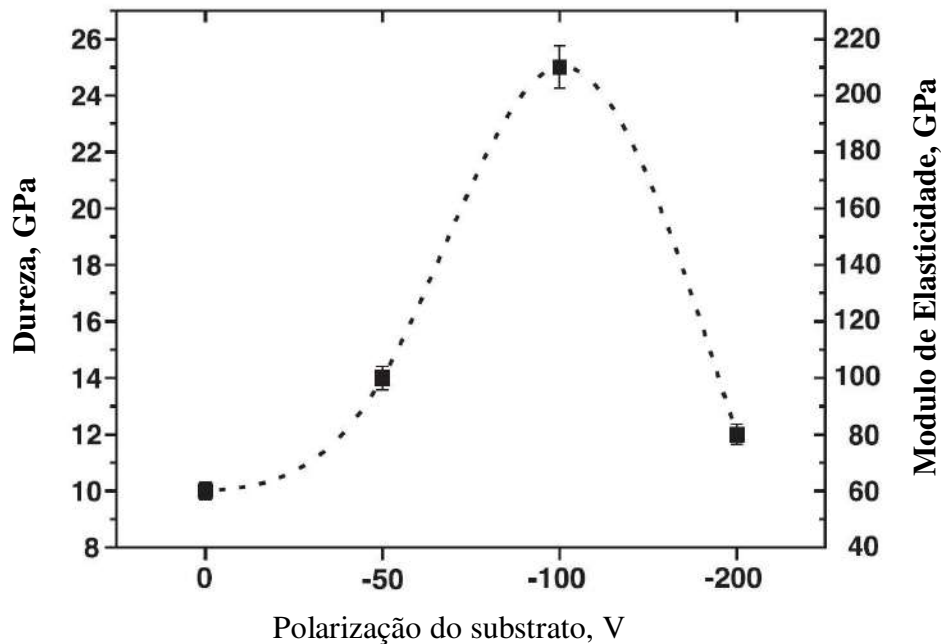


Figura 3.25 - Variação dos valores de dureza em relação à polarização do substrato para filmes a-C^[21].

Contudo, foi observado que tais valores passam por um ponto máximo ($H = 25$ GPa para $V_S = -100$ V) e depois decaem. Comportamento semelhante foi encontrado por ZHOU *et al.* (2011) para filmes a-C:H depositados por pulverização catódica com campos magnéticos em ambiente reativo, figura 3.26. Isso indica que existe um valor ideal de polarização que deve ser buscado: o que combine o comprometimento entre a eficiência do processo de deposição e a microestrutura do filme. Como comentado no item 3.2.3, valores muito altos de polarização poderão criar defeitos na morfologia do filme, e estes tenderão a prejudicar as propriedades mecânicas do mesmo.

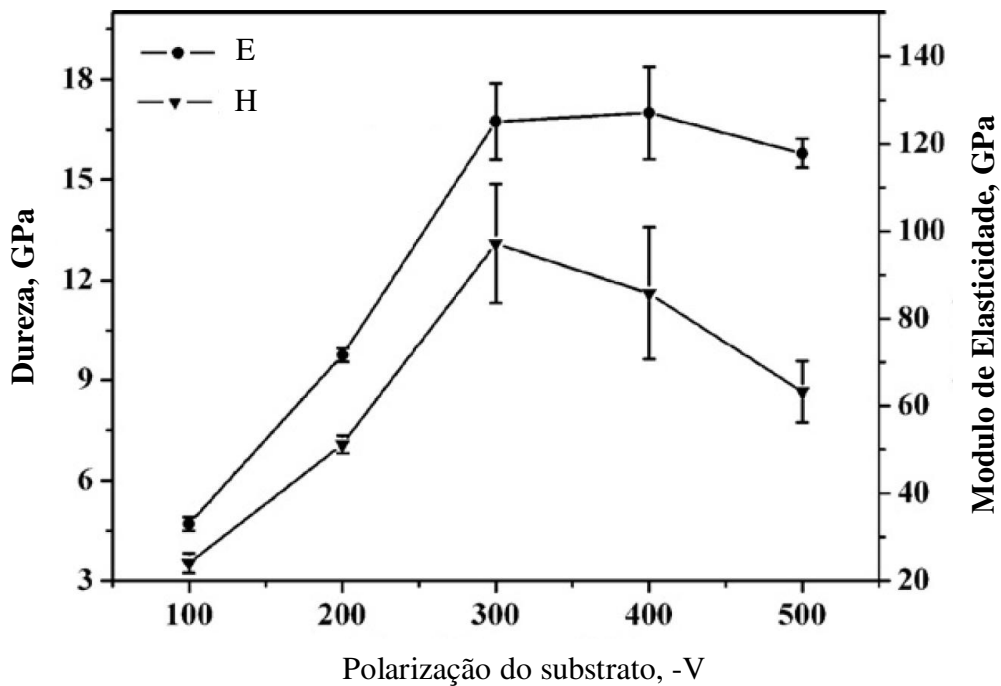


Figura 3.26 - Variação dos valores de dureza em relação à polarização do substrato para filmes a-C:H^[22].

3.2.5. Propriedades Tribológicas

3.2.5.1. Tensões Residuais e Aderência

Uma das funções dos filmes DLC mais procuradas é como camada protetora contra desgaste. Pensando assim, quanto maior a espessura do filme, maior seria sua vida útil. Contudo, essa espessura é limitada pela tensão compressiva do filme. Um filme de espessura h delaminará quando a energia elástica por unidade de volume esperado para a tensão, σ , exceder a energia de fratura da superfície, γ , ou seja, superará a sua força de adesão, inequação 3.1^[1]:

$$h \geq \frac{4\gamma E}{\sigma^2} \quad (3.1)$$

onde E é o módulo de elasticidade.

Tensões residuais podem ser introduzidas no recobrimento de várias maneiras. Processos de deposição envolvem temperaturas altas em relação à temperatura ambiente. A diferença de coeficientes de dilatação entre o filme e o substrato produz tensões residuais na interface filme/substrato durante o resfriamento, podendo até fraturar o filme. O bombardeamento de íons com alta energia durante o crescimento também gera tensões residuais. Essas tensões na interface são cisalhantes e produzem forças que mantêm a tensão biaxial no recobrimento, forçando o substrato a se fletir.

Em consequência das elevadas tensões residuais apresentadas pelos filmes DLC, eles podem ser separados em dois grandes grupos: DLC puro e DLC com incorporação de metais ou com camadas intermediárias. O primeiro tende a ser usado onde a pressão de contato é relativamente baixa e onde o calor gerado também é baixo. O outro grupo se destaca para as aplicações nas quais ocorreria um maior choque térmico, podendo acontecer numa temperatura acima de 300 °C^[6].

Várias estratégias têm sido usadas para possibilitar o aumento da espessura do filme DLC, buscando-se garantir uma boa adesão entre o filme e o substrato. Uma possibilidade é a pré-ativação do substrato^[1]. Isso se pode conseguir com a limpeza da superfície do substrato por um bombardeamento iônico antes da deposição. Recentemente tem sido notado que não há necessariamente uma correlação direta entre o módulo de elasticidade e a tensão residual, mostrando que é possível produzir filmes com alto módulo e baixa tensão^[1].

É possível, também, promover uma modificação da superfície do substrato ou usar multicamadas para promover um alívio da tensão residual. Nitretação a plasma pode ser usada como um processo de pré-ativação do substrato e carbetos de silício, cromo ou tungstênio podem ser depositados antes do filme DLC^[1]. Há registros de filmes ta-C espessos formados com deposição sobre camadas intermediárias menos duras, tais como alumínio, cobre ou titânio. A ideia é que a camada intermediária absorva os efeitos de tensão compressiva, figura 3.22. Outra alternativa que tem sido investigada é a incorporação de outros elementos, inclusive metais, nos filmes de DLC. A incorporação de metais reduz a tensão residual, aumenta a dureza e a tenacidade, produzindo, contudo, filmes opacos^[1].

Comumente, a avaliação da aderência de filmes finos aos substratos tem sido avaliada pela técnica de riscamento no plano, contudo, derivações da técnica de ensaios de dureza (carga/descarga no plano) também têm sido utilizadas^[23,24], figura 3.27.

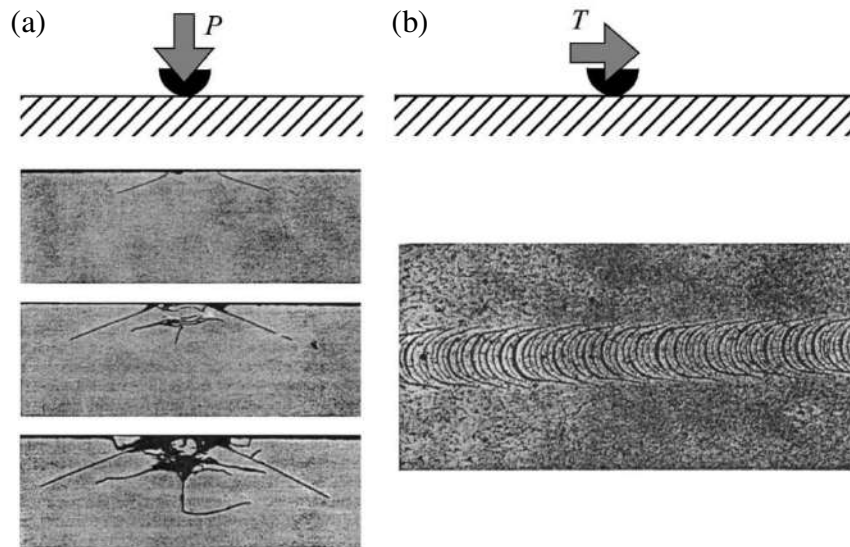


Figura 3.27 - Representação esquemática de técnicas de avaliação da adesão prática de filmes: (a) por indentação – aumento da carga normal P ; (b) por riscamento no plano – aumento da carga normal sob deslizamento T ^[23].

A aderência de um recobrimento é dada pela energia necessária para separá-lo de um substrato sobre o qual foi depositado. Se a aderência for inadequada à aplicação, podem ocorrer desprendimento do recobrimento e exposição do substrato, podendo levar o conjugado substrato/recobrimento a uma falha catastrófica. O recobrimento se separa do substrato para minimizar a energia elástica armazenada. Os critérios de atribuição de falha supõem que a carga na qual ocorre um evento (carga crítica para o evento) é uma boa medida da aderência do filme ao substrato^[25,26].

O teste de riscamento consiste, então, num ensaio que pode impor a uma superfície um processo de falha. O ensaio baseia-se em deslocar um penetrador com ponta de diamante do tipo Rockwell C sobre o recobrimento, com carga constante ou progressiva, provocando um risco. A carga crítica, L_C , é associada a um evento bem definido. Pode-se obter a carga crítica para o momento em que, durante o riscamento, o recobrimento é inicialmente fraturado (L_{C1}), destacado parcial (L_{C2}) ou totalmente (L_{C3}). Quanto maior a carga crítica melhor a performance do recobrimento. CZYZNIEWSKI (2009) avaliou a adesão prática de seus

filmes com essa técnica, figura 3.28. As indicações a-C:H08, a-C:H16 e a-C:H24 sinalizam o aumento do teor de hidrogênio presente no filme.

Nesse caso, os resultados obtidos indicaram que a presença do hidrogênio nos filmes não alterou significativamente o estado de adesão do conjugado filme/substrato. Isso indica que a estrutura mecânica criada com o gradiente de dureza formado pela presença dos recobrimentos da intercamada, figura 3.22, resiste a um valor de carga crítica superior a 30 N para todos os filmes (valor de adesão prática indicado com sendo satisfatório para a maioria das aplicações tribológicas)^[18].

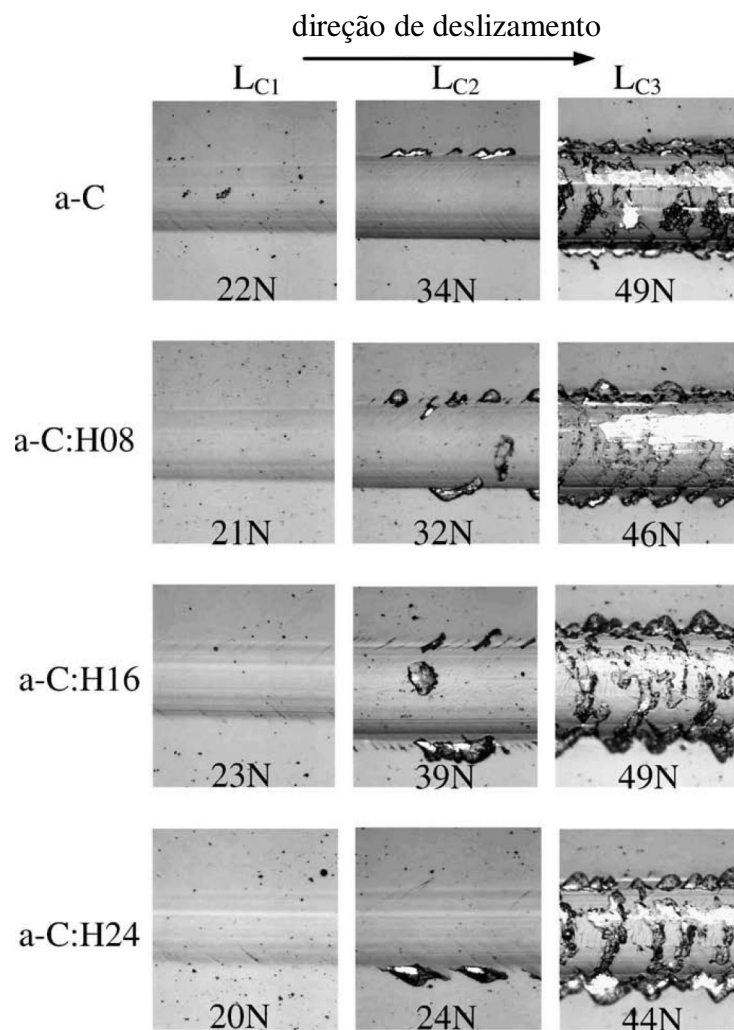


Figura 3.28 - Imagens de microscopia óptica de falhas ocorridas em filmes à base de C durante ensaio de riscamento no plano. Valores de carga crítica L_{C1} , L_{C2} e L_{C3} são indicados^[18].

3.2.5.2. Coeficiente de Atrito e Resistência ao Desgaste

O coeficiente de atrito ou de fricção é um parâmetro que avalia a interação entre duas superfícies em movimento relativo, ele é função da dissipação de energia entre dois corpos. Dessa forma, quanto menos áspera (rugosa) estiver o estado das superfícies em análise, melhor será a interação entre elas e, conseqüentemente, maior a relação de atrito (a não ser que pelo menos um desses materiais tenha características de um lubrificante). E é justamente esse caráter lubrificante que faz dos filmes DLC um material muito procurado para soluções de engenharia na área do contato relativo entre os corpos (equipamentos para metrologia fina, usinagem com mínima quantidade de lubrificação, etc.)^[2].

Por ser um material autolubrificante, os filmes à base de carbono apresentam baixos valores de coeficiente de atrito^[1]. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de a superfície do diamante ser normalmente inerte, uma vez que suas ligações insaturadas são passivadas por ligações C-H, sugerindo, assim, que tais ligações mais fracas seriam quebradas em detrimento das ligações C-C, preservando a sua estrutura. Contudo, estudos nessa área revelaram que o coeficiente de atrito dos filmes à base de carbono sofrem forte influência do meio no qual estão inseridos, figura 3.29^[1].

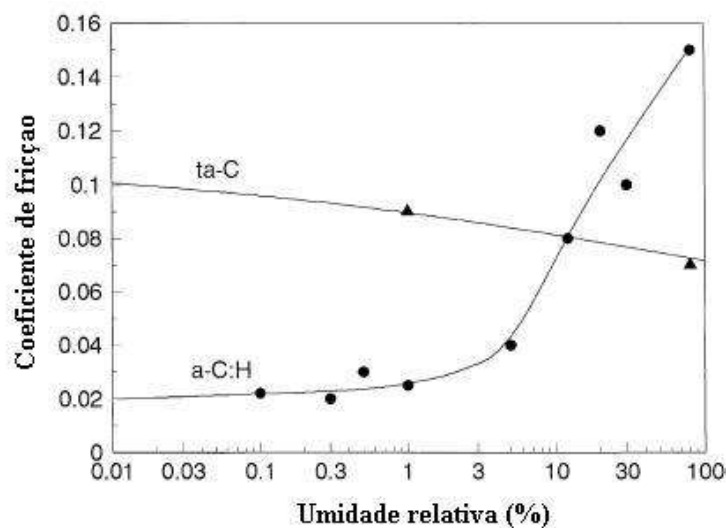


Figura 3.29 - Influência da umidade no comportamento friccional de filmes a-C:H e ta-C^[1].

O coeficiente de atrito, μ , dos filmes a-C:H sofre grande variação na presença de umidade. Ele é baixo para ambientes com baixa umidade ou no vácuo ($\mu = 0,05$) e aumenta significativamente com o aumento da umidade relativa do ar. Contudo, para os filmes ta-C, o comportamento friccional é o inverso. E isso pode ser explicado pelo papel decisivo da camada de transferência.

Quando é iniciado o movimento relativo entre as superfícies em contato (corpo e contracorpo), se o atrito for avaliado sem a presença de um lubrificante, frações desses materiais em contato serão removidas quando da aplicação de uma carga compressiva. E esses detritos removidos do corpo e do contracorpo formarão um terceiro material que ficará entre eles, chamado de camada de transferência, figura 3.30. Esse novo material presente entre as superfícies em contato então influenciará no comportamento friccional do conjunto, melhorando ou prejudicando a sua performance, dependendo do seu caráter autolubrificante.

Pois bem, se a resposta friccional do conjunto é função da camada de transferência e, no caso dos filmes à base de carbono, essa camada é formada por um material autolubrificante, então na presença da umidade (ar atmosférico com vapor de água) o esperado é que essa camada passe por processos de oxidação/hidratação, modificando assim o seu comportamento físico-químico. Sendo assim, na presença da umidade, a camada de transferência formada por material a-C:H passaria por um forte processo de oxidação (formando ligações O-H), reduzindo o seu caráter gráfitico, enquanto que a camada formada por ta-C teria as ligações C-C rompidas saturadas por hidrogênio, entrando num caminho inverso assumido pelo filme a-C:H^[1]. Comportamento semelhante encontrou GILMORE *et al.* (2000) e ERDEMIR *et al.* (2003) em seus experimentos com filmes a-C:H, figura 3.31, e filmes ta-C, figura 3.32, respectivamente.

Outro importante parâmetro que deverá ser controlado nesse processo tribológico de fricção é a temperatura do ambiente. Como foi comentado anteriormente, os filmes de a-C tendem a uma transformação da sua estrutura para um caráter mais gráfitico quando expostos a temperaturas superiores a 300 °C. E sendo assim, o material perde as suas características físicas iniciais, modificando o seu comportamento friccional e, conseqüentemente, a sua resistência ao desgaste mecânico.

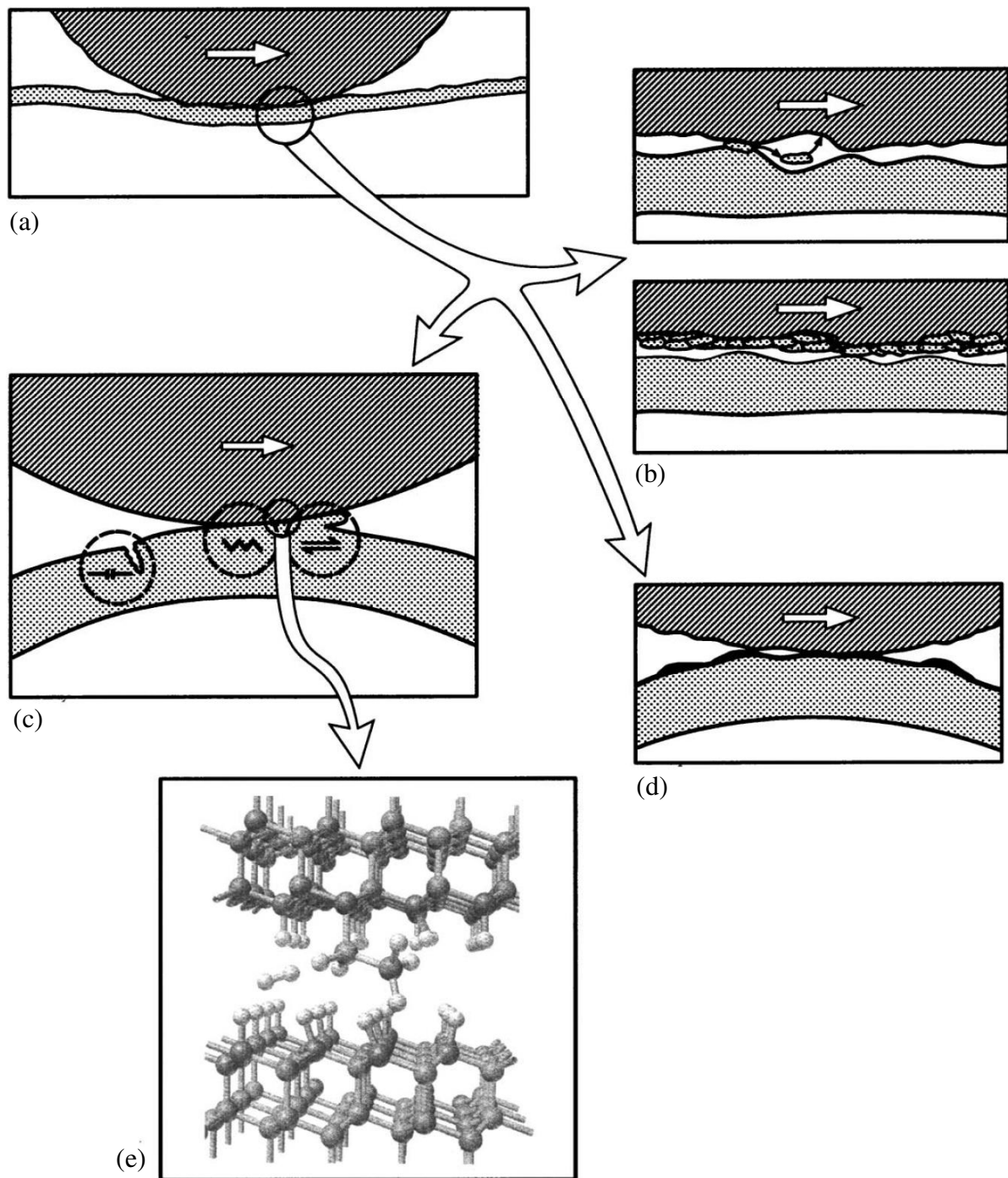


Figura 3.30 - Representação esquemática das relações de contato num processo tribológico: (a) macromecânico, (b) material de transferência, (c) micromecânico, (d) triboquímico e (e) nanomecânico^[27].

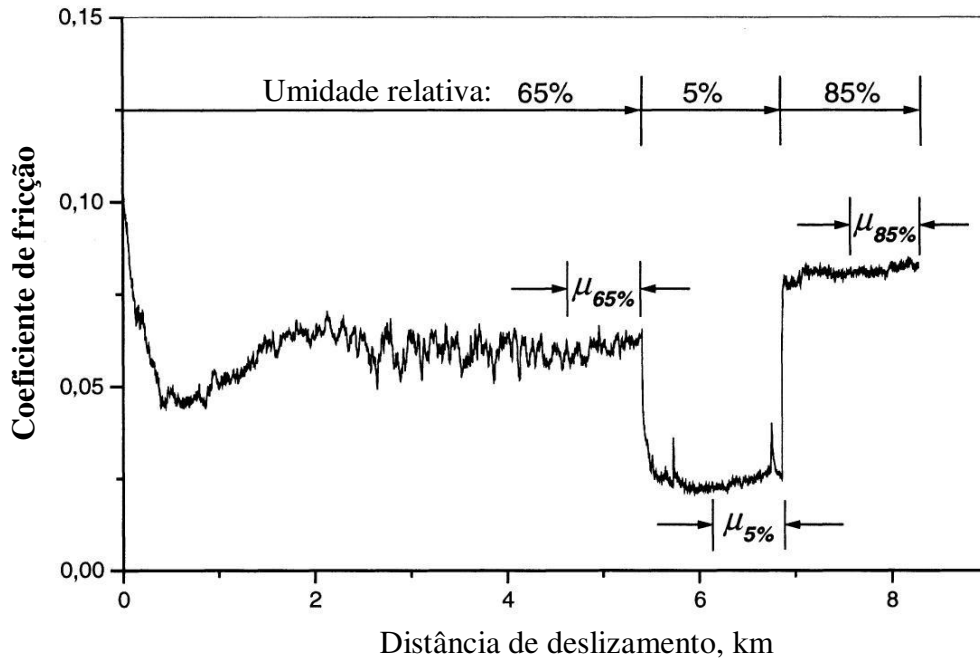


Figura 3.31 - Comportamento friccional de filme a-C:H na presença de umidade relativa do ar (5%, 65% e 85% UR)^[28].

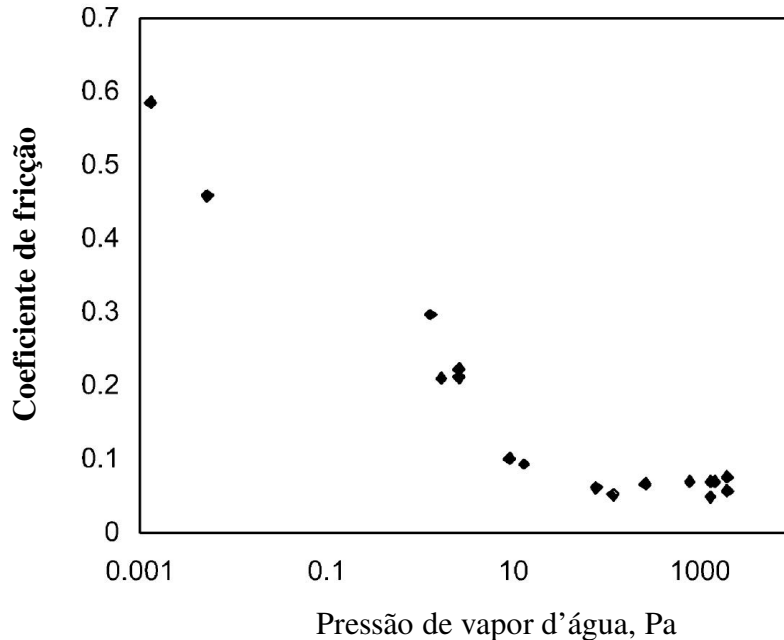


Figura 3.32 - Efeito da pressão de vapor d'água sobre o comportamento friccional do ta-C^[29].

ALPAS *et al.* (2006) investigaram a influência da temperatura no comportamento friccional e na taxa de desgaste (perda de volume) de filmes a-C, com a técnica de deslizamento no plano,

e verificou o grande prejuízo que esse fator pode trazer para a performance desse material, figuras 3.33 e 3.34.

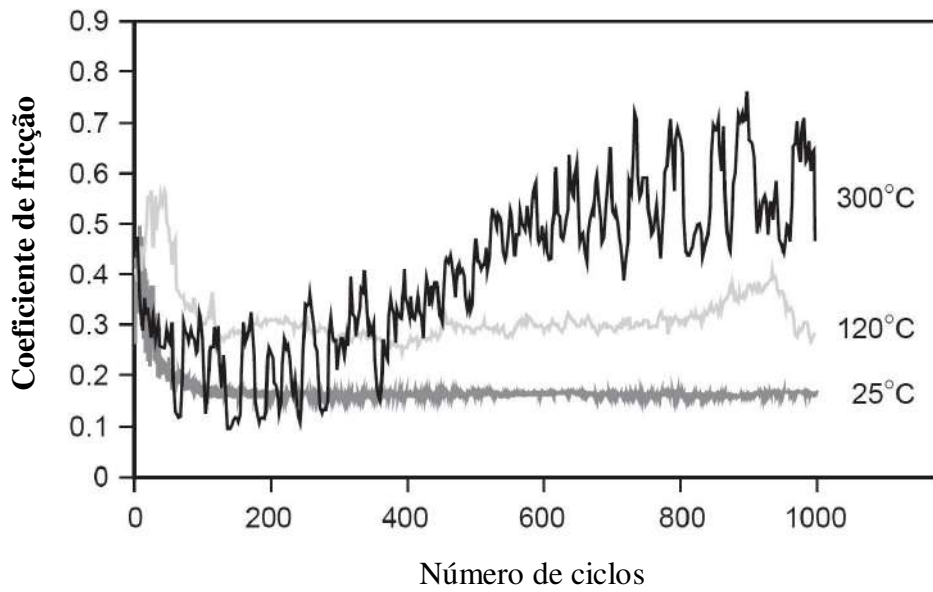


Figura 3.33 - Efeito da temperatura sobre o comportamento friccional do filme a-C^[30].

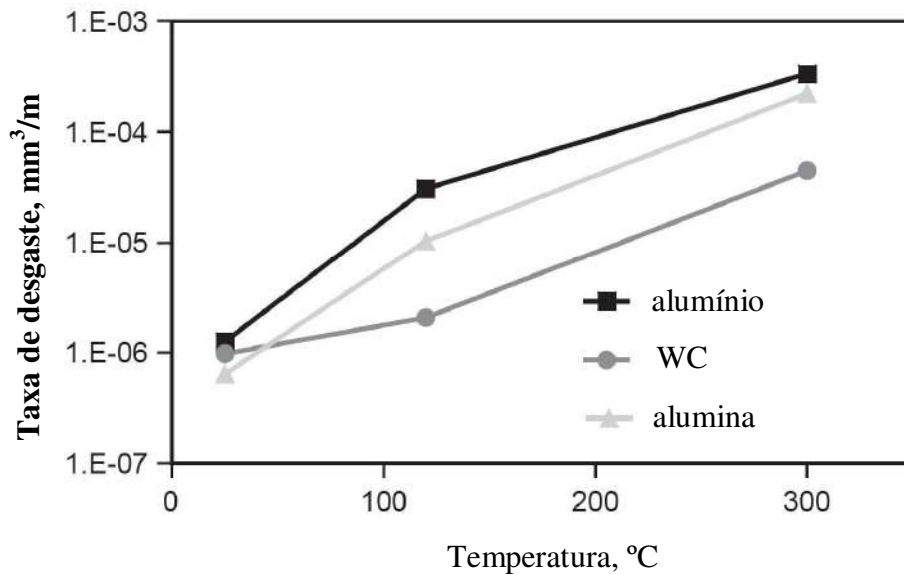


Figura 3.34 - Efeito da temperatura sobre o comportamento da taxa de desgaste do filme a-C em relação à contracorpos de alumínio, carbeto de tungstênio (WC) e alumina^[30].

Os filmes de DLC apresentam uma elevada resistência ao desgaste. A taxa de desgaste é inversamente proporcional à dureza do filme e já foram registrados valores de taxa de desgaste na ordem de $10^{-9} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ para o ta-C e de 10^{-6} a $10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ para o a-C:H^[1]. Contudo, para temperaturas acima de 300 °C, a baixa estabilidade térmica dos filmes de DLC pode permitir a grafitação das redes sp^3 e a perda de hidrogênio da sua estrutura molecular, resultando em altas taxas de desgaste^[1].

Referências Bibliográficas

- [1] ROBERTSON, J, Diamond-like Amorphous Carbon, *Materials Science and Engineering*, R.37, p. 129-281, 2002.
- [2] PIERSON, H, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*. New Jersey: Editora Noyes Publications, 1993.
- [3] CALLISTER, W. D, *Materials science and engineering : an introduction*. Editora John Wiley & Sons, 2007.
- [4] CHIANG, Y; BIRNIE III, D. e KINGERY, W.D, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, 1997.
- [5] HOLMBERG, K. e MATTHEWS, A, *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Amsterdam: Editora Elsevier Science B.V., 1994.
- [6] MATTHEWS, A. e ESKILDSEN, S.S, *Engineering Applications for Diamond-Like Carbon, Diamond and Related Materials*, v.3, p. 902-911, 1994.
- [7] GRILL, A, *Diamond-Like Carbon: State of the Art*, *Diamond and Related Materials*, v.8, p. 428-434, 1999.
- [8] LIFSHITZ, Y, *Diamond-Like Carbon—Present Status*, *Diamond and Related Materials*, v.8, p. 1659–1676, 1999.
- [9] BUNSHAH, R. F, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications*. New Jersey: Editora Noyes Publications, 1994.
- [10] MATTOX, D. M, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. New Jersey: Editora Noyes Publications, 1998.

- [11] A técnica de Magnetron Sputtering. Disponível em <<http://www.speedtech.com.tw/web/html/cate.asp?cate=-1069695496&lang=cht>> acesso em 21/06/2011.
- [12] OHRING, M, The materials science of thin films. San Diego: Editora Academic Pres, 1992.
- [13] A técnica de Magnetron Sputtering. Disponível em <<http://www.scotech.ltd.uk/sputtering-sources.htm>> acesso em 21/06/2011.
- [14] FERRARI, A.C. e ROBERTSON, J, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B, v.61, p. 14095-14107, 2000.
- [15] CHOWDHURY, S; LAUGIER, M. T. e RAHMAN, I. Z, Effects of substrate temperature on bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon films, Thin Solid Films, v. 447-448, p. 174-180, 2004.
- [16] ZIEBERT, C; RINKE, M; STUBER, M; ULRICH, S. e HOLLECK, H, Interfaces and temperature stability of stepwise graded DLC films studied by nanoindentation and Raman spectroscopy, Surface & Coatings Technology, v. 200, p. 1127–1131, 2005.
- [17] VETTER, J; STUBER, M. e ULRICH, S, Growth effects in carbon coatings deposited by magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology, v. 168, p. 169–178, 2003.
- [18] CZYZNIEWSKI, A, Preparation and characterisation of a-C and a-C:H coatings deposited by pulsed magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology, v. 203, p. 1027–1033, 2009.
- [19] ISO/FDIS 14577-1, Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method, 2002.

- [20] OLIVER, W.C. e PHARR, G.M, Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology, *Journal Materials Research*, v.19, p. 3-20, 2004.
- [21] S. MYUNG, H; PARK, Y; HAN, J. et al., Synthesis and mechanical properties of amorphous carbon films by closed-field unbalanced magnetron sputtering, *Materials Letters*, v.58, p. 1513-1516, 2004.
- [22] WANG, Y; CHEN, J; ZHOU, H. et al., A magnetron sputtering technique to prepare a-C:H films: Effect of substrate bias, *Applied Surface Science*, v.257, p. 1990–1995, 2011.
- [23] CARPINTERI, A; CHIAIA, B. e INVERNIZZI, S, Numerical analysis of indentation fracture in quasi-brittle materials, *Engineering Fracture Mechanics*, v.71, p. 567–577, 2004.
- [24] MENEVE, J; TEER, D; CAVALEIRO, A. et al., A certified reference material for the scratch test, *Surface and Coatings Technology*, v.174 –175, p. 1008–1013, 2003.
- [25] HOLMBERG, K; LAUKKANEN, A; RONKAINEN, H. et al., Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface. Part I: Modelling stresses and strains, *Surface and Coatings Technology*, v.200, p. 3793-3809, 2006.
- [26] HOLMBERG, K; LAUKKANEN, A; RONKAINEN, H. et al., Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface. Part II: Material deformations, influence of coating thickness and Young's modulus, *Surface and Coatings Technology*, v.200, p. 3810-3823, 2006.
- [27] HOLMBERG, K; MATTHEWS, A. e RONKAINEN, H, Coatings tribology—contact mechanisms and surface design, *Tribology International*, v. 31, p. 107–120, 1998.
- [28] GILMORE, R. e HAUERT, R, Comparative study of the tribological moisture sensitivity of Si-free and Si-containing diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology*, v. 133-134, p. 437-442, 2000.

[29] ANDERSSON, J; ERCK, R. e ERDEMIR, A, Frictional behavior of diamondlike carbon films in vacuum and under varying water vapor pressure, *Surface and Coatings Technology*, v. 163-164, p. 535-540, 2003.

[30] KONCA, E; WEINER, A; ALPAS, A. et al., Elevated temperature tribological behavior of non-hydrogenated diamond-like carbon coatings against 319 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 3996-4005, 2006.

4. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DO SISTEMA W-C, POR CO-PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Resumo

Filmes de Carbono tipo Diamante ou DLC (*Diamond-like carbon*) encontram um número cada vez maior de aplicações como recobrimentos para redução de atrito e desgaste devido aos seus altos valores de dureza e baixo coeficiente de atrito contra metais. No entanto, tais filmes podem apresentar elevada tensão residual, o que pode comprometer a aderência entre o filme e o substrato, para além de limitar a espessura máxima desses filmes. Buscando superar essa limitação, têm-se investigado benefícios da incorporação de metais nos filmes de DLC, tais como o silício, o cobre, o titânio, o cromo e o tungstênio. Sendo assim, nesse trabalho filmes finos de carbono com tungstênio incorporado (*amorphous carbon with tungsten incorporated* - $WC_{1-x}/a-C$) foram depositados sobre substratos de aço rápido e silício via co-pulverização catódica de alvos de tungstênio (W) e grafite (C), com três níveis de potência, P_W , no alvo de W ($P_W = 60, 90$ e 120 W) e um nível de potência no alvo de C, P_C , 600 W. Para estudo do efeito da polarização na performance mecânica dos filmes, os substratos foram submetidos a uma polarização elétrica, V_S , para valores negativos entre 0 V e 90 V. Os substratos foram posicionados acima dos alvos de C e de W, de tal forma que fosse possível produzir-se um conjunto de filmes com diferentes relações W-C. Filmes de $WC_{1-x}/a-C$, com aproximadamente 1500 nm de espessura, foram produzidos com concentração de W variando entre 2% a 73% atômico (% at.). Os filmes de $WC_{1-x}/a-C$ mais ricos em C apresentam uma morfologia que remete a uma estrutura compacta, enquanto filmes com os teores maiores de W apresentam uma morfologia colunar. Os filmes depositados em substratos não polarizados apresentam uma estrutura amorfa para valores de W incorporado abaixo de 23% at., enquanto sob polarização de substratos, obtiveram-se filmes amorfos com incorporação de 12% at. de W. A dureza dos filmes aumenta se nele existir nanoestruturas de WC_{1-x} ou quando é preparado sob polarização do substrato (10 GPa para 25 GPa). Todos os recobrimentos apresentam baixa aderência aos substratos (cargas críticas de riscamento menores que 20 N), com ocorrência de delaminação espontânea dos filmes para valores negativos de polarização do substrato maiores que 45 V. Contudo, observando os resultados de L_C e de dureza para os filmes $WC_{1-x}/a-C$ sugere-se que há um ponto ótimo para esses parâmetros para um teor de W por volta dos 10% at.

4.1. Introdução

Filmes de DLC (Diamond-Like Carbon - Carbono tipo Diamante) têm alta dureza e baixo coeficiente de atrito contra metais, o que os tornam adequados para atuar em diferentes campos de atividades industriais como camadas autolubrificantes^[1,2]. Contudo, o DLC possui uma estrutura peculiar constituída por uma rede amorfa de átomos de carbono em estados de hibridização diferentes que retêm tensões residuais compressivas, o que compromete seu uso^[1]. Para contornar essa limitação, a incorporação de elementos metálicos em filmes de DLC (titânio, silício e tungstênio, por exemplo) tem sido proposta como uma solução alternativa para a redução da tensão residual, mantendo os valores de dureza relativamente inalterados^[3-5]. Além disso, essa solução permitiria a melhoria da aderência a diferentes substratos e contribuiria para a inibição da grafitização dos filmes^[3-5]. Finalmente, a incorporação de elementos químicos aos filmes à base de C poderia levar à formação de carbonetos que, durante a deposição do filme, permitiria o crescimento de recobrimentos nanocompósitos constituídos por nanocristais de carbonetos imersos numa matriz amorfa de carbono^[3-5].

Nessa primeira etapa do projeto, o objetivo foi identificar uma janela de parâmetros de deposição por co-pulverização catódica para produção de filmes do sistema W-C com combinação de dureza e aderência que permitisse, em etapa seguinte, conhecer e desenvolver seu comportamento tribológico, usando-se a incorporação de W para alívio de tensão.

4.2. Parte Experimental

Os filmes de $WC_{1-x}/a-C$ foram depositados por co-pulverização catódica (também conhecido como *co-sputtering*) de alvos de W e C (100 mm de diâmetro) em atmosfera de argônio (Ar^+), portanto, num ambiente não reativo. Foi utilizado um equipamento de pulverização catódica com campos magnéticos (*magnetron sputtering*) ESM 100 Edwards assistido por rádio frequência (r.f.) com catodos balanceados, configurado para trabalhar com 2 alvos (distantes 155 mm entre si), figura 4.1. A pressão de deposição foi mantida constante em 0,8 Pa, a potência sobre o alvo de C foi de $P_C = 600$ W e a potência sobre o alvo de W, P_W , foi variada,

tendo sido usados 60, 90 e 120 W, para um tempo total de deposição de 180 minutos. Utilizaram-se cinco níveis de polarização negativa dos substratos: 0, 30, 45, 60 e 90 V.

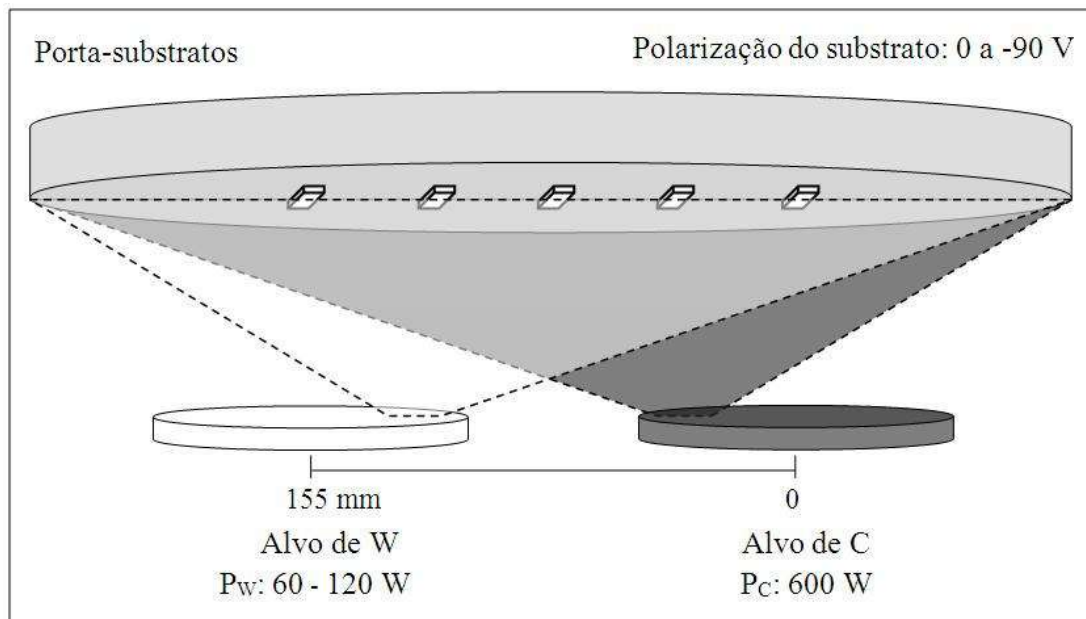


Figura 4.1 - Representação esquemática da (1) disposição dos alvos de C e W, (2) dos substratos colados no porta-substratos (ambos dentro da câmara de deposição) e (3) da projeção de partículas a partir do alvo numa distribuição tipo cosseno.

Como substratos foram utilizados aço rápido (M2) tratados termicamente e silício (Si). Esses foram colados em porta-substratos com “cola de prata” (figura 4.2), sendo os substratos previamente limpos mecanicamente (15 minutos em ultrassom num banho de acetona, com mais 15 minutos num de álcool). Para minimizar a influência da rugosidade superficial desses substratos durante o processo de crescimento do filme, os discos de silício adquiridos já tinham sua superfície polida (rugosidade média de $0,010 \mu\text{m}$). As amostras em aço foram retificadas e suas superfícies preparadas com lixas de granulometria decrescente (de 120 a 1200 mesh), com posterior polimento com suspensão de diamante com granulometria de $3 \mu\text{m}$, possibilitando conseguir valores de rugosidade média de $0,030 \mu\text{m}$. Antes de iniciar a deposição dos filmes, a superfície dos substratos passou por uma limpeza iônica, sob potência de 250 W, por um período de 20 minutos.

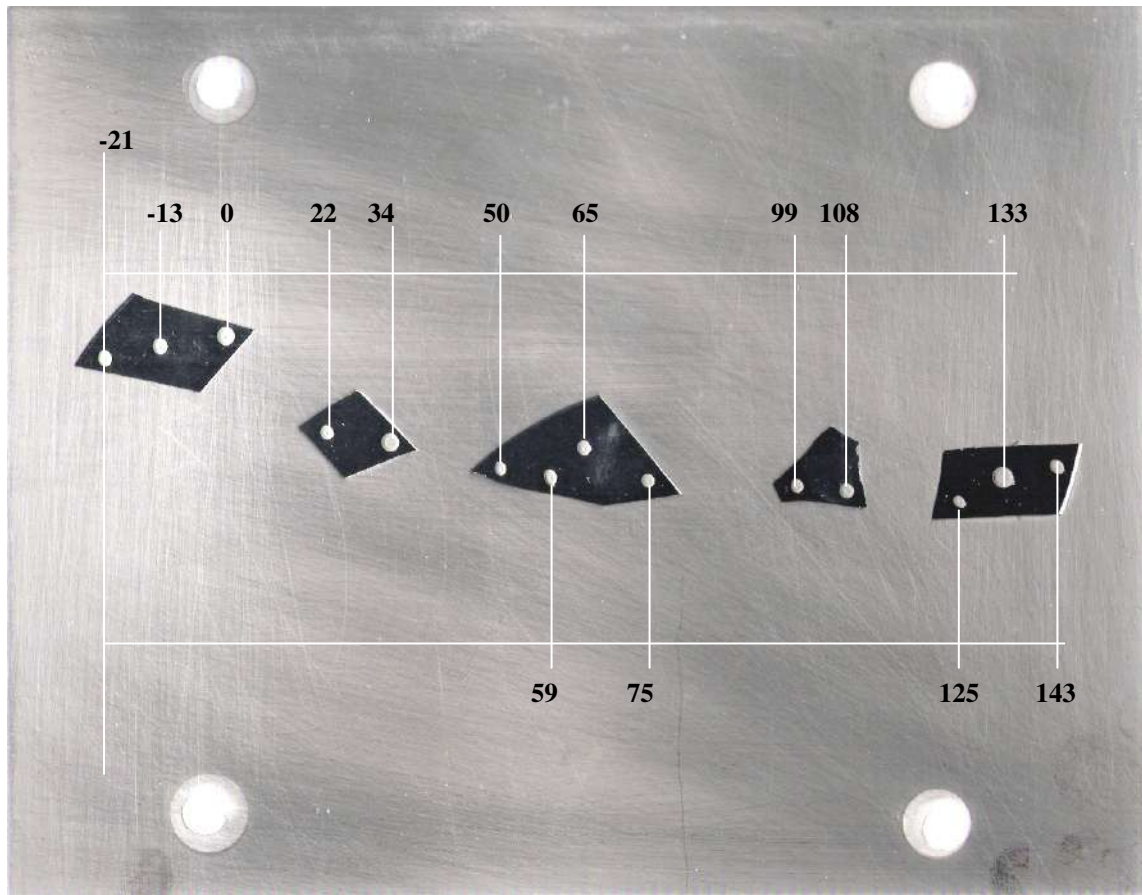


Figura 4.2 - Representação esquemática da disposição dos substratos de Si colados no porta-substratos. Em destaque valores projetados de distância (mm) a partir do centro alvo de W (posição 0).

A composição química, a morfologia e a estrutura dos filmes foram avaliadas utilizando-se uma microsonda eletrônica Cameca SX-50, um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Jeol e um Difratorômetro de raios X (DRX) Phillips com radiação Co-K α , respectivamente. Também foi utilizado um equipamento de Espectroscopia Raman Renishaw System 100, com comprimento de onda de 514,5 nm e laser de argônio, para investigação complementar da microestrutura dos filmes.

Para todos os filmes, a espessura foi avaliada com um Perfilômetro Mahr, usando-se a técnica de degrau (diferença entre a altura do filme e a do substrato) e confirmada com análise MEV da seção transversal do filme. A dureza dos recobrimentos foi determinada por análise de curvas de carga / descarga, figura 3.23, utilizando-se um ultramicrodurômetro Fischerscope H100. Para as medidas de dureza, usou-se carga de contato de 10 mN. Somente aqueles testes

em que não foi verificada influência do substrato, conforme procedimento experimental apresentado por Fernandes^[6], foram considerados como válidos. Os resultados experimentais foram corrigidos para as imperfeições geométricas do indentador Vickers, para “thermal drift” e para o ponto zero do equipamento, segundo a metodologia proposta por Antunes^[7]. Os valores de dureza relatados são a média dos resultados de 10 penetrações diferentes.

A adesão / coesão do filme ao substrato foi medida por teste de riscamento em plano num equipamento Revetest CSEM, sob condições padronizadas^[8]. Essa avaliação tribológica do filme está associada à definição de uma carga crítica (L_C) necessária para provocar a primeira falha adesiva observada na trilha do risco, figura 3.27b, conforme observação com um microscópio óptico. Os valores de L_C relatados são a média dos resultados de 3 diferentes ensaios de riscamentos.

4.3. Resultados e Discussão

Após finalizada a preparação dos materiais a serem utilizados como substratos: (1) amostras para caracterização química, morfológica e microestrutural (substrato em silício - Si) e (2) amostras para caracterização mecânica e de aderência (substrato em aço rápido), foram iniciadas as deposições dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$.

4.3.1. Estudo das Taxas de Deposição para Filmes à Base de C e de W

Buscando determinar os parâmetros para a deposição dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$, inicialmente procurou-se conhecer as taxas de deposição do W e do C em função da potência aplicada aos alvos e da distância relativa do substrato ao centro dos alvos de W e de C. Para possibilitar o estudo da taxa de deposição ao longo do porta-substratos, foi utilizada uma configuração geométrica específica em função da disposição dos substratos e dos alvos. Os substratos foram colocados alinhados entre dois pontos que correspondem à projeção dos centros dos alvos utilizados, figuras 4.1 e 4.2, segundo uma distribuição tipo cosseno^[9], figura 3.8.

Para o alvo de C foi definido que a potência de deposição seria de 600 W (valor otimizado em virtude de outros trabalhos já realizados pelos pesquisadores parceiros da FCTUC). Contudo, para o alvo de W foram escolhidos 3 valores iniciais de potência de deposição (P_W): 60, 90 e 120 W para avaliar a taxa de deposição do filme. Nesta etapa do desenvolvimento do filme C+W não foi utilizado polarização no substrato ($V_S = 0$ V). Os resultados obtidos são mostrados na figura 4.3.

Como esperado, a taxa de deposição do filme à base de C é maior próximo do alvo de C, figura 4.3, enquanto que a do filme à base de W é maior próximo do centro do alvo de W (distribuição tipo cosseno das espécies ejetadas, figura 4.1). Outro ponto interessante é a grande influência da potência de deposição P_W nas amostras sobre o alvo de W: com o aumento da P_W , aumenta-se também a densidade de energia sobre o alvo, favorecendo que mais partículas possam ser ejetadas, aumentando assim a taxa de deposição do filme de W. Contudo, os resultados mostram também que o aumento conseguido na taxa de deposição em função do aumento da P_W vai perdendo o seu efeito à medida que as amostras se distanciam do centro do alvo de W. Tal fato sugere que seria esperado produzir filmes do sistema W-C com teores de W semelhantes, utilizando P_W de 90 W ou 120 W, se os substratos estivessem posicionados no porta-substratos a partir da posição 80 mm de distância do centro do alvo de tungstênio, figura 4.3. Os resultados das taxas de deposição também evidenciam que a taxa de ejeção de espécies de C a partir de um alvo de grafite é muito baixa, o que confirma a necessidade de altos valores de energia ($P_C = 600$ W) para conseguir teores desse elemento similares aos de tungstênio.

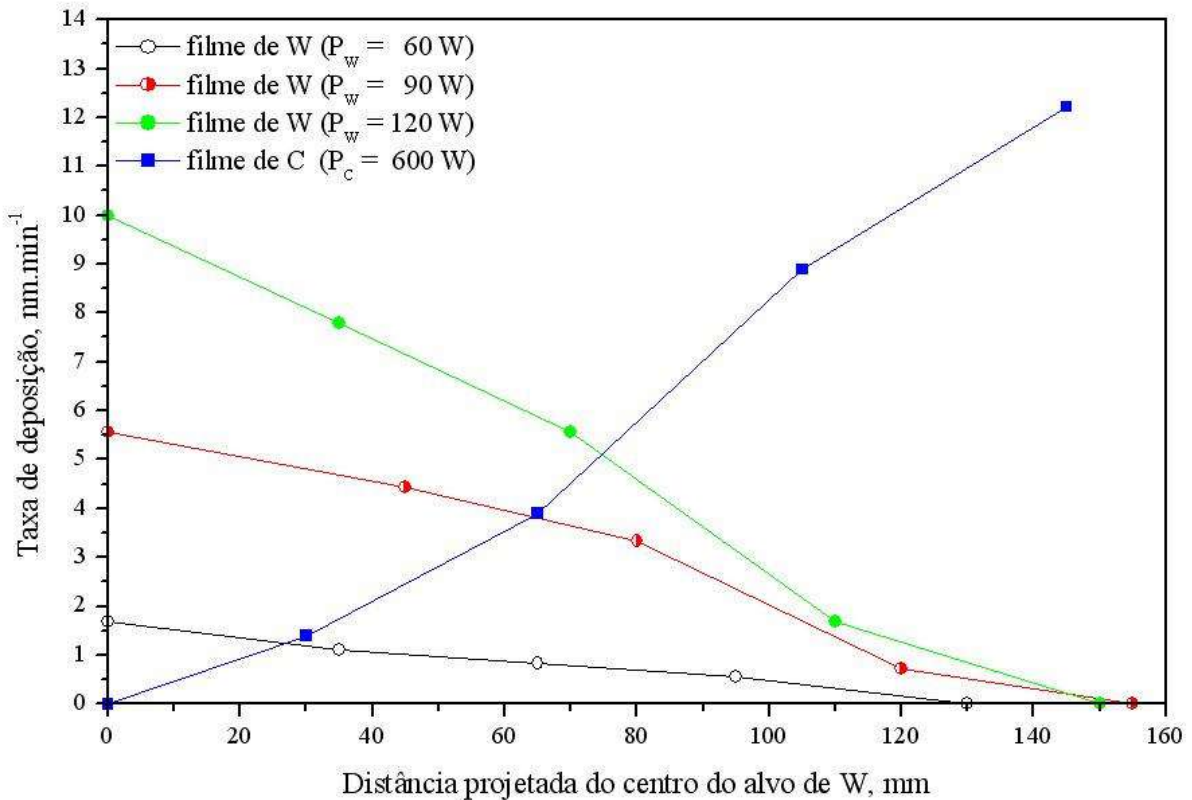


Figura 4.3 - Evolução da taxa de deposição dos filmes de W e C em função da distância a partir do centro do alvo de W.

4.3.2. Desenvolvimento de Recobrimentos do Sistema W-C sem Polarização do Substrato

Uma vez conhecidas as taxas de deposição para os filmes de C e de W sem polarização do substrato, para se iniciar o estudo sobre os recobrimentos do sistema W-C, optou-se por produzir filmes sem polarização do substrato, utilizando como parâmetros de deposição: $P_w = 120$ W e $P_c = 600$ W. Em função dos resultados obtidos para taxa de deposição do C (máximo de ≈ 12 nm.min⁻¹), figura 4.3, ficou estabelecido que o tempo inicial a ser utilizado para a deposição dos filmes do sistema W-C seria de 180 minutos.

4.3.2.1. Composição Química e Taxa de Deposição

Para possibilitar a varredura de uma maior gama de composições químicas, foi utilizada uma configuração geométrica específica para a disposição dos substratos e dos alvos. Os substratos foram colocados alinhados entre dois pontos que correspondem à projeção dos centros dos alvos utilizados (como descrito no item 4.3.1), figura 4.1. Em todas as deposições, o porta-substratos foi mantido parado para possibilitar o estudo da influência dos parâmetros de deposição sobre as propriedades dos filmes do sistema W-C. Com essa configuração de equipamento, ao longo do porta-substratos foram depositados filmes com diferentes relações W/C e espessuras entre 500 e 2200 nm. A figura 4.4 mostra a distribuição de composição química dos filmes, normalizada para 100% do teor de C e de W ao longo da câmara de deposição, e a evolução da taxa de deposição.

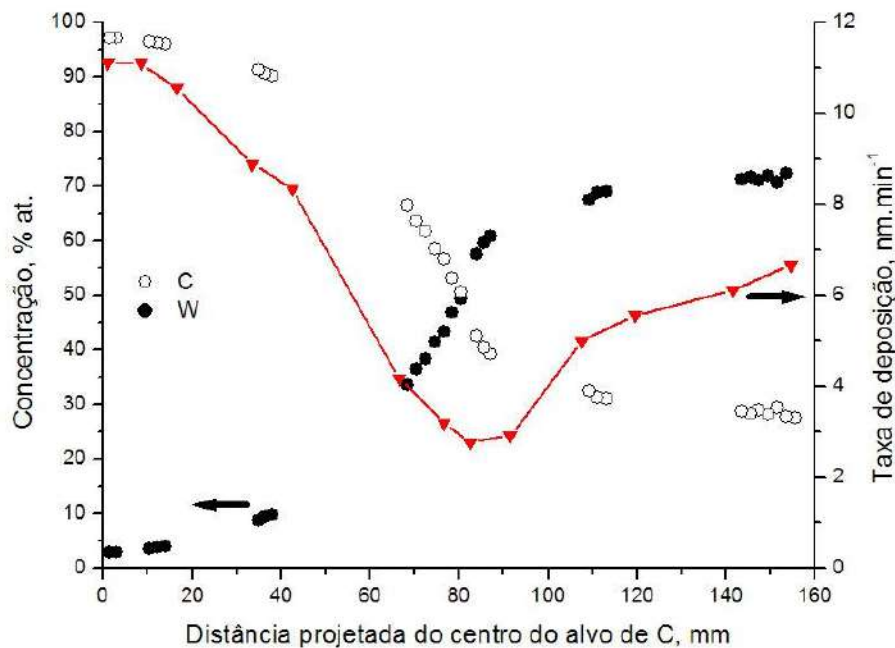


Figura 4.4 – Evolução da taxa de deposição e composição química dos filmes do sistema W-C (% at. de W + % at. de C = 100 %) em função da distância a partir do centro do alvo de C.

Para a composição química dos filmes do sistema W-C, como era esperado, a concentração de W aumenta à medida que o substrato é colocado numa posição mais afastada do centro do alvo de C, passando de 1-2% para $\approx 73\%$ at. Entretanto, numa mesma posição sobre o

centro de ambos os alvos, o teor de W sobre o alvo de C é muito menor que o teor de C sobre o alvo de W. E isso, a princípio, poderia ser atribuído a dois fatores principais:

- A potência de deposição no alvo de W ($P_W = 120 \text{ W}$) é muito menor que a utilizada no alvo de C ($P_C = 600 \text{ W}$). E tal diferença de energia daria margem para uma menor taxa de deposição nas amostras sobre o alvo de W ($\approx 6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ contra $11 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ sobre o alvo de C), que demonstra a efetiva participação das espécies ejetadas na formação dos filmes quando próximos do alvo oposto.
- O menor valor do peso atômico de C em relação ao W garante que as colisões no espaço intereletrodos interfiram muito mais nas trajetórias do C ejetado do alvo se comparado aos ejetados de W. E para os valores da pressão de trabalho e distância alvo / substrato utilizados neste trabalho (0,8 Pa e 65 mm, respectivamente), a perda de energia dos átomos ejetados de C durante as colisões no espaço intereletrodos deverá ser maior que a dos átomos ejetados de W^[9]. Como consequência, os átomos de C chegariam ao substrato com suas trajetórias bem mais alteradas que os átomos de W, que manteriam com mais facilidade a sua trajetória projetada a partir do alvo. E, sendo assim, os átomos de C poderiam chegar a posições no porta-substratos mais distantes dos pontos de emissão no alvo C que os átomos de W em relação ao alvo de W. Isto explicaria a diferença no teor de ambos os elementos quando avaliados em posições distantes de suas fontes emissoras de espécies, ou seja, o alvo de origem ($\approx 2\%$ at. de W sobre o de C contra $\approx 27\%$ at. de C sobre o de W).

Quanto à taxa de deposição, com esses resultados, é possível notar que elas foram máximas sobre o alvo de C ($\approx 11 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) decrescendo progressivamente, até um mínimo de $3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ entre os alvos, e retomando o crescimento em direção ao alvo de W ($\approx 7 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.3.2.2. Estrutura e Morfologia

Os filmes depositados sem polarização, com 5 e 23% at. de W, apresentaram estrutura amorfa, figura 4.5. Em filmes com concentração atômica de W superior a 50%, foram encontrados picos coincidentes com os da fase β -WC_{1-x}, sugerindo a presença de nanocristais dessa fase dispersos numa matriz amorfa de carbono, como proposto por alguns autores^[5,10].

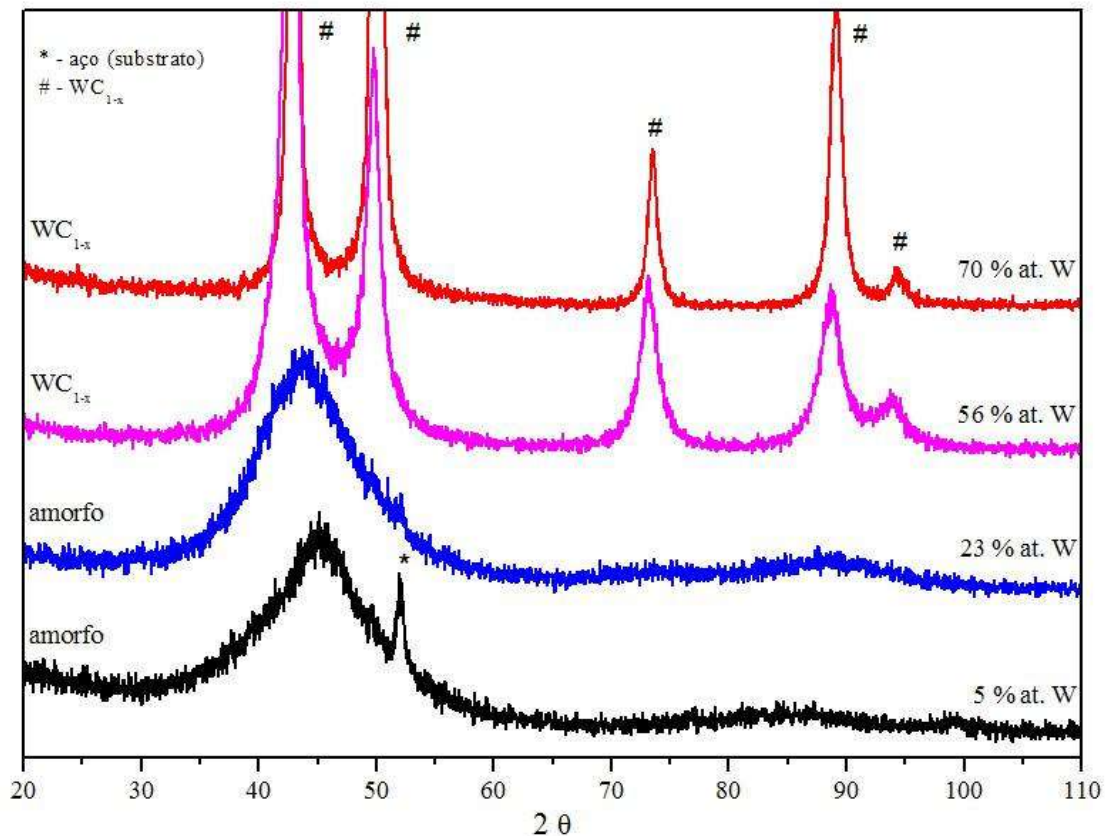


Figura 4.5 - Evolução das fases nos difratogramas de raios X dos filmes do sistema W-C com o aumento da concentração de W.

Em filmes de DLC com titânio incorporado, depositados com o mesmo equipamento, detectou-se por via de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução a presença desses nanocristais de carboneto de W para baixos valores de teor de titânio^[3], próximos de 34% at. Nesse caso, o reduzido tamanho dos cristais, juntamente com a baixa quantidade desses, dispersos numa matriz de C, faz com que seja difícil se obter picos de difração bem definidos. Contudo, mesmo para valores de % at. de W próximos a 23%, percebe-se uma

perturbação na microestrutura do filme de carbono com a presença dessas nanoestruturas de W, fazendo com que o filme se organize em estruturas amorfas ou “quase-amorfas”, dependendo da concentração dos carbonetos de tungstênio, figura 4.5. De fato, o pico relacionado à presença destas nanoestruturas no filme do sistema W-C (posição $2\theta \approx 43$, no difratograma) começa a se decompor em dois picos difratados em ângulos intermediários à medida que aumenta o teor de W nos filmes, picos que ocupam posições coincidentes com as encontradas para materiais de carbonetos de tungstênio formados por fases β -WC_{1-x}. Observa-se, na figura 4.5, o deslocamento do pico principal dos difratogramas dos filmes para posições menores de 2θ (de 46 para 43) com o aumento da concentração de W. Tal fenômeno foi confirmado com a presença bem definida dessas fases nos difratogramas dos recobrimentos produzidos com concentração de W superiores a 50% at., figura 4.5.

A figura 4.6 apresenta micrografias da secção transversal dos filmes do sistema W-C. Os filmes com baixa concentração de W (4% at.) mostram uma morfologia compacta, enquanto filmes com concentração de W superior a 47% já apresentam estrutura colunar. Em todos os casos, foi possível detectar uma fina camada de filme (300 – 400 nm), próxima à interface com o substrato, sem poros visíveis. Análises químicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDS ou EDX), na secção transversal dos filmes, não mostraram nenhuma mudança significativa na composição química através do filme, da interface filme / substrato até a superfície do filme. Esse comportamento, associado ao grau de contaminação da matriz de C (muito compacta) com um segundo elemento, conforme observado por outros autores^[3].

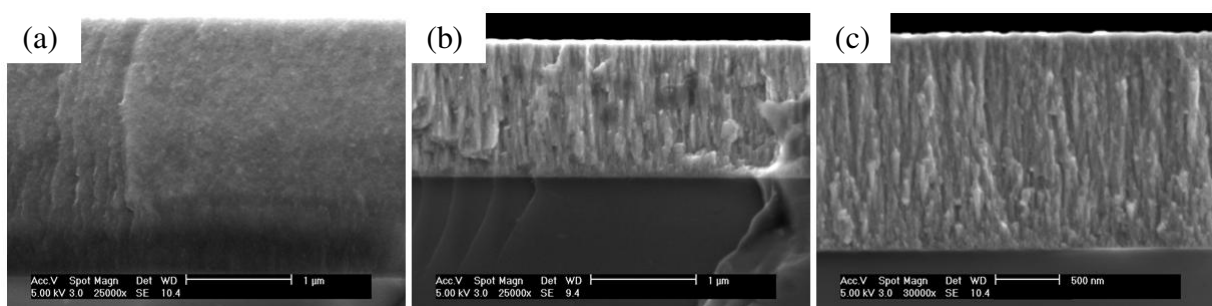


Figura 4.6 - Micrografias MEV de filmes do sistema W-C com diferentes teores de W incorporado: (a) 4% at. de W, (b) 47% at. de W e (c) 71% at. de W.

4.3.2.3. Propriedades Mecânicas

Para concentrações inferiores a 23% at. de W, a variação da dureza não foi significativa. Contudo, os valores de dureza (*hardness* - H) obtidos para esses filmes ($H = 10$ GPa) foram ligeiramente maiores que os encontrados para os filmes de C puro ($H = 8$ GPa), depositados em condições similares, mostrando que a incorporação de W colaborou para o aumento da dureza dos recobrimentos. Entretanto, para os filmes com teor de W superiores a 50% at. em que a fase β -WC_{1-x} está claramente definida, a dureza aumentou significativamente, atingindo valores na ordem de 25 GPa. Os valores de dureza são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados para filmes de DLC com titânio incorporado, depositados em condições semelhantes^[3].

Para esses filmes foram obtidos valores de razão H/E na ordem de 0,12, valores que diminuiram para 0,10 quando dos filmes com 23% at. de W (atingindo apenas 0,07 para os demais filmes). A razão H/E (relação entre a dureza H e o módulo de elasticidade E do material) é um importante parâmetro que indica o comportamento dos materiais quanto à tenacidade à fratura dos mesmos e ao desgaste. Um bom valor de H/E para aplicações tribológicas tem sido apontado como superior a 0,10^[3,11].

4.3.3. Desenvolvimento de Recobrimentos do Sistema W-C com Polarização do Substrato

Dentre os principais parâmetros a serem definidos e controlados num processo de deposição por pulverização catódica, estão a densidade de potência de deposição, a pressão de deposição e a polarização do substrato (ver item 3.2.1). Como para esse trabalho o valor da pressão de deposição é fixo (0,8 Pa), nessa fase do desenvolvimento do filme do sistema W-C foi estudada a influência da potência de deposição no alvo de W e da polarização do substrato nos filmes amorfos à base de carbono com tungstênio incorporado. Para depositar os filmes do sistema W-C avaliados nesse estudo, os substratos foram posicionados na região do porta-substratos onde foram obtidos recobrimentos (sem polarização) com teores de W abaixo de 50% at., recobrimentos do sistema W-C que apresentaram difratogramas que remetem a microestruturas diferentes das observadas para filmes de carboneto de tungstênio.

4.3.3.1. Composição Química e Taxa de Deposição

No tocante à polarização do substrato, não foi observada alteração significativa na razão W/C (razão entre o percentual atômico de W em relação ao de C) ao longo da câmara de deposição para os dois valores de potência utilizados no alvo de W ($P_W = 90$ e 120 W), figura 4.7. Como esperado, a razão W/C aumenta de forma mais acentuada na medida em que: (1) se afasta do centro do alvo de C e (2) a P_W é aumentada (90 para 120 W), isso como consequência da trajetória de ejeção das espécies envolvidas (C e W) segundo uma lei de distribuição tipo cosseno^[9] e de uma maior quantidade de átomos de W ejetados, respectivamente. Por causa da delaminação espontânea do filme, apenas alguns valores de W/C são mostrados para valores negativos de V_S maiores que 30 V.

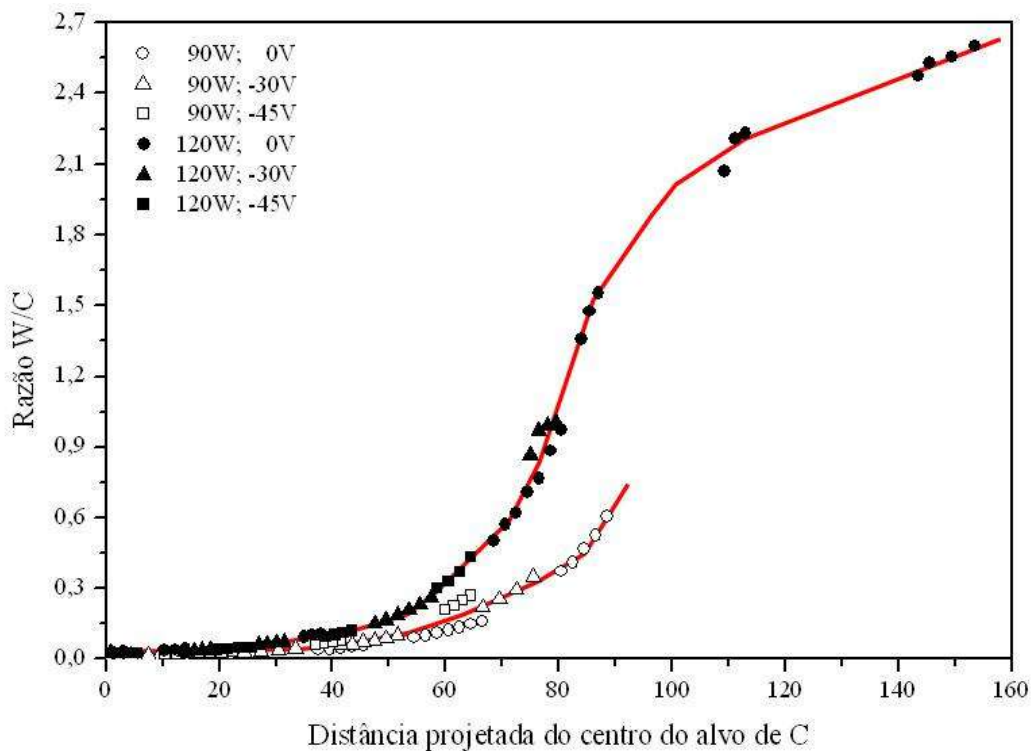


Figura 4.7 - Evolução da composição química (% at. de W/ % at. de C) dos filmes do sistema W-C em função da distância projetada do centro do alvo de C.

Contudo, resultados de microsonda eletrônica mostram que a polarização do substrato teve uma grande influência sobre o teor de oxigênio (O) encontrado nos filmes. A figura 4.8 mostra a variação do teor de O, bem como o comportamento da taxa de deposição, t_{dep} , em

função da distância do centro do alvo de C para o caso de $P_W = 120$ W. Resultados similares foram encontrados para $P_W = 90$ W.

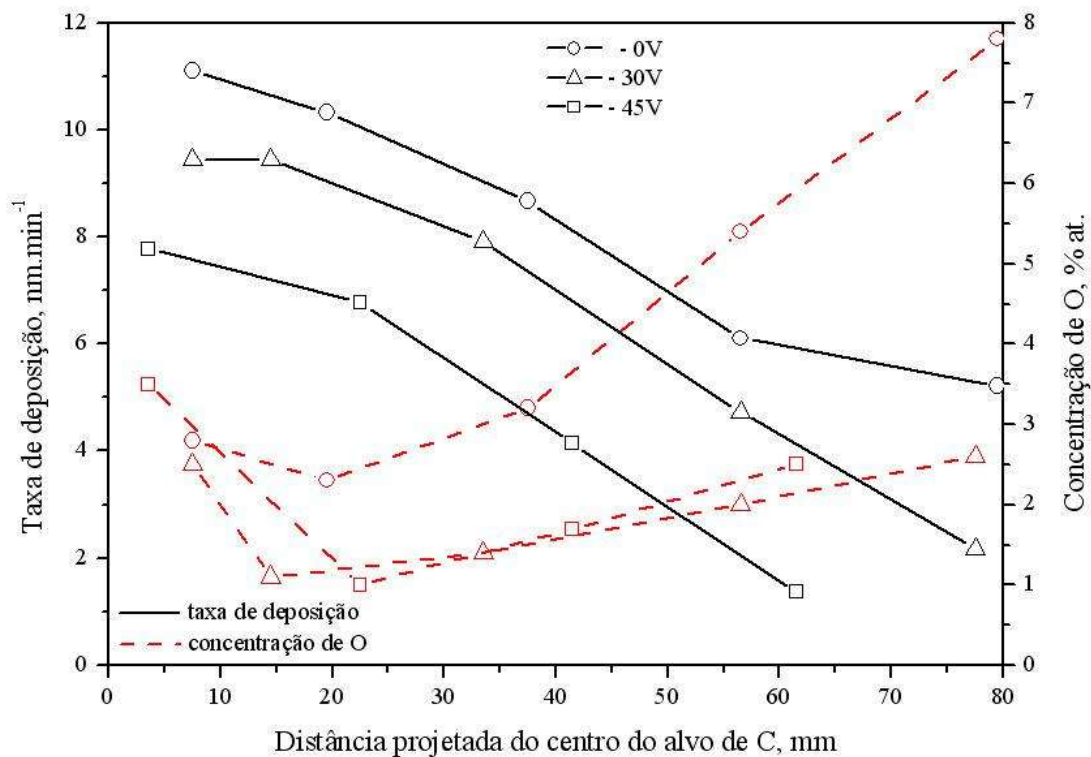


Figura 4.8 - Evolução da taxa de deposição e da concentração de O nos recobrimentos do sistema W-C em função: (1) distância projetada do centro do alvo de C ($P_W = 120$ W) e (2) tensão de polarização do substrato.

Em função dos resultados encontrados, observa-se o seguinte:

- a t_{dep} diminui à medida que as amostras se distanciam do centro do alvo de C. Esse resultado é esperado devido ao conhecido efeito cosseno^[9], conforme comentado no item 3.2.1;
- há uma forte influência da polarização dos substratos sobre a taxa de deposição. Como nesse caso o filme em crescimento também recebeu um leve bombardeamento iônico (como se fosse uma “pulverização catódica do filme”), haverá uma diminuição na quantidade de átomos ligados ao filme, com a consequente redução da t_{dep} . Dessa forma, quanto maior a polarização do substrato, maior será a influência negativa na t_{dep} do filme;

- há uma forte influência da polarização dos substratos sobre o teor de O presente nos filmes. Como discutido anteriormente, em virtude do constante bombardeamento iônico aplicado ao filme durante o seu processo de formação, é esperado que os átomos de O adsorvidos no filme sejam ejetados, minimizando a sua incorporação ao filme. No entanto, esse efeito benéfico parece ter um limite visto que o aumento da polarização não culminou com a permanência desse comportamento de queda do O no filme, sendo os resultados de teor de O muito similares para os filmes depositados com $V_s = -30$ e -45 V;
- o teor de O aumenta nos recobrimentos à medida que estes se afastam do alvo C. Esse comportamento é observado na mesma região do porta-substratos onde há uma diminuição nos valores da t_{dep} , e está relacionado com a maior probabilidade de adsorção dos átomos de O no filme em crescimento. Como consequência da diminuição da taxa de chegada de átomos de C e W ao filme em crescimento, há “mais tempo” para haver adsorção de átomos de O e, por conseguinte, o seu teor final será mais elevado^[9]. No entanto, há uma estranha inversão no teor de O quando o filme é formado mais próximo do centro do alvo C. Na verdade é nessa região onde a t_{dep} atinge o seu valor máximo (como resultado da superposição de fluxos de pulverização provenientes das zonas opostas onde o alvo é preferencialmente erodido – alvo no formato de disco, figura 4.1). E, sendo assim, o teor de O fica maior do que nos filmes formados sobre a região diretamente acima da zona de erosão do alvo, entre as posições 20 e 35 mm, partindo do centro do alvo (essa região foi identificada no alvo após o término da deposição).

4.3.3.2. Estrutura e Morfologia

A evolução da estrutura dos filmes do sistema W-C com o aumento da concentração de W, descrita no item 4.3.2.2 para os filmes sem polarização do substrato, também foi observada para os filmes polarizados e com P_w diferentes. No entanto, os resultados obtidos com difração de raios X mostram que, mesmo para baixos valores de W ($\approx 12\%$ at. contra 23% at. para os filmes sem polarização), foi possível detectar fases cristalinas de β -WC_{1-x}, figura 4.9, sugerindo a presença de nanocristais dessa fase embebidos na matriz amorfa de carbono,

como proposto pelos autores Precht^[10] e Palmquist^[5]. Isso provavelmente terá origem na maior mobilidade dos adátomos quando da utilização da polarização dos substratos, o que aumentaria a segregação de átomos de W no filme de C em formação, causando a sua precipitação sob a forma da fase β -WC_{1-x}. As mudanças na estrutura dos filmes foram também detectadas com a análise de espectroscopia Raman, figura 4.10.

Comparando o espectro Raman da grafite policristalina com os obtidos para os filmes depositados, conforme demonstrado no item 3.2.2.1, é possível investigar-se as mudanças na estrutura da grafite provocada pela presença de elementos metálicos. A desconvolução dos espectros Raman foi realizada utilizando-se uma função Gaussiana, figura 4.10, de acordo com trabalhos de outros autores^[12-14]. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.11. Foram calculadas a razão I_D/I_G (relação entre a área sob o pico D, I_D , e sob o pico G, I_G), a posição do Pico G, a largura à meia altura (FWHM) para o pico G e a intensidade do Pico D. Os resultados de espectroscopia Raman dos filmes do sistema W-C, a partir de agora designados como WC_{1-x}/a-C, mostram que o aumento da polarização provoca a grafitização da microestrutura do filme, figura 4.12.

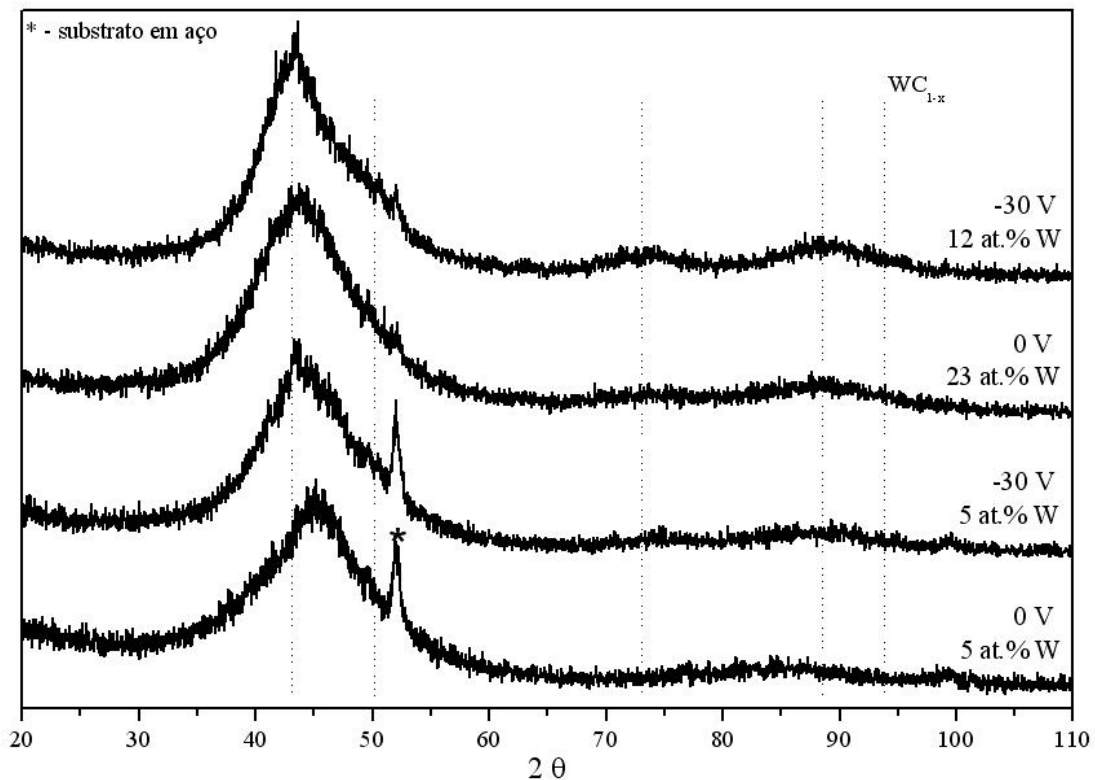


Figura 4.9 - Evolução das fases nos difratogramas de raios X dos filmes de WC_{1-x}/a-C como função: (1) aumento da % at. de W e (2) utilização da polarização dos substratos.

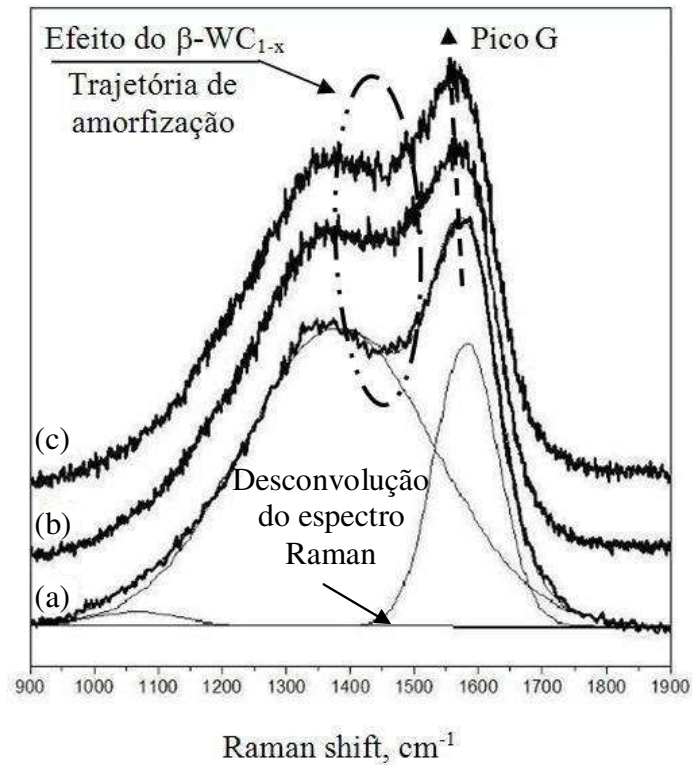


Figura 4.10 - Evolução do espectro Raman para filmes à base de C: (a) 0, (b) 3 e (c) 10% at. de W.

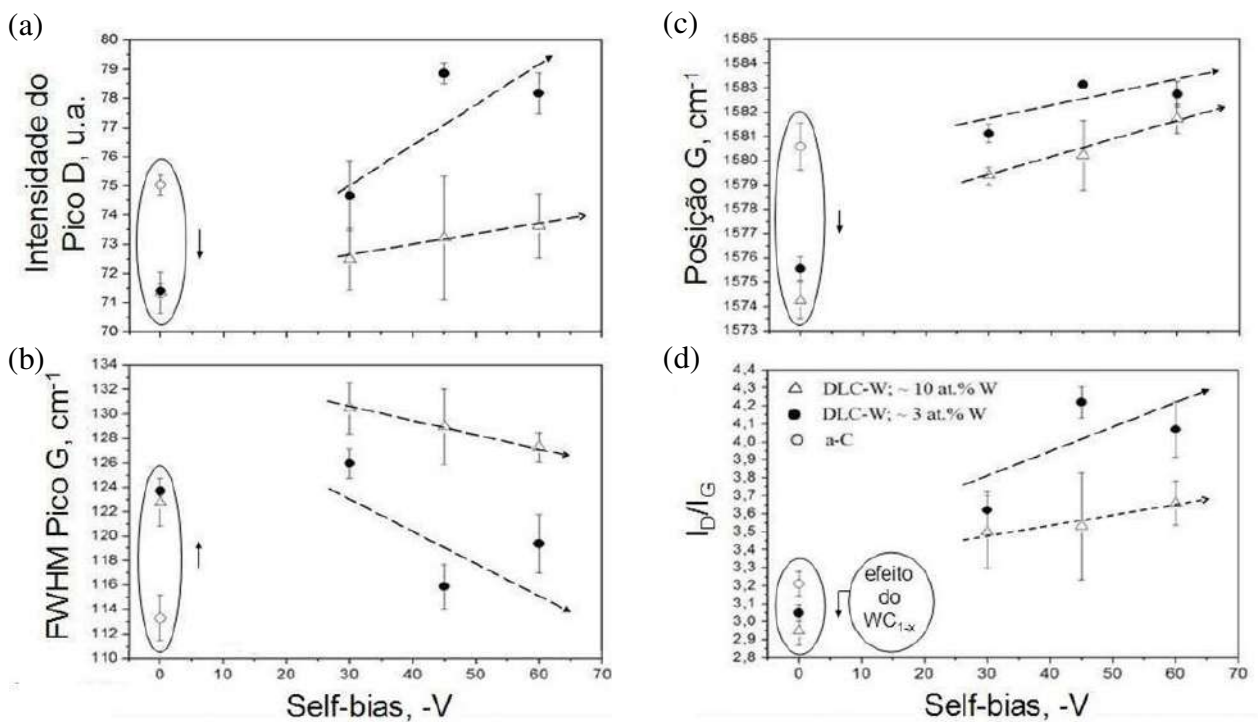


Figura 4.11 - Intensidade do Pico D (a), FWHM do Pico G (b), posição do Pico G (c) e razão I_D/I_G (d) para filmes à base de C em função: (1) polarização dos substratos e (2) teor de W.

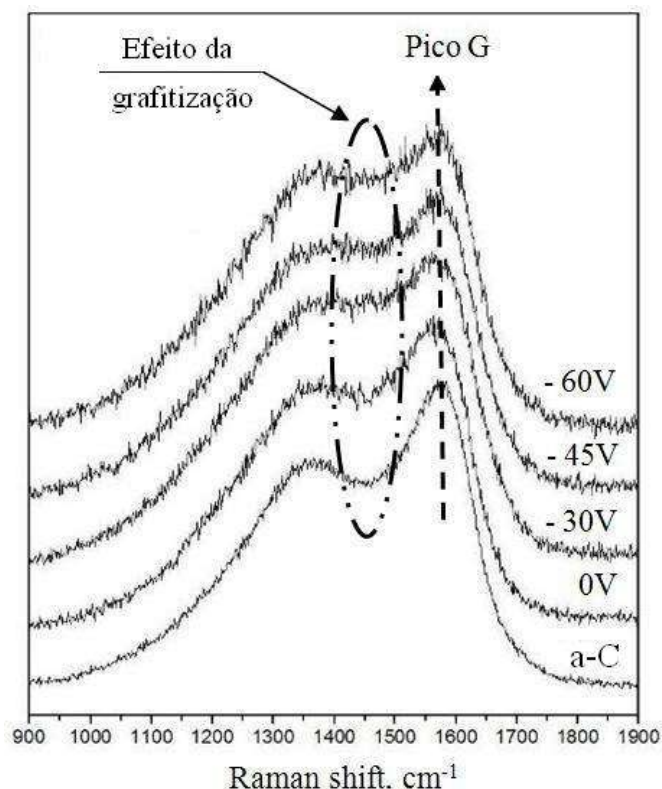


Figura 4.12 - Evolução do espectro Raman para filmes a-C e $WC_{1-x}/a-C$ com 10% at. de W, polarizado e não polarizado.

Verifica-se que quanto maior a polarização do substrato, maior a razão I_D/I_G , figura 4.11d. Esse comportamento foi observado por outros autores, para filmes de DLC contendo titânio e silício, como um indicativo do aumento do caráter sp^2 nos filmes^[15-17]. Analisando os resultados obtidos para os filmes polarizados, figuras 4.11 e 4.12, foi observado que o aumento da polarização dos substratos sugere uma estrutura que tende à grafitação. Tal comportamento talvez possa ser justificado se considerarmos que os adátomos de C, com o aumento da polarização dos substratos, tenderia a aumentar a sua mobilidade na superfície do filme que está sendo gerado, procurando uma região de equilíbrio químico-estrutural^[1,18]. Contudo, nota-se também que a presença das nanoestruturas da fase $\beta-WC_{1-x}$ nos filmes de carbono promoveu uma amorfização dos mesmos, sugerindo uma diminuição dos nano-clusters de C com caráter $sp^{2[1]}$. Esse efeito é confirmado com a diminuição dos valores encontrados para a razão I_D/I_G dos filmes, figura 4.11d, e com o deslocamento do Pico G para posições inferiores a 1580 cm^{-1} , figura 4.11c.

Como foi observado para os filmes não polarizados, os filmes polarizados também apresentaram uma morfologia compacta. A observação da secção transversal dos filmes por MEV não indicou nenhuma mudança significativa na compacidade dos filmes.

4.3.3.3. Propriedades Mecânicas

A figura 4.13 mostra a evolução da dureza de recobrimentos do sistema W-C, correspondente a $V_s = 0$ e -30 V, para $P_w = 90$ e 120 W. Filmes depositados sob tensão de polarização mais alta não apresentaram qualquer aderência ao substrato, tendo-se observado delaminação dos filmes logo após a deposição. Foi observado que para os filmes sem polarização, o aumento da concentração de W não causou influência significativa nos valores de dureza ($H \approx 10$ GPa). Contudo, sob polarização dos substratos, o aumento do teor de W causou, sim, aumento significativo da dureza dos filmes, que nas condições experimentadas alcançou-se um nível de patamar para teores de W de 6 e 10% para potências nos catodos de 90 W e 120 W, respectivamente.

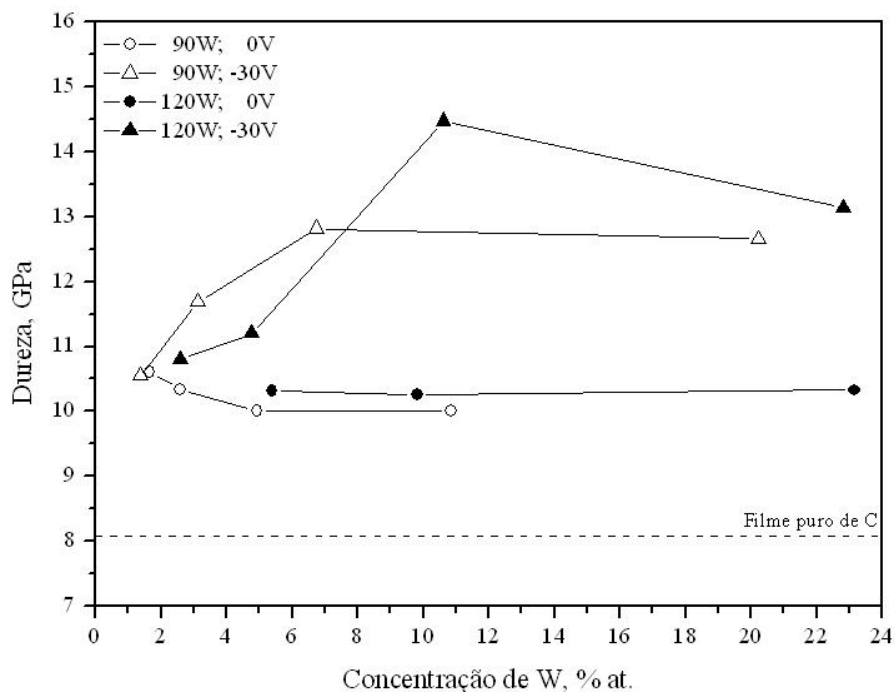


Figura 4.13 - Evolução da dureza dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$ em função: (1) concentração de W, (2) potência de deposição no alvo de W e (3) tensão de polarização do substrato.

Entretanto, apesar da falta de adesão do recobrimento ao substrato, os filmes depositados sobre substratos polarizados apresentaram menor aderência, se comparados com os recobrimentos não polarizados (no melhor caso, ≈ 7 N contra 17 N para os filmes sem polarização com 10% at. W), figura 4.14, o que inviabiliza a sua aplicação tribológica sem a presença de uma camada metálica intermediária (cromo ou titânio, por exemplo^[3,4]). Contudo, apesar da baixa aderência apresentada pelos filmes, observando os resultados de L_C e de dureza, figuras 4.13 e 4.14, sugere-se que há um ponto ótimo para esses parâmetros quando o teor de W está por volta dos 10% at.

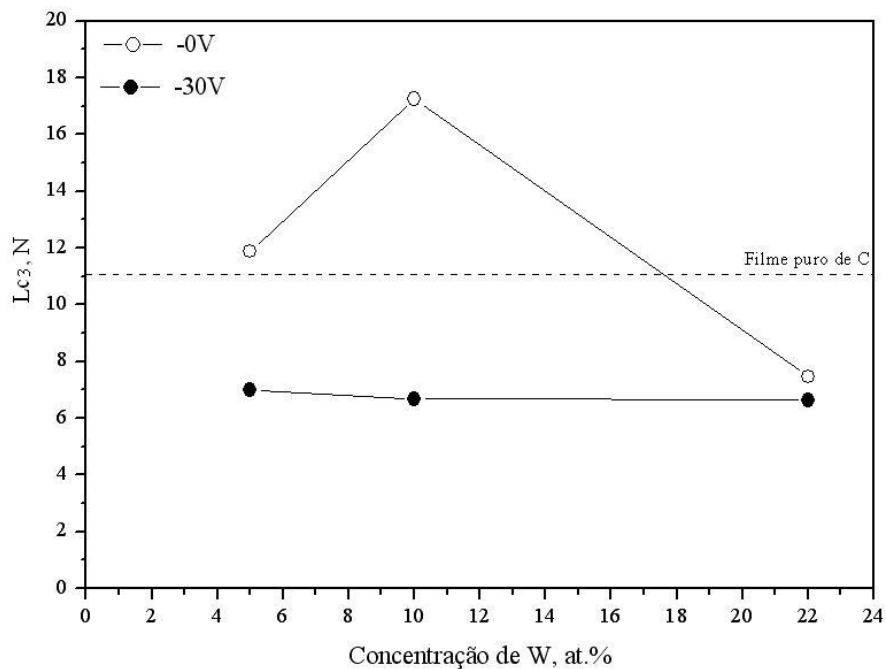


Figura 4.14 - Evolução da carga crítica L_{C3} dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$ ($P_W = 120$ W) em função: (1) concentração de W e (2) tensão de polarização do substrato.

4.4. Conclusões

A deposição de filmes finos por co-pulverização catódica de alvos de C e W (catodos balanceados dotados de campo magnético assistido por r.f.), em ambiente não reativo, resultou em filmes de $WC_{1-x}/a-C$. Tal material apresenta uma estrutura composta por nanocristalitos do carboneto $\beta-WC_{1-x}$ dispersos numa matriz amorfa de filme de carbono, quando observadas concentrações de W menores que 12% at. para filmes depositados em substrato polarizado ou menores que 23% at. na ausência de polarização.

A polarização do substrato é determinante da estrutura de filmes com teor de W iguais ou superiores a 12% at., assim como da concentração de O nos filmes, e das taxas de deposição de C e W. Contudo, não foi percebida sua influência na razão W/C ou na morfologia de filmes com baixa concentração de W menores que 12% at. Quanto ao comportamento mecânico dos recobrimentos, foi observado que a polarização do substrato promove um aumento dos valores de dureza em detrimento da sua aderência, indicando que as espécies de C e W tiveram um ganho de energia no momento da formação do filme, aumentando assim a sua tensão residual interna. Apesar da baixa aderência apresentada, observou-se que, para os filmes $WC_{1-x}/a-C$, há um ponto ótimo para a aderência e a dureza em torno dos 10% at. W. Para altos valores de polarização negativa do substrato (acima de 45 V), houve uma delaminação espontânea dos filmes (sinalizando a necessidade do desenvolvimento de uma camada intermediária entre o substrato e o filme de $WC_{1-x}/a-C$).

Referências Bibliográficas

- [1] ROBERTSON, J, Diamond-like Amorphous Carbon, *Materials Science and Engineering*, R.37, p. 129-281, 2002.
- [2] HOLMBERG, K. e MATTHEWS, A, *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Amsterdam: Editora Elsevier Science B.V., 1994.
- [3] PEI, Y.T; GALVAN, D; DE HOSSON, J.TH.M. e CAVALEIRO, A, Nanostructured TiC/a-C coatings for low friction and wear resistant applications, *Surface and Coatings Technology*, v.198, p. 44-50, 2005.
- [4] STRONDL, C; CARVALHO, N.M; DE HOSSON, J.TH.M. et al., Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.162, p. 288-293, 2003.
- [5] PALMQUIST, J. -P; ODÉN, M; NEIDHARDT, J; JANSSON, U. et al., Magnetron sputtered W-C films with C₆₀ as carbon source, *Thin Solid Films*, v.444, p. 29-37, 2003.
- [6] FERNANDES, J.V; TRINDADE, A.C; MENEZES, L.F. e CAVALEIRO, A, Influence of Substrate Hardness on the Response of W-C-Co-coated Samples to Depth-sensing Indentation, *Journal of Materials Research*, v.15, p. 1766-1772, 2000.
- [7] ANTUNES, J.M; CAVALEIRO, A; MENEZES, L.F; FERNANDES, J.V. et al., Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter, *Surface and Coatings Technology*, v.149, p. 27-35, 2002.
- [8] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *prENV 1071-3:2002: Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test*. 2002.

- [9] MATTOX, D. M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. New Jersey: Editora Noyes Publications, 1998.
- [10] Czyzniewski, A. e Precht, W, Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbon-based coatings for tribological applications, Journal of Materials Processing Technology, v.157–158, p. 274–283, 2004.
- [11] BULL, S, Nanoindentation of coatings, Journal of Physics D: Applied Physics, v.38, p. 393–413, 2005.
- [12] FERRARI, A.C. e ROBERTSON, J, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, The American Physical Society - Physical Review B, v.61, p. 14095-14107, 2000.
- [13] FERRARI, A.C. e ROBERTSON, J, Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond, The American Physical Society - Physical Review B, v.63, p. 121405-1 - 121405-4, 2001.
- [14] FERRARI, A.C, Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Films: State of the Art; New Diamond and Frontier Carbon Technology, v.14, p. 87-108, 2004.
- [15] BEWILOGUA, K; WITTORF, R; THOMSEN, H. e WEBER, M, DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering, Thin Solid Films, v.447-448, p. 142-147, 2004.
- [16] ZHANGA, S; BUI, X; JIANG, J. e LI, X, Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite, Surface and Coatings Technology, v.198, p. 206–211, 2005.
- [17] CAMARGO JR., S.S; BAIA NETO, A.L; SANTOS, R.A. et al., Tribological evaluation of Si–O containing diamond-like carbon films, Surface and Coatings Technology, v.162, p. 183–188, 2003.

[18] CHOWDHURY, S; LAUGIER, M. e RAHMAN, I, Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering, Journal of Materials Processing Technology v.153–154, p. 804–810, 2004.

5. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DO SISTEMA W-C:H, POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Resumo

Os filmes finos de carbono com tungstênio incorporado ($WC_{1-x}/a-C$), desenvolvidos na primeira etapa desse projeto (capítulo 4), apresentaram uma estrutura amorfa e compacta, sendo registrados valores de dureza na ordem dos 14 GPa. Contudo, por apresentarem elevada tensão residual, os filmes tiveram a sua aderência aos substratos comprometida, apesar da presença de nanoestruturas de WC_{1-x} no filme. Sendo assim, buscando superar essa limitação, investigou-se, nesse trabalho, a influência da adição de tungstênio e de hidrogênio nas propriedades mecânicas e tribológicas de recobrimentos amorfos à base de C. Para tanto, filmes de $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$ (carbono amorfo hidrogenado com tungstênio incorporado) foram depositados via pulverização catódica com campos magnéticos assistidos por rádio frequência, em ambiente reativo e não reativo. Foi utilizado, para isso, um alvo de C incrustados com pastilhas de W. Os filmes foram polarizados com $V_s = -30$ V. A potência no alvo de C foi de $P_C = 600$ W. Com o intuito de melhorar a aderência entre o substrato e o filme, foi depositada uma intercamada de cromo. Experimentos para caracterização microestrutural, mecânica e tribológica realizados no desenvolvimento dos primeiros filmes do sistema W-C (capítulo 4) foram repetidos para a investigação desses novos filmes, sendo também realizadas análises de desgaste e de atrito, bem como a quantificação da concentração do hidrogênio, via ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Inicialmente, os substratos (aço rápido e silício) foram colocados em fila entre os alvos para se conhecer as diferentes composições químicas dos filmes e verificar se a região do porta-substratos escolhida no capítulo 4 ainda seria aquela na qual se obteria os 10% at. de W, identificado como sendo o teor de interesse. Filmes com valores de espessura entre ~1700 e 2900 nm foram depositados com variado teor de H (0 – 40% at.) e com teores de W entre 0 - 12% at. (como resposta aos resultados dos filmes $WC_{1-x}/a-C$, desenvolvidos na primeira etapa do projeto). Todos os recobrimentos apresentaram uma morfologia compacta e uma microestrutura amorfa, apesar de vestígios de cristalinidade terem sido detectados em filmes com W incorporado. A adição de W aos filmes de carbono amorfo resultou num aumento significativo dos valores de dureza, de aproximadamente 10 para 18 GPa. Contudo, com a introdução de H, o comportamento foi inverso: foram encontrados valores de dureza de 8 GPa, menores portanto

do que os do a-C. Tendência análoga também foi observada para os valores de tensões residuais. Todos os conjugados filme/substrato apresentaram bons valores de adesão com a introdução da intercamada de cromo, entre 250 nm e 300 nm. Apesar dos recobrimentos de WC_{1-x}/a-C apresentarem melhores resultados tribológicos que os filmes de a-C, entre eles esses resultados não tiveram significativa variação com a mudança no teor de W (de 6% para 12% at.). Porém, com a incorporação de W e H, houve uma significativa diminuição do coeficiente de atrito comparativamente com o filme de a-C, de 0,22 para 0,05, com a manutenção da taxa de desgaste ($\approx 0,8 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). O melhor desempenho ao atrito foi obtido com o filme WC_{1-x}/a-C:H (0,05) enquanto que, para valores de taxa de desgaste, o melhor resultado foi para o recobrimento WC_{1-x}/a-C ($0,3 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

5.1. Introdução

O revestimento de ferramentas e moldes ganhou importância crescente para melhorar seu desempenho tribológico em serviço industrial. Filmes de DLC (Diamond-Like Carbon) têm alta dureza e baixo coeficiente de atrito contra metais que os tornam adequados para serem utilizados como materiais autolubrificantes. Por outro lado, eles permitem uma redução na utilização de lubrificantes líquidos com consequentes benefícios para o meio ambiente^[1]. No entanto, devido à peculiar estrutura do DLC, com átomos de C agregados em fase amorfa com diferentes estados de hibridação, esses filmes podem conter elevada tensão residual compressiva, o que limita a sua aplicação^[1,2]. A fim de superar esses problemas, os filmes de DLC têm sido dopados com elementos metálicos^[3-5].

Os filmes de $WC_{1-x}/a-C$, desenvolvidos na primeira etapa desse projeto (capítulo 4), apresentaram bons valores de dureza ($H \approx 14$ GPa), mas uma aderência muito baixa ao substrato. Nessa segunda etapa do projeto, o objetivo principal foi avaliar a influência do teor de hidrogênio sobre as propriedades tribológicas dos filmes à base de C com W incorporado. Inicialmente a preocupação foi a otimização do teor de W em filmes a-C livres de H, a fim de reproduzir os resultados alcançados no capítulo 4, com melhora na aderência filme-substrato (aplicação de uma intercamada de cromo). Posteriormente, com o valor otimizado do teor de W ($\approx 9\%$ at.), foram depositados filmes com teores variados de H. Em etapa seguinte, foi realizado o estudo sobre o efeito da incorporação do W e do H na microestrutura e no comportamento mecânico e tribológico dos filmes.

5.2. Parte Experimental

Filmes $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$ foram depositados via pulverização catódica com campos magnéticos assistido por rádio frequência (r.f.) de um alvo de grafite com incrustação de pastilhas de W, em atmosfera de argônio, num processamento não reativo e de argônio com metano, num processamento reativo, respectivamente. O sistema de deposição usado foi um ESM 100 Edwards, com dois catodos balanceados: um para o alvo de C+W e outro para um alvo de cromo (Cr), figura 5.1, usado para deposição de uma camada intermediária visando

melhorar a adesão do filme à base de C^[6,7]. Com essa nova configuração de deposição, pulverizando dois alvos de forma sequenciada (primeiro de Cr, depois de C+W), inicialmente os substratos foram colocados acima do alvo de Cr (para deposição da intercamada de adesão) para, em seguida, colocar o porta-substratos em movimento giratório para possibilitar uma deposição mais homogênea do recobrimento à base de C (no tocante à espessura e à composição química). Os substratos são colados no porta-substratos, utilizando “cola de prata”.

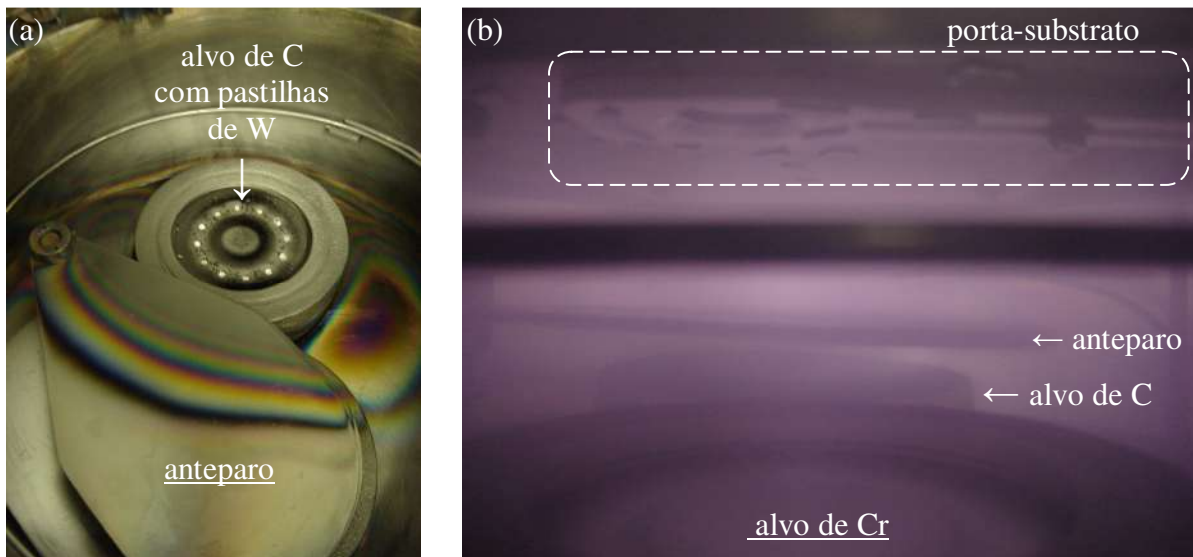


Figura 5.1 - Sistema de deposição Edwards: (a) alvo de C com pastilhas de W (alvo de Cr tampado por anteparo) e (b) alvo de Cr sob ação do plasma de Ar^+ (alvo de C+W protegido pelo anteparo), em destaque o porta-substratos.

A pressão de deposição total foi mantida constante ($p_{total} = 0,8 \text{ Pa}$) e a potência sobre o alvo de C+W foi de $P_C = 600 \text{ W}$. Durante a deposição em ambiente reativo, a pressão de deposição total foi estabelecida pela razão entre o percentual de argônio e de metano (CH_4), presentes dentro da câmara de deposição. Nesse trabalho, foram utilizados valores de pressão relativa de CH_4 correspondentes a 7, 12 e 25% da pressão de deposição (p_{CH_4}/p_{total}). A tensão de polarização do substrato foi de $V_S = -30 \text{ V}$. Foram utilizados substratos de aço rápido (M2) e de silício (Si), preparados como descrito no item 4.2. Antes de iniciar a deposição dos filmes, a superfície desses substratos foi submetida a uma limpeza iônica, sob um plasma com potência, P , de 250 W, por um período de 20 minutos. Também antes dos recobrimentos os alvos receberam o tratamento de limpeza iônica, durante 5 minutos. Esse procedimento de limpeza foi repetido para todas as deposições realizadas.

A composição química, a morfologia, a estrutura, a espessura, a dureza e a aderência dos filmes ao substrato foram avaliadas como descrito no item 4.2. Foi utilizada a técnica de ERDA para investigar a concentração de hidrogênio nos filmes e as tensões residuais foram determinadas a partir do levantamento do perfil de curvatura apresentado pela superfície do filme após a deposição. Para o cálculo dos valores de tensão residual dos filmes, utilizou-se a equação de Stoney^[8]. Dados de deflexão das amostras foram obtidos por perfilometria, antes e depois da deposição, figura 5.2. Foi desenvolvido um porta-substratos específico para acomodação dos substratos (material Fecralloy ®) destinados aos ensaios de tensão residual, figura 5.3. Como os filmes de DLC apresentam tensão residual compressiva, durante o processo de formação do filme essa energia embutida na estrutura do filme acaba por induzir um esforço de compressão no substrato sobre o qual está sendo depositado, eventualmente, deformando-o se a aderência a ele for boa. Caso contrário, o filme depositado acabará delaminando espontaneamente após a deposição. Sendo assim, para medir a tensão residual do filme, faz-se necessário que o substrato fique solto no porta-substratos para absorver toda o esforço compressivo do filme.

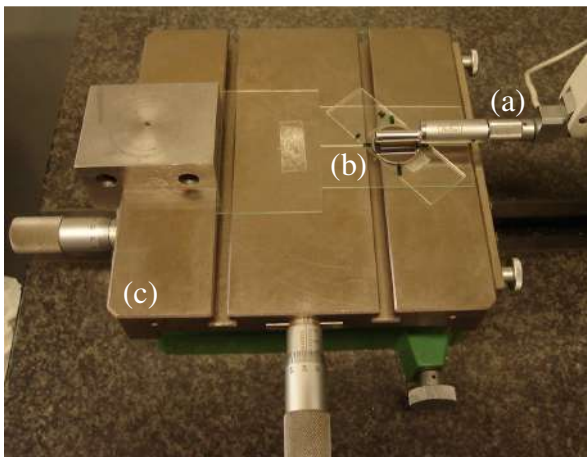


Figura 5.2 - Fotografia do Sistema de medição da deflexão de amostras por perfilometria: (a) perfilômetro, (b) jogo de lâminas de vidro e (c) mesa, sendo (b) e (c) para alinhamento da amostra.

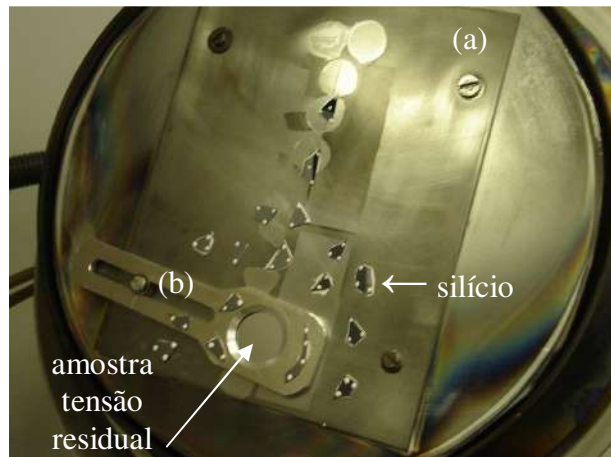


Figura 5.3 - Fotografia dos porta-substratos parafusados no sistema de deposição Edwards: (a) porta-substratos principal e (b) porta-substrato de amostra para ensaio de tensão residual.

Ensaio tribológicos de deslizamento em plano, tipo pino-sobre-disco (PSD), foram realizados num tribômetro CSEM, figura 5.4. O coeficiente de atrito (COF) e a taxa de desgaste dos filmes foram medidos em condições ambiente: temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa

do ar $55\% \pm 8\%$. A carga normal aplicada foi de 5 N, sobre uma esfera de aço 100Cr6 (diâmetro de 6 mm). O deslizamento foi realizado a uma velocidade de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ durante 26.526 ciclos, totalizando uma distância percorrida de 1000 m. A taxa de desgaste foi calculada dividindo-se o volume removido do filme, determinado por perfilometria, pela carga aplicada e pela distância total percorrida.

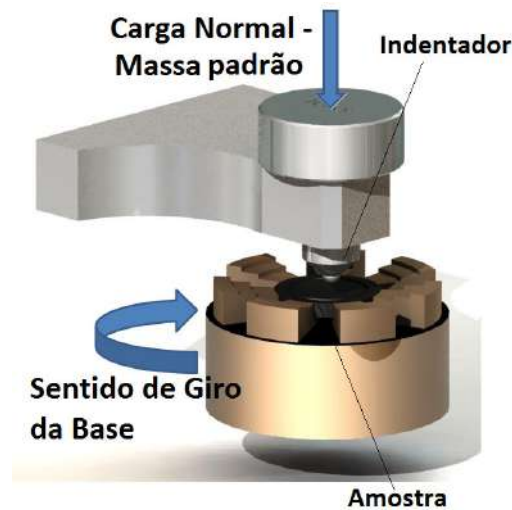


Figura 5.4 - Representação esquemática da técnica de pino-sobre-disco.

5.3. Resultados e Discussão

5.3.1. Intercamada de Cromo

Inicialmente, buscando otimizar os parâmetros para a deposição da intercamada de adesão à base de Cr, procurou-se conhecer suas taxas de deposição em função da distância relativa do substrato ao centro do alvo. E, para possibilitar esse estudo, os substratos foram dispostos de forma aleatória dentro da área de projeção do alvo no porta-substratos raio de ação (projeção) do alvo, figura 5.5a, tendo como referência os pontos de fixação do porta-substratos na placa de sustentação dos substratos, figura 5.5b. Fixadas as amostras no porta-substratos, as deposições aconteceram com os substratos posicionados diretamente acima do alvo de Cr.

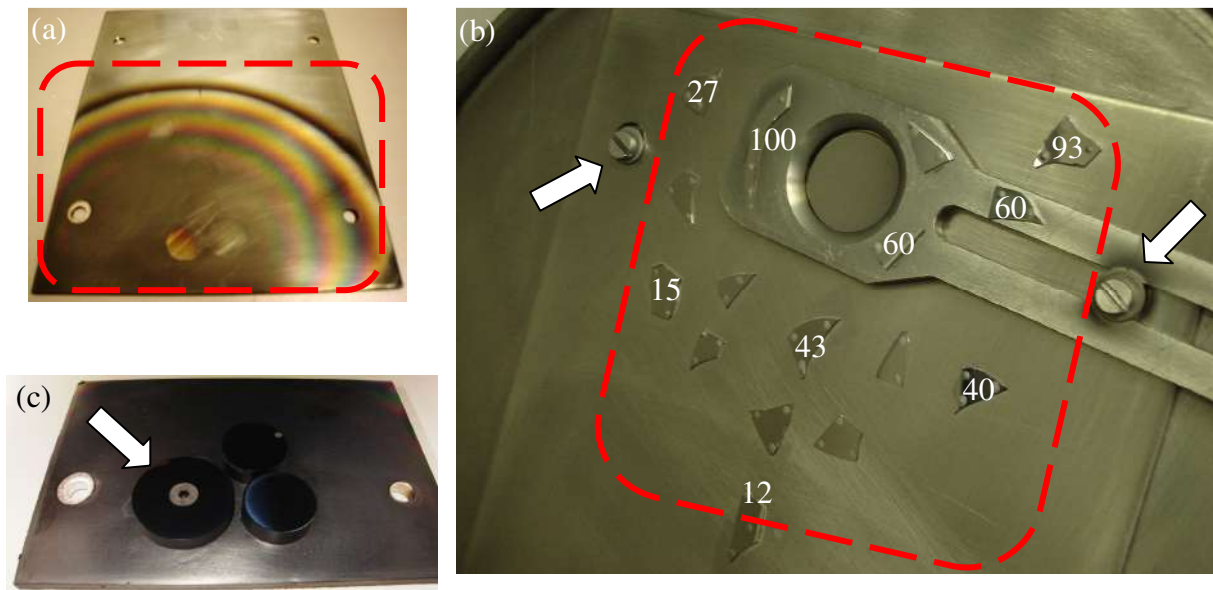


Figura 5.5 - Sistema de fixação de amostras: (a) porta-substratos após limpeza do alvo de Cr (em destaque, área de projeção do alvo), (b) disposição das amostras no porta-substratos (em destaque, área de projeção do alvo, pontos de fixação do porta-substratos e valores de taxa de deposição em nm/min) e (c) porta-substratos com recurso para fixação mecânica de substratos (em destaque).

Com a análise dos resultados de taxas de deposição (t_{dep}) do Cr, para amostras apresentadas na figura 5.5b, ficou estabelecido que a região do porta-substratos a ser utilizada para deposição dos filmes seria a situada entre os pontos que apresentaram t_{dep} da ordem de 60 nm/min: bom valor de t_{dep} para ~50% da área entre os pontos de fixação do porta-substratos. Com isso, foi desenvolvido um novo porta-substratos (menor que o que estava em uso), figura 5.5c, e que ainda tem recurso para a fixação mecânica de substratos (para os casos onde a fixação por “cola de prata” não é suficiente).

Para o alvo de Cr, foi definido que a potência de deposição seria de $P_{\text{Cr}} = 500 \text{ W}$ ^[9]. Durante a deposição do filme de Cr, o alvo de C+W ficou sob a ação do plasma de Ar^+ com $P_{\text{C}} = 70 \text{ W}$ e protegido por um anteparo, figura 5.1b, para evitar a contaminação do alvo. Foi utilizada polarização negativa do substrato ($V_{\text{S}} = 30 \text{ V}$).

5.3.2. Deposições de Recobrimentos do Sistema W-C

5.3.2.1. Composição Química e Taxa de Deposição

Em função dos resultados apresentados no item 4.3.2 e no Capítulo 4, uma região do porta-substratos foi selecionada para receber os substratos, figura 5.6. Um estudo da composição química dos filmes depositados nessa região revelou que o teor de W pode variar entre 6 e 12% at., valores controlados pela quantidade e pela maneira como são dispostas as pastilhas de W no alvo de C, figura 5.7. As deposições foram realizadas com o porta-substratos em movimento. Os resultados obtidos para os filmes $WC_{1-x}/a-C$ (carbono amorfo com tungstênio incorporado), com intercamada de cromo, são apresentados na tabela V.1.

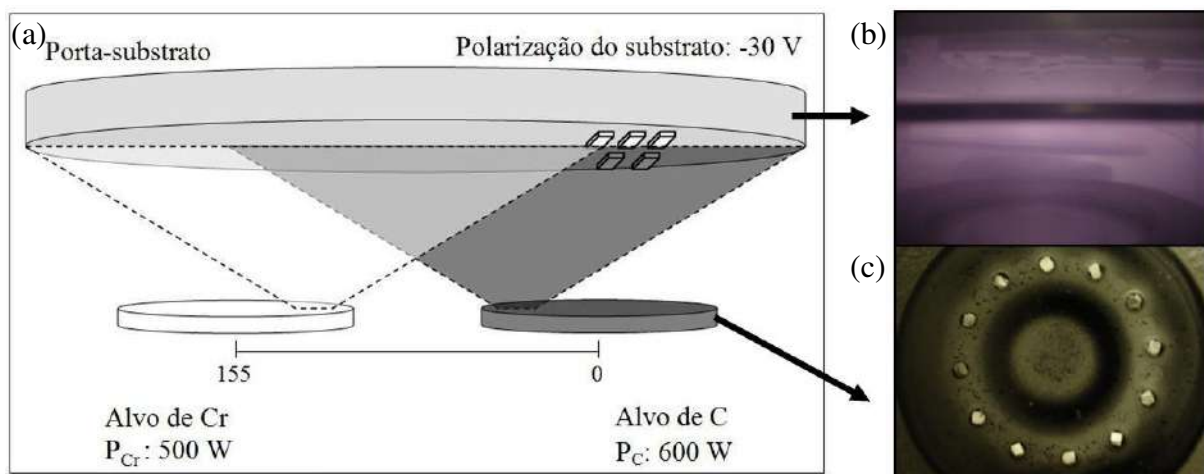


Figura 5.6 - Representação esquemática da disposição dos substratos dentro da câmara de deposição (a). Em destaque, fotografias das amostras durante o processo de deposição (b) e do alvo de C com as pastilhas de W (c).

A princípio, para definir a composição do alvo de C+W, foram estudadas duas modalidades de configuração: (1) alvo liso de C com pastilhas de W distribuídas sobre a região de erosão do alvo e (2) alvo de C com orifícios nos quais em seu interior são colocadas camadas de pastilhas de W (figura 5.7). As pastilhas foram obtidas com o corte de uma folha de W. No alvo liso foram colocadas 16 pastilhas de W e o alvo com orifícios foi preparado com 1, 3 ou 6 pastilhas por orifício, totalizando 12, 36 ou 72 pastilhas, figura 5.8. Com essas composições do alvo C+W, objetivou-se estudar o teor de W nos filmes $WC_{1-x}/a-C$, tabela V.1.

Tabela V.1 - Taxa de deposição, espessura e composição química dos filmes de $WC_{1-x}/a-C$.

Nº de pastilhas de W	t_{dep} (nm/min)	espessura (nm)	Composição Química (% at.)			
			O	W	C	W/(W+C) (%)
16 (liso)	14,4	2220	3,7	6,8	89,5	7,1
12	14,9	1792	3,2	6,1	90,7	6,3
36	15,9	1911	2,6	9,2	88,2	9,4
72	14,8	2650	2,1	11,9	86,0	12,2

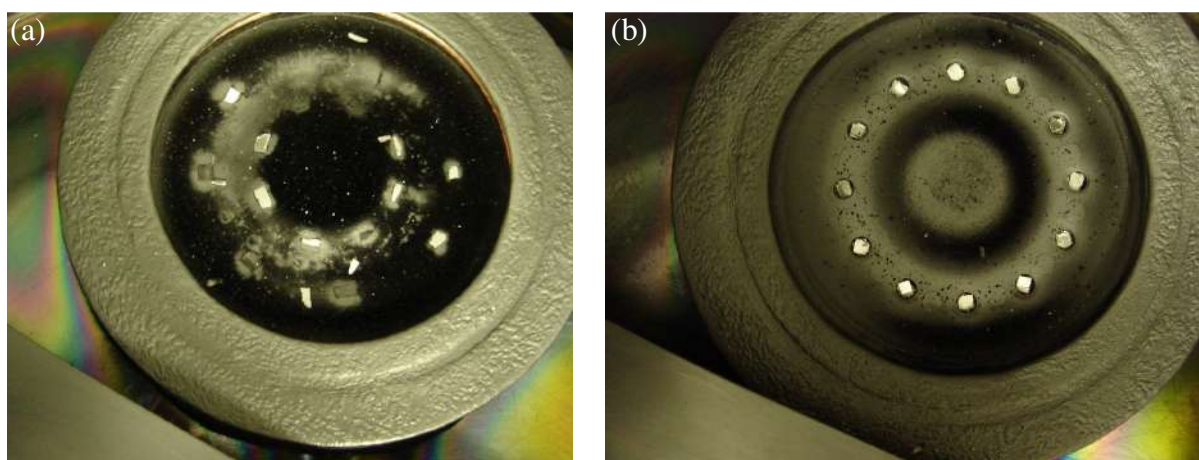


Figura 5.7 - Fotografia do alvo C com pastilhas W após a deposição de filmes $WC_{1-x}/a-C$: (a) distribuídas sobre a região de erosão do alvo e (b) distribuídas em camadas dentro de orifícios no corpo do alvo.

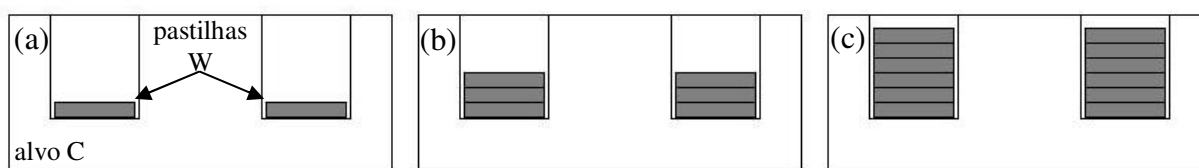


Figura 5.8 – Representação esquemática do empilhamento das pastilhas de W nos orifícios presentes no alvo de C: (a) uma pastilha, (b) três pastilhas e (c) seis pastilhas.

Apesar dos resultados obtidos, a configuração de alvo C+W utilizando um alvo liso de C foi abandonada por não garantir a manutenção da distribuição homogênea das pastilhas de W. Já para o alvo com as pastilhas fixas, como era esperada, a concentração de W aumenta à medida que as pastilhas de W ficam mais próximas da superfície do alvo de C (6 camadas de pastilhas), figura 5.8.

5.3.2.2. Estrutura e Morfologia

Como esperado, todos os filmes apresentaram uma estrutura amorfa, sendo possível detectar somente vestígios das fases cristalinas de β -WC_{1-x}, figura 5.9.

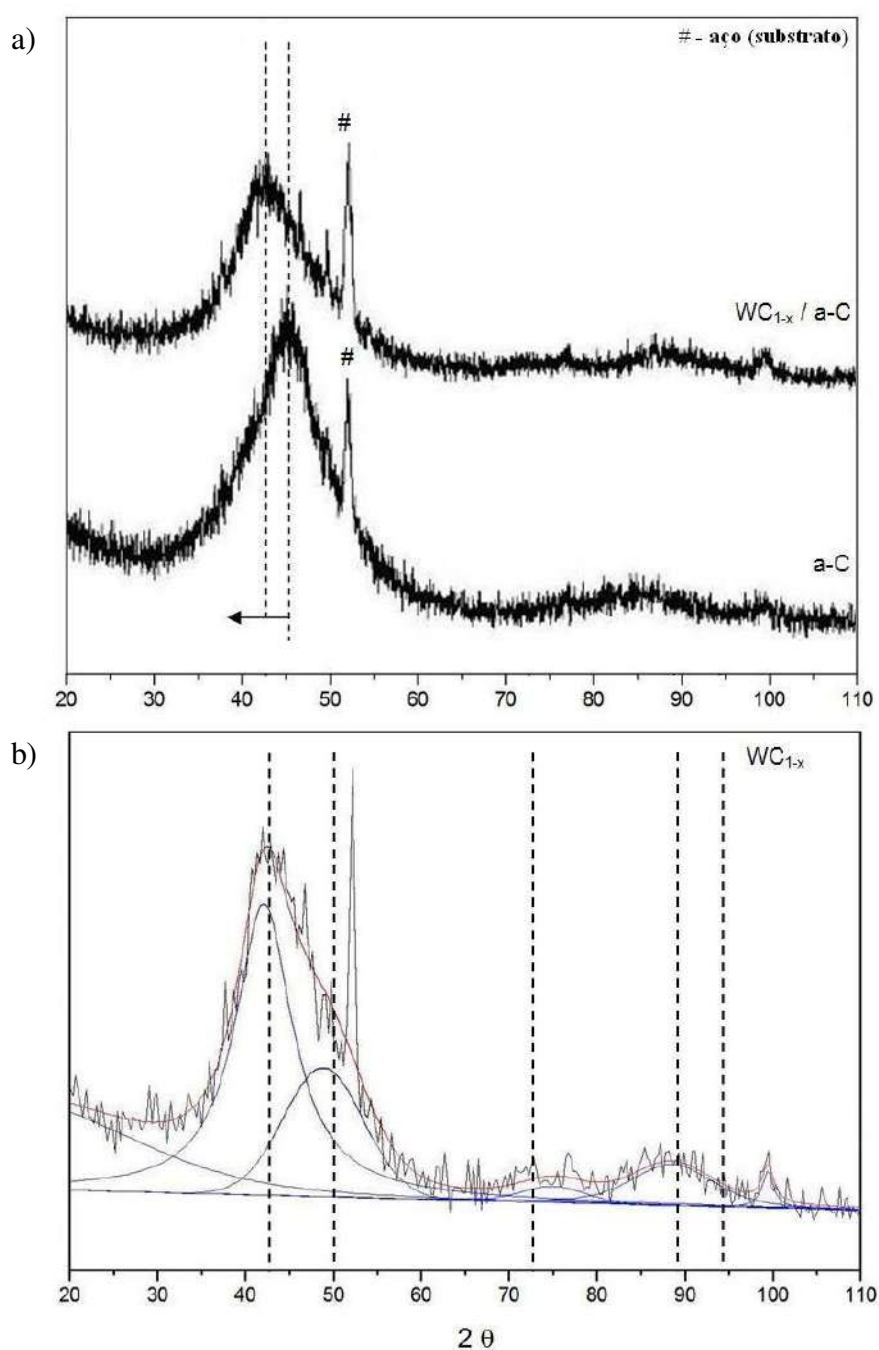


Figura 5.9 - Difratomogramas de filmes à base de C (a). Desconvolução do difratograma do filme de WC_{1-x} /a-C (b).

A presença de um pico de difração muito alargado para a amostra sem W deve-se à intercamação de Cr depositada, uma vez que os filmes de C puro não devem apresentar qualquer detalhe indicador de cristalinidade. Espectro Raman dos filmes são mostrados na figura 5.10. Os resultados obtidos após desconvolução dos picos dos difratogramas são apresentados na tabela V.2.

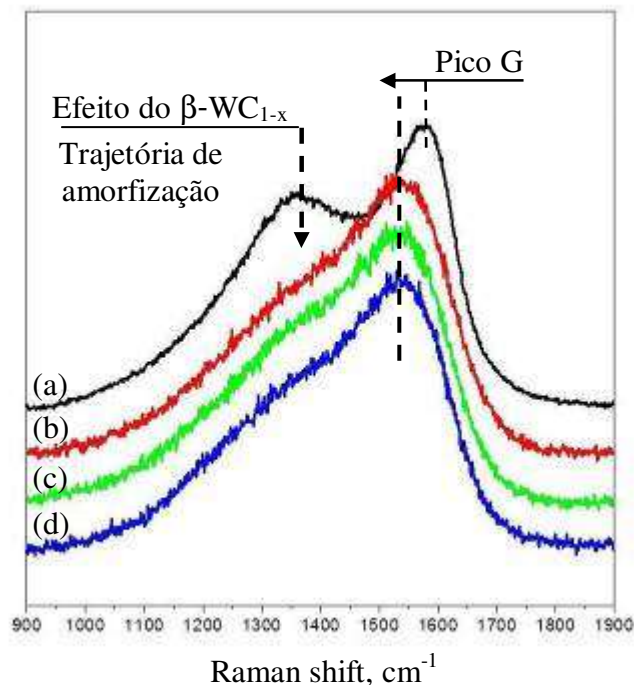


Figura 5.10 - Espectros Raman de $WC_{1-x}/a-C$: (a) 0% at., (b) 6% at., (c) 9% at. e (d) 12% at.

Tabela V.2 - Parâmetros Raman para os filmes à base de C em função da composição química e da configuração do equipamento de deposição.

Recobrimento	Configuração de deposição	% at. W	Posição do pico G (cm^{-1})	FWHM do pico G (cm^{-1})	I_D/I_G
a-C	alvo de C	0	1581	113	3,21
$WC_{1-x}/a-C$	alvos de C e W	10	1574	139	2,37
		6	1559	164	1,60
		9	1556	167	1,47
$WC_{1-x}/a-C$	alvo de C com pastilhas de W	12	1557	153	1,85

Como anteriormente observado nos resultados dos filmes apresentados no Capítulo 4, a presença das nanoestruturas da fase β -WC_{1-x} nos filmes de carbono promoveu uma amorfização dos mesmos, sugerindo uma diminuição de nano-ilhas (*nano-clusters*) de C com carácter sp²[2]. Contudo, apesar de possuir uma composição química semelhante à dos primeiros filmes depositados, o perfil dos espectros Raman mudou significativamente, indicando que a nova configuração de deposição utilizada influenciou diretamente na formação do novo filme. Essa mudança na estrutura do material entre os filmes é evidenciada com os resultados obtidos para os parâmetros Raman, tabela V.2.

Analisando os resultados obtidos, para a faixa de concentração de W dos novos filmes depositados (6 – 12% at.), não é notada uma diferença significativa entre os recobrimentos, contudo, houve uma importante mudança se os resultados forem comparados com os obtidos para os filmes do Capítulo 4. Talvez isso possa ser justificado pelo fato de, para essa nova configuração de deposição, tanto o alvo de C quanto as pastilhas de W estarem sendo pulverizados com uma potência de deposição P_C = 600 W superior, se comparado com o ocorrido anteriormente (máximo de P_W = 120 W). Com essa alteração, a energia dos neutrons de Ar refletidos no alvo na zona das pastilhas de W, resultantes de colisões de troca de carga durante a aproximação dos íons de Ar para o alvo, é mais elevada, contribuindo para um aumento do bombardeamento do filme em crescimento. Assim, a energia transmitida aos adátomos de W é maior, permitindo aumentar a sua mobilidade na superfície do filme em crescimento, favorecendo a formação de estruturas quimicamente mais equilibradas^[10].

Como esperado, os filmes apresentam uma morfologia muito densa, figura 5.11. A observação por MEV da secção transversal dos filmes permitiu verificar que a intercamada de cromo, utilizada para buscar melhorar a aderência do filme ao substrato, apresenta uma morfologia tipo colunar.

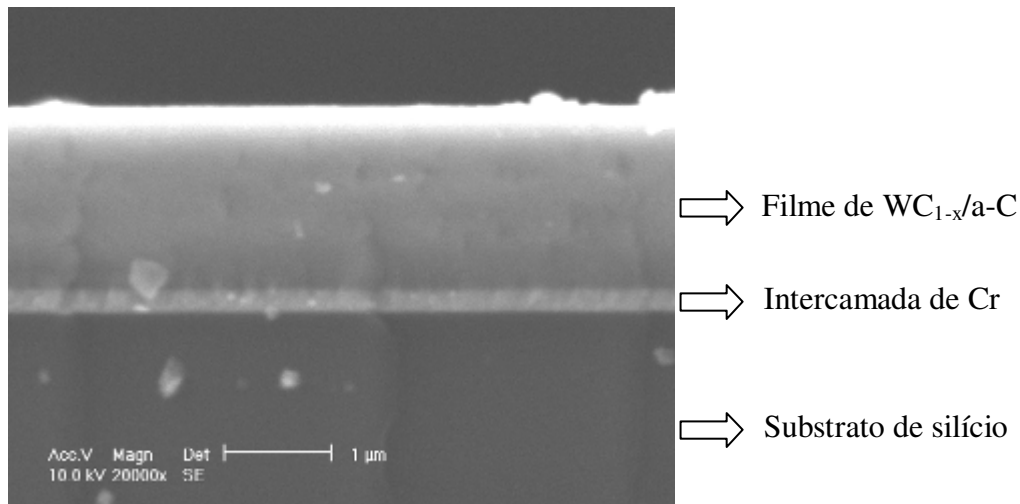


Figura 5.11 - Micrografia MEV de filme de $WC_{1-x}/a-C$ com 12% at. W.

5.3.3. Deposições de Recobrimentos do Sistema W-C:H

5.3.3.1. Composição Química e Taxa de Deposição

Como nas deposições em ambiente reativo é esperado que o filme de C seja formado por espécies oriundas tanto do alvo de C quanto do gás precursor (CH_4), aumentando assim a oferta de átomos de C, para depositar filmes com teor de W ~10% at., foi utilizada a configuração de deposição que produziu filmes não hidrogenados com 12% at. tungstênio. Foram utilizados 3 valores de fluxo de gás reativo (CH_4), correspondentes a 7, 12 e 25% da pressão de deposição (p_{CH_4}/p_{total}). As deposições dos filmes $WC_{1-x}/a-C:H$ (carbono amorfo hidrogenado com tungstênio incorporado com intercamada de cromo) foram realizadas com o porta-substratos em movimento. A deposição da intercamada de Cr é realizada com o plasma de Ar^+ e a do filme $WC_{1-x}/a-C:H$, com o plasma Ar^+ misturado com o gás CH_4 . Nesse caso, o plasma promoverá a dissociação do gás CH_4 , liberando tanto o carbono quanto o hidrogênio (H) para participarem do processo de formação do filme à base de carbono. A concentração de H nos filmes foi determinada pela técnica de ERDA.

Resultados de taxa de deposição, teor de H e W, são mostrados na tabela V.3. Devido à maior taxa de pulverização do W em relação ao C, foi observado um aumento de cerca de 22% na

taxa de deposição em relação aos filmes não hidrogenados (tabela V.3). Contudo, em ambiente reativo, quando a mesma potência é aplicada ao alvo C - W, houve um significativo aumento nesse parâmetro de deposição. À medida que os filmes hidrogenados foram sendo depositados e avaliados, viu-se necessário adaptar o número de pastilhas de W no alvo de C para se buscar atingir o mesmo teor de W nos filmes (~10%).

Tabela V.3 - Taxa de deposição e composição química dos filmes à base de C.

Nº de pastilhas de W	p_{CH_4}/p_{total} (%)	t_{dep} (nm/min)	H (% at.)	Composição Química (% at.)			
				O	W	C	W/(W+C) (%)
0	0	12,2	0	-	-	-	-
72	0	14,8	0	2,1	11,9	86,0	12,2
72	7	20,8	28	1,9	8,4	89,7	8,6
72	12	24,2	33	2,8	8,3	88,9	8,5
144	25	27,8	39	4,4	9,9	85,7	10,4

Como era esperado, o aumento da razão de pressão parcial, p_{CH_4}/p_{total} , levou a maiores teores de H nos filmes, contudo sem seguir uma relação diretamente proporcional. Analisando os resultados, observa-se que, para baixos valores p_{CH_4}/p_{total} , há uma acentuada incorporação de H (28% at.), processo que vai desacelerando (tendendo à estabilização) com o aumento da p_{CH_4}/p_{total} . Esse resultado está relacionado com a provável saturação das ligações -C e -H presentes no filme durante a sua formação.

5.3.3.2. Estrutura e Morfologia

Como observado no item 5.3.2.2 desse capítulo, todos os filmes apresentaram uma microestrutura com caráter amorfo (figura 5.12). Contudo, observando a assimetria no pico dos filmes com W incorporado, há indícios de alguma cristalinidade da microestrutura. Como avaliado no item 5.3.2.2 desse capítulo, esse comportamento está associado à presença da fase β -WC_{1-x} nos filmes: formação de nanocompósitos com nanocristais de carbetos de W

imersos numa matriz rica em C amorfo. A adição de H não mudou o aspecto dos perfis dos difratogramas, figura 5.12. O filme a-C mostrado na figura 5.12 não contém a intercâmara de cromo como os demais.

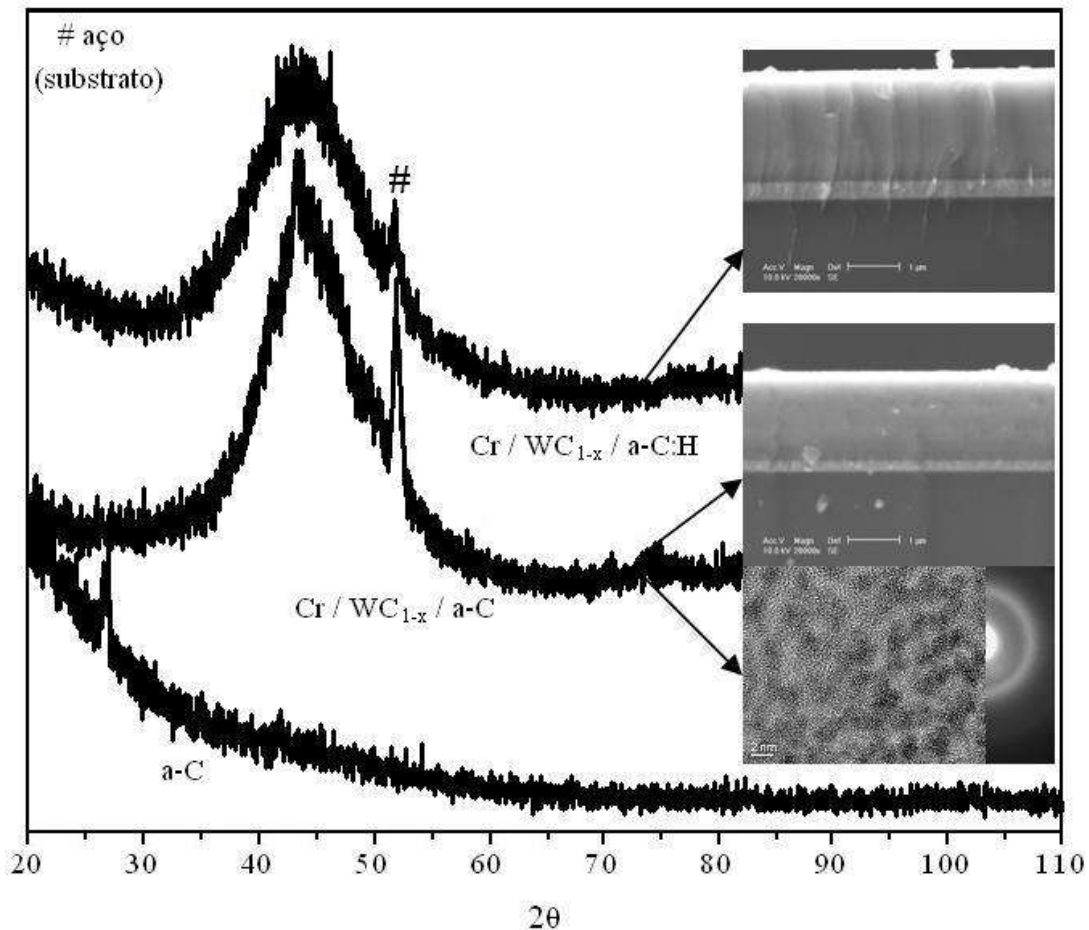


Figura 5.12 - Difratogramas de filmes à base de C. Em destaque micrografias MEV e MET dos filmes hidrogenados (10% at. W, 39% at. H) e dos não hidrogenados (12% at. W).

Os filmes não hidrogenados apresentaram uma morfologia densa e compacta, figura 5.11, semelhante à observada no item 5.3.2.2 desse capítulo. No entanto, com a adição de H, foi notada uma ligeira diminuição da compacidade dos filmes. A intercâmara de Cr também pode ser observada na figura 5.11.

A estrutura molecular dos recobrimentos foi estudada por espectroscopia Raman e os espectros foram analisados em função dos dois picos característicos da grafite policristalina, o pico G, próximo a 1580 cm^{-1} (relacionado à fase sp^2) e o pico D, perto de 1350 cm^{-1} ,

representando a desordem na configuração dos anéis sp^2 sob a forma de nano-ilhas de grafite^[2], figura 5.13. Os resultados são mostrados na tabela V.4.

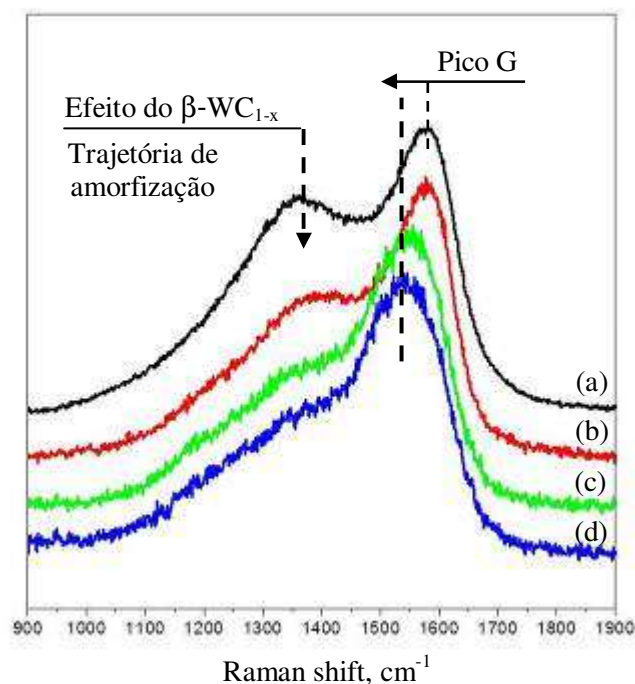


Figura 5.13 - Espectros Raman de filmes à base de C: (a) a-C e $WC_{1-x}/a-C:H$ (~10% at. W): (b) 39% at. H, (c) 33% at. H e (d) 28% at. H.

Tabela V.4 - Influência do H nos parâmetros Raman de filmes a-C com ~10% at. W incorporado.

Recobrimento	Configuração do equipamento	% at. H	Posição do pico G (cm^{-1})	FWHM do pico G (cm^{-1})	I_D/I_G
a-C puro	alvo de C	0	1581	113	3,21
		39	1578	103	2,52
$WC_{1-x}/a-C:H$	alvo de C com pastilhas de W	33	1555	136	1,26
		28	1552	145	1,07
$WC_{1-x}/a-C$		0	1556	167	1,47

Sendo assim, analisando os espectros mostrados na figura 5.13 e os dados da tabela V.4, é possível concluir que:

- quando o espectro Raman do filme a-C (figura 5.13a) é comparado aos dos outros filmes (figuras 5.13b, 5.13c e 5.13d), significativas mudanças podem ser detectadas nos espectros como função do W incorporado;
- o percentual de H nos filmes WC_{1-x}/a-C influencia diretamente na formação da microestrutura do filme. Aumentando-se o teor de H no filme, cria-se uma tendência de grafitação da estrutura, sinalizada pelo aumento dos valores da razão I_D/I_G e da posição do pico G.

Dessa forma, reforçando os resultados do item 5.3.2.2 desse capítulo, é possível modificar a estrutura molecular do filme de a-C com uma pequena adição de W. A incorporação de átomos W durante a deposição C irá interferir na formação das ilhas de grafite levando a tamanhos menores de *cluster* e distorcendo os anéis de grafite^[2]. Para maiores teores W, o excesso de átomos W irá precipitar na forma de nanocristais de carbetto de tungstênio. O efeito dá origem à desordem ou ao deslocamento da posição de pico G para frequências mais baixas ou a sua ampliação^[11,12]. Comportamento semelhante foi encontrado para filmes de C com titânio e silício incorporados^[3-5]. E, sendo assim, uma comparação dessa análise poderia ser feita com o modelamento proposto por FERRARI *et al.* (2000) para as microestruturas de filmes de C, conforme demonstrado no item 3.2.2.1. FERRARI *et al.* (2000) sugeriram que é possível se perceber o aumento da desordem da microestrutura dos filmes de carbono, analisando as oscilações dos parâmetros Raman: razão I_D/I_G e posição do pico G, figuras 3.13 e 3.14.

E convergendo essa metodologia de análise, proposta por FERRARI *et al.* (2000), para dentro do modelamento apresentado pelo “diagrama de fases ternário” de ligas de carbono (apresentado no item 3.1.2), uma vez que o teor de tungstênio é o mesmo para todos os filmes (10% at.), foi observado que o principal efeito da adição de H é saturar as ligações C=C, principalmente convergendo sítios de C sp² em sítios =CH₂ e ≡CH sp³^[2]. E se o H promove a formação dessas cadeias hidrogenadas, um material polimérico macio poderá ser formado. No entanto, dependendo das condições energéticas durante a formação do filme, os sítios sp² podem ficar predominantemente organizados em anéis aromáticos, contribuindo para o

aumento da intensidade da banda D^[13]. No presente caso, a adição de H promoveria a formação de anéis aromáticos, permitindo uma ordenação maior dos *clusters* grafíticos, evidenciado pela forte diminuição da FWHM, dando origem ao aumento da intensidade de pico D. Esta ideia vai de encontro ao modelamento que ROBERTSON (2002) propõe sobre os filmes a-C:H: que eles sejam formados por pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp² distribuídos numa matriz amorfa sp³, ao invés de grandes ilhas dispersas de sítios sp² (figura 3.15).

5.3.4. Propriedades Mecânicas e Tribológicas

Os resultados de dureza (H), tensão residual (σ), carga crítica (L_C) de adesão, coeficiente de atrito (COF) e taxa de desgaste, obtidos para os filmes à base de C, são mostrados na tabela V.5. Para os filmes WC_{1-x}/a-C, a diferença entre os baixos teores de W não influenciou na resposta mecânica dos recobrimentos, contudo, se comparados ao filme a-C, a diferença foi muito expressiva: os valores de H quase duplicaram. Melhorou muito também os valores de L_C para os filmes com intercamada de Cr, se comparado os resultados obtidos com os dos filmes sem intercamada ($L_C \approx 7$ N, ver item 4.3.3.3). Isso leva à conclusão de que a intercamada de Cr contribuiu de forma decisiva para melhorar a adesão do conjugado (substrato + intercamada + filme), como observado por outros pesquisadores^[14]. E que as nanoestruturas de W, embebidas na matriz amorfa de C, foram o principal fator determinante dos valores de dureza dos recobrimentos. É interessante notar que H é constante para todos os filmes WC_{1-x}/a-C, independentemente do teor de W, associando assim esse comportamento aos seus arranjos moleculares, que são semelhantes, segundo resultados de espectroscopia Raman, figura 5.10. Sendo assim, pode-se especular que a presença de átomos W pode estabelecer ligações mais fortes entre os *clusters* grafíticos, o que limitaria o seu crescimento e a sua ordenação, resultando no aumento de dureza.

Tabela V.5 - Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes à base de C.

Recobrimento	% at. H	% at. W	H (GPa)	σ (GPa)	L_C (N)	COF (μ)	Taxa de desgaste x 10^{-16} ($m^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$)
a-C	-	-	10	-1,1	14	0,22	0,8
WC _{1-x} /a-C	-	6	18	-3,2	17	0,09	0,5
	-	9	18	-2,7	17	0,11	0,7
	-	12	18	-3,0	15	0,12	0,3
WC _{1-x} /a-C:H	28	8	10	-0,9	25	0,05	0,7
	33	8	8	-0,7	33	0,05	0,6
	39	10	8	-0,5	29	0,08	1,2

A presença de W também tem um efeito indireto sobre a dureza, através da promoção de um aumento na tensão residual de compressão. Como mostra a Tabela V.5, a presença do W contribuiu para um aumento significativo no valor da tensão residual (de -1 para -3 GPa, se comparado com a-C), fator que atualmente é indicado na literatura como um dos principais na determinação da dureza de recobrimentos^[15].

Já a incorporação H teve um papel totalmente inverso nos valores de dureza dos recobrimentos WC_{1-x}/a-C:H. Na verdade, a presença do H contrabalanceou o efeito do W e a dureza caiu para um valor próximo ao do filme a-C, conforme observado por outros autores^[14]. Esse efeito do H poderá ser explicado da seguinte forma:

1. A presença de H⁻ permite saturar quaisquer ligações pendentes na estrutura de grafite formando ligações $\equiv CH$ sp³^[2]. Dessa forma, a interligação entre os anéis de grafite seria reduzida e a dureza diminuiria.
2. Para maiores teores de H, a polimerização das redes C-C começa a ocorrer^[16], gerando cadeias de estruturas C-H ao invés de anéis aromáticos, tendo como consequência a diminuição na dureza, tabela V.5.
3. Houve também uma sensível queda nos valores da tensão residual compressiva com a adição de H^[2], fator que indiretamente pode justificar a diminuição da dureza, figura 5.14.

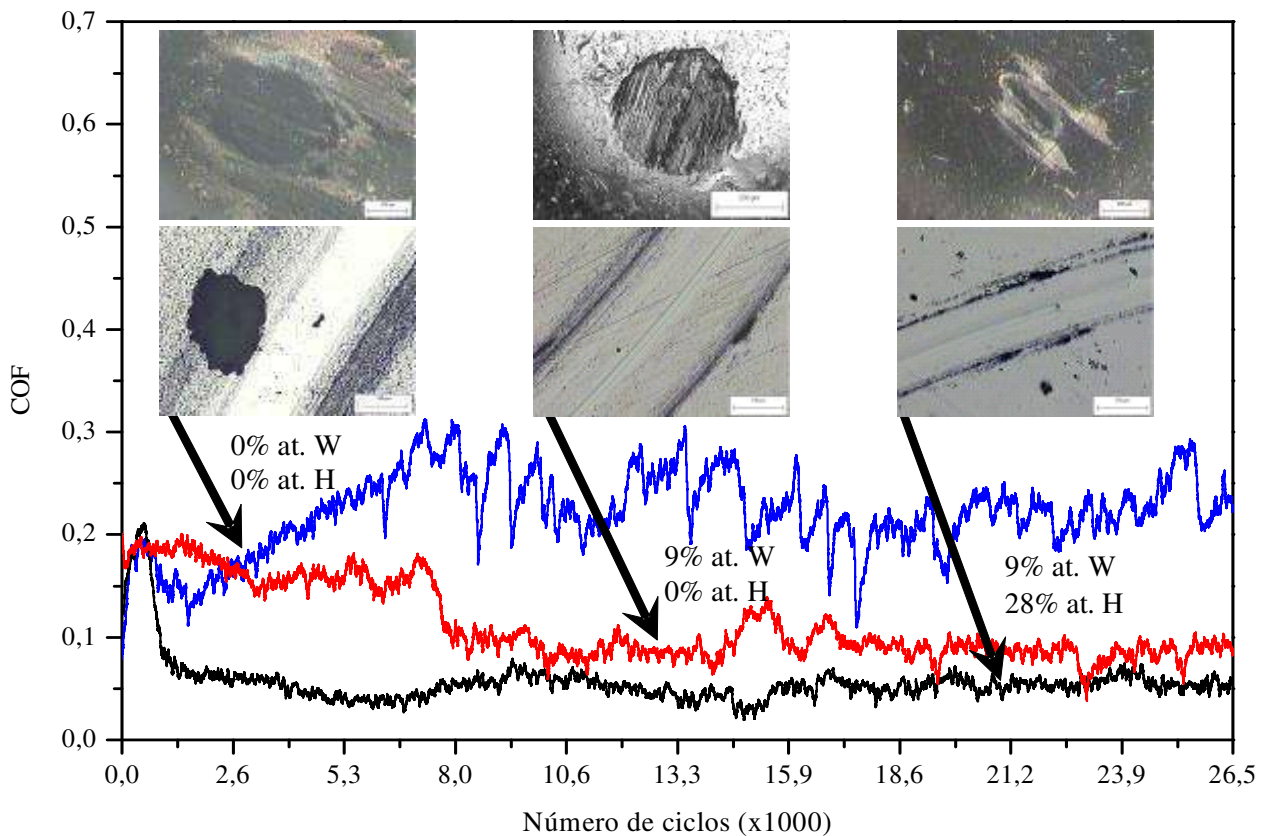


Figura 5.14 - Curvas de atrito para filmes à base de C depositados com e sem W e H. Em destaque, micrografias da pista de desgaste e da camada de transferência aderida ao contracorpo utilizado (esfera em aço 100Cr6) após 26.500 ciclos de deslizamento.

A diminuição da tensão residual nos filmes $WC_{1-x}/a-C:H$ pode também justificar a melhora nos valores de L_C apresentados por esses filmes ($L_C = 25-33$ N). Tensões residuais podem ser introduzidas no recobrimento de várias maneiras. Nos processos de deposição que envolvem temperaturas altas em relação à temperatura ambiente, a diferença de coeficientes de dilatação entre o filme e o substrato pode produzir tensões residuais na interface filme/substrato durante o resfriamento, podendo até fraturar o filme. O bombardeamento de íons com alta energia durante o crescimento também gera tensões residuais. Essas tensões na interface são cisalhantes e produzem forças que mantêm a tensão biaxial no recobrimento, forçando o substrato a se fletir.

As falhas de adesão estão relacionadas com as tensões de cisalhamento que ocorrem na interface filme/substrato, induzidas pela carga normal aplicada e a carga tangencial gerada

durante o deslizamento do indentador sobre a superfície do filme. Assim, a diminuição da tensão residual de compressão tenderia a retardar a ocorrência de falhas catastróficas, dando origem a maiores valores de cargas críticas^[17].

Para os recobrimentos desenvolvidos nesse trabalho, segundo os resultados da tabela V.5, o filme a-C apresentou COF bastante elevado ($> 0,20$) para um material inicialmente classificado como autolubrificante. Contudo, com a adição de W, houve uma considerável redução desse valor para o intervalo $[0,09 - 0,12]$ e o perfil das curvas de atrito desses recobrimentos são mais suaves do que as do filme a-C, figura. 5.14. Para o filme a-C, podem ser observadas fortes oscilações na curva de atrito, sugerindo que um processo de *stick-slip* está ocorrendo durante o deslizamento, dando origem aos elevados valores de atrito. Outra questão também a ser analisada seria, segundo Erdemir (2001), a presença de umidade na atmosfera de testes ($\sim 55\%$ UR), a qual, em conjunto com as ligações pendentes existentes na matriz de C, promove a formação de fortes ligações entre os *clusters* grafíticos, impedindo o deslizamento entre os seus planos basais^[18].

Sendo assim, se considerarmos que a adição de W ao filme contribuirá para diminuir o número de ligações pendentes de C, seria possível dizer que a presença de umidade melhoraria o processo de deslizamento entre as partes, formando uma fina camada adsorvida no contato, tendo esta uma ação lubrificante. Essa é uma das principais justificativas encontradas na literatura para o baixo atrito contra metais de alguns recobrimentos à base de C^[18]. Contudo, quando se aumenta o teor de W, também é observado um ligeiro aumento no COF, o que pode ser relacionado com a crescente presença dos nanocristais de carboneto de tungstênio. A análise do contracorpo, após o término do ensaio PSD, permitiu detectar traços de abrasão na superfície gasta da esfera, indicando a interação das duras nanopartículas de carbeto de tungstênio com a camada de transferência, sugerindo o aumento do COF.

A incorporação de H nos filmes levou a uma significativa melhora no comportamento friccional dos mesmos com uma diminuição no COF para valores inferiores a 0,10 (tendência também encontrada na literatura por outros pesquisadores^[19]). Como anteriormente comentado, a presença de H permitiria saturar as ligações de C pendentes, evitando estabelecer interações fortes entre os *clusters* grafíticos através do vapor de água presente na atmosfera. Nesse caso, os valores de COF dos filmes hidrogenados são ainda mais baixos do

que os dos não hidrogenados, uma vez que a dimensão dos aglomerados de grafite é maior, facilitando o deslizamento entre os planos do material. A presença da umidade, a exemplo do ocorrido com os filmes não hidrogenados, funcionou também como um lubrificante, contribuindo para os baixos valores obtidos.

Contudo, a melhora na performance da relação de atrito para os filmes hidrogenados teve um impacto negativo na sua taxa de desgaste, tabela V.5. Esse resultado deve estar relacionado com sua baixa dureza, que não permite resistir tão bem para o processo de abrasão induzido pela esfera e a camada de transferência. Situação oposta à observada para os filmes não hidrogenados: elevado desgaste da esfera causada pelo mesmo motivo apresentado anteriormente. Quando é iniciado o movimento relativo entre as superfícies em contato (corpo e contracorpo), se o atrito for avaliado sem a presença de um lubrificante, frações desses materiais em contato serão removidas quando da aplicação de uma carga compressiva (início do ensaio PSD, figura 5.14). E esses detritos removidos do corpo e do contracorpo formarão um terceiro material que ficará entre eles, chamado de camada de transferência (processo que, para esse caso, parece ter encontrado uma estabilidade ao atingir 8.000 ciclos, figura 5.14). O novo material presente entre as superfícies em contato então influenciará no comportamento friccional desse conjunto, melhorando ou prejudicando a sua performance, dependendo do seu caráter autolubrificante. Micrografias típicas das pistas de desgaste dos discos revestidos com os filmes à base de C são mostradas na figura 5.14.

5.4. Conclusões

Filmes à base de C depositados com teores de W e H, variando de 0 – 12% at. e 0 – 39% at., respectivamente, via pulverização catódica com campos magnéticos assistido por rádio frequência em ambiente reativo e não-reativo, apresentam uma estrutura que pode ser descrita como uma matriz amorfa de C, a-C, na qual estão embebidos nanocristais β -WC_{1-x}. Tais recobrimentos WC_{1-x}/a-C não hidrogenados são mais duros que os hidrogenados devido à sua maior tensão residual de compressão (H = 18 GPa contra H = 8 GPa). Resultados de espectroscopia Raman sugerem que a crescente incorporação de H nos filmes favorece a ordenação dos *clusters* grafíticos e a polimerização da estrutura do filme. Todos os filmes apresentaram boa adesão aos substratos de aço (em função da aplicação da intercâmara de cromo). O melhor comportamento tribológico em relação ao coeficiente de atrito foi atingido pelos filmes hidrogenados (COF ~0,05). Contudo, os filmes mais resistentes ao desgaste foram os WC_{1-x}/a-C (0,3 – 0,7 x 10⁻¹⁶ m³.N⁻¹.m⁻¹), provavelmente devido ao seu valor de dureza elevado. Sendo assim, para o grupo de experimentos realizados, conclui-se que para os filmes WC_{1-x}/a-C:H (objeto do estudo), a melhor relação entre propriedades mecânicas e tribológicas se dá quando os teores de W e de H são 9% at. e 28% at., respectivamente.

Referências Bibliográficas

- [1] HOLMBERG, K; MATTHEWS, A, Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- [2] ROBERTSON, J, Diamond-like Amorphous Carbon, Materials Science and Engineering, R.37, p. 129-281, 2002.
- [3] BEWILOGUA, K; WITTORF, R; THOMSEN, H. e WEBER, M, DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering, Thin Solid Films, v.447-448, p. 142-147, 2004.
- [4] ZHANGA, S; BUI, X; JIANG, J. e LI, X, Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite, Surface and Coatings Technology, v.198, p. 206–211, 2005.
- [5] CAMARGO JR., S.S; BAIA NETO, A.L; SANTOS, R.A. et al., Tribological evaluation of Si–O containing diamond-like carbon films, Surface and Coatings Technology, v.162, p. 183–188, 2003.
- [6] STALLARD, J. e TEER, D.G, A study of the tribological behaviour of CrN, Graphit-iC and Dymon-iC coatings under oil lubrication, Surface and Coatings Technology, v.188-189, p. 525-529, 2004.
- [7] VEVERKOVA, J. e HAINSWORTH, S.V, Effect of temperature and counterface on the tribological performance of W-DLC on a steel substrate, Wear, v.264, p. 518-525, 2008.
- [8] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *prENV 1071-11:2004*: Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 11: Measurement of internal stress with the Stoney formula, 2004.

- [9] PEI, Y.T; GALVAN, D; DE HOSSON, J.TH.M. e CAVALEIRO, A, Nanostructured TiC/a-C coatings for low friction and wear resistant applications, *Surface and Coatings Technology*, v.198, p. 44-50, 2005.
- [10] MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. New Jersey: Editora Noyes Publications, 1998.
- [11] FERRARI, A.C. e ROBERTSON, J, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *The American Physical Society - Physical Review B*, v.61, p. 14095-14107, 2000.
- [12] FERRARI, A.C, Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials*, v.11, p. 1053-1061, 2002.
- [13] FERRARI, A.C, Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Films: State of the Art; *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, v.14, p. 87-108, 2004.
- [14] CZYZNIEWSKI, A, Preparation and characterisation of a-C and a-C:H coatings deposited by pulsed magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, v.203, p. 1027–1033, 2009.
- [15] STRONDL, C; CARVALHO, N.M; DE HOSSON, J.TH.M. et al., Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.162, p. 288-293, 2003.
- [16] ISEKI, T; MORI, H; HASEGAWA, H; TACHIKAWA, H. e NAKANISHI, K, Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon, *Diamond and Related Materials*, v.15, p. 1004-1010, 2006.
- [17] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *prENV 1071-3:2002: Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test*, 2002.

[18] ERDEMIR, A, The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology*, v.146-147, p. 292-297, 2001.

[19] ANDERSSON, J; ERCK, R.A. e ERDEMIR, A, Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres, *Wear*, v.254, p. 1070-1075, 2003.

6. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DO SISTEMA W-C:H, POR CO-PULVERIZAÇÃO CATÓDICA: MIGRAÇÃO PARA ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

Resumo

Os filmes $WC_{1-x}/a-C:H$, desenvolvidos em ambiente laboratorial (Capítulo 5), apresentaram uma morfologia compacta e uma microestrutura amorfa, sendo registrados valores de dureza na ordem dos 10 GPa. Depositados via pulverização catódica de alvo de carbono com pastilhas de W em ambiente reativo, sob substratos polarizados, esses filmes apresentaram bons valores de adesão filme/substrato com a introdução da intercamada de cromo, o que contribuiu para uma boa performance tribológica do filme $WC_{1-x}/a-C:H$, comparativamente com o filme de a-C (significativa diminuição do coeficiente de atrito, de 0,22 para 0,05, com manutenção da taxa de desgaste $0,8 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Sendo assim, buscando depositar filmes em escala semi-industrial, recobrimentos $WC_{1-x}/a-C:H$ foram depositados via co-pulverização catódica de alvos de C com e sem pastilhas de W, em ambiente reativo, e avaliadas sua composição química, microestrutura, propriedades mecânicas e tribológicas. Esses filmes, depositados com intercamada de transição de titânio e carboneto de titânio e polarização de substrato $V_S = -50 \text{ V}$, foram desenvolvidos a partir da análise de recobrimentos à base de C (a-C, a-C:H e $WC_{1-x}/a-C$) e otimizados em função dos teores de W e H (~10% at. e ~25% at., respectivamente). Todos os recobrimentos mantiveram a estrutura amorfa e compacta observada nos filmes depositados em ambiente laboratorial. A adição de W nos filmes de a-C levou a uma ligeira diminuição dos valores de dureza observados (de 14 para 12 GPa). Contudo, observou-se que o H teve forte impacto na formação da estrutura do filme, induzindo uma expressiva queda na tensão residual desse filme (o que resultou na redução dos valores de dureza - H ~3 GPa). Todos os conjugados filme/substrato apresentaram bons valores de adesão ($L_C > 30 \text{ N}$). Ensaios de deslizamento no plano tipo pino-sobre-disco (PSD), sob condições de umidade controlada 30%, 50% e 80% UR, foram utilizados para avaliar o comportamento tribológico dos filmes. Com esses ensaios de PSD em atmosfera controlada, foram estudados tanto a influência do H e do W no comportamento friccional do filme. Os filmes a-C, $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$ apresentaram diferentes respostas friccionalis quando testados em ambiente com 50% UR (0,22, 0,05 e 0,01, respectivamente). No geral, houve uma significativa diminuição do coeficiente de atrito com a hidrogenização do filme

$WC_{1-x}/a-C$ ([0,01 – 0,05] contra [0,05 – 0,20] para os filmes não hidrogenados). Com o aumento da UR, houve um aumento também do coeficiente de atrito dos filmes. Análises de espectroscopia Raman do material de transferência aderido ao contracorpo (uma esfera aço), indicaram a presença de óxido de ferro nesse material.

6.1. Introdução

Filmes hidrogenados à base de C são potencialmente bons candidatos para aplicações de engenharia por associar alta dureza com baixo coeficiente de atrito^[1,2]. Contudo, o coeficiente de atrito desses filmes é fortemente influenciado pelo meio onde está inserido. No que diz respeito ao comportamento tribológico, a condição de atrito dos filmes hidrogenados degrada-se quando a proporção de umidade na atmosfera de teste é aumentada^[1]. O baixo coeficiente de atrito do filme à base de C é geralmente atribuído a uma camada superficial caracterizada por ligações C-H muito estáveis e a um particular arranjo atômico de anéis de C desorganizados (que formam uma estrutura amorfa). Vários tipos de estados de hibridação existem para os átomos de C, dando origem a ligações sp^1 , sp^2 e sp^3 , cuja quantidade relativa determina as propriedades finais dos recobrimentos. Em muitos casos, a geração de fortes tensões de compressão, após a deposição do filme, pode limitar a sua utilização em condições mais severas^[1,3]. Contudo, a incorporação de metais, tais como titânio, silício e tungstênio^[4,5], tem sido utilizada para ultrapassar esse problema e melhorar o desempenho dos filmes à base de carbono.

Os filmes $WC_{1-x}/a-C:H$, desenvolvidos na segunda etapa desse projeto (capítulo 5), apresentaram boas propriedades mecânicas e tribológicas ($H = 10$ GPa e $COF = 0,05$); contudo, em ambiente laboratorial, não foi possível realizar deposições em substratos com grandes dimensões. Como o objetivo geral desse projeto é o desenvolvimento de filmes do sistema W-C:H para aplicações autolubrificantes diversas, faz-se necessário o estudo desse sistema a partir de filmes depositados em equipamentos de porte maior que os geralmente utilizados em laboratórios, permitindo assim a deposição em itens comerciais (matrizes de estampagem, ferramentas de corte, etc.). Nessa terceira etapa do projeto, o objetivo foi estudar as propriedades físico-químicas, mecânica e tribológica de filmes do sistema W-C:H depositados em equipamento semi-industrial, identificando uma janela de parâmetros de deposição por co-pulverização catódica de alvos de grafite (C) e de grafite embebido por pastilhas de tungstênio (C+W), em ambiente reativo (argônio + metano) e não reativo, para produção de filmes com combinação de dureza e aderência que permitisse reproduzir os resultados obtidos com equipamento laboratorial. A conclusão a que se chegou foi que o melhor desempenho mecânico e tribológico foi obtido para teores de W e de H na ordem dos 10% at. e 30% at., respectivamente. Esses filmes serão avaliados quanto a sua capacidade de

lubrificação sem falha catastrófica do mesmo, em ambientes com variadas condições de umidade (30%, 50% e 80% UR).

6.2. Parte Experimental

Filmes $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$ foram depositados por co-pulverização catódica de alvos de grafite (C) com e sem pastilhas de tungstênio (W), em atmosfera não reativa (com argônio) e atmosfera reativa (com argônio e metano). Deposições preliminares de filmes de a-C e a-C:H também foram realizadas. Para a deposição dos filmes foi utilizado um equipamento semi-industrial equipado com uma câmara de deposição com 4 catodos planares desbalanceados dotados de campo magnético – TEER Coatings, figura 6.1.

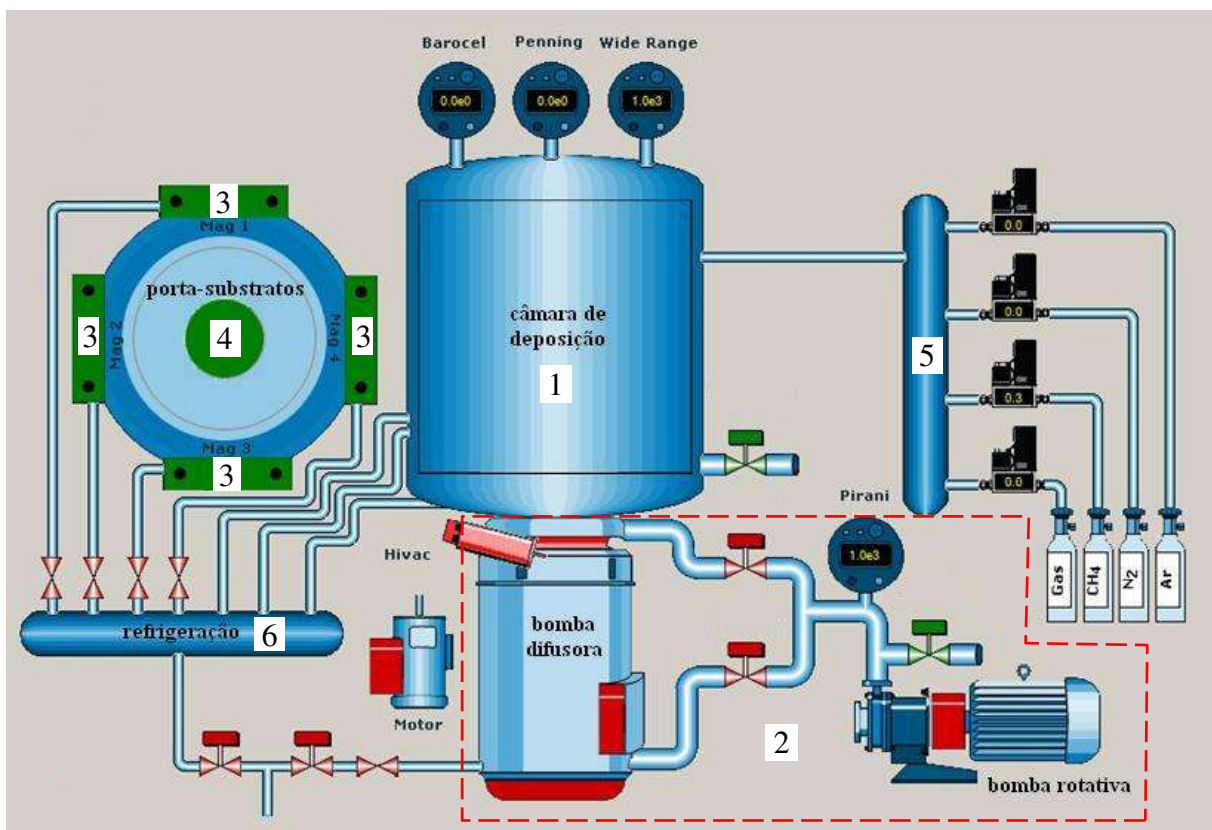


Figura 6.1 - Representação esquemática do Sistema de deposição TEER: (1) câmara de deposição, (2) sistema para geração do vácuo, (3) sistema magnetron não balanceado, (4) porta-substratos, (5) sistema de preparação dos gases precursores e (6) sistema de refrigeração do equipamento.

Os catodos com dimensões de 340 x 140 mm foram preparados com: 02 alvos de grafite (um de frente para o outro), 01 alvo de grafite embebido com 14 pastilhas de W e 01 alvo de titânio (para as intercamadas de adesão – não havia alvo de cromo disponível no laboratório para esta configuração de equipamento), figura 6.2. A potência de deposição (P_{dep}), aplicada em cada alvo de C, foi de 3000 W; enquanto que um valor menor foi usado nos alvos C+W (2750 ou 1750 W para deposições reativas e não reativas, respectivamente).



Figura 6.2 - Fotografia da câmara de deposição. Em destaque, a disposição dos alvos dentro da câmara num ângulo de 90°.

Na pulverização catódica em meio reativo, para além da configuração de equipamento já existente para as deposições por pulverização catódica, faz-se necessário a presença de um misturador de gases no dispositivo que antes somente injetava Ar na câmara de deposição, figura 6.1. Sendo assim, para o caso em estudo, na presença de um gás reativo, o recobrimento a ser desenvolvido será composto por espécies de carbono oriundas tanto do alvo de grafite quanto do gás precursor utilizado, para além de átomos de hidrogênio dissociados desse gás (metano - CH_4). Assim, a grande vantagem dessa técnica em relação à

não reativa se faz sentir ao nível da velocidade de deposição que é mais elevada, fator de grande importância para a escala industrial.

Buscando controlar os parâmetros de deposição para o desenvolvimento dos filmes, a pressão de deposição otimizada (p_{total}) foi de 0,3 Pa para todos os filmes, sendo que, para a deposição em ambiente reativo, o fluxo de metano (CH_4) foi controlado de tal forma que permitisse estudar diferentes teores de hidrogênio (H), figura 6.1. Quatro valores de concentração atômica de H foram previstos em função da fração da pressão de deposição associada à injeção de CH_4 na câmara de deposição: 10, 20, 30 e 50% da pressão de deposição ($p_{\text{CH}_4}/p_{\text{total}}$). Os tempos de deposição variaram com os parâmetros de deposição. Uma polarização negativa do substrato de 50 V foi utilizada durante as deposições.

Antes de iniciar a deposição dos filmes, para além de uma limpeza mecânica, a superfície dos substratos passou por uma limpeza com bombardeamento iônico ($P = 250 \text{ W}$), por um período de 20 minutos. Depois, intercadas compostas por filmes de titânio (Ti), carbeto de titânio (TiC) e carbono (200, 100 e 130 nm, respectivamente) foram depositados entre o recobrimento e o substrato. Foram utilizadas como substratos amostras de aço rápido (M2), de aço 100Cr6, de silício (Si) e brocas de aço rápido.

A composição química, morfologia, estrutura, espessura e aderência dos filmes ao substrato foram avaliadas da mesma forma como descrito no Capítulo 4. Foi utilizada a técnica de ERDA para investigar a concentração de hidrogênio nos filmes e a técnica de nanodureza para investigar as propriedades mecânicas dos recobrimentos. A dureza dos filmes foi determinada através da análise das curvas de carga/descarga, geradas com a aplicação de uma carga de 10 mN (indentador Berkovich), utilizando um Nanoindenter IIs da Nanoinstruments. Somente os testes nos quais não foi verificada influência do substrato (profundidade máxima de penetração menor que 10% da espessura do filme) foram considerados como válidos. Os valores de dureza foram obtidos da média dos resultados de 10 indentações diferentes.

A avaliação tribológica dos recobrimentos sob atmosfera controlada foi realizada com a técnica de ensaios por deslizamento no plano tipo pino-sobre-disco (PSD), num tribômetro convencional da fabricante CSEM, figura 6.3. Como contracorpo, uma esfera de aço cromo (diâmetro de 6 mm) e a carga normal aplicada (F_n) foi de 5 N. O deslizamento foi realizado

com uma velocidade de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ para um total de 20.000 ciclos. A taxa de desgaste foi calculada dividindo-se o volume removido do filme (determinado por perfilometria) pela carga aplicada e pela da distância total percorrida. O coeficiente de atrito (COF) e a taxa de desgaste foram avaliados em 3 condições de umidade relativa do ar (UR): 30%, 50% e 80% (para uma temperatura média de 23°C). As diferentes concentrações de UR foram obtidas pela manipulação de soluções salinas saturadas (apresentadas no anexo) e monitoradas com um termohigrômetro digital, figura 6.3. Espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar a área da pista de desgaste dos recobrimentos, antes e depois dos ensaios de PSD.

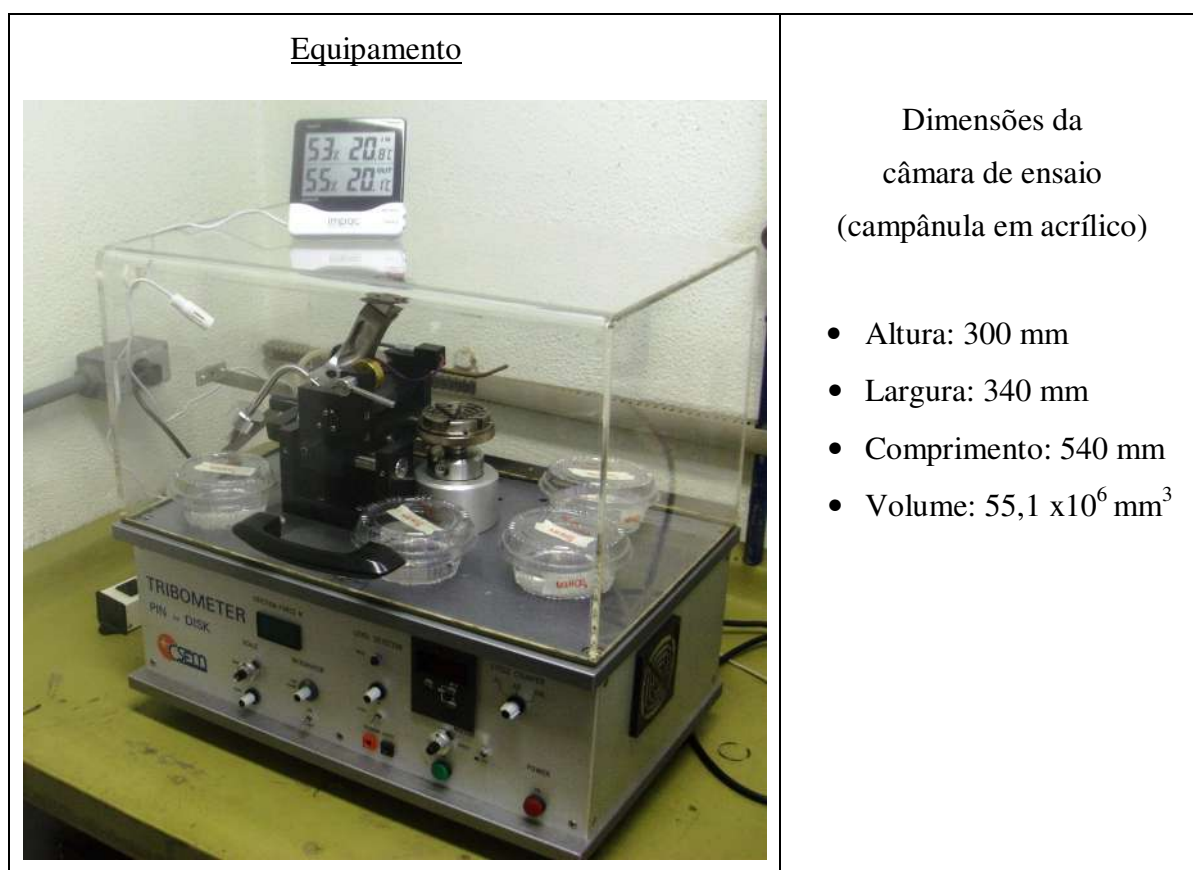


Figura 6.3 - Fotografia do tribômetro preparado para realização de ensaios com atmosfera controlada.

6.3. Resultados e Discussão

6.3.1. Preparação da Câmara de Deposição

Antes de ser iniciada a deposição dos filmes à base de C, uma revisão dos procedimentos operacionais e uma manutenção preventiva no sistema de deposição foi realizada pelo grupo de pesquisadores da FCTUC. A câmara de deposição foi desmontada e limpa (as partes metálicas que entram em contato com o plasma foram jateadas), figura 6.4a. Os catodos também foram verificados, figura 6.4b. Foram verificadas as condições dos elementos vedantes, do sistema de vácuo e das fontes de potência.

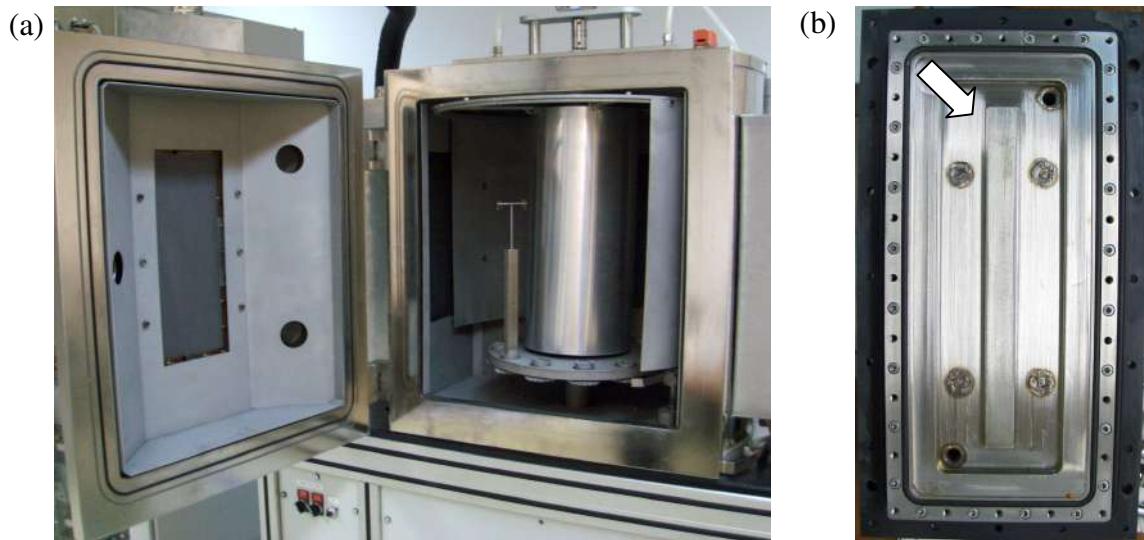


Figura 6.4 - Fotografia da câmara de deposição montada após limpeza mecânica (a) e de um catodo desmontado para avaliação (b), ímã em destaque.

Finalizada a manutenção, os alvos foram colocados na câmara e testes de vácuo foram realizados para verificar a condição de vedação da câmara. Depois de liberada para uso, antes de se iniciarem as deposições preliminares dos filmes, foram realizadas as limpezas dos alvos por bombardeamento iônico. Esse procedimento foi repetido antes de todas as deposições.

Tentando otimizar a vida útil dos alvos C+W, foi desenvolvida uma nova disposição para as pastilhas de W nos alvos de C, figura 6.5a, analisando a zona de erosão dos alvos, figuras 6.5c

e 6.5d. A nova configuração adotada permitiu reduzir de 24 para 14 o número de pastilhas de W coladas nos alvos, figura 6.5.

Para evitar a quebra do alvo de C durante a usinagem dos furos de fixação no catodo ou montagem do alvo no equipamento, os alvos foram colados (cola prata) a uma placa de cobre (figura 6.6) que posteriormente foi parafusada no catodo da máquina de deposição, figura 6.5a. Novos acessórios para os porta-substratos também foram desenvolvidos. Como para essa etapa do projeto foram depositados filmes para avaliação da tensão residual, análise termogravimétrica (ATG), atrito por deslizamento no plano tipo pino-sobre-disco (PSD), entre outros e também a deposição em brocas, foram desenvolvidos porta-substratos para atender as necessidades específicas de cada substrato a ser utilizado, figura 6.7.

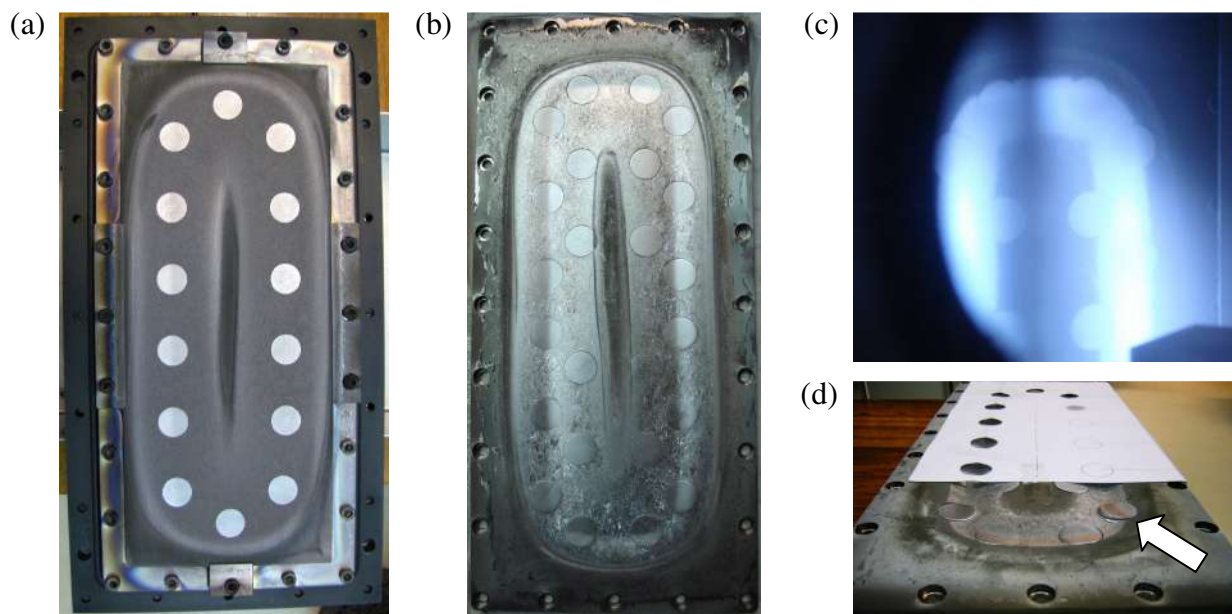


Figura 6.5 - Desenvolvimento da configuração do alvo C+W em função da zona de erosão do alvo: (a) alvo de C com 14 pastilhas de W parafusado no catodo, (b) alvo de Ti com 24 pastilhas de W, (c) ação do plasma sobre o alvo de Ti+W e (d) estudo para definição de um novo modelo de alvo com pastilhas metálicas incorporadas (pastilha de Ti em destaque).

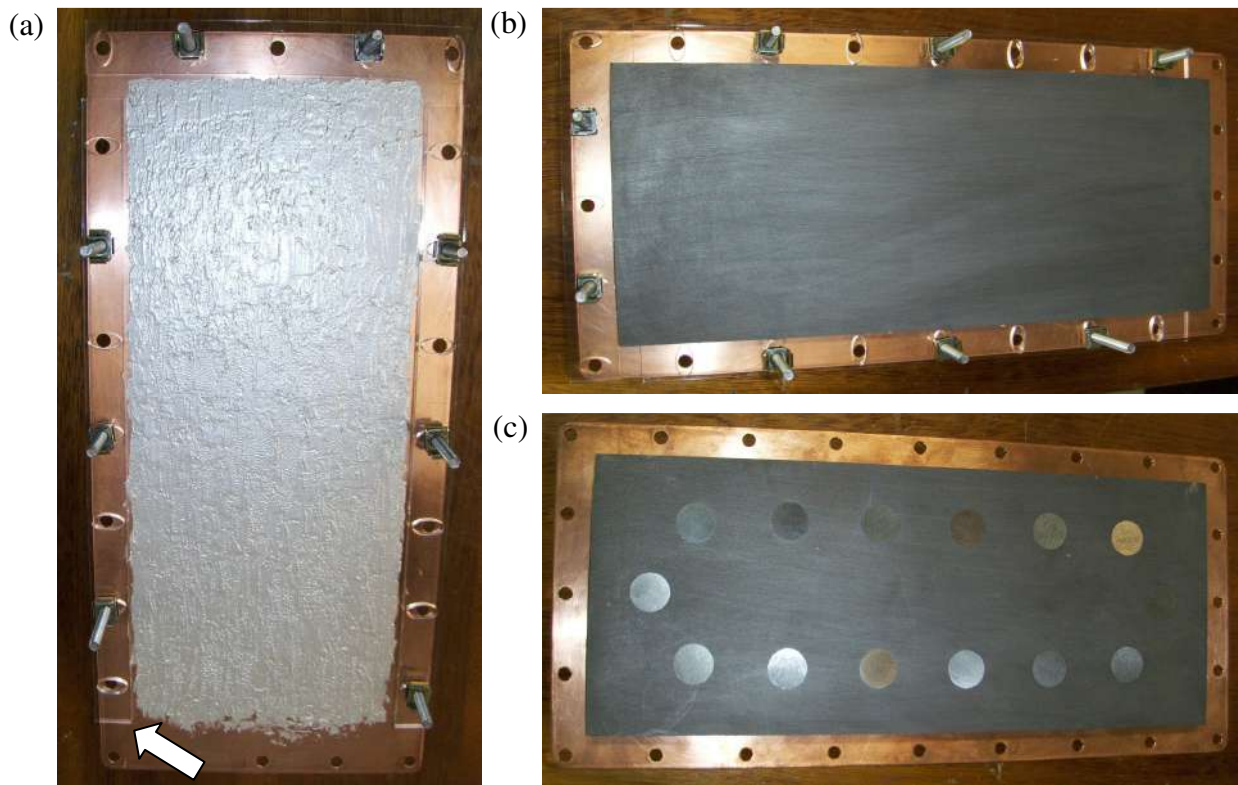


Figura 6.6 - Colagem dos alvos de C: (a) preparação da base de cobre com cola prata – em destaque guia para posicionamento do alvo, (b) alvo de C secando ao ar livre e (c) alvo de C+W liberado para uso.

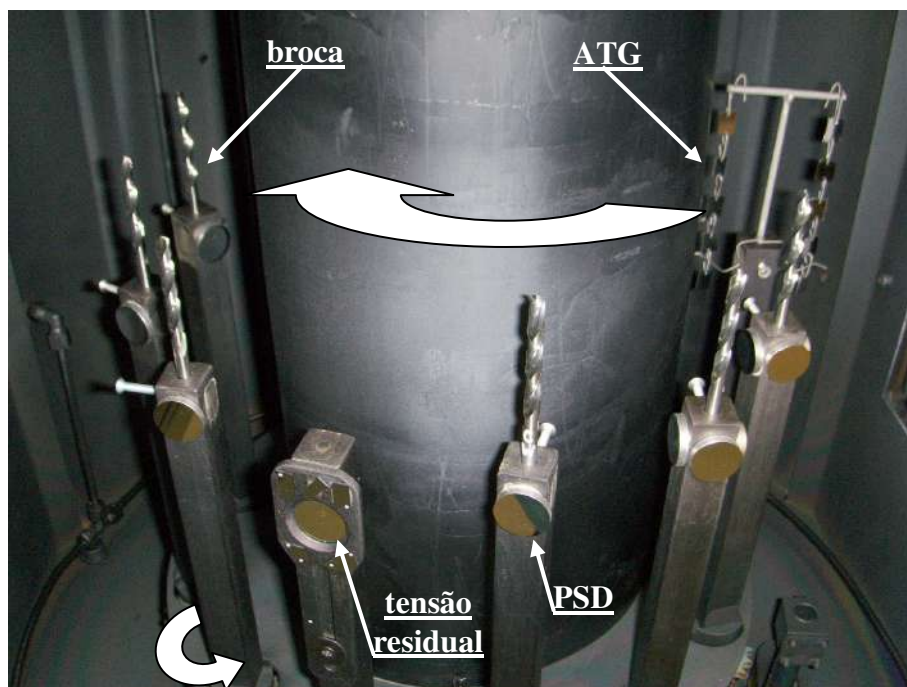


Figura 6.7 - Fotografia dos porta-substratos. Em destaque: (1) substratos para ensaios diversos e (2) os sentidos de rotação e translação dos porta-substratos.

Durante o processo de deposição, os porta-substratos desenvolvem dois movimentos: um de rotação e outro de translação em relação um eixo localizado no centro da câmara de deposição (este a uma velocidade de 10 rotações por minuto). Isso possibilita que haja uma maior homogeneidade dos filmes para uma mesma posição nos vários porta-substratos colocados dentro da câmara, figura 6.7. Um anteparo de alumínio foi colocado no centro da câmara de deposição, figura 6.7, com o intuito de minimizar a formação de múltiplas camadas durante a deposição dos filmes, uma vez que a câmara foi preparada para receber 4 alvos, figura 6.1.

Durante o processo de desenvolvimento/otimização dos filmes, foram utilizadas três condições de configurações da câmara de deposição em função da montagem dos alvos, quadro 6.1, em ambiente reativo e não reativo. Os recobrimentos considerados como referência foram depositados com a condição III.

Condição	Configuração da câmara de deposição	Recobrimentos
I	02 alvos de titânio 02 alvos de grafite	Ti a-C, a-C:H
II	01 alvo de titânio 01 alvo de grafite 02 alvos de grafite com pastilhas de tungstênio	Ti a-C WC _{1-x} /a-C ; WC _{1-x} /a-C:H
III	01 alvo de titânio 02 alvos de grafite 01 alvo de grafite com pastilhas de tungstênio	Ti ; TiC a-C ; a-C:H, WC _{1-x} /a-C ; WC _{1-x} /a-C:H

Quadro 6.1 - Condições de configuração da câmara de deposição em função dos alvos.

6.3.2. Intercamadas à Base de Titânio e Carbono

Buscando otimizar os parâmetros para a deposição da intercamada de adesão, inicialmente procurou-se conhecer as taxas de deposição do Ti em função da posição do substrato no porta-

substratos. E, para possibilitar esse estudo, substratos de Si foram colados ao longo do porta-substratos dentro do raio de ação (projeção) do alvo, figura 6.8. As deposições aconteceram com os substratos em movimento e com os alvos de C protegidos por anteparos, figura 6.8. Para o alvo de Ti foi definido que a potência de deposição seria de $P_{Ti} = 2000 \text{ W}$ (valor otimizado em virtude de outros trabalhos já realizados por pesquisadores parceiros da FCTUC). Durante a deposição do filme de Ti, o alvo de C ficou sob a ação do plasma de Ar^+ com $P_C = 250 \text{ W}$ e protegido por um anteparo para evitar a contaminação do alvo. Foi utilizada polarização negativa no substrato ($V_S = -50 \text{ V}$). A taxa de deposição (t_{dep}) apresentada foi da ordem $6,7 \text{ nm/min}$ e, analisando-se os resultados de espessura para os filmes de Ti, foi observada uma uniformidade nos valores da espessura do filme ao longo do porta-substratos.

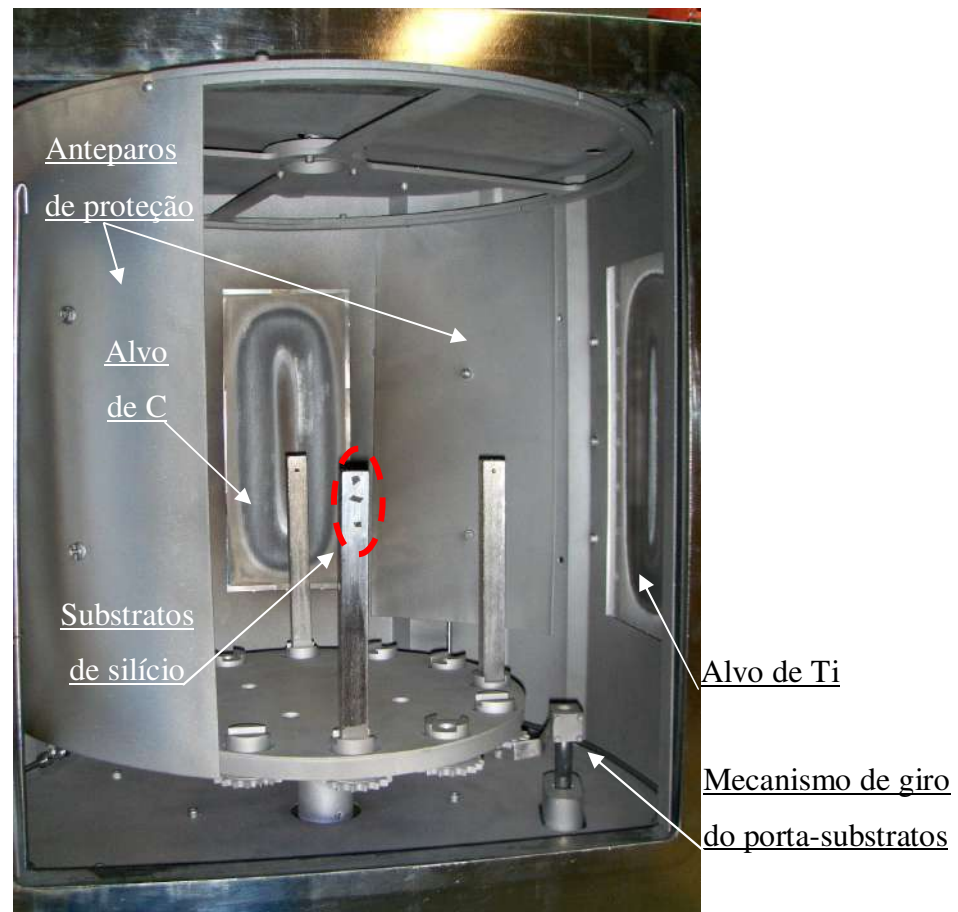


Figura 6.8 - Fotografia da câmara de deposição TEER preparada para a deposição de filmes de Ti. Em destaque os substratos de Si colados no porta-substratos.

Contudo, durante o processo de desenvolvimento de filmes a-C hidrogenados, delaminações espontâneas do filme de a-C:H (causadas por tensões residuais compressivas) foram observadas, figura 6.9a. Resultados de MEV mostraram que essa delaminação ocorria entre os filmes de a-C:H e Ti, figuras 6.9b e 6.9c. Sendo assim, foram desenvolvidos mais dois filmes para compor a intercâmara de adesão: TiC e a-C (100 e 130 nm, respectivamente). Dessa forma, com a camada de adesão agora formada pela deposição em sequência dos filmes de Ti, TiC e a-C sobre o substrato, foram depositados os recobrimentos de referência: a-C:H (10, 20, 30 e 50% p_{CH_4}/p_{total}), $WC_{1-x}/a-C$ (~10% at. W) e $WC_{1-x}/a-C:H$ (~10% at. W; 20% p_{CH_4}/p_{total}). O recobrimento de a-C recebeu uma intercâmara de Ti e TiC.

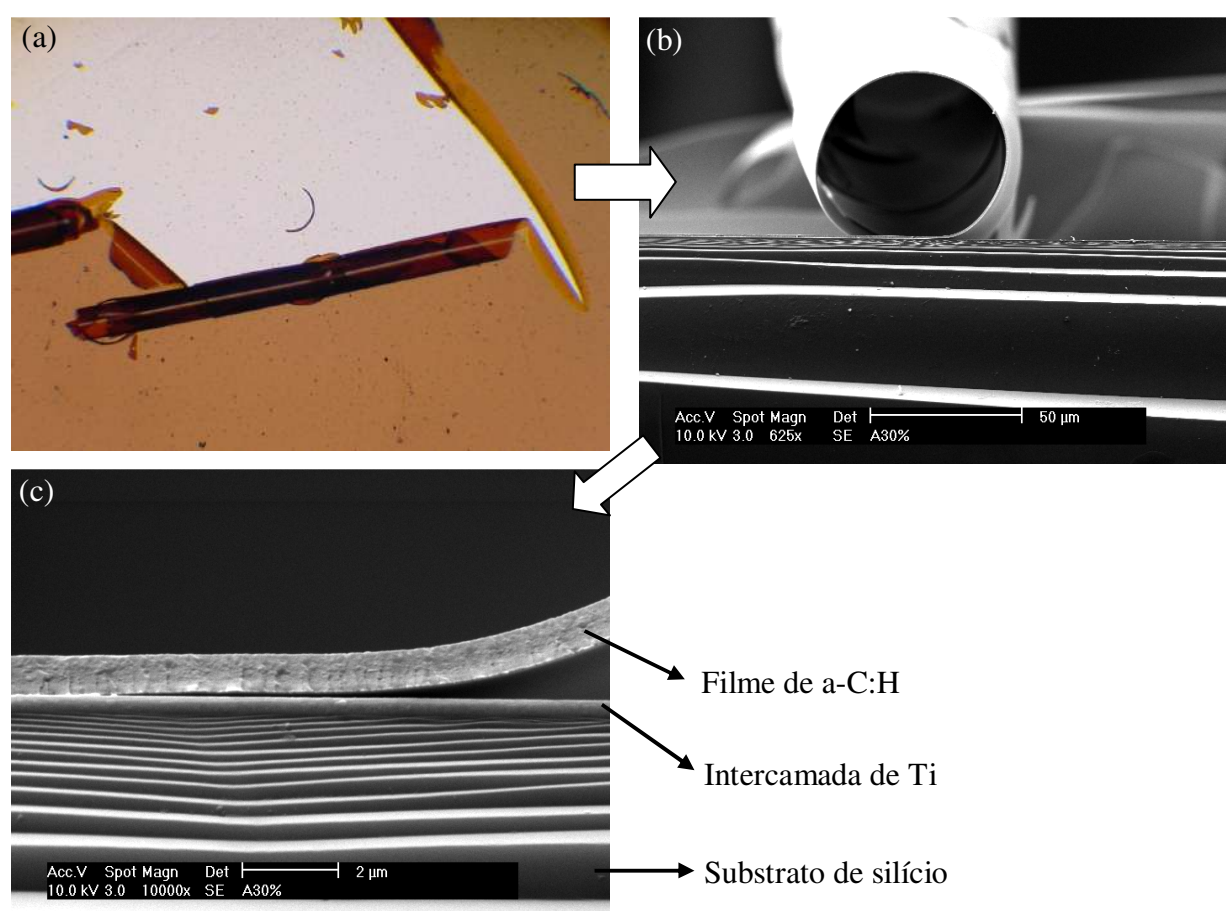


Figura 6.9 - Fotografia do recobrimento a-C:H delaminado: (a) por microscopia óptica, (b) por MEV e (c) detalhe em MEV da delaminação entre o recobrimento e a intercâmara de Ti.

6.3.3. Deposições de Recobrimentos do Sistema W-C:H

6.3.3.1- Composição Química e Taxa de Deposição

Em função dos resultados apresentados no Capítulo 5, nessa etapa do trabalho, o estudo do sistema W-C:H foi direcionado para a obtenção de um filme de $WC_{1-x}/a-C:H$ com um teor de W e H na ordem dos 10% e 30% at., respectivamente. Inicialmente, desenvolveram-se os filmes de a-C e a-C:H para, posteriormente, estudar-se o efeito do W e do H nas propriedades dos filmes $WC_{1-x}/a-C:H$.

Buscando avaliar a taxa de deposição do C a partir da pulverização do alvo de grafite (e evitar danificar o mesmo), a deposição do recobrimento de a-C foi realizada aumentando-se gradativamente a potência de deposição até o valor máximo de 3500 W ($P_C = 500 - 3500$ W). Utilizando-se a câmara de deposição na condição de configuração I, quadro 6.1, as P_{dep} foram aplicadas nos alvos de C com valores escalonados com um intervalo de 250 W (por exemplo, 1750 W num e 2000 W noutro). O maior valor de t_{dep} obtido foi de 7,4 nm/min para aplicação de $P_C = 3500$ W nos dois alvos.

Mantendo-se a mesma configuração de máquina, foi iniciada a deposição de filmes em ambiente reativo com mistura dos gases de Ar e CH_4 nas proporções de 10, 20, 30 e 50% da razão de pressão parcial (p_{CH_4}/p_{total}), mantendo-se constante a pressão de deposição ($p_{total} = 0,3$ Pa). Os resultados são mostrados na tabela VI.1. Como observado no Capítulo 5, com o aumento da p_{CH_4}/p_{total} , observa-se um aumento na concentração de H nos filmes, valores que tendem rapidamente a uma estabilização (provavelmente por uma saturação das ligações -C e -H presentes no filme durante a sua formação), conforme é mostrado na tabela VI.1. Outro resultado interessante associado a esse provável fenômeno é o aumento contínuo da razão I_D/I_G (tabela VI.1): apesar de maior quantidade de CH_4 na câmara de deposição, haveria uma saturação na capacidade de incorporação de H no filme (manutenção do teor H), o que favoreceria a formação de ligações C-C (com espécies oriundas do alvo de C e da dissociação das moléculas de CH_4) em detrimento as de C-H^[6], figura 6.10. Porém, a taxa de deposição apresenta valores que aumentam quase que de forma linear com o aumento da razão de pressão parcial. Novamente foi observado que para baixos valores da razão de

pressão parcial ($10\% p_{\text{CH}_4}/p_{\text{total}}$) há uma acentuada incorporação de H nos filmes (27% at. H), tabela VI.1.

Tabela VI.1 - Parâmetros iniciais de deposição, taxa de deposição, teor de H e razão I_D/I_G para os filmes à base de C, na condição I.

Parâmetros	P_C (W)	P_C (W)	% $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{total}}$	t_{dep} ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$)	% at. H	I_D/I_G
a	3500	3500	-	7,4	-	3,59
b	3500	3500	10	8,7	27	1,48
c	3500	3500	20	11,7	36	1,88
d	3500	3500	30	15,1	31	2,05
e	3500	3500	50	19,5	34	2,51

Mudando a câmara de deposição para a condição de configuração II, quadro 6.1, para se iniciarem as deposições dos filmes $\text{WC}_{1-x}/\text{a-C}$, foram utilizados os parâmetros de deposição mostrados na tabela VI.2. Em todas as deposições a potência aplicada no alvo de C foi de 3500 W. Os resultados obtidos com esses parâmetros (teor de W > 15% at.) indicaram a necessidade de se escolher entre dois caminhos: diminuir a P_{C+W} ou aumentar a quantidade de C disponível para formar o filme. Sendo assim, a câmara de deposição foi novamente modificada, agora para a condição de configuração III, quadro 6.1, para se aumentar o teor de carbono nos filmes. Porém, antes de se fazer essa mudança, foram realizadas deposições preliminares em ambiente reativo para avaliar o efeito desse ambiente no teor final de W, tabela VI.2. Pressões parciais de 20 e 50% $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{total}}$ foram escolhidas para esses pré-testes por representarem valores no meio e no final da escala.

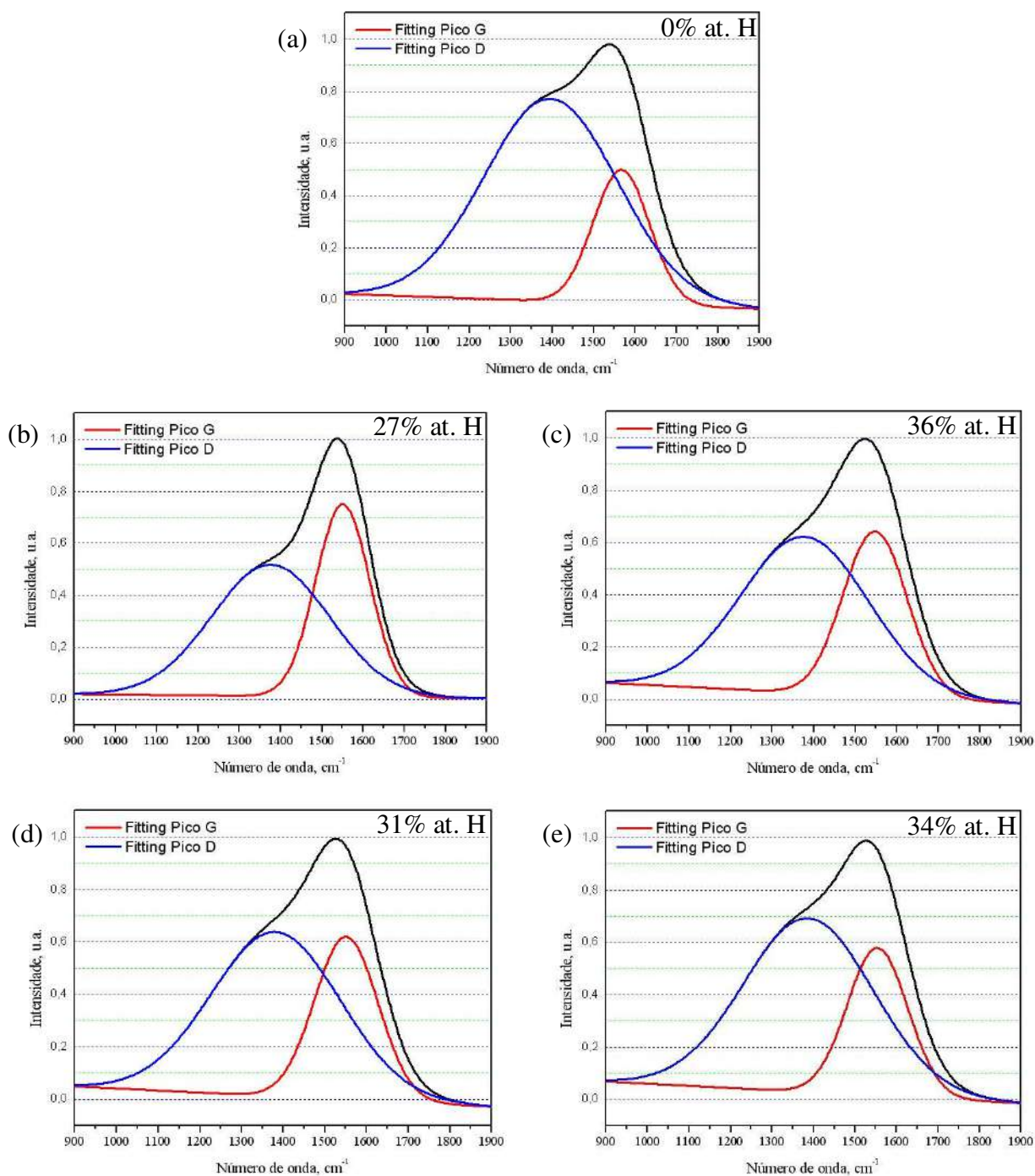


Figura 6.10 – Espectros Raman normalizados para filmes a-C (a) e a-C:H depositados com: 10% (b), 20% (c), 30% (d) e 50% $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{total}}$ (e). Em destaque estão as curvas de desconvolução do pico G (em vermelho) e pico D (em azul).

Tabela VI.2 - Parâmetros iniciais de deposição, taxa de deposição, composição química e dureza para os filmes à base de C, na condição II.

Parâmetros	P_{C+W} (W)	P_{C+W} (W)	% p_{CH_4}/p_{total}	t_{dep} (nm.min ⁻¹)	% at. H	% at. W	H (GPa)
a	1750	1750	-	18,0	-	21	12
b	1000	1000	-	11,2	-	18	12
c	1750	-	-	11,4	-	16	12
d	1750	1750	20	21,8	22	16	12
e	2000	2000	50	28,7	29	10	7

Como esperado, com a contribuição das espécies de C oriundas da dissociação do CH₄ (para a formação do recobrimento), houve uma sensível queda nos valores do teor de W presente no filme (de 21 para 16% at. W). Contudo, com o aumento da injeção de CH₄ na câmara de deposição (de 20 para 50% p_{CH_4}/p_{total}), observou-se inicialmente um brilho menos intenso do plasma (comparativamente as outras deposições) e, posteriormente, a incidência de muitos arcos elétricos dentro da câmara de deposição, indicando a deposição de camadas de baixa condutividade elétrica por envenenamento sobre as zonas polarizadas (alvos incluídos). O mesmo comportamento é também observado quando da deposição dos filmes a-C:H. Sendo assim, supõe-se que esse efeito também tenha contribuído para a queda nos valores do teor de W nos filmes, uma vez que o plasma teve as suas características modificadas em virtude dessa contaminação, culminando assim em perda de eficiência na pulverização dos alvos C+W^[6]. Como observado no Capítulo 5, em ambiente reativo, a t_{dep} dos filmes aumenta consideravelmente.

Outro resultado observado é a influência do W sobre: (1) a taxa de deposição dos filmes não hidrogenados e (2) a participação do H na formação do filme. Independentemente dos resultados obtidos para os teores de W, a t_{dep} observada para os filmes WC_{1-x}/a-C, em função das várias configurações da câmara de deposição, sempre foi superior à encontrada para os filmes a-C (mínimo de 50% de aumento), indicando ser muito importante o controle da P_{C+W} durante o processo de formação do filme (para essa configuração de alvo de grafite com pastilhas de W): os resultados de taxa de deposição evidenciaram que a taxa de ejeção de espécies de C a partir do alvo de grafite é muito baixa comparada com a taxa de ejeção do W

a partir das pastilhas, sendo necessária a presença de mais alvos de C durante a deposição dos filmes, se o objetivo for a deposição de filmes não hidrogenados com teor de W na ordem dos 10% atômico. Essa diferença entre as taxas de deposição dos filmes de C e W já tinha sido observada no capítulo 4.

Avaliados os primeiros resultados de hidrogenização do filme, a câmara de deposição foi modificada para a condição de configuração III, quadro 6.1, e deposições preliminares foram iniciadas. Após alguns testes, foi possível conseguir um teor de ~11% at. W para os filmes WC_{1-x}/a-C utilizando: P_C = 3000 W (para os 02 alvos de C) e P_{C+W} = 1750 W, tabela VI.3. Contudo, para os filmes WC_{1-x}/a-C:H, foi necessário aumentar a P_{C+W} para 2750 W.

Tabela VI.3 - Parâmetros iniciais de deposição, teor de W e taxa de deposição para os filmes à base de C, na condição III.

Parâmetros	P _C (W)	P _C (W)	P _{C+W} (W)	% p _{CH4} /p _{total}	% at. W	t _{dep} (nm.min ⁻¹)
a	3500	1750	1750	-	16	16,3
b	3000	3000	1750	-	11	16,4
c	3500	2500	2500	20	13	18,8
d	3000	3000	2750	20	9	24,2

Com esses resultados, o foco da caracterização mecânica e tribológica ficou sobre os recobrimentos WC_{1-x}/a-C e WC_{1-x}/a-C:H depositados com os parâmetros *b* e *d* apresentados na tabela VI.3. Filmes a-C e a-C:H também foram depositados com P_C = 3000 W.

6.3.3.2- Estrutura e Morfologia

Como esperado, resultados de difração de raios X mostraram que todos os filmes têm uma estrutura amorfa, sendo possível detectar somente vestígios das fases cristalinas de β -WC_{1-x} (sugerida pela assimetria dos picos de difração), como comentado no Capítulo 5. Espectroscopia Raman dos filmes com W incorporado são mostradas na figura 6.11.

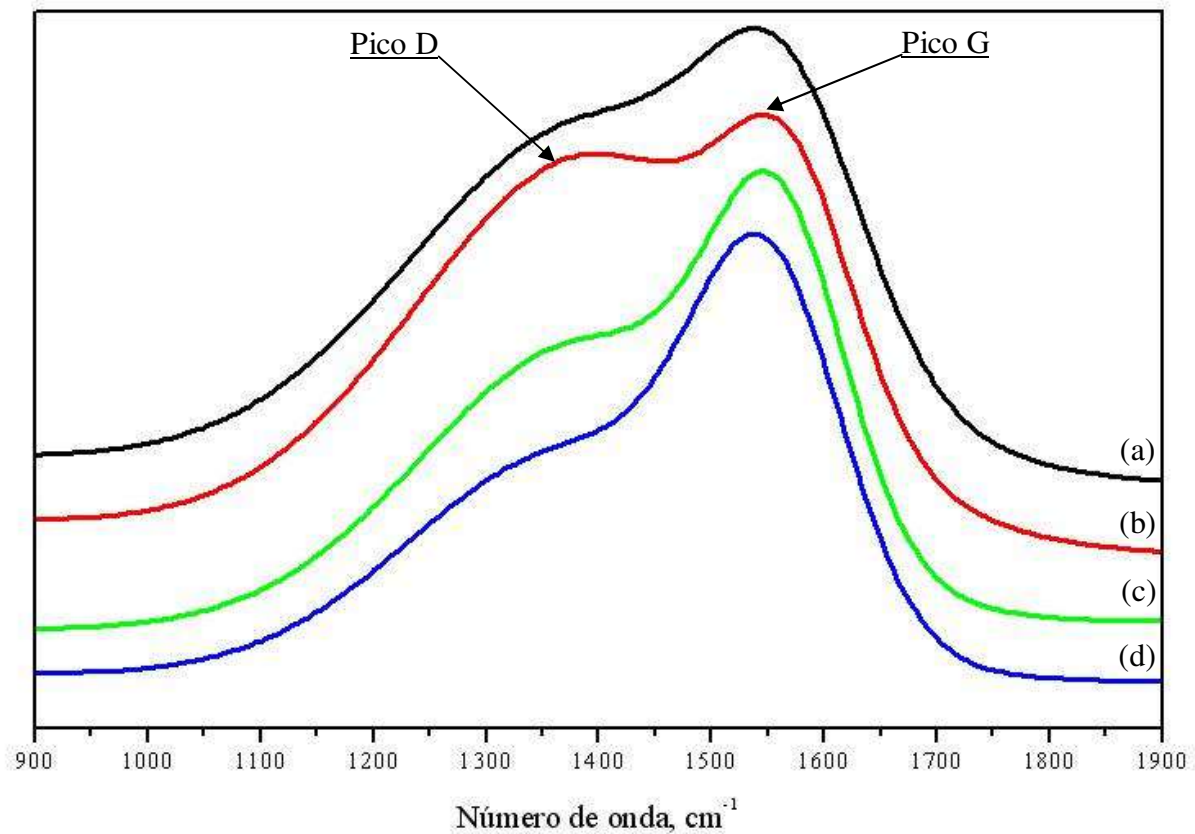


Figura 6.11 - Espectros Raman normalizados para os recobrimentos à base de C: a-C (a), WC_{1-x}/a-C (b), WC_{1-x}/a-C:H (c) e a-C:H (d). Em destaque as posições do pico D e pico G.

A desconvolução dos espectros Raman foi realizada utilizando-se uma função Gaussiana de acordo com trabalhos de outros autores^[7-9]. Na tabela VI.4 mostra-se a composição química e parâmetros Raman para os filmes depositados com os parâmetros otimizados na máquina semi-industrial: hidrogenados (20% p_{CH4}/p_{total}) e não hidrogenados.

Tabela VI.4 - Composição química, parâmetros Raman e dureza para os filmes à base de C.

Recobrimento	% at. W	% at. H	Posição do pico G (cm ⁻¹)	FWHM do pico G (cm ⁻¹)	I _D /I _G	H (GPa)
a-C	0	0	1567	159	3,59	14
a-C:H	0	36	1548	182	1,88	3
WC _{1-x} /a-C	11	0	1571	130	5,07	12
WC _{1-x} /a-C:H	9	22	1560	138	2,28	12

Avaliando os resultados apresentados na tabela VI.4, pode-se supor que, com a hidrogenização do filme de a-C, ocorreu uma polimerização da estrutura do filme com uma saturação das ligações C=C, principalmente convertendo sítios de C sp² em sítios =CH₂ e ≡CH sp^{3[1]}. Se o H promove a formação dessas cadeias hidrogenadas, um material polimérico macio poderá ser formado, resultando numa forte queda dos valores de dureza (redução de 14 para 3 GPa, valores do a-C e a-C:H, respectivamente).

A presença do W na matriz amorfa de C, formada por ligações aleatórias sp²/sp³ para essa nova configuração de equipamento, perturbou significativamente a microestrutura do a-C (indicado pelo aumento na razão I_D/I_G, deslocamento do pico G para posições maiores no espectro e redução da FWHM), provavelmente prejudicando a formação de ligações C-C sp³, o que justificaria a suave queda ocorrida com os valores de dureza (de 14 para 12 GPa). Aliás, comparando os espectros e os valores dos parâmetros Raman desses dois recobrimentos (a-C e WC_{1-x}/a-C), tabela VI.4 e figura 6.11, com os do filme WC_{1-x}/a-C:H, é possível supor que as nanoestruturas da fase β-WC_{1-x} apresentam alguma função estruturadora na rede do C, estabelecendo ligações mais fortes entre os *clusters* grafíticos existentes na microestrutura do filme, característica essa que (apesar da aparente amorfização do filme – aumento da intensidade do pico G, figura 6.12, com conseqüente redução da razão I_D/I_G e o deslocamento da posição do pico G para posições menores, tabela VI.4, conforme apresentado no item 3.2.2.1), permitiria a manutenção da rigidez da estrutura do recobrimento (mesmos valores de dureza).

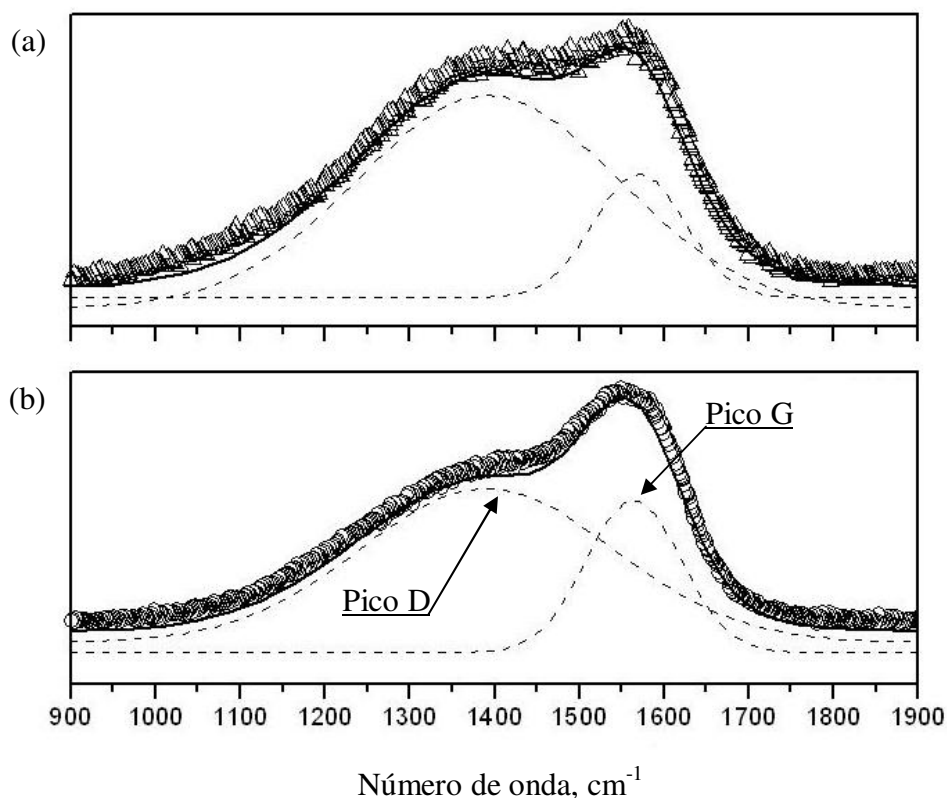


Figura 6.12 - Espectros Raman dos filmes $WC_{1-x}/a-C$ (a) e $WC_{1-x}/a-C:H$ (b). Em destaque a desconvolução dos espectros Raman.

6.3.3.3- Propriedades Mecânicas e Aderência

Os resultados de dureza (H) e carga crítica (L_C) para adesão dos filmes à base de C, depositados com intercamada composta por Ti, TiC e C, são mostrados na tabela VI.5. Nesse caso, foram escolhidos dois momentos para avaliação de carga crítica: L_{C1} – quando acontece a primeira falha adesiva, e L_{C3} – quando da exposição total do substrato. Os valores de L_C foram obtidos da média dos resultados de 3 diferentes ensaios de riscamentos. A figura 6.13 mostra micrografias das regiões na trilha de riscamento onde foram observadas falhas L_{C1} e L_{C3} para os recobrimentos a-C, $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$.

Tabela VI.5 - Resultados de dureza e adesão prática para os filmes à base de C.

Recobrimento	% at. W	% at. H	H (GPa)	L _{C1} (N)	L _{C3} (N)
a-C	0	0	14	49	77
a-C:H	0	27	4	48	65
	0	36	3	40	66
	0	31	3	42	64
	0	34	3	42	70
WC _{1-x} /a-C	11	0	12	38	80
WC _{1-x} /a-C:H	9	22	12	36	68

Os resultados de adesão mostraram que o desenvolvimento de uma intercamada mista, criando um gradiente de composição química (Ti, TiC e C), favoreceu a adesão dos filmes hidrogenados ao conjugado filme+intercamada+substrato ($L_{C1} > 40$ N). Quanto ao comportamento apresentado pelos conjugados para a primeira falha adesiva (L_{C1}), tabela VI.5, foi observada uma tendência de decréscimo da carga crítica para esse tipo de falha com a incorporação de W. Uma vez que a tensão residual interna dos filmes a-C é compressiva e que a incorporação de W resultou num decréscimo desses valores (menores valores de dureza), espera-se que, com uma menor tensão compressiva no filme, isso resulte numa menor capacidade do filme de resistir aos esforços trativos atrás do penetrador, esforços geradores de falhas coesivas^[10]. Já para a carga crítica de delaminação total (L_{C3}), tabela VI.5, a carga necessária para provocar o destacamento do filme aumenta com a presença do W. Como o W incorporado diminui a tensão residual interna do filme a-C, com o aumento dos esforços compressivos à frente do penetrador, esforços geradores de falhas adesivas, o filme com W incorporado teria maior probabilidade de resistir à flambagem por esforços compressivos à frente do penetrador, esforços que resultam em delaminação do filme.

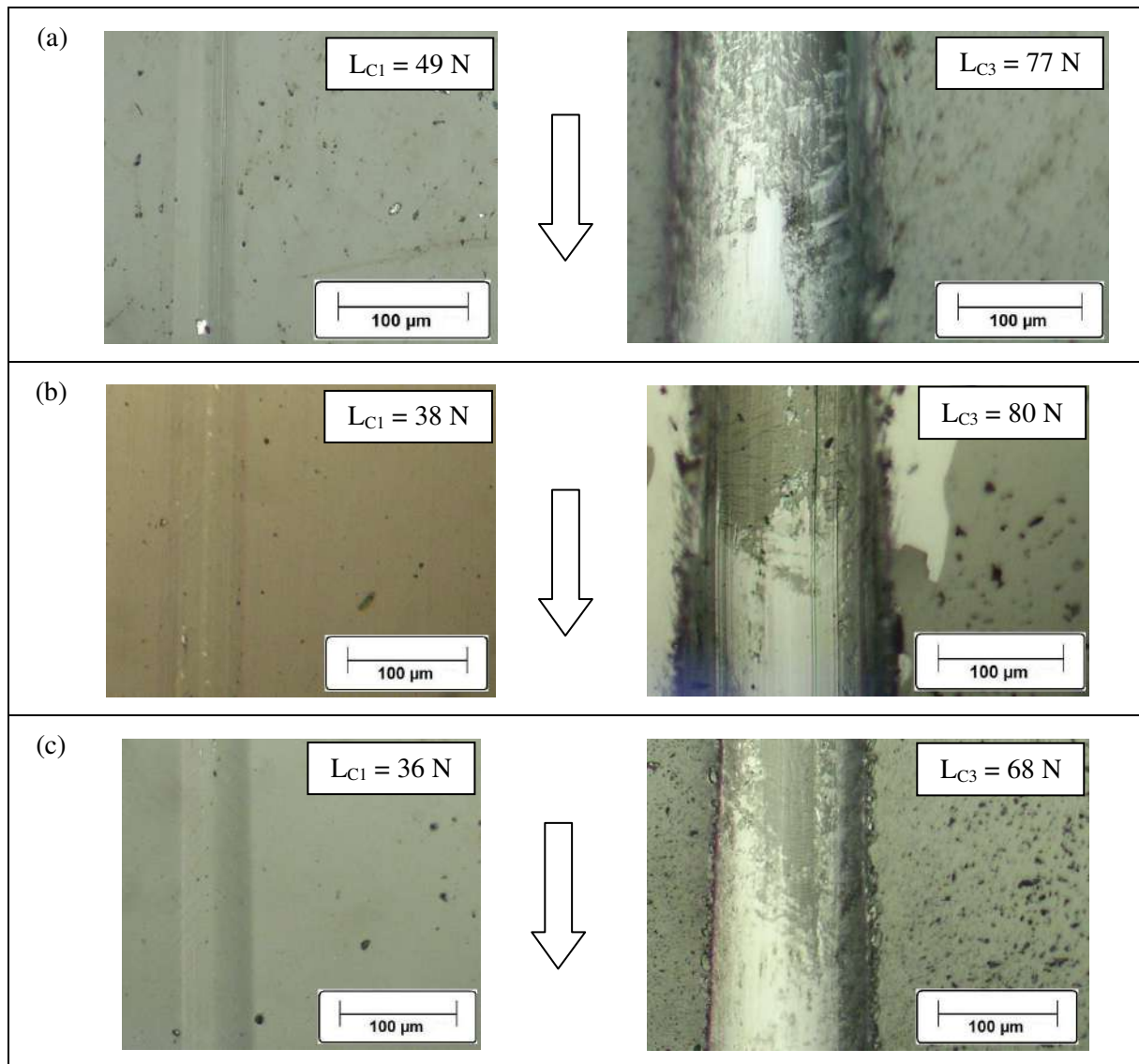


Figura 6.13 - Micrografias ópticas das trilhas de riscamento dos filmes: (a) a-C, (b) $WC_{1-x}/a-C$ e (c) $WC_{1-x}/a-C:H$. Em destaque a direção do riscamento e os valores de L_{C1} e L_{C3} .

6.3.3.4- Propriedades Tribológicas

Em uma sala com temperatura média de 23°C, a câmara de ensaios do equipamento PSD foi preparada para realizar testes de fricção em três condições de umidade: 30%, 50% e 80% UR (valores aproximados). Experimentalmente, foi buscado um intervalo de 60% entre as condições de UR para avaliar o efeito desta no comportamento friccional dos filmes. Essas condições de umidade foram conseguidas com o desenvolvimento de três soluções salinas

saturadas à base de acetato de potássio (26% UR), carbonato de potássio (47% UR) e cloreto de potássio (81% UR), todas controladas quanto à sua condição de acidez e valor de UR obtido experimentalmente (26%, 47% e 81% UR, respectivamente). Inicialmente, para se avaliar a influência do W e do H no desempenho tribológico dos recobrimentos, filmes a-C, $WC_{1-x}/a-C$ e $WC_{1-x}/a-C:H$ foram ensaiados em ambiente com 50% UR. As curvas de COF, em função do número de ciclos, são mostradas na figura 6.14.

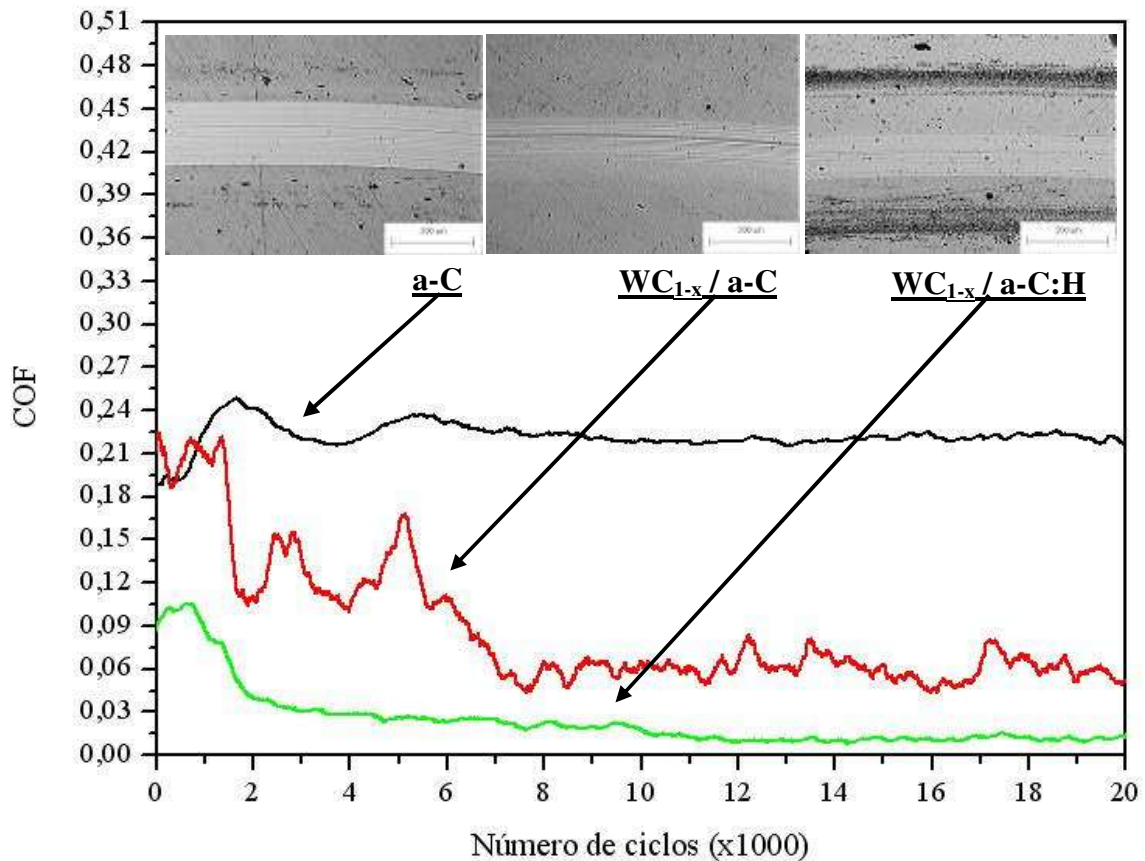


Figura 6.14 - Curvas de atrito para filmes à base de C depositados com e sem W e H, em ambiente com 50% UR. Em destaque, micrografias da pista de desgaste após 20.000 ciclos.

Como observado nos resultados apresentados no item 5.4.4 do Capítulo 5, utilizando-se em ambos os casos os mesmos parâmetros de ensaio, novamente foi obtido, para o filme a-C, um COF na ordem dos 0,22 contra valores inferiores a 0,10 para os demais filmes, tabela VI.6. Se o efeito da metalização e da hidrogenização na construção de uma nova microestrutura para o filme de a-C tem um efeito importante no desempenho tribológico desses recobrimentos (diminuição do COF - tabela VI.6), a umidade presente no ambiente de trabalho perturba em muito o regime de atrito entre as partes em contato.

Tabela VI.6 - Propriedades tribológicas para os filmes à base de C.

Recobrimento	% at. W	% at. H	H (GPa)	L _{C1} (N)	COF (5 N)
a-C	-	-	14	49	0,22
WC _{1-x} /a-C	11	-	12	38	0,06
WC _{1-x} /a-C:H	9	22	12	36	0,01

Para os filmes WC_{1-x}/a-C, foram observados baixos valores de COF (0,05 – 0,06) para condição de ensaio não lubrificado e valor de umidade menor que 50% UR, figura 6.15. Resultados de espectroscopia Raman, COF e taxa de desgaste são mostrados na tabela VI.7. Analisando-se os resultados de espectroscopia Raman obtidos nas pistas de desgaste, observa-se uma leve diminuição na razão I_D/I_G, se comparada ao parâmetro do filme não ensaiado, tabela VI.7. Pois bem, se a resposta friccional do conjunto é função da camada de transferência, então na presença da umidade (ar atmosférico com vapor de água) o esperado é que essa camada passe por processos de oxidação/hidratação, modificando assim o seu comportamento físico-químico. No caso dos filmes à base de carbono, esse efeito provoca a redução do caráter grafítico do filme^[1], culminando na redução do parâmetro Raman I_D/I_G.

Aliás, essa modificação microestrutural pode ser observada quando comparados o formato do espectro Raman da camada de transferência formada quando do ensaio PSD com 30% UR e os espectros dos filmes antes e depois do ensaio de PSD, figura 6.16. Porém, para o ensaio realizado com 80% UR, apesar de mantidas as propriedades Raman na pista de desgaste, foi encontrado um valor de COF na ordem dos 0,20 (tabela VI.7). Comportamento também observado para os filmes hidrogenados, tabela VI.8. Foi então avaliado o material da camada de transferência formada para esse ensaio: o espectro Raman desse material é apresentado na figura 6.17.

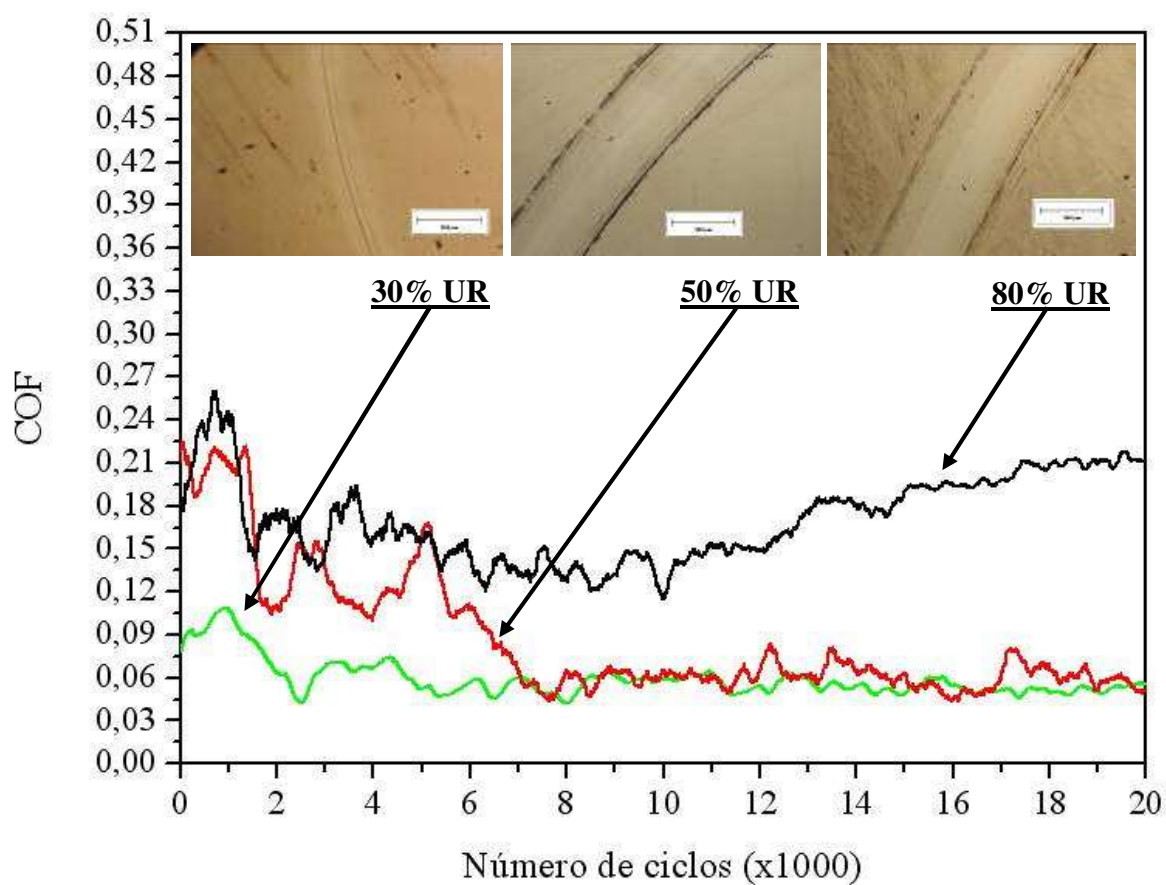


Figura 6.15 - Curvas de atrito em função da UR para filmes $WC_{1-x}/a-C$. Em destaque, micrografias da pista de desgaste após 20.000 ciclos.

Tabela VI.7 - Parâmetros Raman e propriedades tribológicas para os filmes $WC_{1-x}/a-C$ em função da umidade relativa do ar.

Recobrimento	Posição do pico G (cm^{-1})	FWHM do pico G (cm^{-1})	I_D/I_G	COF	Taxa de desgaste ($\times 10^{-14} m^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$)
Como depositado	1570	129	5,07	-	-
30% UR	1569	135	5,06	0,05	8,6
50% UR	1567	139	4,76	0,06	8,5
80% UR	1567	139	4,98	0,20	10,2

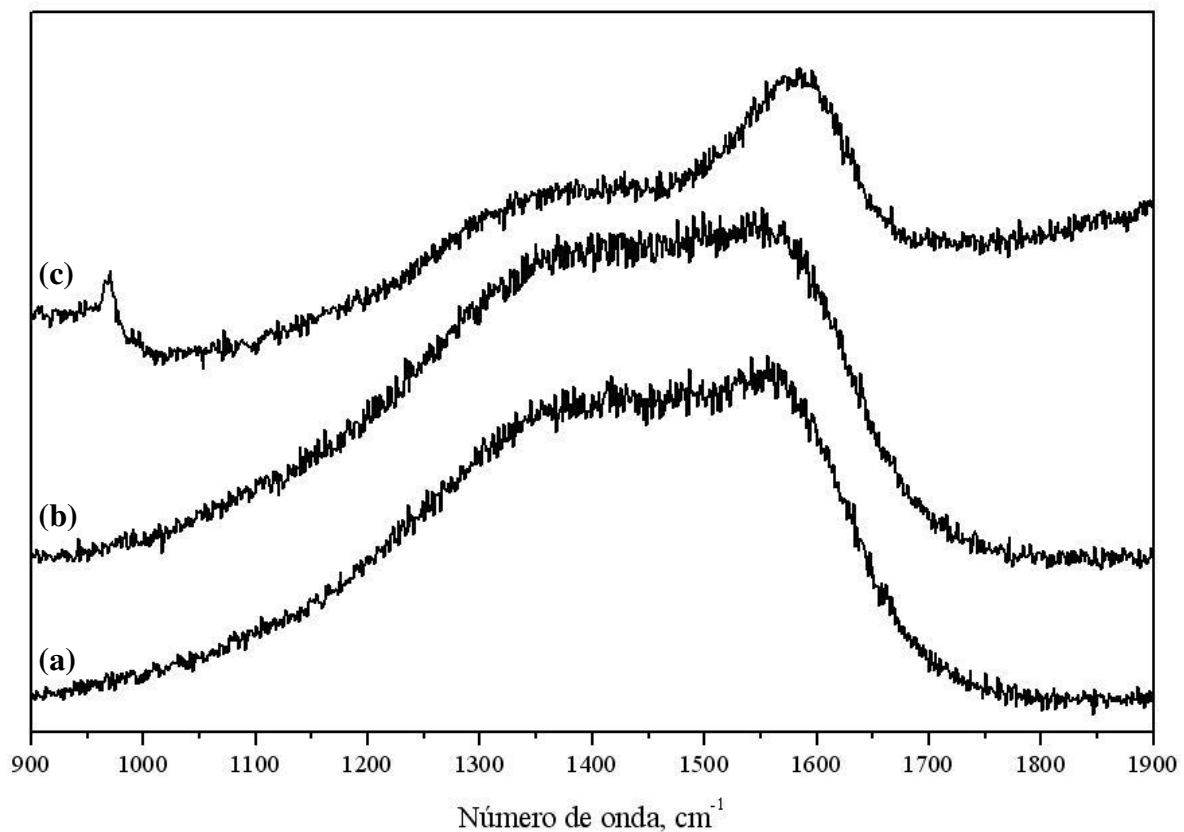


Figura 6.16 - Espectros Raman para filmes $WC_{1-x}/a-C$ como depositado (a) e após ensaio de PSD com 30% UR: na pista de desgaste (b) e no material da camada de transferência aderida na esfera (c).

Tabela VI.8 - Parâmetros Raman e propriedades tribológicas para os filmes $WC_{1-x}/a-C:H$ em função da umidade relativa do ar.

Recobrimento	Posição do pico G (cm^{-1})	FWHM do pico G (cm^{-1})	I_D/I_G	COF	Taxa de desgaste ($\times 10^{-14} m^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$)
Como depositado	1560	138	2,28	-	-
30% UR	1564	137	2,19	0,01	8,7
50% UR	1566	134	2,19	0,01	8,4
80% UR	1562	137	2,25	0,05	8,4

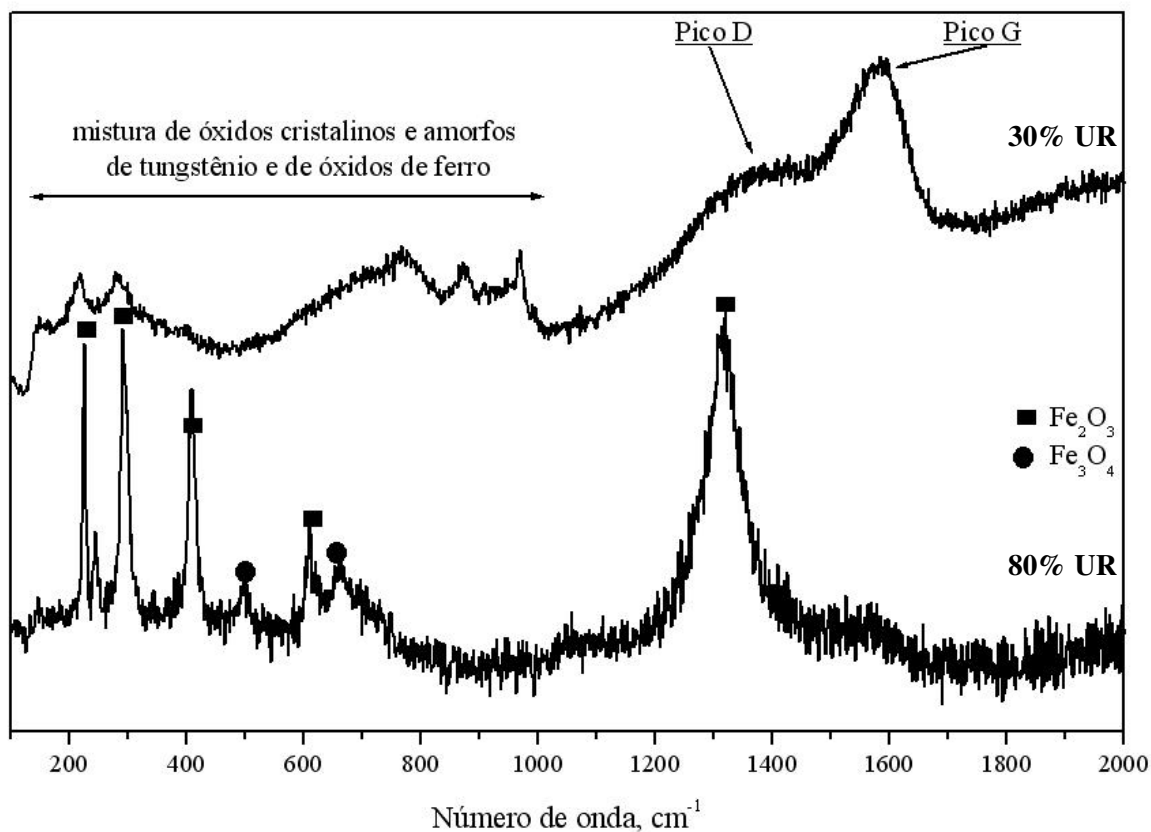


Figura 6.17 - Espectros Raman normalizados do material da camada de transferência aderida ao contracorpo após ensaios de PSD em filmes $WC_{1-x}/a-C$: para 30% UR e para 80% UR.

Segundo os resultados de espectroscopia Raman, figura 6.17, foi observada a presença de óxido de ferro na camada de transferência: foram detectados picos dos óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 ^[11]. Para o material formado com 80% UR, na faixa do espectro Raman onde são observados esses picos de óxidos, não são encontrados picos referentes a fases do C ou de óxidos de W, em oposição ao que é observado para a camada de transferência formada com 30% UR (figura 6.17): a presença de fases do C e uma mistura de óxidos cristalinos e amorfos de W e óxidos de Fe^[12,13]. Esses resultados sugerem que a principal ação da umidade nesses casos é a oxidação do contracorpo (esfera em aço cromo) com o desprendimento de partículas de óxido que são pressionadas contra o filme na zona de contato (resultando no aumento do atrito), porém, sem apresentar um significativo aumento na taxa de desgaste do filme, tabelas VI.7 e VI.8. Sendo assim, seria possível concluir que o aumento na largura da pista de desgaste, com o aumento da UR (observado nas figuras 6.15 e 6.18), seria então consequência de um maior desgaste da esfera oxidada, o que levaria a um aumento da sua área que ficaria em contato com o filme.

Para os filmes hidrogenados, no geral, houve uma significativa diminuição do coeficiente de atrito se comparado com os filmes $WC_{1-x}/a-C$ ($[0,01 - 0,05]$ contra $[0,05 - 0,20]$ para os filmes não hidrogenados). Como observado para os filmes não hidrogenados, esses valores extremamente baixos de COF (UR < 50%) para ensaios não lubrificados, figura 6.18, estariam relacionados a um processo de oxidação/hidratação da camada de transferência que modificaria o seu comportamento físico-químico. Contudo, no caso da camada de transferência ser formada por material hidrogenado, esta passaria por um forte processo de oxidação (formando ligações O-H), reduzindo o seu caráter grafítico, enquanto que a camada formada por a-C teria as ligações C-C rompidas saturadas por hidrogênio, entrando num caminho inverso assumido pelo filme a-C:H^[1,14]. Resultados de espectroscopia Raman, COF e taxa de desgaste são mostrados na tabela VI.8. Novamente, ensaios de espectroscopia Raman nas pistas de desgaste mostraram uma leve queda nos valores I_D/I_G , com aumento do COF para 80% UR.

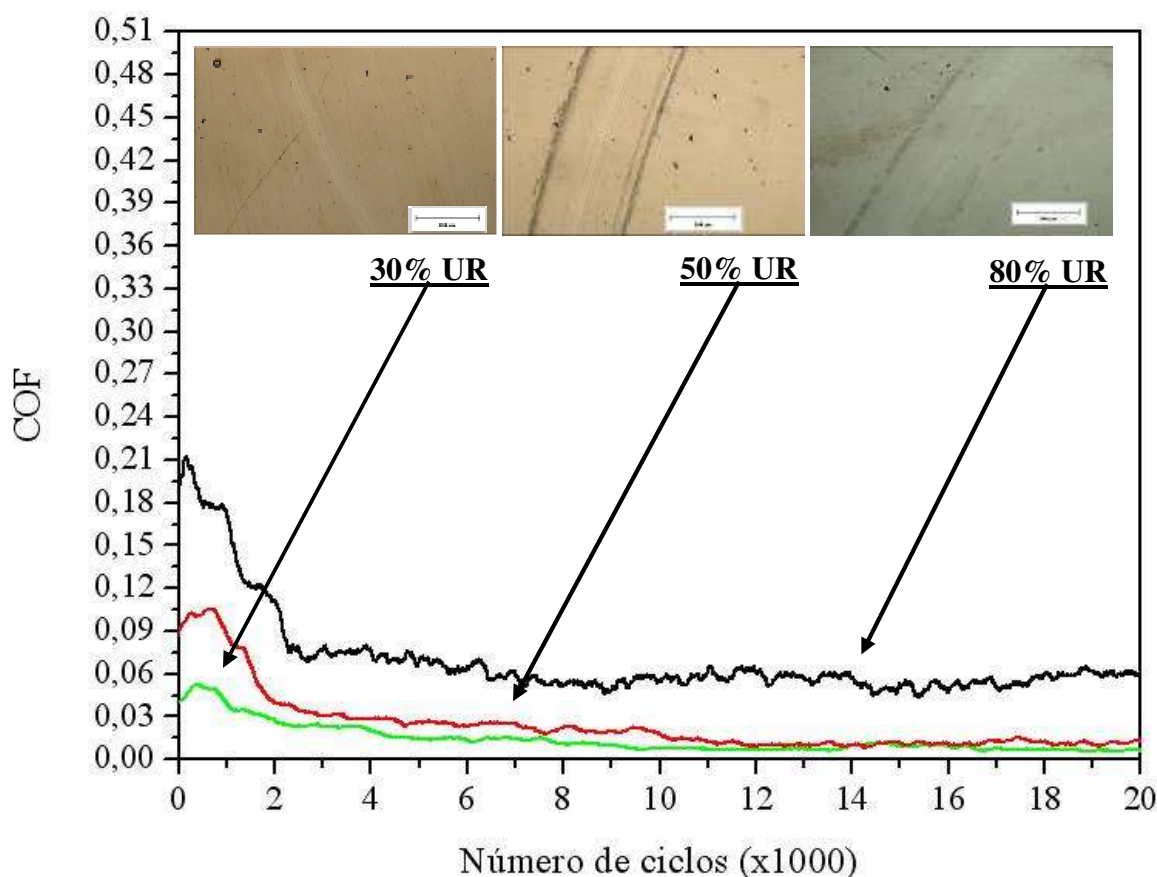


Figura 6.18 - Curvas de atrito em função da UR para filmes $WC_{1-x}/a-C:H$. Em destaque, micrografias da pista de desgaste após 20.000 ciclos.

6.4. Conclusões

Recobrimentos à base de C foram depositados com sucesso com teores de W e H, variando de 0 – 21% at. e 0 – 34% at., respectivamente, por co-pulverização catódica de alvos de C e W (catodos desbalanceados dotados de campo magnético) em ambiente reativo e não-reativo. Como observado nos filmes produzidos no equipamento laboratorial, a assimetria dos picos de difração sugere que a estrutura dos recobrimentos seja formada por uma matriz amorfa de C com nanocristais de carbonetos de W dispersos dentro dessa estrutura. Para os filmes hidrogenados, os parâmetros Raman indicaram que a incorporação de H nos filmes perturba a ordenação dos *clusters* grafíticos, provocando uma polimerização da estrutura do filme. Todos os recobrimentos apresentaram boa adesão aos substratos de aço ($L_C > 30$ N), como resultado da aplicação da intercâmara de Ti/TiC/C. Não houve uma grande variação entre os valores de dureza observados para os filmes, com exceção dos recobrimentos a-C:H que apresentaram $H = 3$ GPa (contra os ~14 GPa dos demais).

Os filmes $WC_{1-x}/a-C:H$ e $WC_{1-x}/a-C$ foram avaliados quanto ao seu desempenho tribológico em três condições de umidade: 30%, 50% e 80% UR. Foram obtidos valores de coeficiente de fricção extremamente baixos (0,01) para os filmes hidrogenados com baixo valor de UR. Para todas as condições de teste, o filme hidrogenado apresentou menor coeficiente de fricção que o filme não hidrogenado, resultado esse proporcionado pelo processo de oxi-hidratação da camada de transferência. Resultados de espectroscopia Raman da camada de transferência sugerem que esse material passou um processo de amorfização da sua microestrutura ao longo do teste de deslizamento. O aumento do coeficiente de fricção (para ambos os filmes), quando do ensaio com o ambiente a 80% UR, foi associado à presença de partículas de óxido de ferro na camada de transferência, material oriundo da esfera de aço cromo.

Referências Bibliográficas

- [1] ROBERTSON, J, Diamond-like Amorphous Carbon, *Materials Science and Engineering*, R.37, p. 129-281, 2002.
- [2] PEI, Y.T; GALVAN, D; DE HOSSON, J.TH.M. e CAVALEIRO, A, Nanostructured TiC/a-C coatings for low friction and wear resistant applications, *Surface and Coatings Technology*, v.198, p. 44-50, 2005.
- [3] MICHEL, M, MUHLEN, L, ACHETE, C. e LEPIENSKI, C, Fracture toughness, hardness and elastic modulus of hydrogenated amorphous carbon films deposited by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, v.496, p. 481–488, 2006.
- [4] ZHANGA, S; BUI, X; JIANG, J. e LI, X, Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite, *Surface and Coatings Technology*, v.198, p. 206–211, 2005.
- [5] CORBELLA, C, VIVES, M, ANDUJAR, J. et al., Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, v.177–178, p. 409–414, 2004.
- [6] MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. New Jersey: Editora Noyes Publications, 1998.
- [7] FERRARI, A.C. e ROBERTSON, J, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *The American Physical Society - Physical Review B*, v.61, p. 14095-14107, 2000.
- [8] FERRARI, A.C. e ROBERTSON, J, Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond, *The American Physical Society - Physical Review B*, v.63, p. 121405-1 - 121405-4, 2001.

- [9] FERRARI, A.C, Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Films: State of the Art; New Diamond and Frontier Carbon Technology, v.14, p. 87-108, 2004.
- [10] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *prENV 1071-3:2002*: Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test, 2002.
- [11] YU, T; SOW, C; XU, THONG, J. et al., Formation of α -Fe₂O₃ nanoflakes by heating Fe in air, Solid State Phenomena, v.121-123, p. 45-48, 2007.
- [12] SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.C; FERNÁNDEZ, A. et al., Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications, Surface and Coatings Technology, v.204, p. 947–954, 2009.
- [13] DJAOUED, Y; PRIYA, S. e BALAJI, S, Low temperature synthesis of nanocrystalline WO₃ films by sol-gel process, Journal of Non-Crystalline Solids, v.354, p. 673–679, 2008.
- [14] ANDERSSON, J; ERCK, R. e ERDEMIR, A, Frictional behavior of diamondlike carbon films in vacuum and under varying water vapor pressure, Surface and Coatings Technology, v. 163-164, p. 535-540, 2003.

7. CONCLUSÕES

Recobrimentos amorfos autolubrificantes oriundos dos sistemas W-C e W-C:H foram depositados com sucesso por pulverização catódica a partir de alvos de carbono e de carbono com pastilhas de tungstênio, em ambiente não reativo e reativo na presença de metano. Para esses filmes foram observados valores do teor de tungstênio na ordem dos 10% atômico, tendo o recobrimento hidrogenado 28% at. de H.

Foi observado que a presença do W no filme amorfo à base de C promoveu um aumento na tensão residual desse recobrimento. Estudos da microestrutura desse filme mostraram que esse efeito está associado ao surgimento de nanocristais de carbonetos de W dispersos dentro da estrutura do recobrimento, até então formada somente por uma matriz amorfa de C. Dessa forma, esse incremento na tensão residual do filme culminou num aumento dos valores de dureza do mesmo. Contudo, esta mudança na microestrutura do filme resultou numa pequena redução da sua capacidade para manter sua característica de autolubrificação quando comparado com os filmes hidrogenados (COF 0,05 contra 0,01), sendo também observado para esse filme uma maior sensibilidade a mudanças no ambiente de trabalho (nomeadamente, variações na UR).

Para os filmes de carbono amorfo hidrogenado com W incorporado, foi observado que o H proporcionou um efeito contrário ao apresentado quando da inclusão do W no recobrimento de C: houve uma redução na tensão residual dos filmes. A presença de H⁻ permitiria a saturação de ligações pendentes na estrutura de grafite formando ligações $\equiv\text{CH sp}^3$, reduzindo a interligação entre os anéis de grafite. Esse processo levaria a uma polimerização das redes C-C, gerando cadeias de estruturas C-H ao invés de anéis aromáticos, tendo como consequência a diminuição dos valores de dureza. Contudo, essa particularidade do filme hidrogenado proporcionou a obtenção de um recobrimento com uma excelente capacidade de autolubrificação (COF \approx 0,01), sob condições de UR variadas, conseguindo manter elevada a sua dureza (H = 12 GPa) por causa da presença dos nanocristais de carbonetos de W em sua estrutura.

8. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Os bons resultados obtidos com a metodologia para preparação de ambientes com valores diversos de umidade relativa do ar, condição conseguida com a manipulação de soluções salinas saturadas específicas, mostrou que essa metodologia é uma boa alternativa, de baixo custo, para agregar valor aos experimentos científicos que visam avaliar a performance tribológica de materiais.

O estudo realizado para o desenvolvimento de filmes à base de carbono depositados por co-pulverização catódica a partir de alvos de carbono e de carbono com pastilhas de tungstênio, em ambiente reativo e não reativo, permitiu a criação de uma carteira de recobrimentos com características físico-químicas e mecano-tribológicas diversas, características reguladas pelo percentual de H e W presentes no filme. Esses recobrimentos podem ser explorados de formas diversas para atender a demandas que exigem alta resistência ao risco (filmes com alto valor de dureza) e/ou baixo atrito contra metais (filmes autolubrificantes).

9. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos com os filmes à base de carbono depositados por co-pulverização catódica a partir de alvos de carbono e de carbono com pastilhas de tungstênio, em ambiente reativo e não reativo, processados em equipamento semi-industrial, mostraram que a transição do “processo laboratorial” para o “processo industrial” foi realizada com sucesso, permitindo assim a reprodução dos recobrimentos para aplicação em substratos de maiores dimensões (por exemplo, ferramentas de corte).

A parceria com o Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC – Portugal) permitiu que fosse realizado no Laboratório de Tribologia da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) atividades de comparação interlaboratorial. Esses procedimentos ajudaram na validação das técnicas de ensaio de riscamento no plano (utilizado para a avaliação da adesão prática de recobrimentos) e de ensaio de deslizamento no plano tipo pino-sobre-disco (utilizado para a avaliação da taxa de desgaste e do coeficiente de fricção de recobrimentos). Essa parceria CETEC-FCTUC também proporcionou a interação de grupos de pesquisa consolidados em ambas as instituições, o que culminou no desenvolvimento de novos projetos de pesquisa e cooperação científica.

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Iniciar a investigação sobre o desempenho em serviço (operações de furação com brocas) dos filmes à base de carbono depositados por co-pulverização catódica a partir de alvos de tungstênio e carbono em ambiente reativo e não reativo.

Iniciar a investigação sobre o desempenho dos filmes à base de carbono depositados por co-pulverização catódica a partir de alvos de tungstênio e carbono em ambiente reativo e não reativo sob solicitações a quente (temperatura maiores que 300°C).

PUBLICAÇÕES DO AUTOR
RELACIONADAS
COM O TRABALHO

PUBLICAÇÕES

As listagens que seguem abaixo mostram os artigos publicados e participações em eventos, frutos do projeto de doutoramento e trabalhos em parceria realizados ao longo do período de doutoramento (2006-2012).

Artigos completos publicados em periódicos

1. SILVA, C.W, BRANCO, J.R. e CAVALEIRO, A, Influence of humidity on the tribological behaviour of W-alloyed C-based amorphous coatings, International Journal of Surface Science and Engineering (on line), v.5, p. 261-271, 2011.
2. LOURO, C, MOURA, SILVA, C.W, CARVALHO, N, STUEBER, M. e CAVALEIRO, A, Thermal stability in oxidative and protective environments of a-C:H cap layer on a functional gradient coating, Diamond and Related Materials, v.20, p. 57-63, 2011.
3. SILVA, C.W, BRANCO, J.R. e CAVALEIRO, A, How can H content influence the tribological behaviour of W-containing DLC coatings, Solid State Sciences, v.11, p. 1778-1782, 2009.
4. SILVA, C.W, ALVES, E, RAMOS, A.R, SANDU, C.S. e CAVALEIRO, A, Adhesion failures on hard coatings induced by interface anomalies, Vacuum, v.83, p. 1213-1217, 2009.
5. SILVA, C.W, BRANCO, J.R, OLIVEIRA, M.C, ANTUNES, J.M. e CAVALEIRO, A, The Influence of the Substrate on the Mechanical Properties of Si-Doped DLC Thin Films, Materials Science Forum, v.587-588, p. 839-843, 2008.
6. SILVA, C.W, BRANCO, J.R. e CAVALEIRO, A, Characterization of magnetron co-sputtered W-doped C-based films, Thin Solid Films, v.515, n.3, p. 1063-1068, 2006.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. MOURA E SILVA, Carlos W.; ALVES, Eduardo; RAMOS, A.R.; SANDU, COSMIN S.; CAVALEIRO, A. Adhesion failures on hard coatings induced by interface anomalies. In: 7th Iberian Vacuum Meeting and 5th European Topical Conference on Hard Coatings, 2009, Caparica. RIVA VI.
2. BRANCO, José Roberto Tavares; CAVALEIRO, Albano; MOURA e SILVA, Carlos Wagner. Influence of humidity on the tribological behaviour of W-alloyed DLC:H coatings. In: IBERTRIB 2009 - V Congresso Ibérico de Tribologia, 2009, Coimbra. IBERTRIB2009, 2009.
3. MOURA E SILVA, Carlos W.; BRANCO, José R.T.; CAVALEIRO, Albano. How can H content influence the tribological behaviour of W-containing DLC coatings. In: Tribology 2008, Ninth International Conference of the South African Institute of Tribology, 2008, Pretoria. Tribology 2008.
4. MOURA e SILVA, Carlos Wagner; BRANCO, José Roberto Tavares; POLCAR, T.; CAVALEIRO, Albano. The tribological behaviour of W-containing DLC nanocomposite coatings. In: E-MRS 2008 - Spring Meeting, 2008, Strasbourg. E-MRS 2008 - Spring Meeting, 2008.
5. CAVALEIRO, Albano; LOURO, Cristina; POLCAR, T.; EVARISTO, M.; MOURA e SILVA, Carlos Wagner. Revestimentos PVD à base de W como solução para os problemas de atrito e desgaste em Engenharia. In: CLME 2008 - Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia, 2008, Maputo. CLME 2008 – Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia, 2008.
6. LOURO, Cristina; MOURA e SILVA, Carlos Wagner; BRANCO, José Roberto Tavares; CAVALEIRO, Albano. Influence of W addition on the oxidation behaviour of C-based films. In: PSE 2008 – International conference on Plasma Surface Engineering, 2008, Garmisch-Partenkirchen. PSE 2008, 2008.

7. MOURA e SILVA, Carlos Wagner; BRANCO, José Roberto Tavares; OLIVEIRA, M.C.; ANTUNES, J.M.; CAVALEIRO, Albano. The Influence of the Substrate on the Mechanical Properties of Si-Doped DLC Thin Films. In: IV Internacional Materials Symposium A Materials Science Forum Materiais 2007, 2007, Porto. IV Internacional Materials Symposium A Materials Science Forum Materiais 2007, 2007.

8. MOURA e SILVA, Carlos Wagner; NEIVA, Everton Galvão de; NUNES, Rogério Antônio Xavier; RAMANERY, F.; NEVES, G.L.B.; BRANCO, José Roberto Tavares. Medição de espessura de filmes com auxílio de perfilometria e ensaio de caloteste. In: 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2007, Vitória, Espírito Santo. 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2007.

9. MOURA e SILVA, Carlos Wagner; CAVALEIRO, Albano; BRANCO, José Roberto Tavares. Characterization of Magnetron co-Sputtered W-doped C-based Films. In: The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - ICMCTF 2006, 2006, San Diego. ICMCTF 2006, 2006.

10. MOURA e SILVA, Carlos Wagner; CAVALEIRO, Albano; CARVALHO, Nuno; JACQUET, Jean-marie; LOURO, Cristina; STÜBER, Michael. Low friction DLC coatings: The effect of hydrogen content. In: The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - ICMCTF 2006, 2006, San Diego. ICMCTF 2006, 2006.

ANEXO

ANEXO

CLIMATIZAÇÃO DA CÂMARA DE ENSAIO

A presença de vapor de água no ar é usualmente associada ao termo umidade. Contudo, a quantificação desse vapor d'água pode ser obtida de várias maneiras: pressão de vapor, a umidade absoluta, a razão de mistura e umidade relativa^[1]. Geralmente, a umidade relativa do ar (UR) é o índice mais utilizado, porém ele não indica a real quantidade de vapor d'água no ar, mas sim o quão próximo o ar está da saturação. As moléculas de água estão em contínuo fluxo entre as fases líquidas e gasosas. Eventualmente, um estado de equilíbrio dinâmico pode ser atingido. Através dele, as moléculas de água passam com a mesma taxa para a fase líquida e para a fase de vapor. Neste estado, a pressão exercida pelo vapor de água é chamada pressão de vapor de saturação, figura A.1.

Definido um volume de controle contendo água e ar seco (na mesma temperatura e proporções de volume), figura A.1a, pode-se observar o seguinte:

- (1) Com o início da evaporação da água, moléculas do vapor de água se misturariam ao ar presente no volume de controle, gerando um leve aumento na pressão do ar (figura A.1b);
- (2) Com o aumento contínuo das moléculas do vapor de água no ar, a pressão interna ao volume de controle também aumenta, provocando a condensação de parte dessa massa de vapor de água que retorna à superfície do líquido. Esse processo continuará até que o número de moléculas de vapor, retornando à superfície da água, equilibrará o sistema, levando o ar presente no volume a um estado de saturação (figura A.1c).

Contudo, se for dada energia ao sistema (aumento da temperatura da água, por exemplo), a dinâmica do processo será alterada, aumentando a taxa de evaporação da água, figura A.1d. E, conseqüentemente, para se atingir novamente o ponto de saturação do ar, um novo estado de equilíbrio terá que ser encontrado para este valor maior de temperatura^[1]. Sendo assim, verifica-se que a UR é fortemente dependente do vapor de água presente no ar e da temperatura do ambiente.

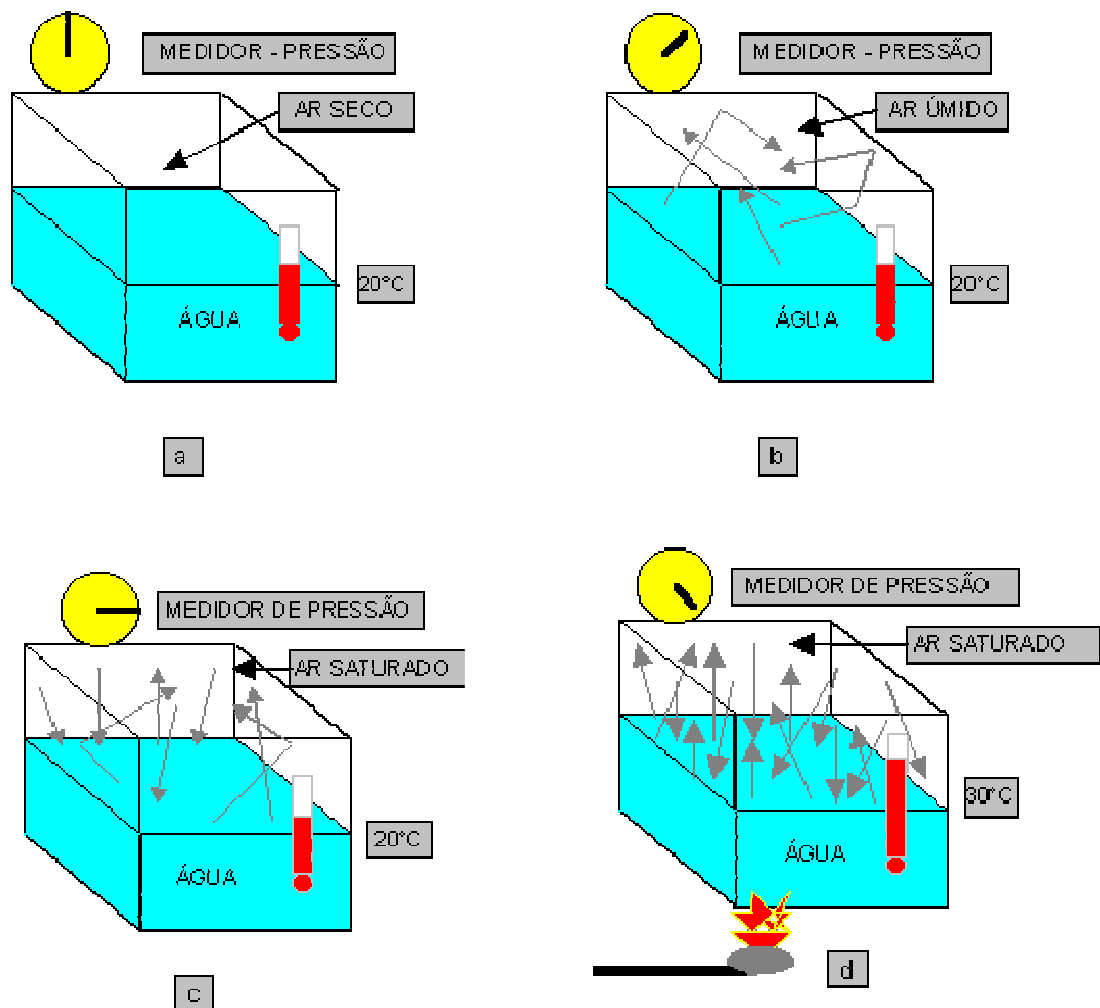


Figura A.1 - Representação esquemática da dinâmica de saturação do ar^[1].

Outro fator importante relacionado à umidade é o ponto de orvalho (temperatura na qual o ar deveria ser resfriado, à pressão constante, para ficar saturado). Geralmente, ao ar livre, a formação do orvalho pode ser observada durante a noite, quando a superfície dos objetos atinge a dita temperatura de ponto de orvalho: por condução, o ar, em contato com essas superfícies, também se resfria, atingindo o estado de saturação^[1].

Visto isso, para se gerarem condições diferentes de umidade em laboratório, será necessária a modificação das características do vapor de água ou da temperatura do ambiente de trabalho. Como a princípio é mais fácil modificar as condições de vapor de água nas câmaras de ensaio fazendo vácuo, introduzindo gases industriais ou controlando a umidade via solução salina saturada, esse procedimento é mais utilizado. Como esse estudo teve a finalidade de

desenvolver uma técnica a baixo custo para criação de ambientes de trabalho com condições climáticas controláveis, o trabalho foi realizado com soluções salinas saturadas. A escala de umidade relativa certificada para soluções salinas saturadas recomendadas pela OIML (Organisation Internationale de Métrologie Légale), referidas como soluções higrostáticas, são constituídas por um conjunto de 11 pontos fixos de umidade (humidity fixed points - HFP), obtidos com o uso de soluções saturadas de 11 sais^[1], quadro A.1. O número dado aos HFP's é relativo aos valores nominais máximos de UR a 20°C. A escala abrange a faixa de UR de 2% para 98,5%.

Índice HFP	Composto	Fórmula
4	Fluoreto de Césio	CsF
7	Brometo de Lítio	LiBr
12	Cloreto de Lítio	LiCl
23	Acetato de Potássio	CH ₃ COOK
33	Cloreto de Magnésio	MgCl ₂
43	Carbonato de Potássio	K ₂ CO ₃
59	Brometo de Sódio	NaBr
70	Iodeto de Potássio	KI
75	Cloreto de Sódio	NaCl
85	Cloreto de Potássio	KCl
98	Sulfato de Potássio	K ₂ SO ₄

Quadro A.1 - Escala de umidade para soluções salinas^[2].

A dependência da temperatura em relação à umidade relativa do ar nas soluções salinas saturadas é apresentada no quadro A.2. Os valores de HFP são dados a cada 5°C para um intervalo de temperatura entre 5°C e 80°C (exceto para os valores conhecidos de HFP 98 até 50°C e valores conhecidos de HFP 43 e HFP 23 até 30°C).

T (°C)	HFP 4 Fluoreto de Césio	HFP 7 Brometo de Lítio	HFP 12 Cloreto de Lítio	HFP 23 Acetato de Potássio	HFP 33 Cloreto de Magnésio	HFP 43 Carbonato de potássio
5	-	7,4 ± 0,8	13 ⁽¹⁾	-	33,6 ± 0,3	43,1 ± 0,5
10	-	7,1 ± 0,7	13 ⁽²⁾	23,4 ± 0,6	33,5 ± 0,3	43,1 ± 0,4
15	4,3 ± 1,4	6,9 ± 0,7	12 ⁽³⁾	23,4 ± 0,4	33,3 ± 0,3	43,2 ± 0,4
20	3,8 ± 1,1	6,6 ± 0,6	12 ⁽⁴⁾	23,1 ± 0,3	33,1 ± 0,2	43,2 ± 0,4
25	3,4 ± 1,0	6,4 ± 0,6	11,3 ± 0,3	22,5 ± 0,4	32,8 ± 0,2	43,2 ± 0,4
30	3,0 ± 0,8	6,2 ± 0,5	11,3 ± 0,3	21,6 ± 0,6	32,4 ± 0,2	43,2 ± 0,5
35	2,7 ± 0,7	6,0 ± 0,5	11,2 ± 0,3	-	32,1 ± 0,2	-
40	2,4 ± 0,6	5,8 ± 0,4	11,2 ± 0,3	-	31,6 ± 0,2	-
45	2,2 ± 0,5	5,7 ± 0,4	11,1 ± 0,3	-	31,1 ± 0,2	-
50	2,1 ± 0,4	5,5 ± 0,4	11,0 ± 0,3	-	30,5 ± 0,2	-
55	2,0 ± 0,4	5,4 ± 0,3	11,0 ± 0,3	-	29,9 ± 0,2	-
60	2,0 ± 0,4	5,3 ± 0,3	10,9 ± 0,3	-	29,3 ± 0,2	-
65	2,1 ± 0,5	5,3 ± 0,3	10,8 ± 0,3	-	28,5 ± 0,3	-
70	2,2 ± 0,6	5,2 ± 0,3	10,8 ± 0,4	-	27,8 ± 0,3	-
75	2,4 ± 0,7	5,2 ± 0,2	10,6 ± 0,4	-	26,9 ± 0,3	-
80	2,6 ± 0,8	5,2 ± 0,2	10,5 ± 0,5	-	26,1 ± 0,4	-

1) Dispersão de valores: de 11,2% à 14,0%

2) Dispersão de valores: de 11,3% à 14,3%

3) Dispersão de valores: de 11,3% à 13,8%

4) Dispersão de valores: de 11,1% à 12,6%

Quadro A.2 - Valores de equilíbrio para umidade relativa do ar para soluções salinas saturadas específicas^[2].

T (°C)	<i>HFP 59</i> Brometo de Sódio	<i>HFP 70</i> Iodeto de Potássio	<i>HFP 75</i> Cloreto de Sódio	<i>HFP 85</i> Cloreto de potássio	<i>HFP 98</i> Sulfato de potássio
5	63,5 ± 0,8	73,3 ± 0,4	75,7 ± 0,3	87,7 ± 0,5	98,5 ± 1,0
10	62,2 ± 0,6	72,1 ± 0,4	75,7 ± 0,3	86,8 ± 0,4	98,2 ± 0,8
15	60,7 ± 0,6	71,0 ± 0,3	75,6 ± 0,2	85,6 ± 0,4	97,9 ± 0,7
20	59,1 ± 0,5	69,9 ± 0,3	75,5 ± 0,2	85,1 ± 0,3	97,6 ± 0,6
25	57,6 ± 0,4	68,9 ± 0,3	75,3 ± 0,2	84,2 ± 0,3	97,3 ± 0,5
30	56,0 ± 0,4	67,9 ± 0,3	75,1 ± 0,2	83,6 ± 0,3	97,0 ± 0,4
35	54,6 ± 0,4	67,0 ± 0,3	74,9 ± 0,2	83,0 ± 0,3	96,7 ± 0,4
40	53,2 ± 0,5	66,1 ± 0,3	74,7 ± 0,2	82,3 ± 0,3	96,4 ± 0,4
45	52,0 ± 0,5	65,3 ± 0,3	74,5 ± 0,2	81,7 ± 0,3	96,1 ± 0,4
50	50,9 ± 0,6	64,5 ± 0,3	74,5 ± 0,9	81,2 ± 0,4	95,8 ± 0,5
55	50,2 ± 0,7	63,8 ± 0,4	74,5 ± 0,9	80,7 ± 0,4	-
60	49,7 ± 0,8	63,1 ± 0,4	74,4 ± 0,9	80,3 ± 0,5	-
65	49,5 ± 1,0	62,5 ± 0,4	74,2 ± 0,9	79,9 ± 0,5	-
70	49,7 ± 1,1	61,9 ± 0,4	74,1 ± 0,9	79,5 ± 0,6	-
75	50,3 ± 1,3	61,4 ± 0,5	74,0 ± 0,9	79,2 ± 0,7	-
80	51,4 ± 1,5	61,0 ± 0,5	73,9 ± 0,9	78,9 ± 0,8	-

Quadro A.2 - Valores de equilíbrio para umidade relativa do ar para soluções salinas saturadas específicas^[2] (continuação).

A1. MÉTODO PARA A REPRODUÇÃO DA ESCALA REFERÊNCIA DE UMIDADE RELATIVA COM RELAÇÃO ÀS SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS

Após a identificação dos sais para o preparo das soluções salinas, foi realizada uma avaliação de custo-benefício para a aquisição dos mesmos. Preço e acessibilidade foram critérios de decisão. A partir dessa avaliação, foi montado um projeto de experimento e os sais de referência foram adquiridos, quadro A.3. Para além dos sais apresentados no quadro A.3, foram também incluídos no estudo o acetato de potássio e o bicarbonato de sódio^[3]. As soluções saturadas foram preparadas de acordo com sua solubilidade em 100 g de água^[3], quadro A.3. O local dos ensaios de desgaste por deslizamento foi mantido a uma temperatura de 23° C.

Sal	Umidade (%) “20 – 25 °C”	Quantidade de sal (g) para solubilização			
		10° C	20° C	30° C	40° C
Acetato de potássio	23	233,9	255,6	283,8	323,3
Cloreto de magnésio	33	53,5	54,5	-	57,5
Carbonato de potássio	43 - 44	108	110,5	113,7	116,9
Bicarbonato de sódio	54 - 55	27,7	33,2	39,1	45,4
Cloreto de sódio	75 - 76	35,8	36	36,3	36,6
Cloreto de potássio	85 - 86	31,0	34,0	37,0	40,0
Sulfato de potássio	97	9,22	11,11	12,97	14,76

Quadro A.3 - Quantidade de sal necessária para solubilização dos sais em 100 g de água pura, em função da temperatura^[3].

Para a preparação das soluções salinas foram utilizados beakers, bastão, espátula, água destilada, balança digital, ebulidor e termômetro. O procedimento de preparo foi o seguinte:

- Lavar as vidrarias com água corrente e detergente comum;
- Após a lavagem, passar água destilada em cada vidraria no mínimo 5 vezes para garantir que tenha sido retirado todo o resíduo da água de lavagem anterior;
- O sal deverá ser dissolvido em água destilada, de tal modo que 30% a 90% da massa permaneça não dissolvida. Portanto, para cada 100g de água, pesar uma massa de sal equivalente a 150% do valor limite de solubilização a 30° C, e colocar no becker onde será preparada a solução;
- Aquecer a água, monitorando com um termômetro;
- Aquecida a água, vertê-la no becker contendo o sal e agitar até que se dissolva até o limite de solubilização;
- Esperar a solução esfriar e vertê-la em potes apropriados, acondicionando-os num vasilhame hermeticamente fechado. Aguardar a estabilização da temperatura e da umidade nesse volume de controle para iniciar o monitoramento dos mesmos com um termohigrômetro com sonda.

Ao Laboratório de Água e Efluentes Líquidos do CETEC, foi solicitada a medição do *pH* (potencial de hidrogênio) das soluções salinas para determinação do potencial de acidez das mesmas. O *pH* refere-se a uma medida que indica se uma solução líquida é ácida ($pH < 7$), neutra ($pH = 7$), ou básica/alcalina ($pH > 7$)^[3].

A2. MÉTODO PARA O MONITORAMENTO DA UMIDADE E TEMPERATURA DAS SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS

Os experimentos para o levantamento das curvas de estabilização de umidade alcançados para os diversos sais foram realizados com a utilização de um recipiente de plástico (volume de controle) e de potes com volumes padronizados, figura A.2. As dimensões referência do volume de controle e dos potes são mostradas na figura A.2. O monitoramento da umidade e da temperatura foi realizado com um termohigrômetro, em intervalos de 10 minutos.



Potes cilíndricos	Potes retangulares
 <ul style="list-style-type: none"> • Altura: 30 mm • Diâmetro: 70 mm • Superfície exposta de contato para um pote: $3,8 \times 10^3 \text{ mm}^2$ 	 <ul style="list-style-type: none"> • Altura: 40 mm • Largura: 80 mm • Comprimento: 120 mm • Superfície exposta de contato para um pote: $9,6 \times 10^3 \text{ mm}^2$
<p><u>Volume de controle:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Altura: 100 mm • Diâmetro: 260 mm • Volume: $5,3 \times 10^6 \text{ mm}^3$ 	<p><u>Termohigrômetro:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Faixa de trabalho: 20 a 95% UR • Precisão: $\pm 5\%$ UR (entre 40-80%), restante $\pm 8\%$ UR

Figura A.2 - Especificações dos recursos utilizados nos experimentos.

A3. RESULTADOS

Antes da realização dos ensaios de monitoramento da umidade das soluções salinas saturadas, foram medidos os valores de *pH* das soluções salinas para determinação do potencial de acidez das mesmas, tabela A.1. Os resultados mostraram que nem todas as soluções tem *pH* maior que 7, fato que sugere maior atenção para a utilização desses sais em ambientes que contenham materiais ferrosos (partes do equipamento de ensaio, amostras, etc.). Experimentos buscando diminuir a concentração dessas soluções foram realizados (redução de 2/3 da massa de sal), mas os resultados não foram conclusivos, tabela A.1.

Tabela A.1 - Relações de *pH* para proporções de massas salinas diferentes.

Solução salina	Umidade (%) “20 – 25 °C”	<i>pH</i> (massa total*)	<i>pH</i> (1/3 massa)
Acetato de potássio	23	7,52	---
Cloreto de magnésio	33	5,83	---
Carbonato de potássio	43 - 44	12,93	---
Bicarbonato de sódio	54 - 55	8,97	9,19
Cloreto de sódio	75 - 76	6,11	5,72
Cloreto de potássio	85 - 86	---	6,55
Sulfato de potássio	97	8,02	9,48

* massa de sal necessária para saturar 100 gramas de água a 100°C^[3].

Analisados os valores de *pH*, três compostos de soluções salinas neutras ou alcalinas foram escolhidos para o início dos experimentos: carbonato de potássio (44% UR), cloreto de potássio (86% UR) e sulfato de potássio (97% UR). Os volumes de soluções salinas saturadas preparadas para os ensaios iniciais foram colocados em potes de secção circular, sendo utilizados três potes nos experimentos. Curvas de estabilização da UR dentro do volume de

controle também foram traçadas, figura A.3. Como esperado, os valores de umidade relativa do ar medidos ficaram na ordem dos valores indicados na literatura, contudo, necessitando, para isso, de muito tempo (mais de 6 horas).

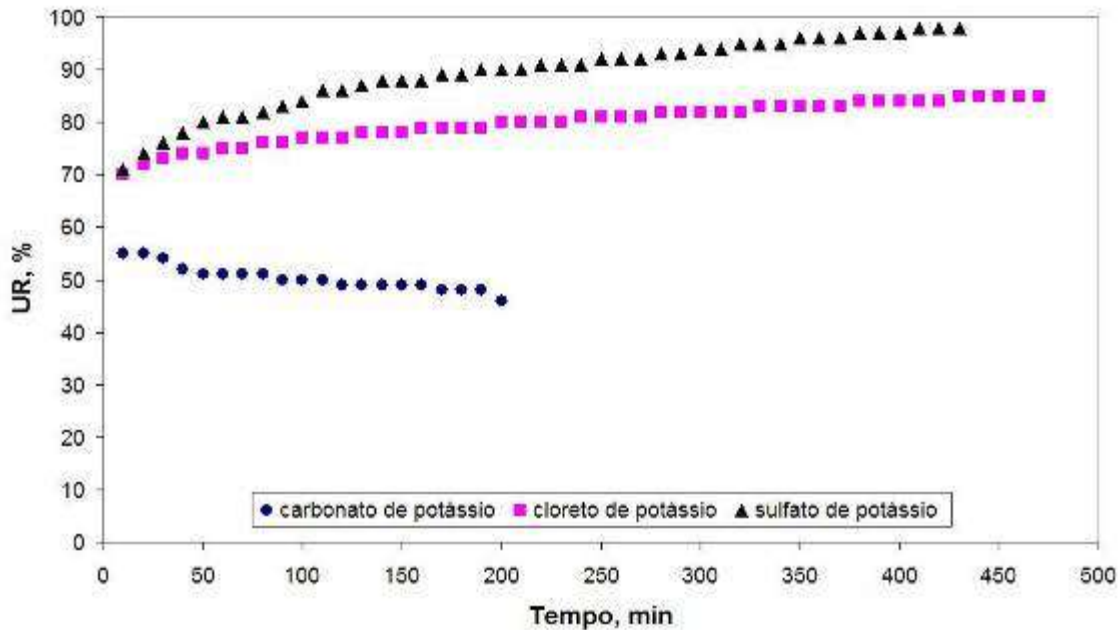


Figura A.3 - Comportamento de estabilização da umidade relativa do ar a partir de soluções salinas saturadas de carbonato de potássio, cloreto de potássio e sulfato de potássio.

Dessa forma, foi investigada também a relação entre a “área exposta de contato da solução saturada” e o “tempo de resposta para a estabilização da umidade”. Para esse teste foi escolhida a solução de cloreto de potássio: a solução salina utilizada nos três potes do experimento anterior foi vertida em dois potes de secção retangular. O pote retangular (A2) tem a área exposta de solução salina 68% maior que o pote cilíndrico (A1). As curvas de estabilização da UR são mostradas na figura A.4.

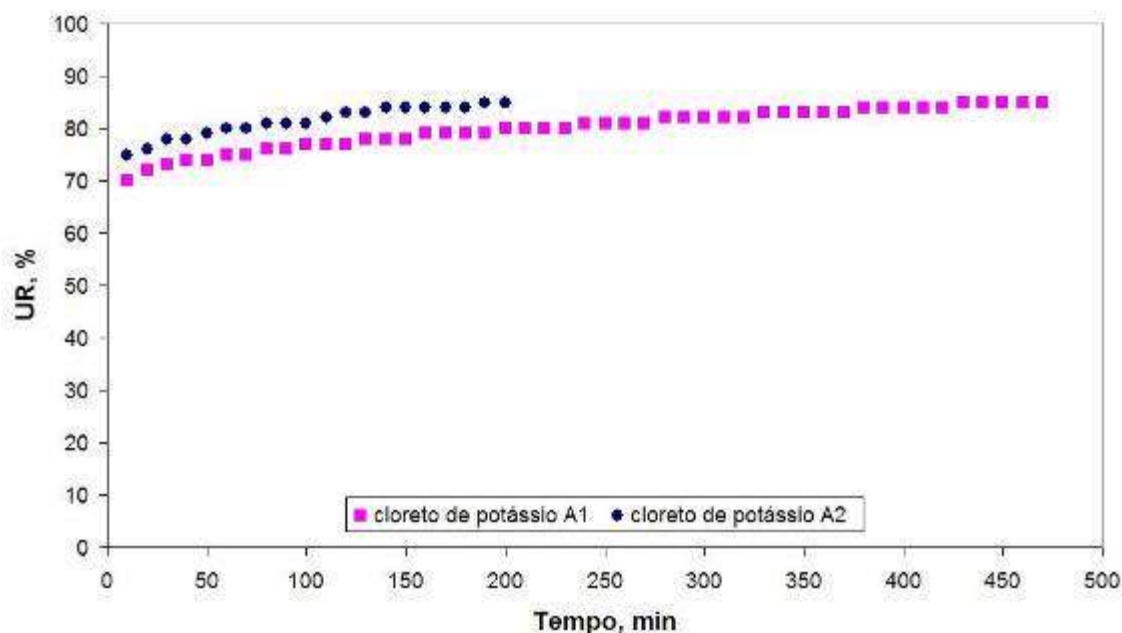


Figura A.4 - Comparação entre os tempos de resposta para as curvas de estabilização da UR em função da área exposta de contato da solução saturada ($A2 \approx 1,7 \times A1$).

Com o aumento da área exposta da solução salina ao ambiente que está sendo monitorado, foi observada uma redução de aproximadamente 58% no tempo necessário para a estabilização da umidade em relação ao primeiro experimento, para um mesmo volume de controle e mesma quantidade de solução salina preparada. Os resultados obtidos mostraram que a área exposta da solução salina tem uma grande influência na cinética de equilíbrio termodinâmico entre a solução e o meio que se quer controlar (fornecendo moléculas de vapor da solução), influenciando assim no tempo final de estabilização da umidade. Definido então que seriam utilizados os vasilhames com maior área de exposição da solução salina ao ambiente, testes foram realizados para todos os tipos de soluções salinas. Os resultados obtidos são mostrados na tabela A.2.

Tabela A.2 - Valores de UR medidos versus valores referência.

Solução salina	Valores referência de UR (%)	Valores medidos de UR* (%)
	“20 – 25 °C”	“23 °C”
Acetato de potássio	23	26
Cloreto de magnésio	33	35
Carbonato de potássio	43 - 44	47
Bicarbonato de sódio	54 - 55	55
Cloreto de sódio	75 - 76	75
Cloreto de potássio	85 - 86	81
Sulfato de potássio	97	98

* Capacidade do termohigrômetro: 20 a 95% UR, com precisão de $\pm 5\%$ UR (entre 40-80%), restante $\pm 8\%$ UR.

Novamente, os valores indicados na literatura de UR para as soluções foram encontrados, com exceção para o caso do cloreto de lítio no qual o equipamento utilizado não possuía capacidade suficiente para medição de tão baixo valor de umidade. Para a maioria dos casos, partindo de um valor de UR entre 45% e 60%, registrados no ambiente laboratorial, o tempo de estabilização da UR dentro do volume de controle variou entre 150 e 250 minutos. Observou-se que, de maneira geral, quando a taxa de variação da umidade é positiva, o equilíbrio é alcançado mais rapidamente.

Finalizada essa etapa de avaliação das diversas soluções salinas saturadas, o tribômetro foi preparado para um pré-teste de estabilização da UR: vedação com “fita cola” das frestas e orifícios. Antes do início dos ensaios, foram feitas também a limpeza e a calibração do equipamento. Um termohigrômetro com sonda foi preparado para monitorar os valores da temperatura e da umidade dentro da câmara de ensaio do tribômetro. Para esse pré-teste, foi escolhida a solução de sulfato de potássio (97% UR) e o volume de solução salina saturada, preparada para o ensaio, foi inicialmente colocado em quatro potes de secção circular. Isso foi feito buscando a melhor ocupação da área da câmara de ensaio e, conseqüentemente, uma

melhor distribuição dos pontos emissores de vapor de solução (visando acelerar a ocupação do volume da câmara pelo vapor de solução).

Apesar de apresentar um valor de volume 10 vezes maior que do volume de controle utilizado para os testes com as soluções salinas, após aproximadamente 5 horas do início do pré-teste, foi obtido o valor de 97% UR. Talvez esse valor de tempo para obtenção dessa UR foi alcançado devido à vedação realizada na câmara de ensaio e à presença de mais um vasilhame com solução saturada. Contudo, a título de curiosidade, manteve-se o conjunto de experimento para verificar até qual valor de UR poderia se obter com essa solução salina. E, após mais 2 horas de espera, foi possível registrar o valor de 99% UR dentro da câmara de ensaio (contra 54% UR no ambiente laboratorial), sendo observada a formação de películas de água (orvalho) nas paredes da câmara, figura A.5.

Portanto, após avaliação das várias soluções salinas quanto à sua condição de acidez e valor de UR obtido experimentalmente, foram escolhidos três sais para serem utilizados na climatização da câmara de ensaio tribológico: o acetato de potássio (26% UR), o carbonato de potássio (47% UR) e o cloreto de potássio (81% UR).



Figura A.5 - Fotografia da câmara de teste do tribômetro antes e depois da climatização, utilizando solução saturada de sulfato de potássio. Em destaque, película de água (orvalho) nas paredes da câmara em função do resfriamento do vapor d'água presente no interior da câmara.

Referências Bibliográficas

- [1] Meteorologia básica: Umidade, Condensação e Estabilidade Atmosférica. Disponível em <http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/>. Acesso em: 10 mar. 2008.
- [2] ORGANISATION INTERNATIONALE DE METROLOGIE LEGALE. *OIML R121:1996*. The scale of relative humidity of air certified against saturated salt solutions, 1996.
- [3] PERRY, R.H. Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. Editora McGraw-Hill Companies, 1997.