

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS E
CATÁLISE

FERNANDA LÍDIA CARVALHO LUCAS

**DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE (DLC) VIA
REATOR AUTOMATIZADO VISANDO REPETIBILIDADE E RASTREABILIDADE
DE RESULTADOS TRIBOLÓGICOS**

São José dos Campos - SP
2014

FERNANDA LÍDIA CARVALHO LUCAS

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE (DLC) VIA REATOR AUTOMATIZADO VISANDO REPETIBILIDADE E RASTREABILIDADE DE RESULTADOS TRIBOLÓGICOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais e Catálise, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Processamento de Materiais e Catálise.

Orientadora: Prof^a. Dra. Lúcia Vieira
Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa

São José dos Campos - SP
2014

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Lucas, Fernanda Lídia Carvalho
Deposição de filmes de carbono amorfo tipo diamante (DLC) via reator automatizado visando repetibilidade e rastreabilidade de resultados tribológicos / Fernanda Lídia Carvalho Lucas; orientadora, Lúcia Vieira; co-orientador Rodrigo Sávio Pessoa. - São José dos Campos, SP, 2014.
1 CD-ROM, 80 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Tribologia. 3. Espectroscopia. 4. Carbono tipo diamante. I. Vieira, Lúcia, orient. II. Pessoa, Rodrigo Sávio, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. IV. Título.

Eu, Fernanda Lucas, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 19 de Fevereiro de 2015.



Autor(a) do Obra

FERNANDA LIDIA CARVALHO LUCAS

“DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE (DLC) VIA REATOR AUTOMATIZADO VISANDO REPETIBILIDADE E RASTREABILIDADE DE RESULTADOS TRIBOLÓGICOS.”

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processamento de Materiais e Catálise, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. **HOMERO SANTIAGO MACIEL** (UNIVAP) 

Prof^a. Dra. **LUCIA VIEIRA** (UNIVAP) 

Prof. Dr. **RODRIGO SÁVIO PESSOA** (UNIVAP) 

Prof. Dr. **GISLENE VALDETE MARTINS** (ITA) 

Prof^a. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa

Diretor do IP&D – UniVap

São José dos Campos, 17 de dezembro de 2014.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pelas graças e oportunidades concedidas. A minha mãe Rosivalda de Carvalho Lucas e a minha vó Amarina de Carvalho Lucas, pelo apoio incondicional e financeiro, sem elas este grande sonho não teria sido realizado.

Agradeço ao meu namorado Gabriel Alberto Diaz Toro pelo apoio, carinho, compreensão e incentivo a conquista de cada sonho.

À minha orientadora Professora Doutora Lucia Vieira pela belíssima orientação, amizade e dedicação, estando sempre disponível para ouvir minhas dúvidas e tecer palavras de incentivo, agradeço também pelos bons comentários e sugestões que me facultou durante todas as fases desta dissertação. A conclusão deste trabalho não representa o fim, mas o início de futuras pesquisas e cooperação na busca do conhecimento mútuo.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Rodrigo Pessoa, pelas preciosas dicas ao longo de todo o mestrado que vieram a contribuir na aquisição de novos conhecimentos.

Ao Professor Dr. Homero Santiago por me conceder autorização para explorar o laboratório por ele desenvolvido e me proporcionar fazer parte dessa grande equipe Nanotecplasma.

Aos meus professores do curso de Mestrado pelos conhecimentos transmitidos e dedicação na sua tarefa de formar mestres.

A Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) e a Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pela infraestrutura dos laboratórios, salas de estudo, bibliotecas e bases de dados que foram muito importantes para o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço também aos colegas do mestrado: Felipe Miranda, Marco Antônio pela amizade, estímulo e paciência nestes anos do mestrado por toda a ajuda prestada durante o curso.

A Polyana Radi e Priscila Leite pela paciência em me esclarecer todas as duvidas e auxilio nas técnicas que me ajudaram a compor esta dissertação pelo apoio e incentivo.

A todos os meus amigos pelo apoio e incentivo incondicional, meus sinceros agradecimentos.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.”

Albert Einstein

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE (DLC) VIA REATOR AUTOMATIZADO VISANDO REPETIBILIDADE E RASTREABILIDADE DE RESULTADOS TRIBOLÓGICOS

Resumo

A repetibilidade e a rastreabilidade de procedimentos de deposição conferem credibilidade ao produto. Para o alcance da repetibilidade foi realizado estudo com rastreabilidade dos parâmetros de deposição. A caracterização tribológica dos filmes de DLC foi utilizada para certificar o grau de repetibilidade possível de ser alcançado ao rastrear a preparação do substrato e os parâmetros de deposição. Para garantir a resistência ao desgaste e ao atrito foram controlados: o preparo do substrato quanto ao lixamento e polimento e o processo de deposição. No processo de deposição foram controladas pressão de trabalho e a tensão no tempo de deposição. Os parâmetros de temperatura, frequência foram mantidos constantes. Os revestimentos com característica comuns entre si, quanto ao substrato e ao processo de deposição foram analisados via espectroscopia Raman e via tribometro quanto o atrito e o desgaste. Os resultados de aderência comparados aos resultados de tensão no tempo e rugosidade foram os parâmetros que mais se relacionaram para definir o grau de repetibilidade dos filmes. Os filmes de carbono tipo diamante foram obtidos através do processo de deposição química a vapor “plasma-enhanced chemical vapor deposition” PECVD e foram analisados através do comportamento tribológico.

Palavras-chave: Carbono amorfo tipo diamante, tribologia, PECVD.

CARBON FILM DEPOSITION AMORPHOUS DIAMOND TYPE (DLC) VIA REACTOR AUTOMATED AND AIMING REPEATIBILITY TRACKING RESULTS TRIBOLOGICAL

Abstract

Repeatability and traceability of deposition procedures give credibility to the product. To achieve repeatability study was carried traceability of deposition parameters. The tribological characteristics of the DLC films was used to certify the degree of repeatability could be achieved by tracking the preparation of the substrate and deposition parameters. To ensure resistance to wear and friction were controlled: the substrate preparation as grinding, polishing and deposition process. In the deposition process are controlled working pressure and voltage applied in the substrate during deposition time. The temperature and frequency parameters were kept constant. Coatings with common characteristic among themselves, as regards the substrate and the deposition process were analyzed via Raman spectroscopy and tribometer properties as friction and wear. Adhesion results compared to stress results in time and roughness were the most related parameters to define the degree of repeatability of coatings. The diamond-like carbon films were obtained by "plasma-enhanced chemical vapor deposition" PECVD and were analyzed using the tribological behavior.

Keywords : amorphous diamond-like carbon, tribology , PECVD .

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Ilustração de diferentes sistemas de deposição de filmes DLC | 20 |
| Figura 2 - Configuração eletrônica do Carbono em seu estado fundamental [9]..... | 21 |
| Figura 3 - Formas alotrópicas do Carbono (a) Diamante (b) Grafite (c) Fulereo-60 (d) Fulereo-70 (e) Nanotubo [10]..... | 21 |
| Figura 4 - Tipos de estado eletrônicos de hibridização, sp ³ , sp ² e sp ¹ [11]. | 22 |
| Figura 5 - Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono. | 22 |
| Figura 6 - Representação da ligação sp ³ do CH ₄ [10,11]..... | 22 |
| Figura 7 - Representação da ligação sp ² do C ₂ H ₂ [10,12]..... | 23 |
| Figura 8 - Representação da ligação sp [10,12]..... | 23 |
| Figura 9 - Representação esquemática da dissociação do gás ionizado, originando a formação do plasma [15]..... | 25 |
| Figura 10- Diagrama de fase ternária adaptado pela primeira vez por Jacob e Moller [19] | 26 |
| Figura 11 - Estrutura química dos aglomerados de hibridização sp ² em filmes de DLC [10] | 26 |
| Figura 12 - Efeito de espalhamento Raman [27]..... | 29 |
| Figura 13 - Espectro Raman de um filme de a-C:H obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano e V _b = -350 V [29]..... | 30 |
| Figura 14 - Trajetória de Amorfização [30] | 31 |
| Figura 15 - Diagrama de um teste de aderência (scratch test) no teste de riscamento [35,36] | 33 |
| Figura 16- Características do risco no teste recíproco linear com carga crítica progressiva [32]..... | 34 |
| Figura 17 - Resumo dos mecanismos de falha da aderência do revestimento no substrato [38]..... | 36 |
| Figura 18 - Conjunto de Falhas coesivas e adesivas entre filme e substrato (Adaptado [43])..... | 37 |
| Figura 19 - Mudanças na configuração do contato como resultado do desgaste para uma esfera deslizante sobre um plano. A: somente a esfera se desgasta; B: Somente o plano se desgasta; C: Ambos se desgastam. (Adaptado de [44]) | 38 |
| Figura 20 - Representação esquemática da contribuição do rolamento com superposição de componentes no modo recíproco linear (a) no modo pino sobre disco (b) no modo pino sobre disco..... | 40 |
| Figura 21 - Representação esquemática de medição de rugosidade: R _t ; R _q e R _a baseadas nas normas ISO4287 e ISO 4288 [45]..... | 41 |
| Figura 22 - Foto do microscópio eletrônico de varredura do IP&D/Univap..... | 44 |
| Figura 23 - Dimensões das amostras utilizadas..... | 45 |
| Figura 24 - Demonstração do suporte e amostras fixadas com cristal bonder..... | 45 |
| Figura 25 - Fotografia do aquecedor usado no processo de fixação das amostras .. | 46 |
| Figura 26 - Sequência de etapas entre lixas do processo de lixamento | 46 |
| Figura 27 - Perfilômetro óptico Wyko modelo NT 1100..... | 47 |
| Figura 28 - Ilustração da câmera do reator, evidenciando o chuveiro dispersor de gás e o porta amostra | 48 |
| Figura 29 - Reator automatizado NPE4000 NANO-MASTER.[24] | 48 |
| Figura 30 - Representação esquemática da gaiola usada como escudo de plasma.50 | |

| | |
|---|----|
| Figura 31 - Sistema para espectroscopia Raman Renishaw 2000 do LAS/INPE..... | 51 |
| Figura 32 - Tribômetro UMT 2- Bruker utilizado para ensaio de riscamento detalhe da ponta de diamante utilizada como penetrador..... | 52 |
| Figura 33 - Tipos de aplicação de cargas: (a) constante, (b) progressiva, (c) por encrementos [51]..... | 53 |
| Figura 34 - Representação esquemática de duas situações de desgaste nos ensaios. (1) Desgaste preferencial do contra-corpo e (2) desgaste preferencial do pino (Adaptado [53])..... | 54 |
| Figura 35 - Espectros de espalhamento Raman de filmes de DLC..... | 56 |
| Figura 36 - Posicionamento das bandas D e G nas amostras 1-4..... | 57 |
| Figura 37 - Gráfico de deslocamento da Raman da Banda D..... | 58 |
| Figura 38 - Gráfico de deslocamento Raman da Banda G..... | 58 |
| Figura 39 - Razão ID/IG e deslocamentos das bandas D e G..... | 59 |
| Figura 40 - Rugosidade quadrática dos substratos de Ti6Al4V contendo o filme de DLC..... | 59 |
| Figura 41 - Imagens e espessuras das amostras..... | 61 |
| Figura 42 - Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo..... | 62 |
| Figura 43 - Gráfico COF de atrito no tempo e desvio padrão..... | 63 |
| Figura 44 - Volume desgastado das esferas e substratos..... | 65 |
| Figura 45 – Volume desgastado da esfera e trilha..... | 66 |
| Figura 46 – Resultados do ensaio de esclerometria..... | 68 |
| Figura 47 - Variação da pressão dentro do reator no tempo de deposição para as amostras em estudo..... | 70 |
| Figura 48 - Extensão do início ao fim da variação da tensão em volts no interior da câmara de deposição..... | 71 |
| Figura 49 – Ampliação do início da variação de tensão em volts do interior da câmara de deposição..... | 72 |
| Figura 50 - Ampliação do final da variação de tensão em volts do interior da câmara de deposição..... | 72 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Comparação das principais propriedades do carbono em diferentes fases [22] | 27 |
| Tabela 2 - Formas de aparência e mecanismos de desgaste. | 39 |
| Tabela 3 - Composições de Ti6Al4V. | 44 |
| Tabela 4 - Parâmetros de limpeza e deposição dos filmes | 49 |
| Tabela 5 - Parâmetros do ensaio esclerometria..... | 54 |
| Tabela 6 – Resultados das cargas críticas LC1 e LC2..... | 69 |

LISTA DE SÍMBOLOS

° - Grau
Δ - Delta
λ – Lâmbda
μ - Micro
π - Número Pi
% - Por cento
σ - Sigma
°C- Grau Celsius
μm – Mícron
μs- Mícron segundo
W- Watt
mHz- Megahertz
kHz- Kilo Hertz
mm- Milímetro
Pa- Pascal
g/cm³- Grama por centímetro cúbico
GPa- Giga Pascal
eV- Elétron-volt
L/seg- Litro por segundo
Scm³- Centímetros cúbicos padrão por o minuto
cm⁻¹ - Centímetro a menos um
V- Volt
N/min – Newton por minuto

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM - Atomic Force Microscopy – Microscopia de Força Atômica
AISI - American Iron and Steel Institute
Ar – Argônio
CVD - Chemical Vapor Deposition – Deposição Química de Vapor
DLC - Diamond Like Carbon (Carbono tipo diamante)
EDX / EDS - Energy Dispersive x-ray
INPE- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ISO- Organização Internacional para Padronização
LAS- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV- Microscópio Eletrônico de Varredura
PVD - Physical Vapor Deposition – Deposição Física de Vapor
PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma)
RF - Rádio-Frequência
UNIVAP- Universidade do Vale do Paraíba
ta-C- Carbono Amorfo Tetraédrica
a-C:H- Carbono Amorfo Hidrogenado
ta-C:H- Carbono Amorfo Tetraédrica Hidrogenado

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 17 |
| 2 | OBJETIVOS | 18 |
| 2.1 | Objetivo Geral..... | 18 |
| 2.1.1 | <i>Objetivo Específico</i> | 18 |
| 3 | ESTADO DA ARTE | 19 |
| 3.1 | Átomo de Carbono..... | 20 |
| 3.2 | Formas e Estruturas Cristalinas do Carbono | 21 |
| 3.3 | Plasma..... | 24 |
| 3.4 | Filmes finos de carbono amorfo | 25 |
| 3.5 | Processos de Deposição via PECVD | 27 |
| 4 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 29 |
| 4.1 | Espectroscopia Raman | 29 |
| 4.2 | Tribologia..... | 32 |
| 4.3 | Mecanismos de falha de aderência do processo de esclerometria..... | 34 |
| 4.4 | Desgaste e Atrito..... | 38 |
| 4.5 | Mecanismos de Desgaste | 39 |
| 4.6 | Rugosidade Superficial | 41 |
| 4.7 | Análises Composição da Química | 42 |
| 4.8 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 42 |
| 4.9 | Perfilometria..... | 43 |
| 5 | MATERIAIS E MÉTODOS | 44 |
| 5.1 | Composição e Preparação do Substrato | 44 |
| 5.2 | Procedimentos de Deposição | 47 |
| 5.3 | Espectroscopia Raman | 51 |
| 5.4 | Teste de Esclerometria | 51 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 55 |
| 6.1 | Análise de espectroscopia Raman..... | 55 |
| 6.2 | Análises de rugosidade dos substratos de liga de titânio contendo o filme de DLC. | 59 |
| 6.3 | Resultados das espessuras dos filmes de DLC. | 60 |
| 6.4 | Resultados COF de Atrito..... | 61 |
| 6.5 | Análises do volume desgastado via perfilômetro optico..... | 63 |
| 6.6 | Resultados de Esclerometria | 66 |
| 6.7 | Variação da pressão no tempo dentro da câmara de deposição | 70 |
| 7 | CONCLUSÕES | 73 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 8 | TRABALHOS FUTUROS..... | 75 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 76 |

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho teve com finalidade buscar um grau de confiabilidade por meio da rastreabilidade e repetibilidade dos processos de deposição de filmes de diamond-like carbon (DLC).

Para o alcance da confiabilidade o processo de deposição que envolve diversos fatores como tempo, temperatura, pressão, e fluxo de gás, o controle dessas variáveis foi fundamental para a determinação da estrutura da camada depositada e do comportamento dessa camada em situações tribomecânicas. Para garantir um processo de deposição com rastreabilidade e repetibilidade foi utilizado um reator automatizado NPE4000, onde foi possível controlar os parâmetros necessários para se obter um filme com características próximas, durante todo o processo de deposição foram controlados parâmetros de pressão, temperatura, tempo, frequência, pulso da corrente, fluxo de gás entre outros.

O filme de DLC é um material que vem sendo altamente estudado devido as suas propriedades físicas e químicas terem grande semelhança com o diamante.

Por possuírem alta resistência a abrasão, a corrosão química e ser isolante elétrico. Para o desenvolvimento de lubrificante sólido com bom desempenho tribológico duas questões são cruciais: a sua resistência ao desgaste relacionado com a adesão do filme no substrato de metal e a vida do lubrificante associada com um coeficiente de atrito inferior a 0,3. A resistência ao desgaste e ao atrito são parâmetros usados para avaliar o desempenho tribológico quanto a repetibilidade e a rastreabilidade dos revestimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Depositar filmes de carbono amorfo tipo diamante (DLC) com repetibilidade de processo de deposição e preparação de substrato visando comparar a variação de parâmetros tribológicos aos parâmetros de deposição.

2.1.1 Objetivo Específico

Estudar os parâmetros de deposição dos filmes de carbono amorfo tipo diamante via reator automatizado visando a repetibilidade e a rastreabilidade. Avaliar as propriedades estrutural e tribológica, por meio de técnicas específicas de espectroscopia Raman, perfilometria óptica, aderência por riscamento e atrito quanto a estrutura atômica.

3 ESTADO DA ARTE

Os recentes avanços científicos e tecnológicos têm estimulado o desenvolvimento de novo tipos de revestimentos a base de carbono devido suas excelentes propriedades tais como baixo coeficiente de atrito, boa dureza, inércia química tendo uma grande banda de intervalo de semicondutores. Com isso os processos a plasma vêm sendo muito utilizado para obtenção de película fina a base de carbono, que fornecem sempre melhor desempenho em diversas áreas, tais como, mecânica e eletrônica com aplicações aeroespacial, automotivas, biomédica, microeletrônica entre outros [1].

Os processos de deposição podem ser divididos em processos físicos, químicos e também podem ser classificados quanto ao tipo de precursor (sólido, líquido ou gasoso) entre outros [2].

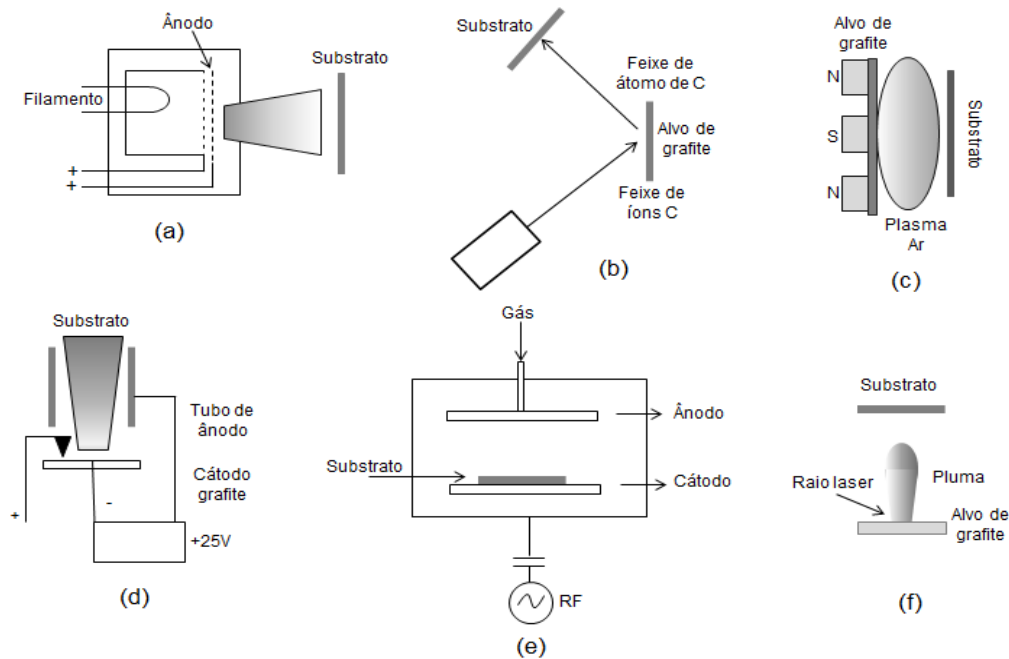
O plasma foi primeiramente identificado em um tubo de Crookes e descrito por Sir William Crookes em 1879 (ele o chamava de "material radiante"). A natureza da matéria do "raio catódico" do tubo de Crookes foi depois identificada pelo físico britânico Sir J.J. Thomson em 1897 e chamado de "plasma" em 1928 por Irving Langmuir, em virtude da capacidade que o plasma tem de se moldar dentro dos tubos onde eles são gerados [3].

Langmuir escreveu: "Com exceção das proximidades dos eletrodos, onde há bainhas contendo muito poucos elétrons, o gás ionizado contém íons e elétrons em quantidades aproximadamente iguais, de modo que a carga espacial resultante é muito pequena. O nome plasma descrever a região contendo cargas equilibradas de íons e elétrons" [4].

Os primeiros filmes de carbono amorfo foram produzidos por Aisenberg e Chabot [5], utilizando o processo de deposição por feixe de íons. Existem vários métodos de deposição para filmes de DLC e podem ser preparados, conforme ilustrado na Figura 1: Deposição por feixe de íons; por erosão catódica assistida por feixe íons; deposição por erosão catódica de alvo de grafite; deposição por arco catódico em vácuo; deposição química na fase de vapor; deposição por laser pulsado [6,7,8].

A grande maioria dessas técnicas utiliza algum tipo de bombardeamento iônico durante o crescimento do filme.

Figura 1 - Ilustração de diferentes sistemas de deposição de filmes DLC



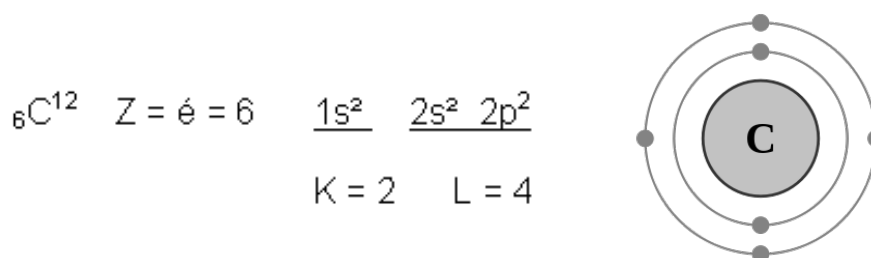
Nota: (a) Deposição por feixe de íons; (b) Erosão catódica assistida por feixe de íons; (c) erosão catódica de alvo de grafite; (d) Arco de vácuo catódico; (e) Deposição química na fase de vapor; (f) Deposição por laser pulsado [6,7,8].

3.1 Átomo de Carbono

O carvão e o grafite eram conhecidos pelo homem desde a pré-história, nos primórdios da civilização e eram usados em pinturas no corpo, em cerâmicas e em desenhos nas cavernas.

O nome carbono foi dado por Lavoisier em 1789, do latim “*carbo*” carvão, é um elemento químico, simbolizado com a letra C, a massa atômica (12.0111 ± 0.0005) u.m.a, pertencente ao grupo 14 da família periódica sendo classificado como não metálico, podendo ser encontrado em abundância na natureza tanto na forma orgânica como inorgânica. O Carbono é encontrado na natureza no estado sólido à temperatura ambiente, contendo número atômico 6 (6 prótons e 6 elétrons) com distribuição eletrônica mostrada na Figura 2 [9].

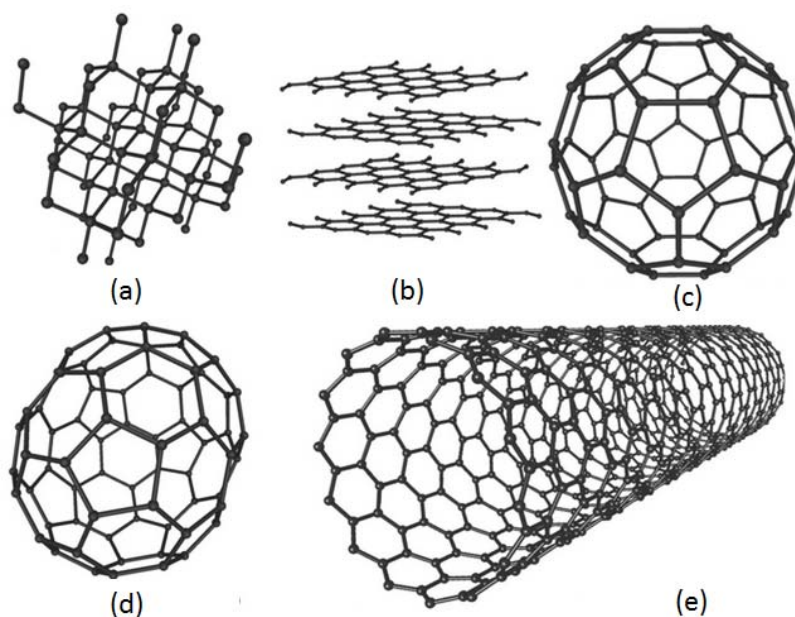
Figura 2 - Configuração eletrônica do Carbono em seu estado fundamental [9].



3.2 Formas e Estruturas Cristalinas do Carbono

O carbono pode ser encontrado de diferentes formas alotrópicas apresentados na Figura 3 sendo elas: grafite, diamante, fulerenos, nanotubos, que apresentam uma estrutura bem definida, nas fases amorfas [10].

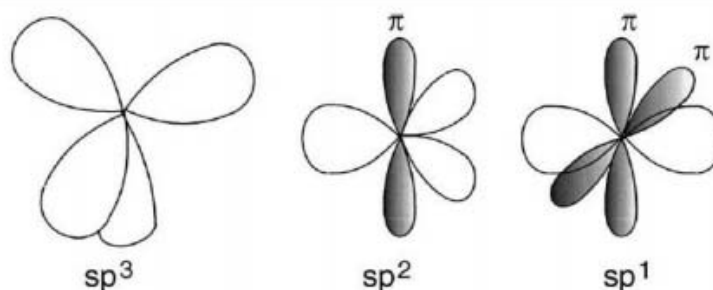
Figura 3 - Formas alotrópicas do Carbono (a) Diamante (b) Grafite (c) Fulereo-60 (d) Fulereo-70 (e) Nanotubo [10].



As propriedades físico-químicas estão relacionadas com a capacidade do átomo de carbono exibir três diferentes estados eletrônicos de hibridização apresentado na Figura 4, sp^3 , sp^2 e sp^1 [10,11]. As ligações químicas ocorrem de duas formas: ligações σ , interação forte entre dois orbitais atômicos [11] e ligações π

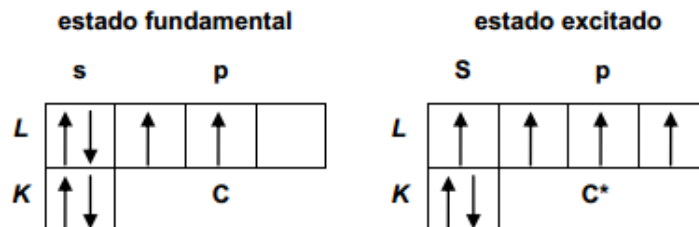
são interações fracas que ocorre somente em orbitais não híbridos do tipo (P) e através da atração de orbitais em eixos paralelos.

Figura 4 - Tipos de estado eletrônico de hibridização, sp^3 , sp^2 e sp^1 [11].



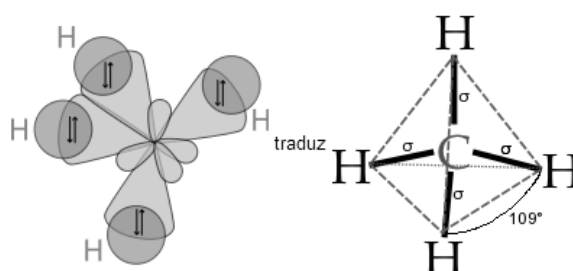
Um dos primeiros estados excitados corresponde à configuração $2s^1 2p^3$, na qual um elétron ocupa o orbital 2s e os outros três, o orbital 2p (p_x , p_y , p_z) esta apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono.



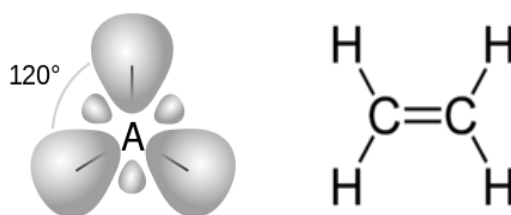
Hibridização sp^3 : são denominados tetraédico as posições dos orbitais eletrônicos e estão localizadas nos vértices contendo um átomo de carbono central apresentado na Figura 6. Esta hibridização ocorre quando há quatro ligações simples covalentes do tipo σ , formando um ângulo de $109^\circ 5'$, essas ligações sucedem normalmente em cristais de diamante [10,11].

Figura 6 - Representação da ligação sp^3 do CH_4 [10,11].



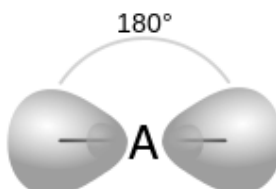
Hibridização sp^2 : A Figura 7 apresenta a hibridização incidindo com 4 tipos de ligações covalente entre os átomos, sendo que uma ligação π é indispensável para interligar a dupla entre os átomos de carbono adjacentes e três ligações σ onde situam-se no plano basal da estrutura formando assim um ângulo entre os eixos dos orbitais de 120° formando uma geometria triangular característico do grafite [10,12].

Figura 7 - Representação da ligação sp^2 do C_2H_2 [10,12].



Hibridização sp – Ocorre em composto carbono-carbono de geometria linear com formação de ângulo a 180° , sendo quatro ligações covalentes, duas ligações são do tipo σ e duas do tipo π apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Representação da ligação sp [10,12]



Estas três formas de hibridização sp^3 , sp^2 e sp são facilmente encontradas nos filmes finos de carbono amorfo cuja relação determina as várias propriedades: mecânicas, ópticas, elétricas e entre outras. Ou seja, as propriedades físicas do material se caracterizam através da estrutura geométrica e tipos de ligação química: ligações π e σ [13].

3.3 Plasma

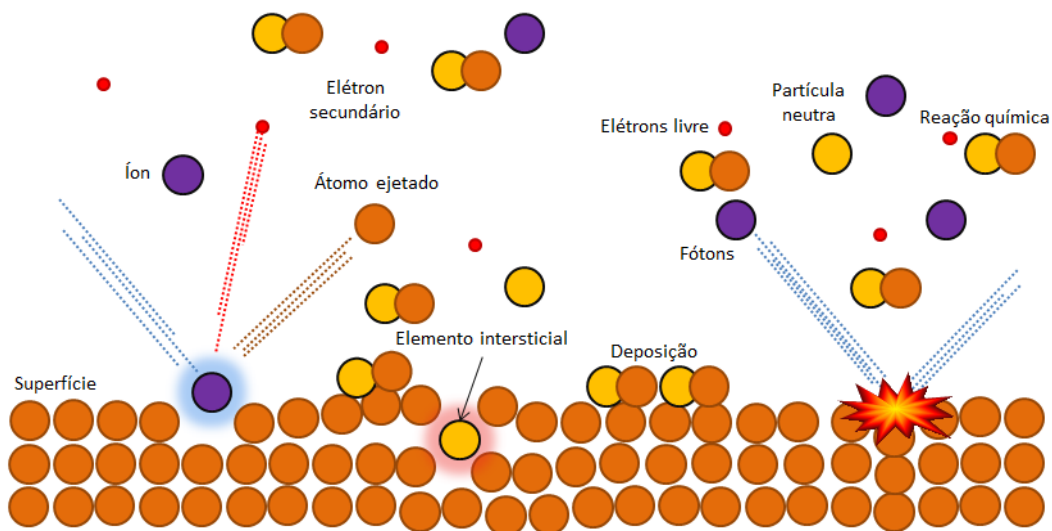
O plasma é denominado o quarto estado físico da matéria similar ao estado gasoso. No qual certa proporção das partículas é ionizada sendo em torno de 0,01% em plasma de baixa pressão, pois o restante são átomos e moléculas neutras [14].

Comparando com os outros estados da matéria, sólido, líquido e gasoso ambos possuem níveis de energia diferentes. Quando adicionamos energia na forma de calor ao gelo, ele derrete e forma água. Ao adicionarmos mais energia, a água evapora-se. Ao adicionar mais energia ao vapor, esses gases tornam-se ionizados. Esse processo de ionização faz com que esses gases se tornem condutores de eletricidade. Esse gás, eletricamente condutor e ionizado, chama-se plasma.

O plasma é gerado entre dois eletrodos por meio de uma descarga elétrica é mantido pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternado a um gás a baixa pressão (10^{-1} a 10^3 Pa). Elétrons livres do gás adquirem energia do campo elétrico e são acelerados. Colisões inelásticas entre elétrons energéticos e moléculas, dão origem a uma série de espécies tais como, outros elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas em estados excitados. De uma forma geral, espécies orgânicas ativadas pela descarga são muito reativas e tendem a interagir com as superfícies, formando um filme [15].

A Figura 9 ilustra o plasma através da ionização de gases provocando a dissociação das suas ligações moleculares, contendo partículas carregadas (elétrons e íons positivos). Contudo no volume total o plasma é eletricamente neutro [15].

Figura 9 - Representação esquemática da dissociação do gás ionizado, originando a formação do plasma [15]



3.4 Filmes finos de carbono amorfo

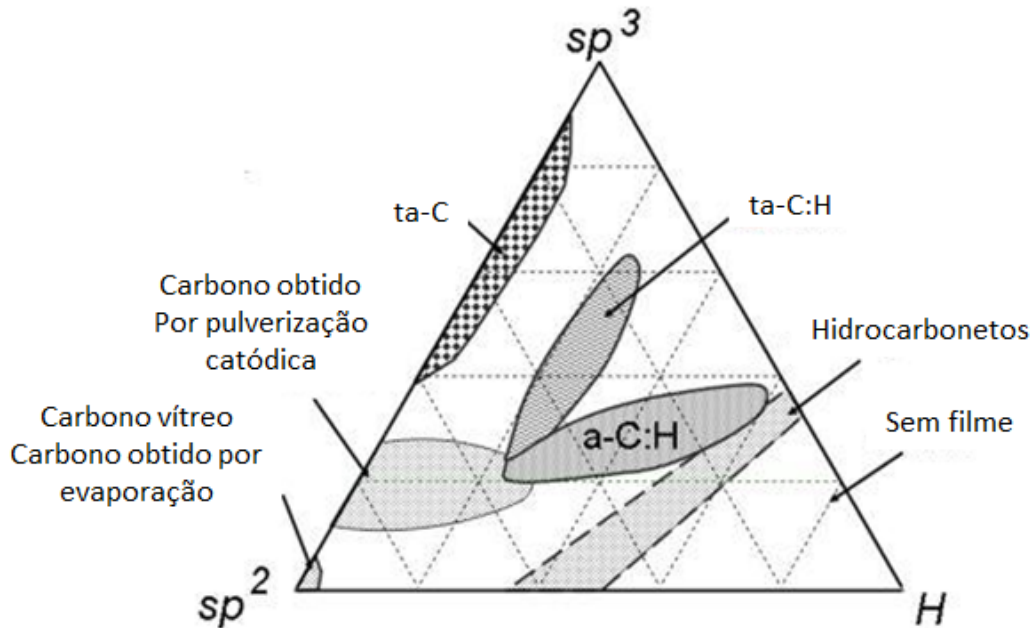
O filme de Carbono amorfo é uma forma metaestável com significantes proporções de ligações do tipo sp^2 e sp^3 podendo obter filmes com propriedades característica ao diamante como alta dureza e modulo elástico e são quimicamente inertes, possuem transparência no visível, baixa atrito e elevada resistência ao desgaste [10]. Estas propriedades estão relacionadas com a quantidade relativa de ligações tipo sp^2 e sp^3 causando a formação de materiais podendo ser classificado como, grafite e diamante (fase de alta pressão), onde forma uma grande variedade de estruturas, cristalinas e desordenadas [16].

Alguns filmes contem porcentagem atômica de hidrogênio de aproximadamente 50% (a-C:H) e outros contendo menos de 1% de hidrogênio (a-C) [17], onde são distribuídos de várias formas amorfas no chamado diagrama de ternário C-H apresentado na Figura 10 mostrado pela primeira vez por Jacob e Moller [18].

Neste diagrama é possível ver que na parte inferior esquerdo encontram-se filmes de a-C que apresentam estrutura de grafite desordenada. Dois polímeros de hidrocarboneto como o polietileno (CH_2) e poliacetileno $(CH)^n$ encontram-se no canto abaixo do triângulo a direita. Abaixo desta faixa não existem ligações corriqueiras C-C apenas formas moleculares, ou seja, não existe formação de filmes DLC nesta faixa.

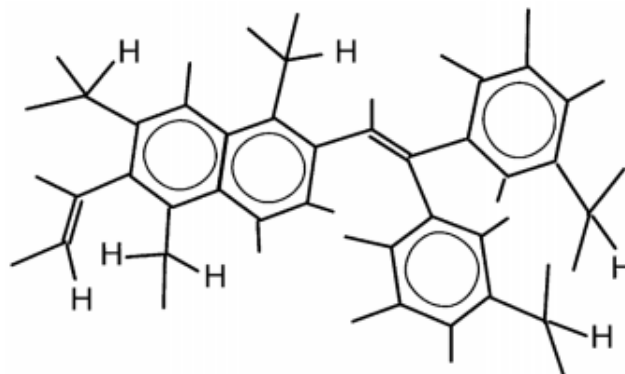
As propriedades do filme de DLC dependem fortemente da porcentagem de hidrogênio e da razão de carbono sp^3/sp^2 , e estas dependem dos parâmetros e das técnicas de deposição [19,20,21].

Figura 10- Diagrama de fase ternária adaptado pela primeira vez por Jacob e Moller [19]



Um dos modelos estruturais mais aceitos atualmente é o proposto por Robertson e O'Reilly (1987). O modelo propõe que sítios sp^2 tendem a se arranjar numa forma planar, formando pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp^2 distribuídos em uma matriz amorfa sp^3 , apresentado na Figura 11. A organização desses sítios sp^2 controlaria as propriedades elétricas e o gap óptico, porque seus estados estão muito próximos do nível de Fermi, enquanto a matriz sp^3 controlaria as propriedades mecânicas [10].

Figura 11 - Estrutura química dos aglomerados de hibridização sp^2 em filmes de DLC [10]



Os filmes de carbono tipo diamante DLC – Diamond Like Carbon têm dureza semelhante ao do diamante conforme comparados na Tabela 1 [22].

Tabela 1 - Comparação das principais propriedades do carbono em diferentes fases [22]

| 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 | 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 |

3.5 Processos de Deposição via PECVD

O processo de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) é um dos principais processos de deposição de filmes de carbono, a formação do recobrimento ocorre

pela reação de espécies químicas obtendo materiais tais como (a-C:H e ta-C:H), localizados no centro do triângulo mostrado anteriormente na Figura 10 [23,24].

Através da técnica PECVD é possível produzir filmes com característica poliméricas (amorfos de baixa densidade e moles), carbono-amorfo hidrogenados (moderadamente densos com dureza de até 40 GPa) e carbono grafítico (com estrutura altamente ordenada, elevada proporção de estados sp^2 e baixas durezas).

Estas características estão diretamente relacionadas com o controle dos parâmetros utilizados tais como: como potência, pressão e fluxo de gases, frequência de excitação e temperatura do substrato durante o processo. Variações nestes parâmetros afetam diretamente as características “intrínsecas” do plasma, isto é, a densidade eletrônica e iônica, a função distribuição de energia dos elétrons, o potencial de plasma, entre outros. O controle de parâmetros no processo PECVD permite que se obtenha uma vasta gama de propriedades dos filmes. Proporcionam materiais uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição.

Uma das grandes vantagens desse processo é que o substrato fica completamente envolvido pelo plasma, assim recebe uma camada de filme com alto grau de uniformidade. De modo a garantir alta qualidade e reprodutibilidade dos filmes, o efeito dos parâmetros experimentais nas características intrínsecas do plasma como pressão, temperatura e potência devem ser precisamente conhecidos e controlados.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

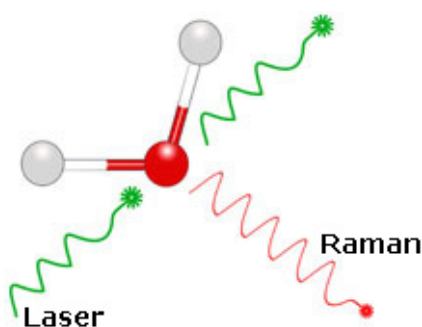
4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman vem sendo usada extensivamente para localizar a estrutura de filmes de carbono, diamante, cristalinos e micro-cristalinos [25].

Visto que esta técnica representa um eficiente método de caracterização não destrutiva de filmes de DLC que fornece informações detalhadas sobre a estrutura química, a fase polimórfica, cristalinidade e interações moleculares. [26].

A espectroscopia de espalhamento Raman baseia-se na interação da luz com as ligações químicas no interior de um material molecular que se dispersa a luz incidente a partir de uma fonte de luz de laser de alta intensidade, o deslocamento Raman é medido por fotodetectores e uma interface deste como o computador transforma a informação da luz proveniente da amostra em espectro de deslocamento Raman esta interação é mostrada na Figura 12. O equipamento pode ser calibrado com amostras conhecidas como um cristal de diamante que apresenta pico centrado em 1332cm^{-1} .

Figura 12 - Efeito de espalhamento Raman [27]



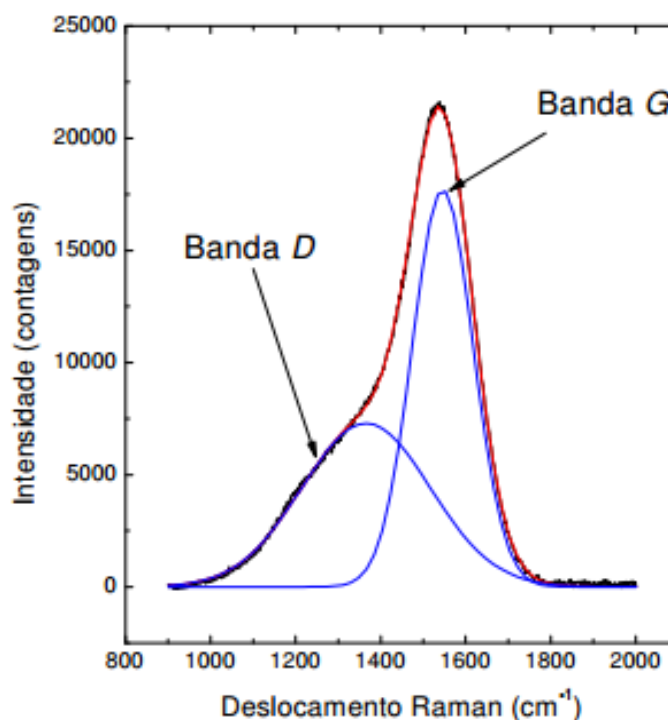
A espectroscopia Raman apresenta no eixo X a posição da intensidade e do comprimento de onda da luz difusa proveniente da interação Raman. No eixo Y as intensidades em unidades arbitrárias. Cada pico corresponde a um deslocamento oriundo da interação da luz do laser com a vibração da ligação e é específica para cada tipo de ligação, como por exemplo: C-C, C = C, NO, CH, etc, a luz também pode ser deslocada em função da respiração anel de benzeno, das vibrações da

cadeia de polímero, da estrutura química relacionada aos modos de vibração, etc [27].

Para filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) a literatura mostra que existem arranjos da simetria de translação, ocorrendo em pequenos cristais e são particularmente úteis na análise de desordem e formação de cristalitos [28].

O espectro Raman característico para filmes de DLC apresenta duas bandas sendo elas nomeadas D e G apresentado na Figura 13. A banda G se localiza entre 1580 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} é referente a fase gráfica do filme e a banda D referente a desordem das ligações sp^1 , sp^2 , e sp^3 aproximadamente à 1350 cm^{-1} [14,26,29].

Figura 13 - Espectro Raman de um filme de a-C:H obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano e $V_b = -350 \text{ V}$ [29]



Os espectros Raman dos filmes de DLC dependem de alguns fatores tais como [30]:

- (1) Aglomerações de fase sp^2 ,
- (2) desordem das ligações,
- (3) presença de anéis ou cadeias sp^2 , e

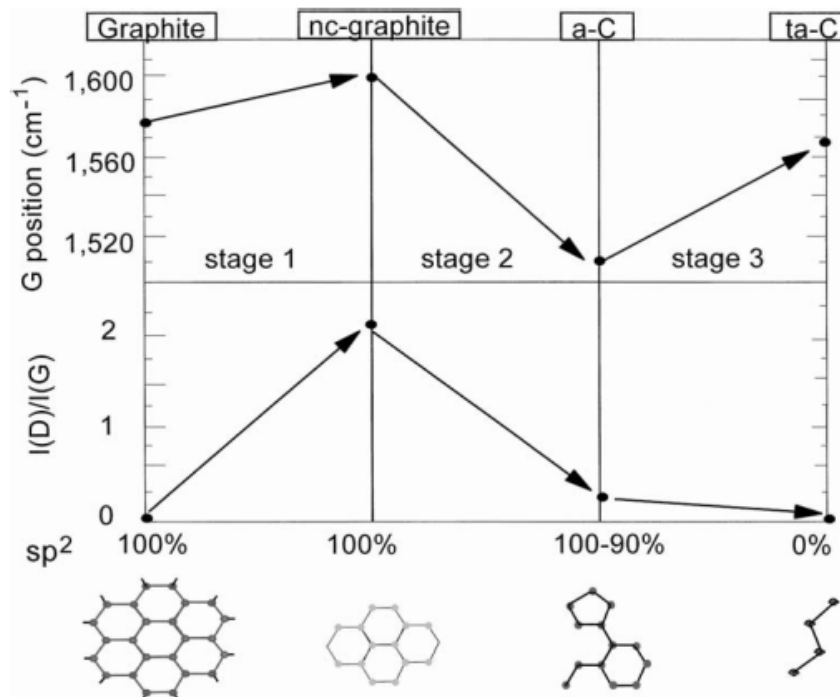
(4) relação sp^2/sp^3

Alguns autores concluíram que a forma do espectro é afetada por estes fatores em um efeito chamado de “Trajetória de Amorfização”, que ocorre em três etapas partindo do Grafite para o ta-C (ou Diamante) como apresentado na Figura 10 [30].

As variáveis que levam a alterações nos espectros são: o percentual de hidrogênio (%H); a razão entre ID/IG, onde ID é a intensidade do pico D (Desordem) e IG é a intensidade do pico G. No esquema proposto por Ferrari e Robertson [31] foi verificada a transição do carbono em função da posição G e da relação ID/IG.

O esquema apresentado na Figura 14 sugere ainda que as mudanças no espectro Raman não sejam coordenadas pelo aumento de sp^3 , mas sim pela evolução de aglomerados sp^2 ta-C (ou Diamante). Pode ser visto nessa Figura que conforme a razão ID/IG se aproxima de zero prevalece a ligação sp^3 . Para os filmes de carbono amorfo a posição da banda G da fase grafítica fica em torno de 1520 cm^{-1} [31].

Figura 14 - Trajetória de Amorfização [30]



4.2 Tribologia

Tribologia (do grego τριβω' tribo' significando 'esfregar, atritar, friccionar', e λόγος 'logos' significando 'estudo') foi definida em 1966 como "a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e assuntos e práticas relacionados", sendo que esta incorpora o estudo do atrito, lubrificação e desgaste. O atrito é desejada, em diferentes áreas, com diferentes valores, sendo nas articulações, como a do quadril humano, em sistemas mecânicos, como os freios e embreagens [23]. Os parâmetros mais estudados em processos tribológicos são: atrito, desgaste, aderência, lubrificação e a interação entre eles.

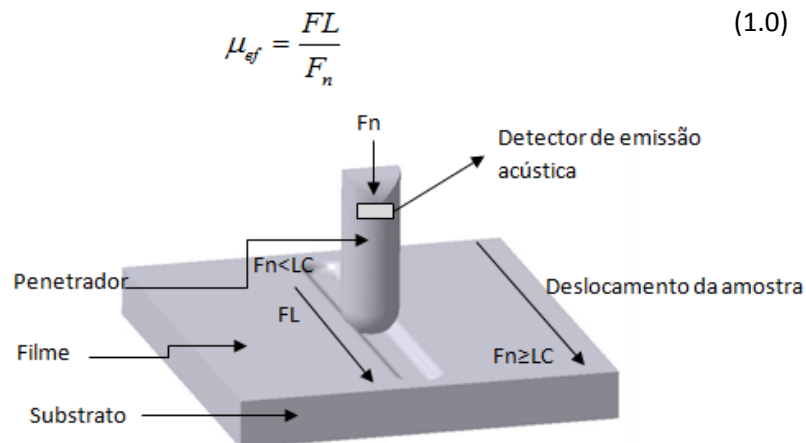
A Sociedade Americana para Testes de Materiais [32] define adesão como “o estado no qual duas superfícies estão ligadas através de forças interfaciais que podem por sua vez serem constituídas por forças de valência ou forças interligantes ou ainda de ambas”. Estas forças de ligação podem ser do tipo Van der Waals, eletrostáticas e/ou forças de ligação química nas interfaces.

O teste de aderência aqui descrito é um teste semi-qualitativo do revestimento ao substrato. Caso a aderência seja fraca há que refletir sobre as condições de deposição assim garantir um produto final aderente com parâmetros desejados para sua aplicação.

A correlação de informações empíricas garantem que um dos fatores que proporcionam uma boa adesão tem a ver com a qualidade do polimento prévio dos substratos antes da deposição [33, 34]. Deste modo é desejável manter uma rugosidade no substrato sempre inferior a 0.3 μm (estimativa média utilizada para superfícies lisas) para propiciar ancoramento mecânico e evitar a quebra de protuberâncias de rugosidade. O teste de adesão consiste em riscar a amostra, onde a mesma é fixada sobre uma mesa deslizante sendo deslocada com uma velocidade estabelecida em segundo a direção do risco. A carga é aplicada com uma força crescente sobre a superfície do revestimento através de um indentador, com ponta de diamante cônica, o deslizamento é monitorizado no trecho a ser amostrado. A carga é avaliada quanto ao surgimento da primeira falha e também da falha que causou a exposição da superfície do substrato; início de falha de aderência.

Na Figura 15 apresenta uma simulação do teste de esclerometria, o filme de DLC aderido no substrato trinca ou desprende quando atingido a carga crítica. Quando isso ocorre, ruídos emitidos pelos processos de fratura do recobrimento são captados por um transdutor piezelétrico e apresentados em forma de gráficos pelo software específico do equipamento Viewer. Já a análise da aderência entre o substrato e o recobrimento então será feita com a comparação desses gráficos e uma análise visual da superfície riscada. A partir desse ensaio de riscamento, considerando-se a razão entre a força lateral FL e a força normal F_n , a tangente dessa curva pode-se obter o coeficiente de atrito efetivo do material em estudo, μ_{ef} , equação 1.0:

Figura 15 - Diagrama de um teste de aderência (scratch test) no teste de riscamento [35,36]



Após o teste um gráfico é gerado contendo os dados de coeficiente de atrito, carga aplicada (F_n) e a voltagem associada a uma imagem da trilha. A imagem da trilha é produzida através do microscópio óptico acoplado ao tribômetro. A superfície do substrato influencia na aderência do filme quanto menor os valores de rugosidade da superfície (valores menores que 100nm), o riscamento não acusa cargas críticas diferentes quando executados paralelamente ou perpendicularmente à direção de polimento. Quanto maior a rugosidade as cargas críticas para riscamento executado paralelamente à direção de polimento são maiores [37].

4.3 Mecanismos de falha de aderência do processo de esclerometria

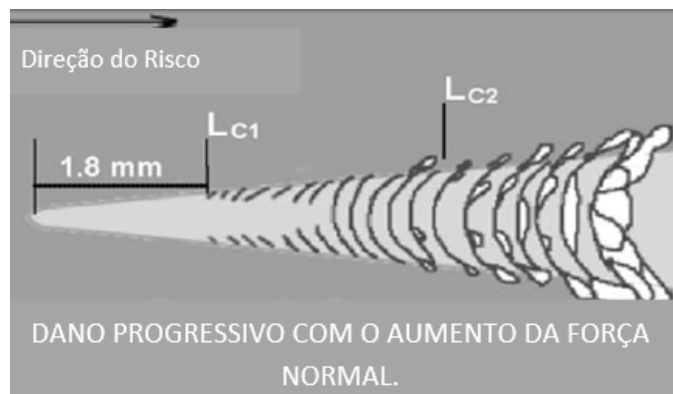
O estudo de desgaste baseia-se no deslocamento de dois corpos neste caso sendo um penetrador com ponta de diamante do tipo Rockwell C sobre o recobrimento de um substrato revestido com filme de DLC, com carga progressiva. No risco gerado durante o ensaio são avaliadas as cargas críticas, L_c . Esta carga crítica é definida no momento em que ocorre a primeira trinca, a remoção parcial ou totalmente do filme. Quanto maior a carga crítica melhor a performance do recobrimento. A carga crítica é dada pela equação 2.0:

$$L_c = \left(\frac{\pi \cdot d_c^2}{8} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot E \cdot W}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.0)$$

onde L_c é a carga crítica; d_c é a largura da trilha formada pelo risco; E é o Módulo de Young do recobrimento, que tem espessura t . W é o trabalho de adesão.

A Figura 16 mostra características do risco através do teste com carga progressiva, com base na norma ASTM [32], as cargas críticas LC1 e LC2 estão representadas na Figura 16 onde a carga LC1 é caracterizada pelo surgimento dos primeiros defeitos ou falhas, e a carga LC2 é dada pelo surgimento da primeira trinca com exposição do substrato.

Figura 16- Características do risco no teste recíproco linear com carga crítica progressiva [32]



A força de adesão em materiais do tipo cerâmicos pode ser definida como: o trabalho necessário para que se tenha a separação entre átomos ou moléculas na

interface [38,39]. A força de adesão pode ter mudanças na superfície do substrato devido presença de contaminantes. A avaliação da força de adesão pode ser feita utilizando-se ensaios tais como os ensaios de raspagem (*scraping test*), de dobramento (*bending test*), de impacto, de cavitação e da impressão Rockwell que são usados na tentativa de se medir a aderência [40,41]. O teste de esclerometria é aplicável para ensaio de aderência em vários tipos de recobrimentos duros como, por exemplo: materiais cerâmicos; carbetos, nitretos, óxidos e carbono tipo diamante, sobre substratos metálicos ou cerâmicos. O risco formado no ensaio de esclerometria é avaliado segundo os modos de falha com os principais mecanismos responsáveis pela formação de adesão entre o revestimento e o substrato classificados por Burnett e Rickerby [42,43], do modo seguinte e descrito na Figura 17.

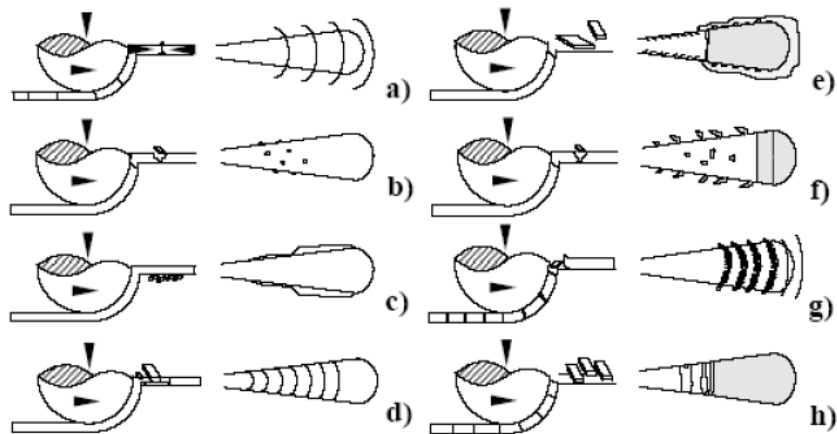
As trilhas geradas pelo risco são classificadas como falha coesiva e adesiva. Nesses mecanismos as falhas na aderência podem ser divididas entre as falhas de natureza coesiva (Figura 17 (a)-(d)) e as falhas de natureza adesiva (Figura 17 (e)-(h)) do seguinte modo: O mecanismo de falha coesiva é representado por: (a) fissura por deformação de proa; (b) pequenas delaminações; (c) delaminação lateral; (d) pequenas trincas superficiais. O mecanismo de falha adesiva é representado por (e) remoção repentina de grande quantidade de material expondo o substrato. (f) descascamentos laterais e de pequenas porções de lascas na trilha e exposição do substrato; (g) remoção do revestimento com exposição do substrato na trilha e (h) delaminação contínua com lascas [43].

As falhas na aderência de natureza coesiva são caracterizadas pela formação de fissuras semicirculares paralelas à superfície de contato da ponta e no sentido dela, com pouca exposição do substrato. Este tipo de falha é causado pela ação direta da deformação do revestimento e do substrato pelo indentador. As fissuras se propagam através da interface filme-substrato sem revelar o substrato, mostrando um sinal de fraca aderência como pode ser visto na Figura 17 (a-d). Se as fissuras forem formadas, mas não se propagarem através da interface é sinal de boa aderência [43].

Já o indicativo de falha na aderência de natureza adesiva é a formação de lascas oriundas do revestimento indicando que ele é frágil e quebradiço. Estas lascas são depositadas na trilha e/ou lateralmente à superfície. A formação de lascas do filme está relacionada com os diferentes graus de fragilidade e com suas

propriedades elasto-plásticas e ainda com as tensões residuais internas, como pode ser visto na Figura 17 (f-h).

Figura 17 - Resumo dos mecanismos de falha da aderência do revestimento no substrato [38]

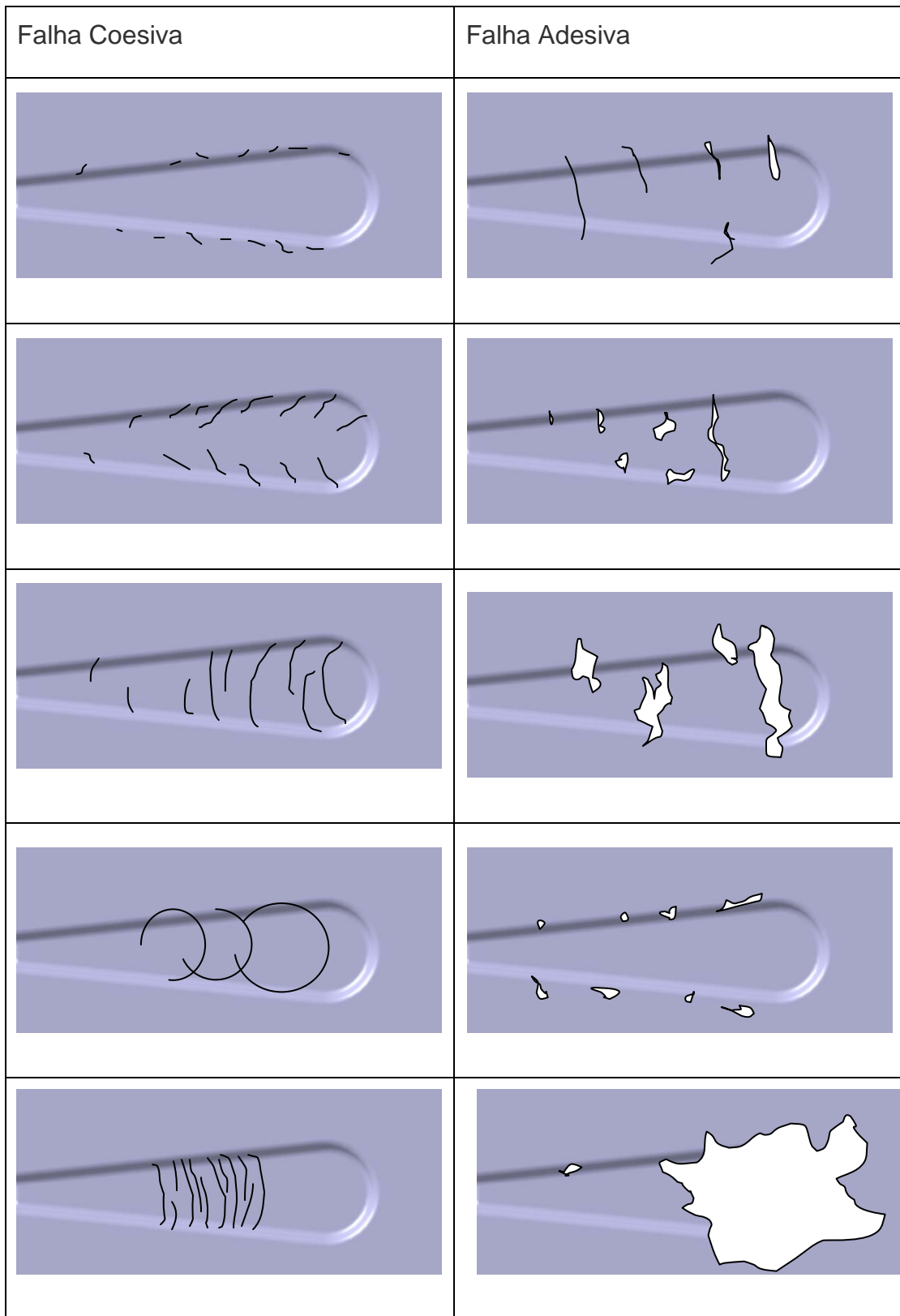


No caso de alguns materiais tipo cerâmicos as cargas críticas são observadas na forma de falhas coesivas, como rachaduras ou deformação plástica do material. Nas amostras revestidas, o resultado de carga crítica é definido pela força normal que provocou a primeira trinca. A amostra quando em regime de carga superior, apresenta mais danos. Os danos são apresentados com o distanciamento entre o revestimento e o substrato por meio de fragmentação, deformação ou formação de lascas conforme apresentado na Figura 18 [43].

O teste de esclerometria apresenta dados quantitativos reprodutíveis que podem ser utilizados para comparar o comportamento de vários revestimentos e sua adesão ao substrato. As cargas críticas dependem da resistência mecânica (adesão, coesão) do conjunto de revestimento e substrato [43].

A Figura 18 apresenta 10 imagens sendo 5 modos de falhas coesivas e 5 modos de falhas adesivas. A falha coesiva mostra um conjunto de possibilidades de trincas formadas no filme sem expor o substrato. Esses modos de falhas coesivas indicam alta aderência no range de carga estudado. Já a falha adesiva mostra um conjunto de falhas com exposição do substrato. Os modos de falhas adesivas indicam pouca adesão entre o filme e substrato no range de carga estudado [32].

Figura 18 - Conjunto de Falhas coesivas e adesivas entre filme e substrato (Adaptado [43])

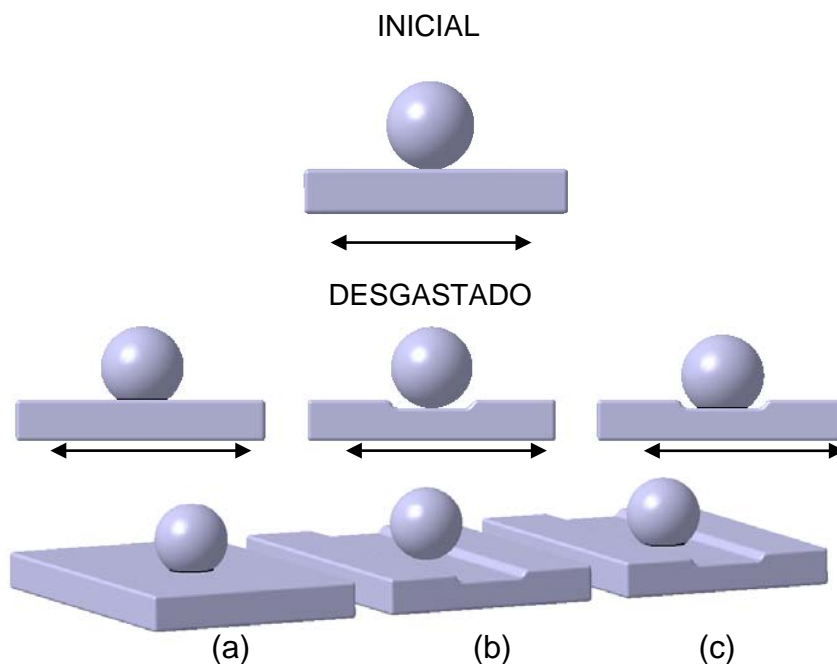


4.4 Desgaste e Atrito

O desgaste é essencialmente um fenômeno de superfície, onde as propriedades da superfície são fatores fundamentais na determinação do seu comportamento [44]. Existem varias propriedades ou características das superfícies que podem afetar o comportamento e as transições de modos de desgaste. Sendo elas: características geométricas dos corpos, forma e distribuição das asperezas, módulo elástico, dureza, parâmetros de fadiga, encruamento, difusão, parâmetros de rede, características químicas como composição e polaridade da superfície.

Uma situação de desgaste estável seria aquela em que os parâmetros de superfície não mudam. Entre as características geométricas macroescalares, tem-se a distribuição das tensões na região do contato, que muda quando o contato é afetado pelo desgaste. A Figura 19 mostra o efeito do desgaste no contato esfera-plano. A Figura 19 a mostra uma situação de desgaste entre esfera e contra corpo (plano) onde: na Figura 19 (a) somente a esfera se desgasta; a Figura 19 (b) mostra uma situação onde somente o plano se desgasta; e a Figura 19 C mostra uma situação onde esfera e cotracorpo se desgastam.

Figura 19 - Mudanças na configuração do contato como resultado do desgaste para uma esfera deslizando sobre um plano. A: somente a esfera se desgasta; B: Somente o plano se desgasta; C: Ambos se desgastam. (Adaptado de [44])



4.5 Mecanismos de Desgaste

O mecanismo de desgaste resulta do efeito das variáveis operacionais sobre os elementos do sistema tribológico, e assumem a forma de energia e interações de materiais entre corpo e contra-corpo, sujeitos a influência do meio interfacial e do meio circundante. Com base nos conhecimentos existentes, devem ser destacados quatro tipos principais de mecanismos de desgaste:

- **Adesão:** Formação e ruptura da união adesiva interfacial (por ex.: junções soldadas a frio, desgaste por atrito).
- **Abrasão:** Remoção do material mediante o processo de raspagem e processo de micro -corte.
- **Fadiga de superfície:** Fadiga e formação de trincas em regiões superficiais devido a ciclos tribológicos de tensão, resultando em separação de material (por ex.: trincas em asfaltos de rodovias).
- **Reações triboquímicas:** Desenvolvimento de produtos resultantes de reações químicas efetuadas entre o par de desgaste e o meio interfacial. Na Tabela 2 a seguir baixo descrever o mecanismo de desgaste e a forma de aparência dos itens descritos acima.

Tabela 2 - Formas de aparência e mecanismos de desgaste.

| FORMAS TÍPICAS DE APARÊNCIA DE DESGASTE PARA OS PRINCIPAIS MECANISMOS DE DESGASTE. | |
|---|---|
| Mecanismo de desgaste | Formas de aparência de desgaste |
| Adesão | Raspagens, furos, bossa, flocos, transferência de material; |
| Abrasão | Riscos, estrias, sulcos; |
| Fadiga de superfície | Trincas, pites; |
| Reações triboquímicas | Produtos de reação (camadas, partículas). |

Mecanismos de desgastes são os processos físicos e químicos que ocorrem durante o movimento de duas partes em contato. Verificadas em quatro situações distintas, ou na combinação entre elas, podendo ser contínuos ou variar no tempo

- Deslizamento;
- Rolamento;
- Impacto;
- Fluência “Pitting”.

Nos casos de movimento de rolamento com superposição de componentes macroscópicos de deslizamento (macro deslizamento), utiliza-se o termo rolamento com escorregamento devido a formação e a influência do terceiro corpo. Nos casos de movimento rotativo, os elementos de superfície em contato, terceiro corpo, se movem a velocidades relativas diferentes.

No caso de movimento de rolamento com superposição de componentes macroscópicos de deslizamento (macro deslizamento), utiliza-se o termo rolamento com escorregamento devido a formação e a influência do terceiro corpo. No caso de movimento rotativo, os elementos de superfície em contato, terceiro corpo, se move a velocidades relativas diferentes, por exemplo, força centrífuga que joga o terceiro corpo produzido na direção oposta ao movimento.

A Figura 20 mostra a representação esquemática da contribuição do rolamento com superposição de componentes sendo: o modo recíproco linear e modo pino sobre disco [37].

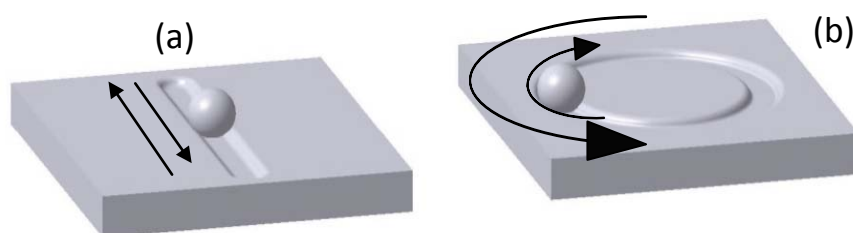


Figura 20 - Representação esquemática da contribuição do rolamento com superposição de componentes no modo recíproco linear (a) no modo pino sobre disco (b) no modo pino sobre disco

4.6 Rugosidade Superficial

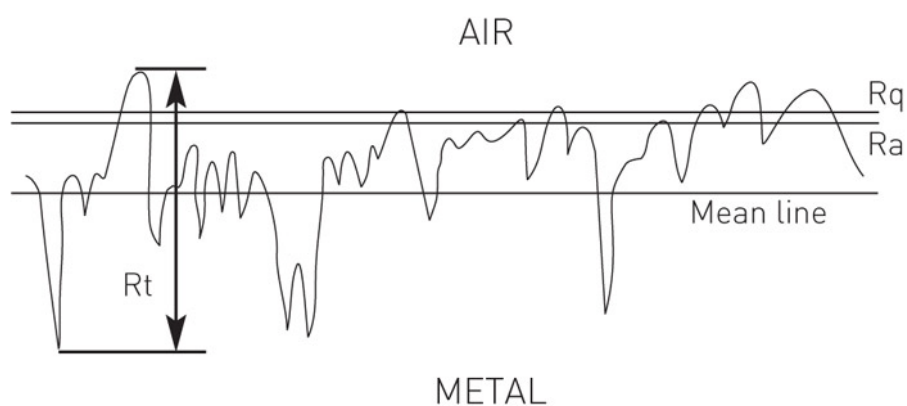
Alguns parâmetros de rugosidade podem ser utilizados para descrever acabamentos superficiais e estes são explicados na norma ISO 4287 e ISO 4288 [45]. Onde R_a , é definida como o desvio aritmético médio do perfil avaliado. O parâmetro equivalente em polegadas é o CLA (linha média central).

R_t é a rugosidade medida pela altura total do perfil pico e vale. Não existe uma relação matemática entre R_a e R_t . A rugosidade média quadrática R_q (equação 3) é definida pela média das alturas onde L é o comprimento h é altura e X a distância analisada:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L h^2(x) dx} \quad (3.0)$$

A norma mostra que se a forma do perfil for senoidal independente dos parâmetros da senóide, R_q será aproximadamente 1,11 R_a , R_q na prática, é usado apenas para superfícies de sistemas óticos, por ter uma melhor relação com qualidade ótica dos materiais este perfil senoidal é exibido através das curvas apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - Representação esquemática de medição de rugosidade: R_t ; R_q e R_a baseadas nas normas ISO4287 e ISO 4288 [45]



4.7 Análises Composição da Química

A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX ou EDS - Energy Dispersive x-ray Detecto) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio-X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. A capacidade de caracterização é devida em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios-X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo que gera a imagem.

4.9 Perfilometria

O perfilômetro óptico funciona a partir do princípio da interferência óptica. Assim toda a informação relativa aos eixos x-y são coletadas como em um microscópio óptico enquanto as relativas à altura (eixo z) são obtidas por interferência óptica. A interferência é medida por um interferômetro de Michelson, que funciona da seguinte forma uma fonte de luz gera um feixe que é dividido por um semi-espelho, então parte do feixe incide em uma referência plana e é refletida na direção do detector, a outra parte do feixe incide na amostra e é então refletida para o detector, a diferença de caminho óptico entre os dois feixes e a mudança na frente de onda ocasionada pelo contorno das superfícies de reflexão produz um padrão de interferência que é percebido pelo detector. O padrão de interferência está relacionado com as informações relativas à altura da amostra.

Existem dois tipos de medidas no perfilômetro óptico interferométrico:

- 1) PSI Phase-Shifting Interferometry: Uma translação mecânica precisa do sistema óptico altera precisamente o comprimento do caminho óptico do feixe proveniente da amostra. O ajuste de franjas são periodicamente gravados pela câmera, produzindo uma serie de interferogramas. Cálculos computacionais combinam os interferogramas para determinar a altura do perfil. O PSI é usado para superfícies muito lisas como espelhos ou amostras super polidas com rugosidade abaixo de 160nm.
- 2) VSI Vertical Scanning Interferometry: Um transdutor interno e uma câmera CCD registram periodicamente as franjas. Assim que cada ponto da superfície fica em foco, a modulação de cada ponto alcança um máximo quando o transdutor passa pelo foco. Pela gravação de altura na modulação máxima, o sistema pode determinar a altura de um pixel. O VSI é usado para superfícies com rugosidade entre 160nm ate 1mm.

Objetivas: Existem diversas objetivas disponíveis e podem ser montadas em ate quatro por torre. Cada objetiva tem distancia diferente de trabalho em relação à amostra e uma diferente ampliação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na caracterização dos materiais a serem estudados, assim como os métodos e caracterização empregados.

5.1 Composição e Preparação do Substrato

Para a realizar o crescimento dos filmes DLC, utilizou-se como substratos uma liga Ti6Al4V com composição semi quantitativa especificada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições de Ti6Al4V.

| ELEMENTOS | PESO(%) | ATOMICA(%) |
|------------------|----------------|-------------------|
| Al | 8,21 | 9,48 |
| Ti | 133,79 | 87,08 |
| V | 5,62 | 3,44 |
| Total | 147,61 | - |

Esta composição foi quantificada através da técnica de EDX, o equipamento utilizado para esta análise foi o MEV-EDS da Oxford Instruments, modelo Carl Zeiss EVO MA15, do laboratório de análise de materiais do IP&D/Univap mostrado na Figura 22. Durante as análises foi utilizada uma tensão de aceleração de elétrons da ordem de 20kV.

Figura 22 - Foto do microscópio eletrônico de varredura do IP&D/Univap

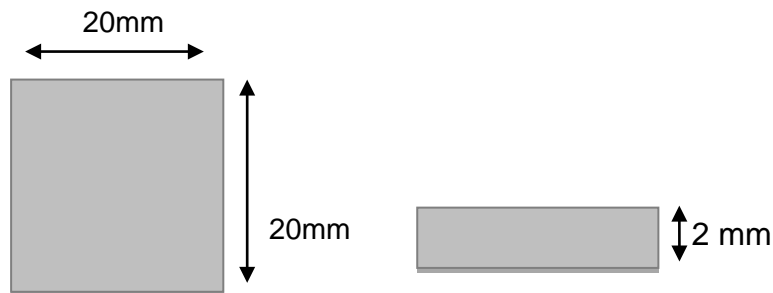


Esta liga é normalmente utilizada na indústria aeronáutica, aeroespacial também muito empregada na área biomédica devida sua alta resistência à tração e boa capacidade de conformação, boa resistência à corrosão apesar de apresentar redução de soldabilidade [46].

Além do substrato de liga de titânio foi utilizado um substrato de silício destinado às caracterizações espectroscópicas para avaliar a estrutura química do filme de carbono e também para e avaliar a espessura do filme.

Após inumeros testes de definição dos melhores parâmetros de deposição, para versão aqui apresentada utilizou-se 4 amostras com medidas 20X20mm com espessura de 2mm conforme mostra a Figura 23.

Figura 23 - Dimensões das amostras utilizadas



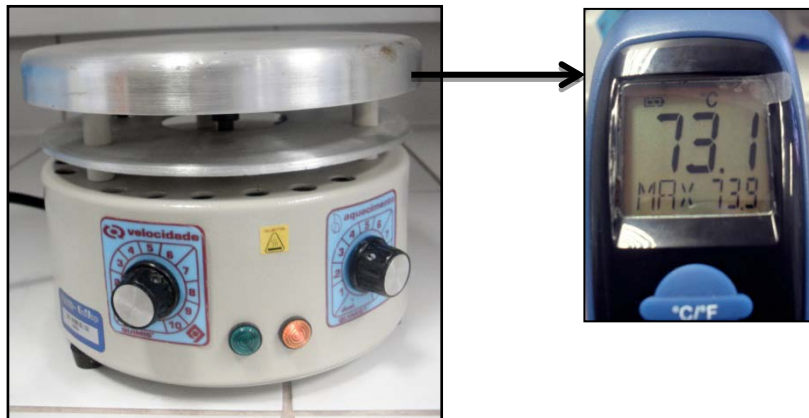
Primeiramente as amostras foram fixadas com cristal bonder em um suporte circular de diâmetro de \varnothing 80mm conforme ilustrado na Figura 24 com a finalidade de que todas as amostras atingissem o mesmo grau de polimento garantindo a rugosidade similar entre as amostras.

Figura 24 - Demonstração do suporte e amostras fixadas com cristal bonder



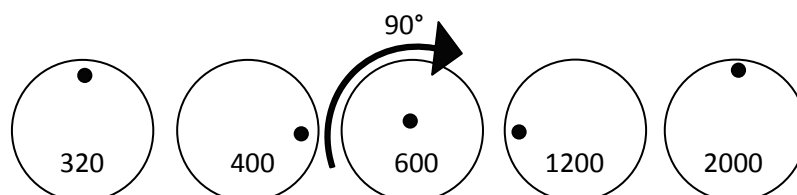
O cristal bonder é uma cola a base de etileno glicol e anidrido fitalico utilizada na fixação das amostras em superfícies metálicas e é solúvel em solventes orgânicos. Esta cola se encontra em forma de solido, neste processo a temperatura de trabalho para a fusão do cristal foi de 73,1°C. Para alcançar este ponto de fusão utilizou-se um aquecedor da marca Quimis apresentado na Figura 25, o porta amostra como é feito de aço troca calor com o aquecedor. Uma amostra de cristal bonder do tamanho 2-3mm foi posicionado sobre o aquecedor até a temperatura de 73,1 °C, em seguida a amostra é posicionada por deslizamento sobre o cristal bonde derretido e após 15 minutos sem aquecimento a cola solidificará deixando assim as amostras fixadas e com boa planicidade.

Figura 25 - Fotografia do aquecedor usado no processo de fixação das amostras



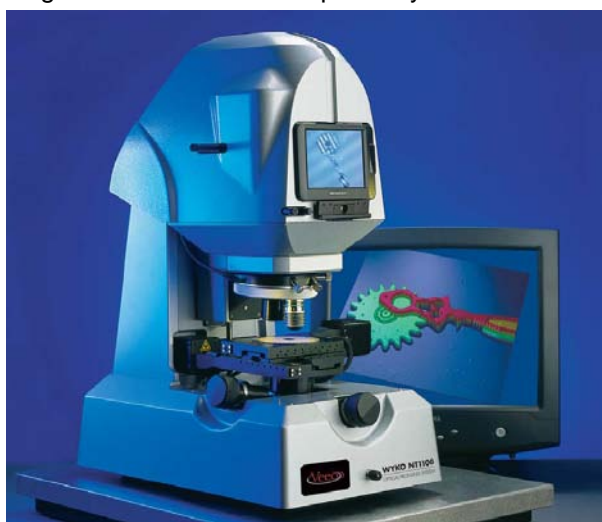
Depois de fixar as amostras, foi dada sequência ao processo de lixamento e polimento seguindo a ordem de granulométrica decrescente das lixas de 320, 400, 600, 1200 e 2000. A mudança de uma lixa para outra mais fina foi realizada mudando-se a direção 90° em cada lixa subsequente até desaparecerem os traços da lixa anterior como apresentado na Figura 26. Após o lixamento até a lixa 2000 foi realizado um polimento com sílica a base de alumínio com diâmetro de partículas da ordem de 3µm.

Figura 26 - Sequência de etapas entre lixas do processo de lixamento



Após o polimento as amostras foram retiradas do suporte por aquecimento e a remoção de resíduos do cristal bonder das amostras foi feito com uso de acetona em capela de exaustão. As “amostras tratadas foram analisadas no modo VSI quanto a rugosidade e morfologia no programa Vision” do Perfilômetro optico Wyko modelo NT 1100 existente no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), apresentado na Figura 27. Esse equipamento funciona com o princípio dos microscópios ópticos 3D por meio de lentes interferométricas e proporciona aquisição de imagens de maior resolução do que um microscópio ótico convencional.

Figura 27 - Perfilômetro optico Wyko modelo NT 1100



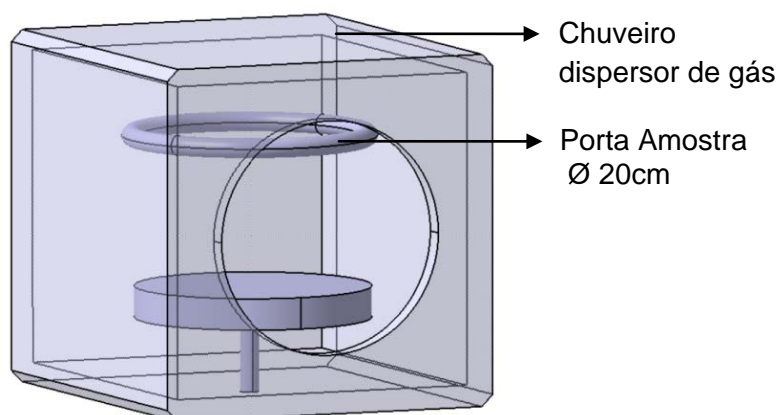
Fonte: (catalogo da Veeco).

5.2 Procedimentos de Deposição

Para a deposição dos filmes foi utilizado um reator da marca NANO-MASTER modelo: NPE4000, o reator tem integrado o sistema PECVD utilizado para crescimentos dos filmes de carbono, esta técnica também é conhecida como plasma frio. Denominado assim devido ao fato de a energia cinética (temperatura) dos elétrons ser muito maior que a dos íons [23,24].

Para geração do plasma, utiliza-se um chuveiro de eletrodo RF como fonte de alimentação para a distribuição de gás ilustrado através da Figura 28. A câmara do reator pode ser aquecida ou resfriada resistivamente com circulação de água gelada.

Figura 28 - Ilustração da câmara do reator, evidenciando o chuveiro dispersor de gás e o porta amostra



A câmara do reator é evacuada para baixa pressão $1,33 \times 10^{-5}$ Pa utilizando 250 L/seg bomba turbomolecular juntamente auxílio de uma bomba mecânica 1,65 L/seg. A unidade padrão possui três linhas de gases reativos e um inerte e quatro controladores de fluxo de massa.

O equipamento apresentado na Figura 29 é automatizado, garantindo assim os parâmetros tais como: pressão, temperatura, frequência, potência entre outros.

Figura 29 - Reator automatizado NPE4000 NANO-MASTER.[24]



O procedimento de deposição do filme de DLC foi realizado em duas etapas, primeiramente o processo de limpeza utilizando plasma de Argônio seguido do

processo de deposição do filme de DLC utilizando com precursor de carbono o gás metano, os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 4.

Após a limpeza química em banho de ultrassom, as amostras foram posicionadas na “porta amostras” do reator para iniciação das etapas de limpeza a plasma e deposição do filme DLC. As amostras foram depositadas individualmente para rastreamento da repetibilidade dos parâmetros. Os parâmetros controlados foram: pressão; potencia; temperatura; tempo; pulso e frequência. Conforme apresentados na Tabela 4. Os parâmetros foram controlados em todos os processos de tal modo poder realizar a rastreabilidade e a repetibilidade do filme e observar a variação dos parâmetros tribológicos sobre superfícies “quase idênticas”.

Tabela 4 - Parâmetros de limpeza e deposição dos filmes

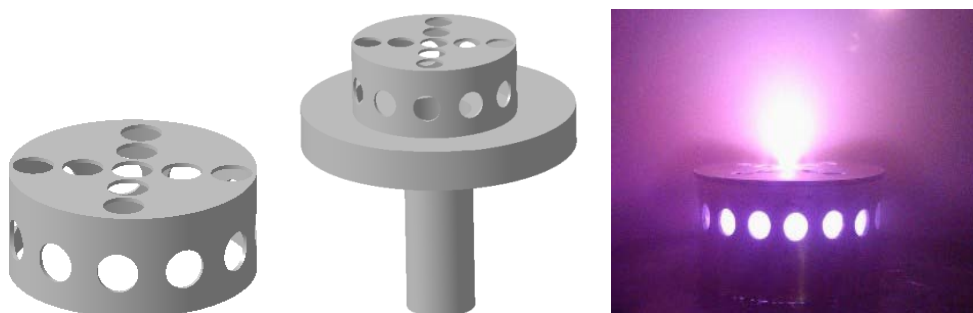
| Parâmetros de Limpeza Argônio (30 sccm) | | | | | |
|---|-----------------|--------------------|--------------|--------------|-------------------|
| Pressão | Potencia | Temperatura | Tempo | Pulso | Frequência |
| 3,5 Pa | 200 W | 22°C | 10 min | 4,5 µs | 150 mHz |
| Parâmetros de deposição do Filme Precursor de Metano (20 sccm) | | | | | |
| Pressão | Potencia | Temperatura | Tempo | Pulso | Frequência |
| 3,5 Pa | 200 W | <100°C | 2 Horas | 4,5 µs | 150 mHz |

As etapas de deposição do filme são iniciadas com o reator limpo. A limpeza do reator é uma etapa inicial e fundamental tendo em vista que os filmes de DLC são isolantes mesmo em espessuras extremamente finas. O isolamento da parede do reator muda a física do plasma e interfere na deposição. Por esse motivo a seguir está descrito as etapas de limpeza do reator: A limpeza é realizada inicialmente com plasma de oxigênio e argônio para promover um destacamento do filme aderido as paredes. Esse processo é realizado durante um período de 10 a 30 minutos utilizando uma mistura de 20sccm de argônio + oxigênio. A limpeza segue com a abertura do reator e processo de lixamento físico com lixa 600 para remoção do filme que se manteve aderido. O pó produzido no lixamento é aspirado com uso de um aspirador de pó. Em seguida o interior reator é limpo com álcool isopropílico até que não reste nenhum particulado. O chuveiro dispersor de gás passa por desentupimento das aberturas com uso de fios metálicos e jatos de ar. Após a conclusão da limpeza do reator. As amostras são posicionadas e inicia-se a etapa de limpeza das amostras utilizando argônio. Após a limpeza foi introduzido gás

metano no reator. O metano foi utilizado como precursor de carbono. O metano foi adicionado até atingir a pressão de trabalho de 6,66 Pa.

O controle de pressão de trabalho é feito pela vazão do fluxo de gás bem como pela velocidade de bombeamento do sistema de bombas turbo e mecânica acoplada ao reator. Durante o processo de deposição utilizou-se uma gaiola catódica aterrada ao reator para formação de um escudo de plasma. A gaiola utilizada está apresentada na Figura 30, esta gaiola foi aterrada no reator utilização um fio de cobre como conector assim evitando que durante a deposição a gaiola não sofresse um processo de “sputtering”. O confinamento do plasma pelo escudo garante uma melhor uniformidade do filme sobre a superfície da amostra.

Figura 30 - Representação esquemática da gaiola usada como escudo de plasma



O processo de deposição foi realizado durante o período de 2 horas seguindo o parâmetro descrito na Tabela 4. Ao término do crescimento do filme as amostras foram mantidas a vácuo no reator por um período de aproximadamente 2 horas para redução da temperatura. Durante o processo de deposição a temperatura alcançou o valor de 100°C. O procedimento de resfriamento foi realizado lentamente para evitar que as amostras sofressem um choque térmico, fazendo com que ocorresse o stress do filme. O controle de temperatura controlada pelo reator permitiu o controle fixo da temperatura, contendo processo de resfriamento no porta substrato evitando o aumento de temperatura durante processo de deposição, que não deve ultrapassar os 200°C para evitar que o filme mude para fase grafite.

5.3 Espectroscopia Raman

A estrutura química dos filmes de DLC foi estudada utilizando um sistema micro Raman de espectroscopia. O equipamento utilizado foi um Renishaw 2000 com um laser iônico de Ar^+ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente $0,6 \text{ mW}$ e a área do laser de aproximadamente $10 \mu\text{m}^2$. O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em 1332 cm^{-1} .

As medidas foram realizadas no ar e à temperatura ambiente. A Figura 31 mostra uma fotografia do sistema utilizado alocado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE na cidade de São José dos Campos.

Figura 31 - Sistema para espectroscopia Raman Renishaw 2000 do LAS/INPE



5.4 Teste de Esclerometria

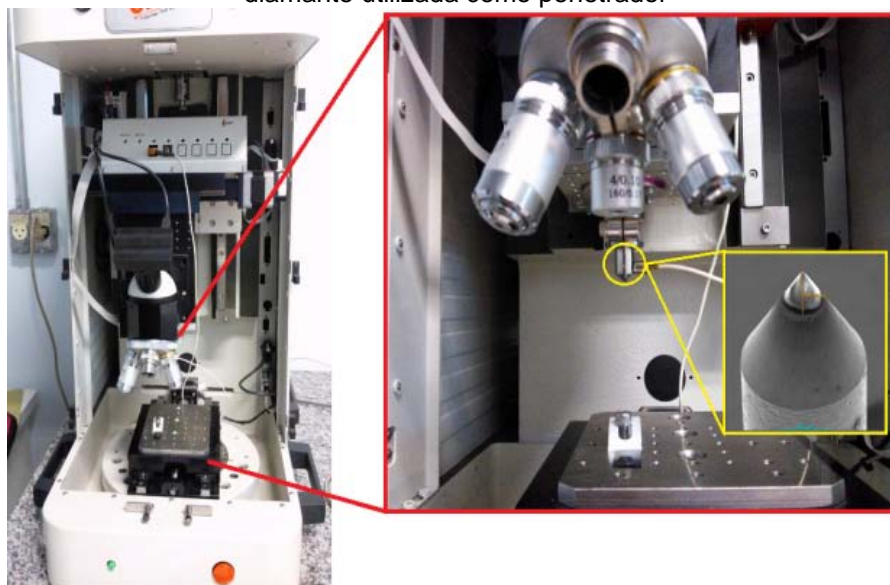
O tribometro utilizado para realização do teste de esclerometria é composto por um microscópio ótico, sensor acústico, sensores de carga onde se fixa o contracorpo (esfera ou pino que ficará em contato com a amostra durante o ensaio). O sensor de carga tem capacidades de aplicação de força que variam de 0 a 200N [48].

O sensor acústico detecta ondas acústicas pertencentes à gama de frequências entre os 50 e 400 kHz, sendo insensível às vibrações mecânicas dos instrumentos (0 - 30 kHz). Durante o teste são emitidas ondas acústicas elásticas resultantes do deslizamento entre corpo e contra corpo e conseqüentemente da energia desprendida no instante das falhas de aderência. Posteriormente a intensidade do sinal é integrada em relação ao tempo e transformada num espectro de energia, possibilitando a correlação do sinal ao mecanismo de falha de aderência. A força tangencial calculada pela relação entre a força normal e a força lateral fornece dados importantes acerca do coeficiente de atrito.

Para analisar a aderência dos filmes de foi realizado o teste de esclerometria (scratching test). O teste avalia a adesão, o coeficiente de atrito e a tenacidade de recobrimentos. Quando o filme não estiver aderente no substrato ocorre o desprendimento do recobrimento com a formação inicial de trincas expondo o substrato, podendo levar o conjunto substrato/recobrimento a uma falha catastrófica [49]. O desprendimento do filme no substrato ocorre para minimizar a energia elástica armazenada [50].

A Figura 32 mostra uma fotografia do tribômetro modelo UMT 2 do fabricante Bruker, utilizado neste trabalho.

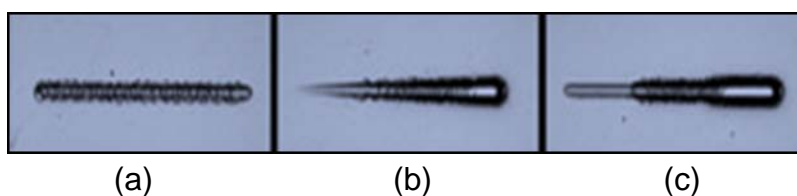
Figura 32 - Tribômetro UMT 2- Bruker utilizado para ensaio de riscamento detalhe da ponta de diamante utilizada como penetrador



O equipamento utilizado nas caracterizações tribológicas dos filmes de DLC aqui estudado é um tribômetro modelo UMT do fabricante CETR-2, este equipamento é utilizado nas medições de propriedades de atrito e desgaste de combinações de materiais e lubrificantes sob condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera.

A aplicação da força pode ser discriminada de três modos: constante, progressiva e por incrementos. Onde a carga gera risco com característica distinta, conforme mostra a Figura 33.

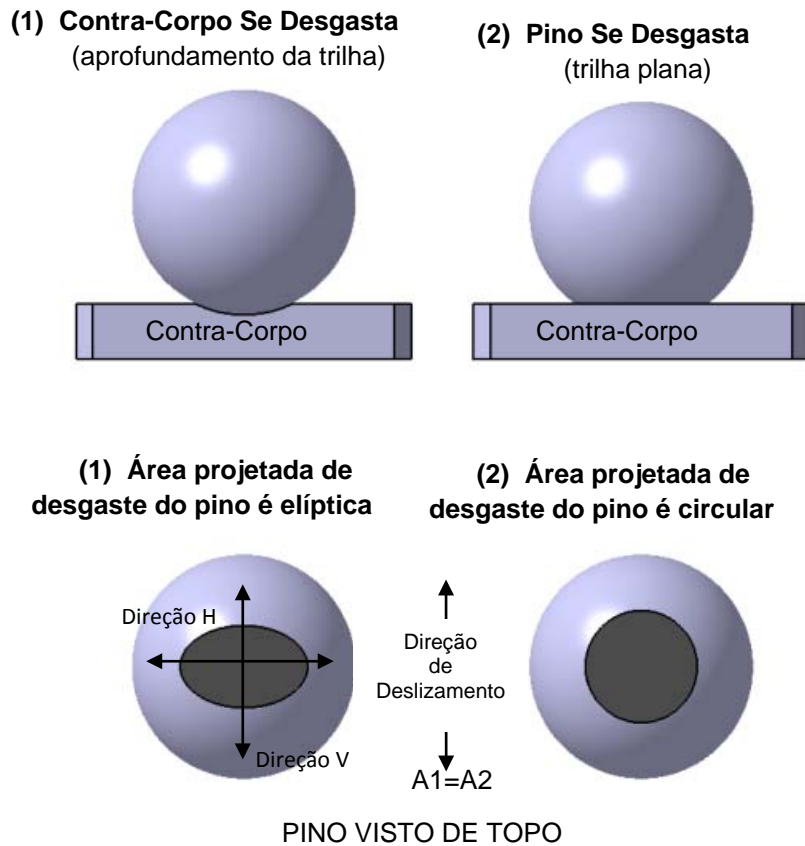
Figura 33 - Tipos de aplicação de cargas: (a) constante, (b) progressiva, (c) por incrementos [51]



Por outro lado, no ensaio de atrito é utilizado um esfera de aço quanto mais circular for a área da esfera, maior será o desgaste do pino e menor o desgaste do contra-corpo. Nesse caso a área do pino é quase plana. Assim uma forma de analisar a ocorrência ou não de aprofundamento da trilha do contra-corpo é através da comparação das duas diagonais ortogonais da área formada no pino.

O ensaio de desgaste foi realizado com esfera de aço 304 contra o filme de DLC, o aço 304 foi escolhido como contra corpo por ser um dos aços de maior uso na indústria automobilística. O deslizamento foi no modo reciproco linear entre esfera e o substrato. o volume desgastado na esfera é avaliado sob duas considerações: Desgaste com geometria elíptica da esfera quanto mais profundo esse desgaste, maior será a faixa de contato das laterais transversais da esfera com a superfície desgastada. Assim o desgaste na esfera será menor e no filme será maior. A Figura 34 mostra o esquema de uma situação onde há o aprofundamento do pino na trilha e a ocorrência de desgaste elíptico da esfera [52, 53].

Figura 34 - Representação esquemática de duas situações de desgaste nos ensaios. (1) Desgaste preferencial do contra-corpo e (2) desgaste preferencial do pino (Adaptado [53])



Os parâmetros utilizados para os ensaios de esclerometria estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros do ensaio esclerometria.

| PARÂMETROS | |
|--------------------------------|-------------|
| Tipo de carregamento | Progressivo |
| Tipo de penetrador | Rockwell C |
| Carga de aplicação | 30N |
| Velocidade de aplicação | 1mm/s |
| Deslocamento horizontal | 0,3N/min |
| Quantidade de riscos | 3 |

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

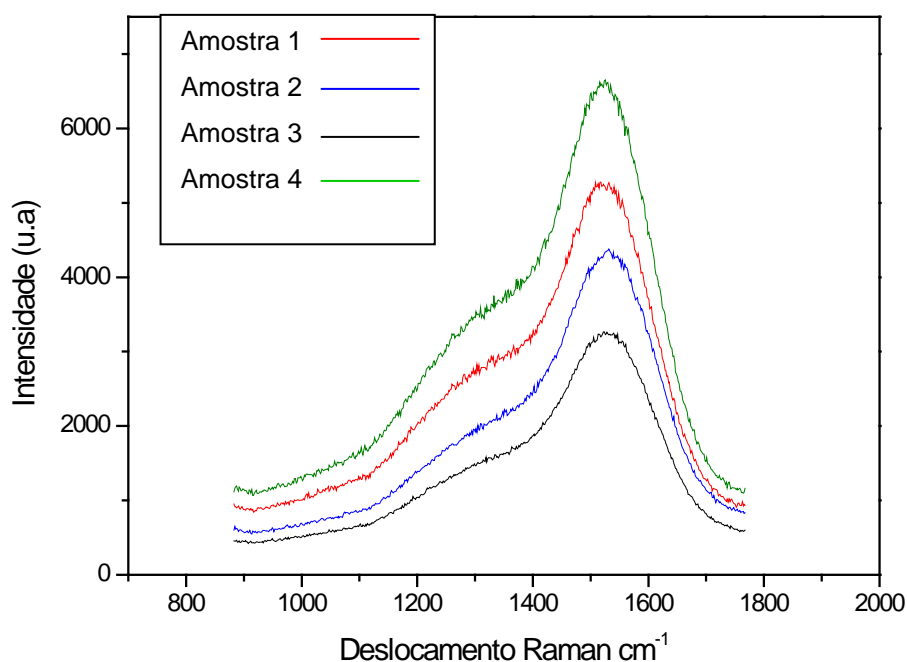
Os resultados e discussões estão divididos na sequência de avaliação da preparação dos substratos quanto à rugosidade e morfologia dos mesmos. Os filmes produzidos foram analisados quanto à estrutura química por espectroscopia de espalhamento Raman. Os filmes com estrutura química semelhante foram submetidos aos testes tribológicos. Os testes tribológicos foram sequenciados em: avaliação do atrito e desgaste entre o par esférico de aço 304 e o filme de DLC em atmosfera ambiente com parâmetros descritos na Tabela 4 e a avaliação da carga crítica foi realizada com ponta Rockwell com parâmetros descritos na Tabela 5. Os resultados e discussões estão apresentados a seguir.

6.1 Análise de espectroscopia Raman

Na Figura 35 são apresentados espectros Raman de filmes de DLC mostra um gráfico de espectroscopia Raman indicando o deslocamento no eixo X em cm^{-1} e no eixo Y a intensidade em unidades arbitrária. No lado esquerdo é apresentado uma legenda nas cores verde amostra 1, amostra 2 na cor vermelha, amostra 3 na cor azul e amostra 4 na cor preta. Todos os filmes de DLC foram depositados via técnica PECVD utilizando os mesmos parâmetros de deposição apresentados na Tabela 4 e gás metano como precursor de carbono.

São observados quatro espectros referente as amostras analisadas. Pode ser visto neste gráfico as curvas características dos filmes de DLC, apresentando dois picos conhecidos como banda D que representa a desordem do filme centrada em aproximadamente 1350 cm^{-1} e a banda G que representa a fase gráfica localizada entre 1580 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} .

Figura 35 - Espectros de espalhamento Raman de filmes de DLC

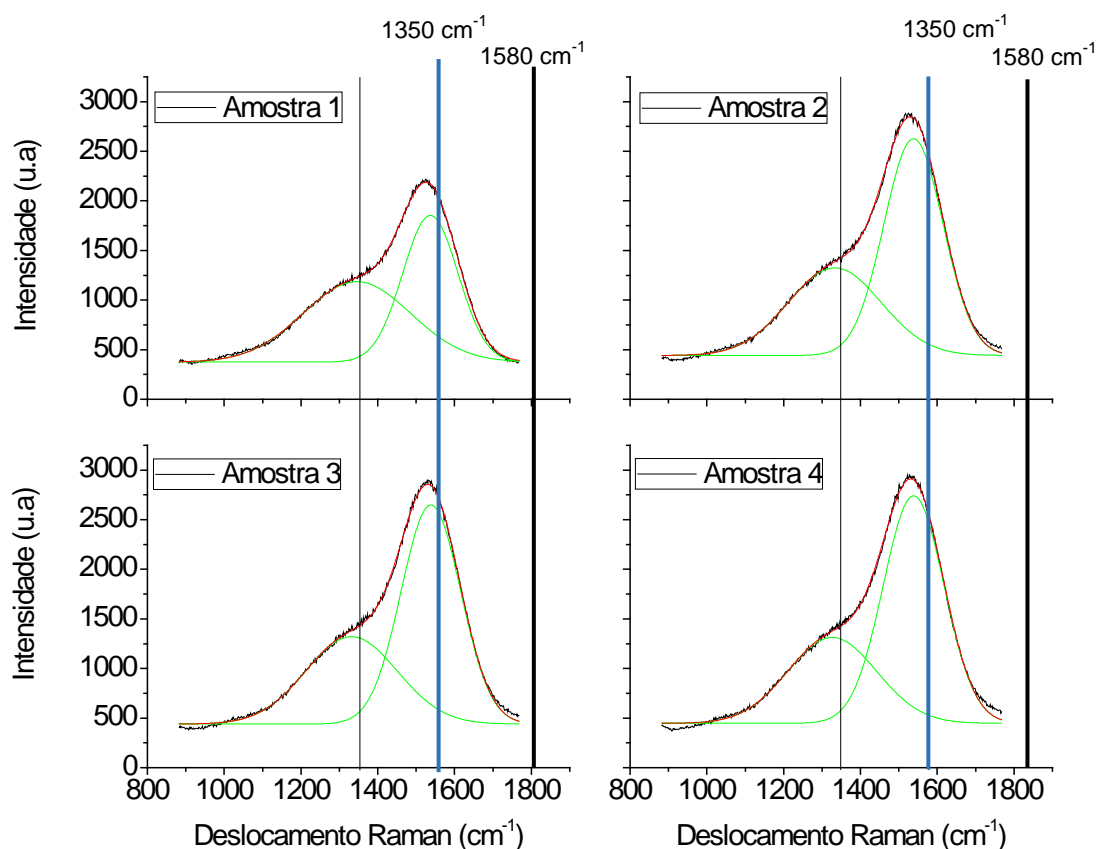


A Figura 36 apresenta 4 gráficos provenientes da separação dos gráficos sobrepostos na Figura 35. Os gráficos apresentam 2 linhas, outra na cor azul indicando a região da banda D e uma linha na cor preta indicando a banda G.

A separação desses gráficos foi utilizada para deconvolução e cálculo das bandas D e G. As linhas foram introduzidas para facilitar a visualização do deslocamento dos picos D e G, ou seja, é possível visualizar que todas as amostras apresentaram um deslocamento das bandas para a região esquerda.

Os resultados de deslocamento de cada amostra estão descritos a tabela da Figura 37 e 38.

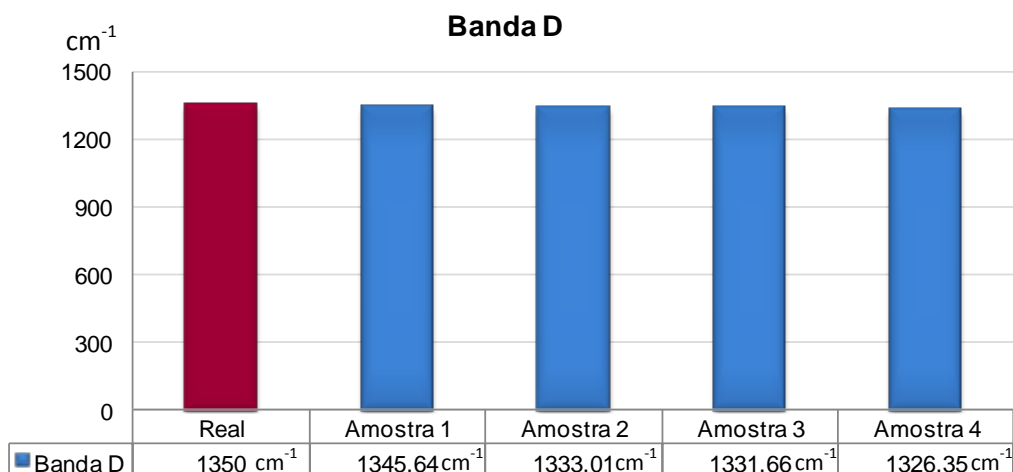
Figura 36 - Posicionamento das bandas D e G nas amostras 1-4



A seguir são apresentadas duas figuras, nelas estão exibidos os gráficos com os valores obtidos nas análises de espectroscopia Raman. No eixo y de cada um dos gráficos estão apresentados valores das bandas D e G e no eixo X a relação do deslocamento das bandas de cada amostra. A banda D está representada na figura 37 em linha na cor azul e a banda G na figura 40 em linha na cor verde. O ponto caracterizado pela cor vermelha em ambos os gráficos indica o valor real das bandas D e G os pontos subsequentes representam o deslocamento da banda em relação a banda original. Este ponto foi colocado para melhor comparação entre o valor e real e os alçados das amostras.

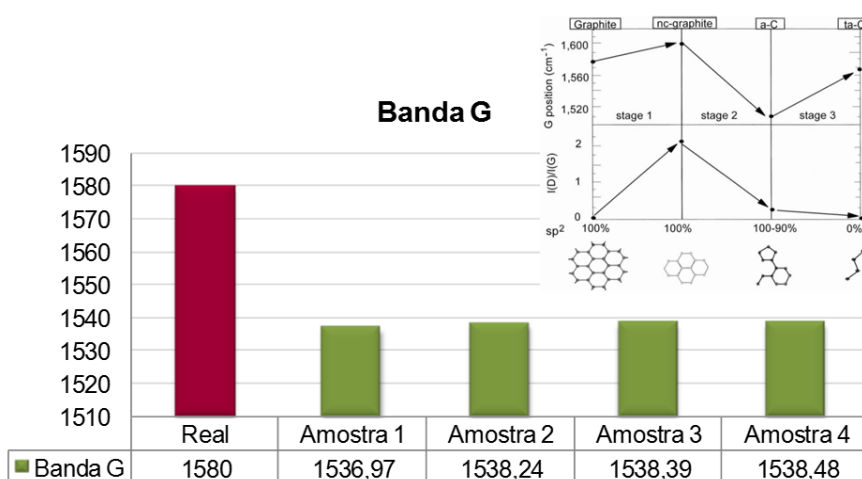
Pode ser observado no gráfico da Figura 37 que a amostra que mais se aproximou do resultado real da banda D com $1345,64 \text{ cm}^{-1}$ foi a amostra 1, e a amostra 4 foi a que se distanciou mais da banda original com deslocamento de $1326,35 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 37 - Gráfico de deslocamento da Raman da Banda D



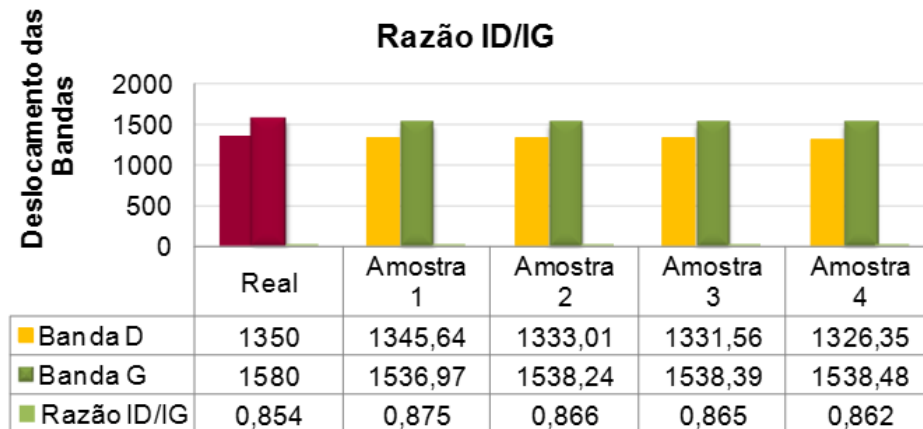
Já o gráfico da Figura 38 apresenta os resultados da fase gráfica, onde compara-se os valores de deslocamento da banda G, em relação ao valor real. Pode ser observado que houve um deslocamento de comprimento de onda para valores menores no total de 44 cm⁻¹ indicando que o filme possui ligações químicas mais próximas a cadeias de carbono conforme discutido no artigo [28].

Figura 38 - Gráfico de deslocamento Raman da Banda G



A razão entre as bandas ID/IG de todas as amostras tenderam a 1 conforme indicado na Figura 39, de acordo com a literatura [28] indica que as amostras possuem maior quantidade de ligações sp² e estrutura química em forma de cadeias e anéis.

Figura 39 - Razão ID/IG e deslocamentos das bandas D e G

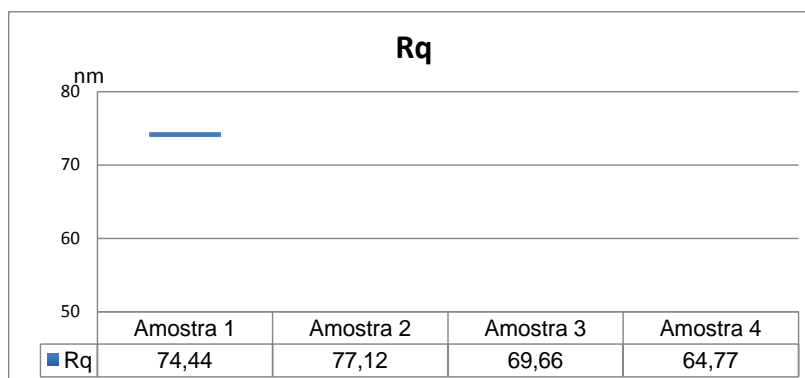


6.2 Análises de rugosidade dos substratos de liga de titânio contendo o filme de DLC.

A Figura 40 mostra os resultados de rugosidade quadrática (R_q) dos substratos revestido com filme DLC. Pode-se observar que a amostra 2 apresentou maior valor de rugosidade 77,12nm e a amostra 4 o menor valor em 64,72nm na região analisada.

Essa variação da rugosidade ocorreu durante o processo de lixamento das amostras. Todas as amostras foram lixadas ao mesmo tempo, porém devido a distribuição de grãos na lixa ocorreu essa variação de rugosidade.



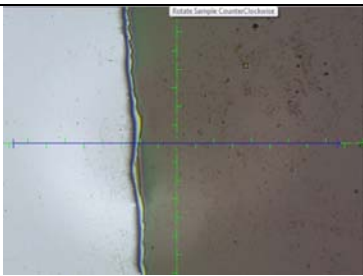

Figura 40 - Rugosidade quadrática dos substratos de Ti6Al4V contendo o filme de DLC



6.3 Resultados das espessuras dos filmes de DLC.

A espessura das amostras foi analisada sobre a superfície do filme de DLC depositado sob silício contendo uma máscara. Esta espessura foi medida utilizando um perfilômetro de contato marca KLA TENCOR e modelo P7. Os resultados estão apresentados Figura 41, onde é possível notar que os valores de espessuras das amostras ficaram próximos e a variação ocorreu em função da diferença em minutos entre uma amostra e outra no processo de deposição. A amostra 1 foi a que apresentou menor espessura e melhor resistência mecânica e estrutural.

Figura 41 - Imagens e espessuras das amostras

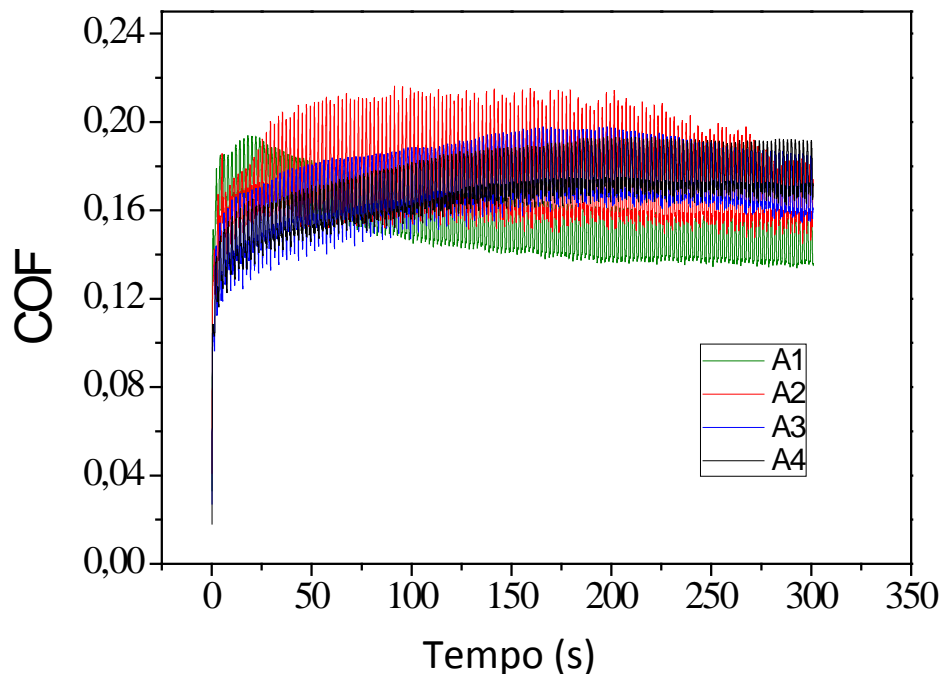
| Imagem de microscopia óptica | Resultados de espessura |
|---|-------------------------|
| Amostra 1 | |
|  | 323,73 nm |
| Amostra 2 | |
|  | 338,05 nm |
| Amostra 3 | |
|  | 389,17 nm |
| Amostra 4 | |
|  | 384,72 nm |

6.4 Resultados COF de Atrito

A Figura 42 mostra um gráfico de resultado de atrito onde é apresentado o eixo X o tempo em segundos e o eixo Y o coeficiente de atrito. O par utilizado nesse teste foi esfera de aço 304 com 4mm de diâmetro, a esfera foi atritada contra o filme

de DLC com força normal de 5 N. A distância do percorrida foi de 10mm. A trilha varrida foi no modo recíproco linear de forma que o terceiro corpo formado é mantido na trilha como indicado em [32]. O tempo de varredura foi de 300 segundos com uma frequência de 0,5 Hz. Pode ser visto nesse gráfico que após o tempo de 200 segundos todos os valores culminaram para uma mesma região de estado estacionário. O gráfico é representado pelas cores verde (amostra 1), vermelha (amostra 2), azul (amostra 3) e preta (amostra 4).

Figura 42 - Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo

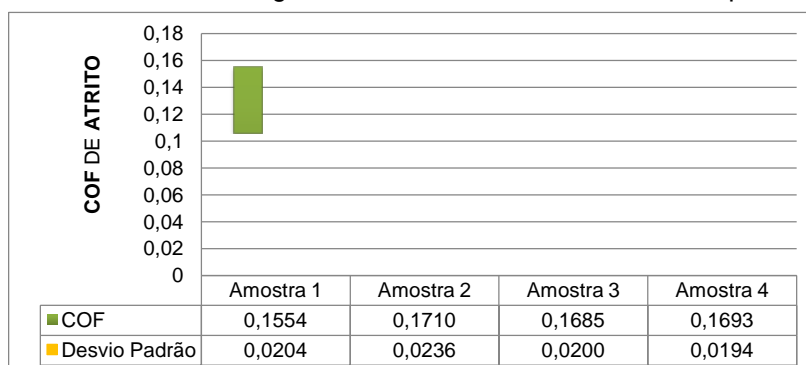


A Figura 43 apresenta um gráfico de barras com os resultados do COF gerados pelo teste de atrito, onde estão apresentadas 8 barras 4 verde representando o valor do COF de atrito e 4 amarela representando o valor do desvio padrão calculado através da equação 4:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.0)$$

As amostras apresentaram baixo valor de COF valores já esperados para os filmes de DLC, pois como atuam como lubrificante sólido possuem baixo COF de atrito.

Figura 43 - Gráfico COF de atrito no tempo e desvio padrão



6.5 Análises do volume desgastado via perfilômetro óptico.

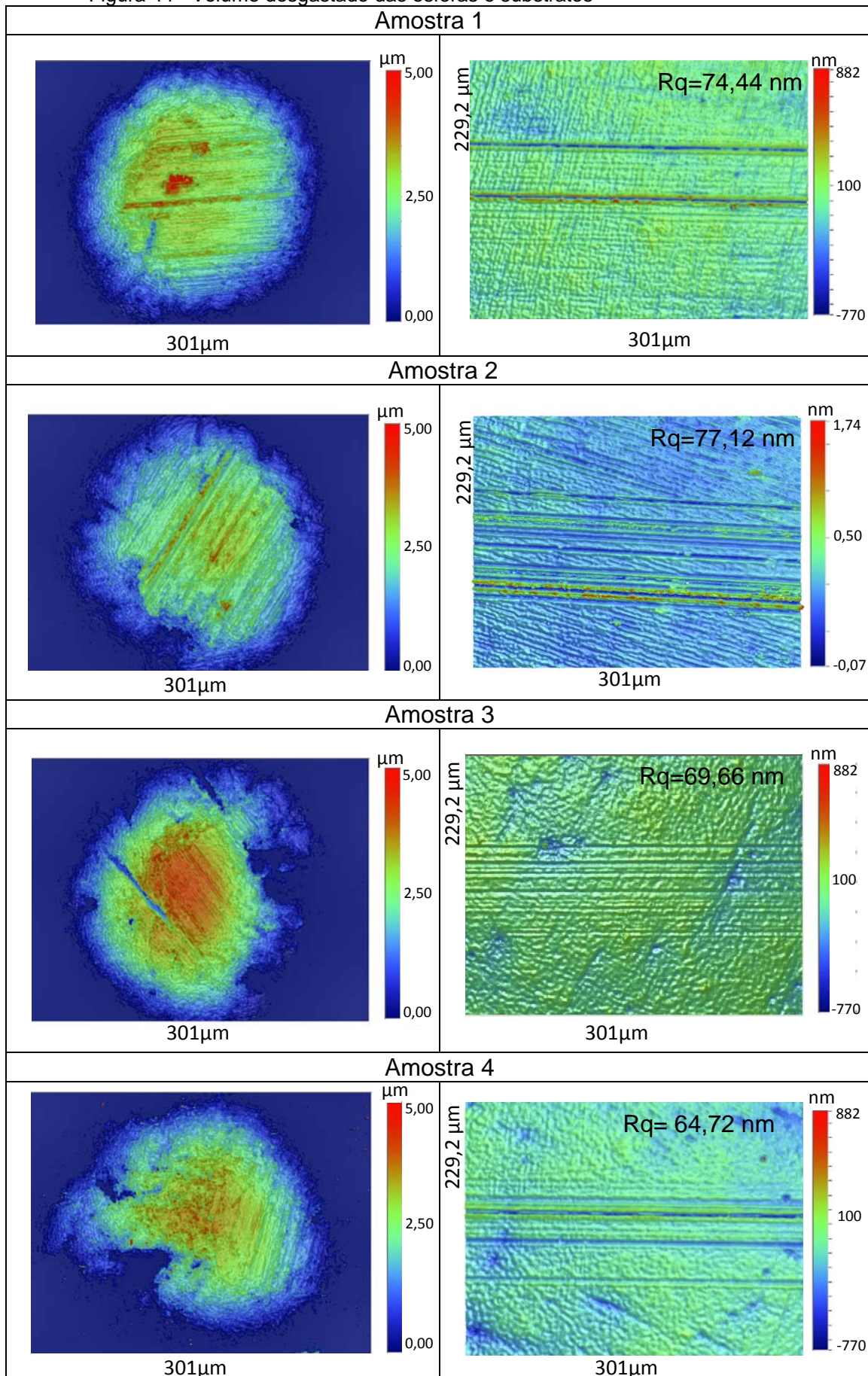
A Figura 44 mostram imagens da superfície da esfera e da trilha gerada no substrato durante o teste de atrito das quatro amostras analisadas. Todas na escala de 229,2 μ m X 301,3 μ m. Sendo quatro imagens da calota esférica da esfera de aço 304 e quatro imagens retangulares de uma região central da trilha de 10mm revestida com DLC.

A trilha foi gerada sob força normal de 5N por 300 segundos. Pode ser visto nessas imagens o desgaste da esfera e das amostras. A área projetada do desgaste da esfera de acordo com o artigo [52] indica que se o desgaste foi de geometria elíptica esse ocorreu preferencialmente na amostra, ou seja, o pino desgastou menos do que a amostra. De acordo com a literatura [52] se a área projetada da esfera apresentar um desgaste circular o desgaste ocorreu tanto na trilha como na esfera. Como pode ser visto na figura 43 de (a–h) houve desgaste no esfera e no substrato. Na esfera o desgaste apresentou característica circular, com isso é possível dizer que ocorreu um desgaste no filme e na esfera. Após avaliar os pares tribológicos o volume desgastado foi calculado na esfera utilizando o programa “Vision” do perfilômetro óptico da Bruker modelo Veeco 2008.

O volume utilizado no cálculo foi o volume natural que representa o preenchimento da superfície desgastada com líquido e esse é um dado fornecido

pelo programa. Um cálculo comparativo pode ser realizado por meio de cálculos trigonométricos da área projetada.

Figura 44 - Volume desgastado das esferas e substratos



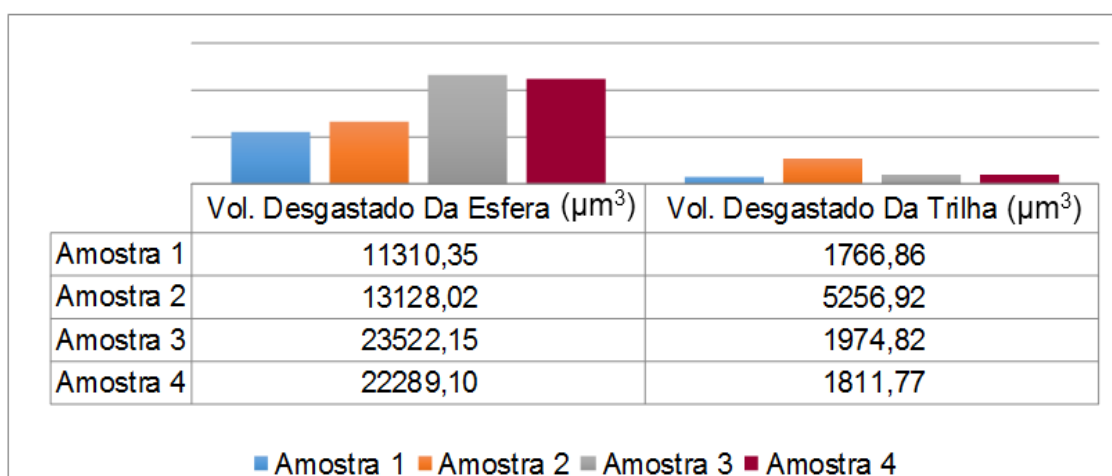
A Figura 45 apresenta um gráfico de barras contendo 8 barras sendo 4 azuis indicando o volume desgastado da esfera e 4 vermelhas indicando o volume desgastado da trilha. O gráfico apresenta também uma tabela com os resultados dos volumes desgastados.

Comparando os resultados entre a esfera e a trilha é visível que a esfera sofreu maior desgaste que a trilha revestida com o filme de DLC.

Pode-se notar que a amostra 2 com maior valor de rugosidade teve maior desgaste sendo $5.256,92 \mu\text{m}^3$. Este desgaste pode ser atribuído a quebra das protuberâncias da rugosidade.

Já amostra com fase diamante mais proeminente, como mostrado nos resultados de espectroscopia Raman, foi a amostra 1, pois foi a que apresentou melhor resistência mecânica exibindo carga crítica LC1 de 30,50N e LC2 37,93N e o menor desgaste na trilha, tendo como volume desgastado $1766,86 \mu\text{m}^3$.

Figura 45 – Volume desgastado da esfera e trilha



6.6 Resultados de Esclerometria

A Figura 46 mostra imagens de microscopia óptica provenientes da trilha de 10mm das amostras de estudadas. Associado a imagem de microscopia óptica estão os resultados do coeficiente de atrito (COF) (linha preta), a emissão acústica (AE) (linha verde) e a força normal (FN) (linha rosa) representado graficamente na figura. A carga crítica é avaliada através do gráfico da Figura 46 (b) por meio da associação das informações emissão acústica, coeficiente de atrito e a força normal

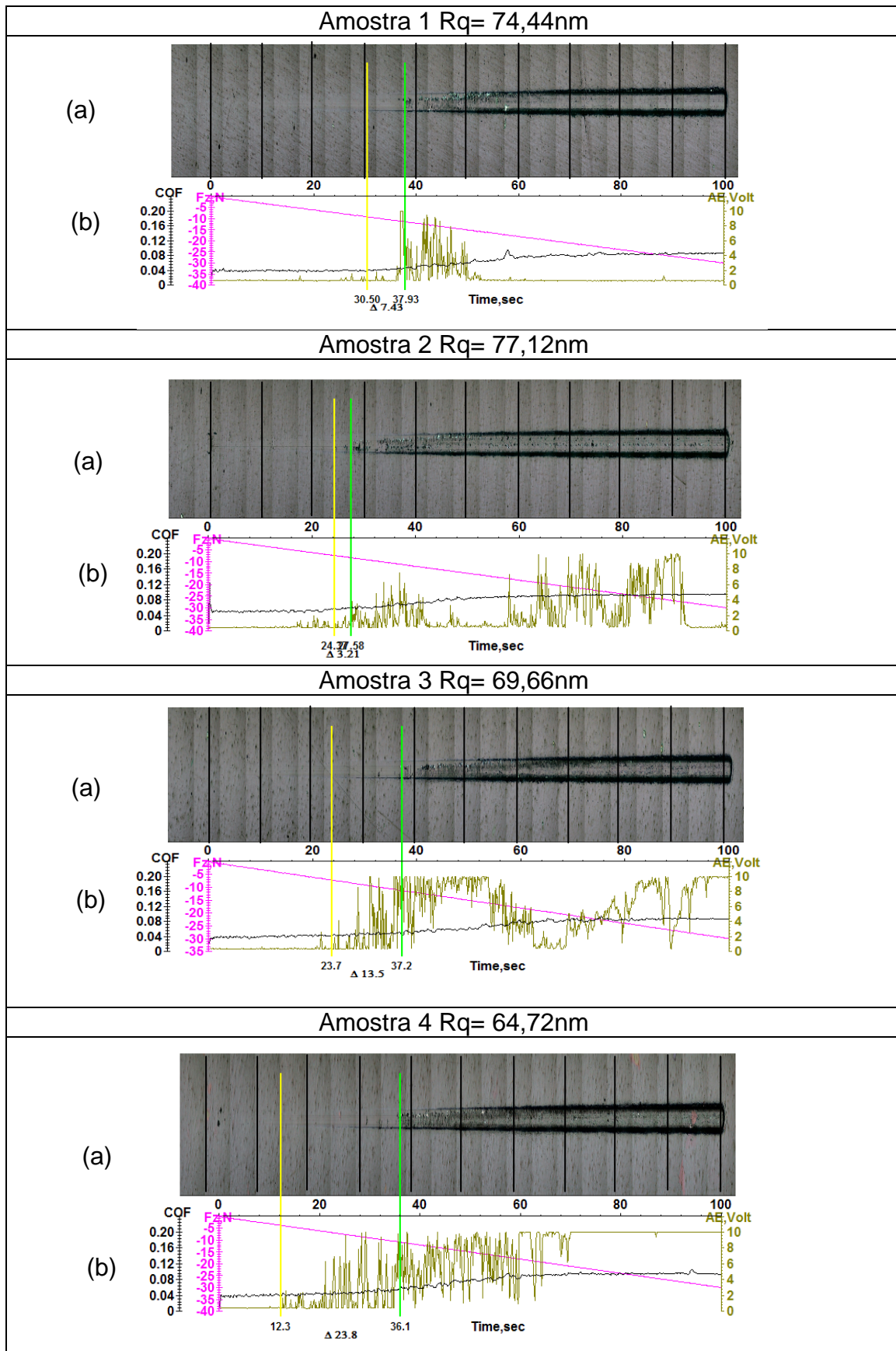
aplicada. A avaliação da trilha é baseada na norma ASTM C1624-05 [32], que indica que a carga crítica LC1 é caracterizada pelo surgimento dos primeiros defeitos ou falhas sem exposição do substrato, e a carga LC2 é dada pelo surgimento da primeira trinca com exposição do substrato. Uma comparação desses resultados pode ser vista na Tabela 6. Nessa tabela pode ser observado que a amostra 1 apresentou maior valor de LC1 e amostra 2 exibiu o menor valor de LC2.

Esse resultado quando comparado com a rugosidade apresentada na Figura 40 pode se concluir que a carga crítica não teve influência da rugosidade. Ou seja, o efeito da rugosidade não propiciou a falha do filme no substrato.

Pode ser visto na Figura 46 que a carga crítica LC1 da amostra 1 ocorreu sob força normal de 30N o sensor acústico registrou aumento do ruído nesse ponto no valor de 2 volts e coeficiente de atrito 0,04, já a LC2 ocorreu em 27,58s.

Nas Figuras 46 (a), apresenta os resultados de esclerometria, sendo possível observar a imagens do risco gerado durante o ensaio, capitado através de um microscópio óptico acoplado no equipamento, nesta imagem foram inseridas 10 linhas no sentido vertical ao risco para facilitar as análises dos resultados.

Figura 46 – Resultados do ensaio de esclerometria



Comparando os resultados das amostras da Tabela 6, observa-se que a amostra que apresentou a menor carga crítica LC1 foi a amostra 4 que teve LC1 depois de (12,3s) sob uma força de 5N e emissão acústica em 2 Volts. O resultado do coeficiente de atrito demonstra que o filme tem uma boa lubrificação entre a ponta e o substrato com coeficiente de atrito de 0,04.

A amostra que apresentou o maior valor de LC1 representando a melhor aderência foi a amostra 1 com LC1 de 30,50. A divergência de aderência (LC1) foi de 40% entre a amostra 4 e a amostra 1. Todas as amostras não apresentaram exposição do substrato apresentando somente resultados de falha coesiva conforme mostrado na Figura 18, esse resultado indica a boa adesão do filme ao substrato.

Já a amostra que resistiu a maior carga crítica LC2 foi a amostra 1 com 37,93. Porém nenhuma amostra apresentou total remoção do filme no substrato.

Tabela 6 – Resultados das cargas críticas LC1 e LC2.

| Amostras | LC1 | LC2 | Rugosidade |
|-----------------|------------|------------|-------------------|
| 1 | 30,50 | 37,93 | 74,4 |
| 2 | 24,31 | 27,58 | 77,12 |
| 3 | 23,70 | 37,20 | 69,7 |
| 4 | 12,30 | 36,10 | 64,7 |

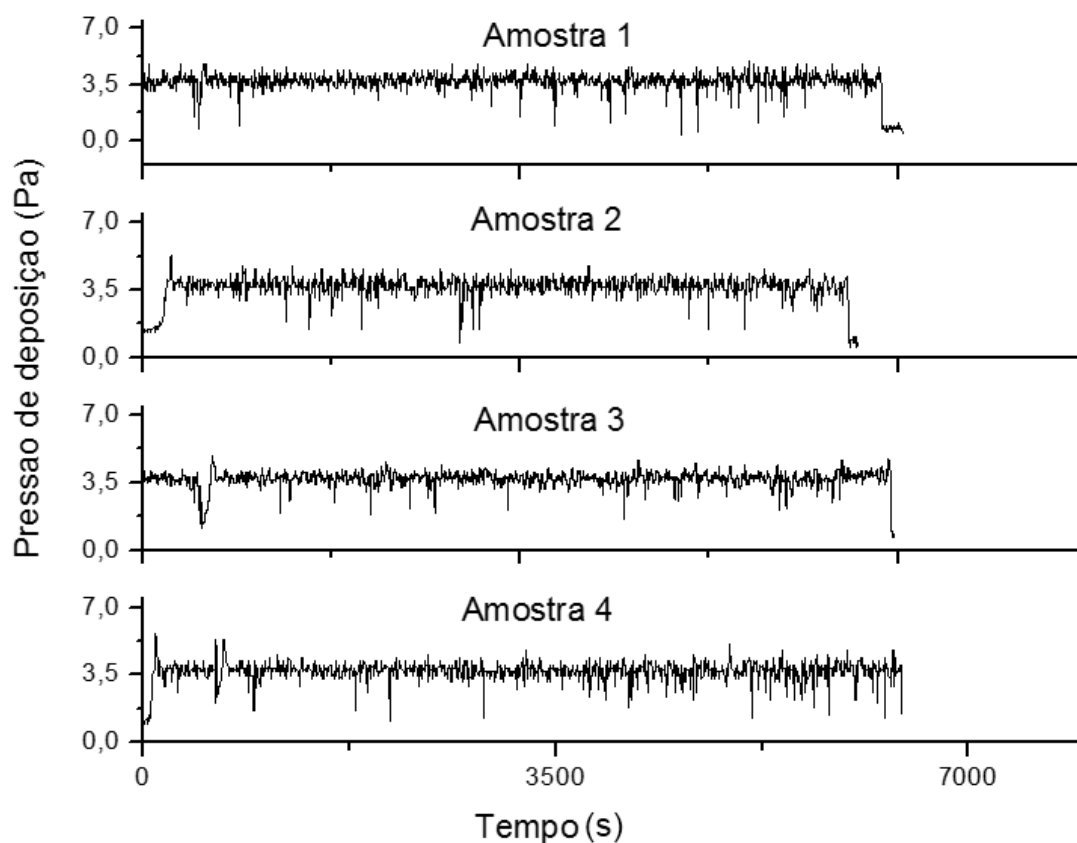
Buscando explicações para os resultados de divergência de aderência mostrado no resultado de carga crítica 1 (LC1) da Tabela 6 foram avaliados dois parâmetros de rastreabilidade no processo. Os parâmetros de rastreabilidade usados nessa etapa foram a pressão dentro da câmara de deposição e o potencial em volts aplicado entre os eletrodos. As variações de pressão e potencial em volts podem influenciar na velocidade e na energia de colisão dos íons. O aumento da pressão diminui o livre caminho médio das partículas e a variação da tensão influencia na corrente elétrica que irá fluir entre as partículas, bem como na termalização dessas. Tanto o livre caminho médio como a termalização das partículas são responsáveis pela energia de colisão das espécies no substrato e conseqüentemente influenciam na aderência do filme. No início da deposição se a

energia de colisão entre os íons e o substrato for baixa a formação de camada de difusão ficará prejudicada.

6.7 Variação da pressão no tempo dentro da câmara de deposição

A Figura 47 mostra quatro gráficos de variação da pressão no tempo dentro da câmara de deposição. Para cada amostra. Pode ser visto nesse gráfico que a pressão na câmara variou pouco e essa variação indica que o livre caminho médio, entre as partículas, foi equivalente.

Figura 47 - Variação da pressão dentro do reator no tempo de deposição para as amostras em estudo

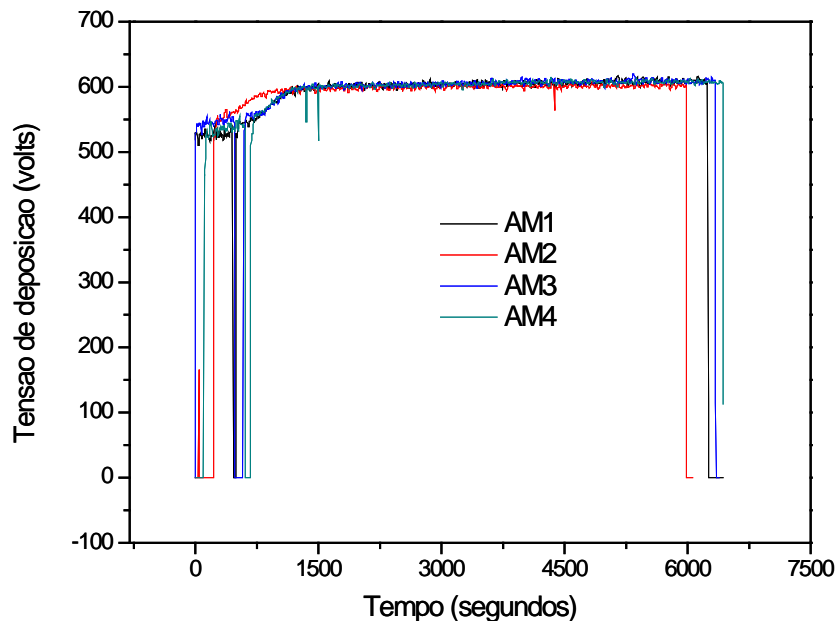


A seguir são apresentados os resultados de parâmetros de potencial em volts aplicado entre os eletrodos durante o processo de deposição no interior da câmara de deposição.

A Figura 48 mostra a extensão do início ao fim da variação da tensão em volts no interior da câmara de deposição. As amostras 1, 2, 3 e 4 estão representadas pelas cores preta, vermelha, azul e verde respectivamente. Pode ser visto nesse

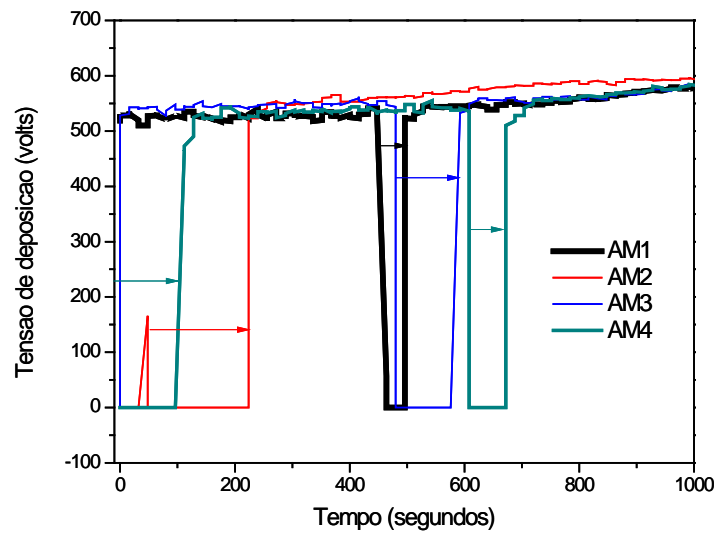
gráfico todas as amostras apresentaram variação de tensão no início da deposição medido entre 0-1500 segundos.

Figura 48 - Extensão do início ao fim da variação da tensão em volts no interior da câmara de deposição



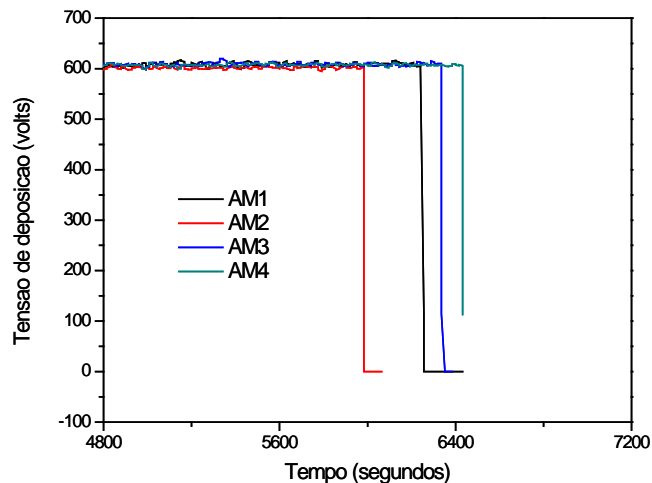
A Figura 49 mostra uma ampliação do início da variação de tensão em volts do interior da câmara de deposição mostrado anteriormente na Figura 48 na região inicial da tensão de deposição no tempo. As setas nas mesmas cores das linhas das amostras apontam a região de área de cada variação. As espessuras das linhas estão variadas para promover efeito de profundidade e facilitar a visualização. Pode ser visto na região das áreas apontadas pelas setas, que a área com variação de tensão no tempo foi maior para amostra 4 e seguiu a sequência decrescente em $Am4 > Am2 > Am3 > Am1$. Sendo a Amostra 1 aquela que apresentou menor variação na tensão de polarização no início de deposição e a amostra 4 a que apresentou maior variação. Consequentemente foi a amostra que apresentou a maior aderência com resultado de carga crítica 1 (LC1) de 30,50N e a menor resistência foi para amostra 4 com LC1 de 12,30N.

Figura 49 – Ampliação do início da variação de tensão em volts do interior da câmara de deposição



A Figura 50 mostra uma ampliação do final da tensão em volts no interior da câmara de deposição da mostrado na Figura 48 na região final da tensão de deposição no tempo. Pode ser observado nessa região que os tempos de deposição tiveram de 800 segundos entre a amostra 2 e a amostra 4. Essa variação representa pequena diferença de espessura entre as amostras apresentado anteriormente na Figura 41.

Figura 50 - Ampliação do final da variação de tensão em volts do interior da câmara de deposição



7 CONCLUSÕES

Nesta dissertação de mestrado foi estudado a preparação de substratos de liga de titânio e o revestimento destes com filme de DLC. Os filmes foram depositados com parâmetros idênticos para subsequente avaliação das propriedades estruturais do filme e a correlação destas com as propriedades tribológicas quanto ao atrito, desgaste e carga crítica. Os filmes aqui depositados apresentaram ligeiras distinções de razão entre as bandas D e G. Para o ajuste das curvas das bandas D e G foi buscado fator de correlação próximo de 1,0 que indica o melhor ajuste. A distinção entre as bandas D e G foram relacionadas com os parâmetros de atrito e pode ser concluído que a amostra de DLC que apresentou o maior valor de carga crítica foi à amostra 1 que obteve maior porcentagem de ligação sp^3 .

O espectro Raman mesmo apresentando uma tendência de semelhança entre uma curva e outra. Quando se analisa a razão I_D/I_G pode se observar que essa razão é uma importante ferramenta para seleção e entendimento do comportamento tribológico dos filmes com menor coeficiente de atrito e maior resistência a carga crítica.

A amostra 2 apresentou o maior valor de rugosidade e o maior valor de coeficiente de atrito. Porém a rugosidade não deve ser atribuída ao aumento do coeficiente de atrito, pois a amostra 1 teve valor de rugosidade próximo ao da amostra 2 e apresentou menor coeficiente de atrito e melhor resistência ao risco.

A redução do coeficiente de atrito também foi estudada em relação ao deslocamento da banda G, conforme mostra a literatura se a banda G desloca para menores comprimentos de onda indica maior presença de ligações sp^2 . A presença da fase gráfica propicia melhor deslizamento da ponta de diamante, formação do terceiro corpo e aumento da resistência mecânica, devido o efeito de lubrificação do grafite. Todos esses fenômenos foram observados na amostra 1, que apresentou menor atrito, maior resistência ao risco e menor desgaste.

A razão entre as bandas I_D/I_G apresentou valores próximos de 1. Pela literatura valores tendendo a 1 indica que o filme possui maior quantidade de ligações sp^2 e estrutura química em forma de cadeias e anéis.

Os filmes foram analisados quanto ao processo de deposição pela rastreabilidade da variação de pressão no tempo.

Os parâmetros de deposição com rastreabilidade e reprodutibilidade produzem filmes com semelhança estrutural. E a aderência foi influenciada pela variação de tensão de polarização no reator no início do processo.

Finalizando pode ser concluído que a superfície macroscópica de um filme de carbono amorfo apresenta como um filme plano de baixa rugosidade e resistente ao risco. Com ampliações em escala micrométrica essa mesma morfologia apresenta variação de rugosidade que influenciam na medida do coeficiente de atrito por propiciarem transferência de material na trilha. A formação de aglomerados de ligações sp^2 e sp^3 também influenciam na resistência mecânica do filme.

Esta dissertação teve como inovação o estudo dessa correlação entre o deslocamento da banda G, a razão I_D/I_G , e a variação da pressão de deposição dos filmes de DLC, possibilitando relacionar os parâmetros tribológicos de atrito, desgaste e resistência ao risco com os parâmetros de deposição.

8 TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Dar sequencia no processo de rastreabilidade a fim de minimizar a divergência ocorrida no processo de deposição de modo a definir um fator de confiabilidade no rastreamento e repetibilidade da amostra.
- ✓ Controlar o procedimento de limpeza do reator a cada deposição de forma a evitar variação de tensão e corrente no plasma.
- ✓ Manter o controle por meio de gravação dos parâmetros de deposição ao longo do processo, a fim de manter a rastreabilidade de todos os parâmetros a cada experimento.

REFERÊNCIAS

- [1] LETTINGTON, A.H. Applications of diamond-like carbon thin films. **Carbon**, v.36, p.555-560, 1997.
- [2] MACIEL, Adeilton P.; LONGO, Elson; LEITE, Edson R.. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, Dec. 2003. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600014&lng=en&nrm=iso>. access on 07 Apr. 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600014>.
- [3] GUGLIOTTI, Marcos. Irving langmuir: o milagre da ciência. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 24, n. 4, Aug. 2001 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000400020&lng=en&nrm=iso>. access on 07 Apr. 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000400020>.
- [4] STURROCK, PETER A. **Plasma Physics**: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical and Laboratory Plasmas. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [5] AISENBERG, Sol; CHABOT, Ronald. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon. **J. Appl. Phys.**, v. 42, p., 2953, 1971. DOI: <http://dx.doi.org.ez102.periodicos.capes.gov.br/10.1063/1.1660654>
- [6] CLAY, K. J. et al. Material Properties and Tribological Performance of rf-PECVD Deposited DLC coatings. **Diamond and Related Materials**, v.7, p.1100-1107, 1998.
- [7] CATHERINE, Y.; COUDERC, P. Electrical Characteristics and Growth Kinetics in Discharges Used for Plasma Depositions of Amorphous Carbon. **Thin Solid Films**, v.144, p.265-268, 1986.
- [8] ROSSI, F. et al. Effect of ion beam assistance on the microstructure of nonhydrogenated amorphous carbon, **Journal of Applied Physics**, v.75, p. 3121, 1994. DOI. <http://dx.doi.org.ez102.periodicos.capes.gov.br/10.1063/1.356164>
- [9] ALLINGER, NORMAN L. et al. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1976.
- [10] ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R**, v.37, 129-281, 2002. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0
- [11] ROBERTSON, J. Mechanical properties and structure of diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v.1, p.397-406, 1992. doi:10.1016/0925-9635(92)90137-D
- [12] FELTRE, R. **Fundamentos da Química**. São Paulo: Editora Moderna, 1999. p. 22-46.

[13] RODRIGUEZ, Gil Capote. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositado em plasma de metano diluído por gases nobre**, 2003. 181f. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

[14] CHEN, F. F.; CHANG, J. P. **Lecture Notes on Principles of Plasma Processing**. New York: Plenum; Kluwer Publishers, 2002.

[15] DAUDT, Natalia de Freitas. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. 2012. 142 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/12735>

[16] TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p.549-554, 2007.

[17] GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v.8, p.428-434, 1999.

[18] JACOB, W.; MOLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Applied Physics Letters**, v.63, p.1771-1773, 1993.

[19] MARTIN, P.J.; BENDAVID, A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition. **Thin Solid Films**, v.394, p.1-14, 2001. doi:10.1016/S0040-6090(01)01169-5

[20] HAKOVIRTA, M.; TIAINEN V-M.; PEKKO, P. Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon, **Diamond Relat. Mater**, v.8, p. 1183-1892, 1999.

[21] ERDEMIR, A. et al. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. **Surf Coat Technol**, v. 82, p. 48– 56, 1996.

[22] DECHANDT, **Caracterização de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra-alto empregado em próteses ortopédicas**. 2005. 100f. Dissertação (Mestrado) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

[23] ERDEMIR, A. Design criteria for super lubricity in carbon films and related microstructures. **Tribology International**, v.37, p.577-583, 2004.

[24] NANO-MASTER, Inc. **nano-master pecvd SYSTEMS**, 2014. Disponível em: <<http://nanomaster.com/pecvd.htm>>. Acesso em: mar. 2014.

[25] IMELIC, B.; VEDRINE, J.C. (ed.). **Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials**. New York: Springer. 1994. (Fundamental and applied catalysis).

- [26] SCHARF, T.W.; SINGER, I.L. Thickness of diamond-like carbon coatings quantified with Raman spectroscopy. **Thin Solid Films**, v.440, p.138-144, 2003.
- [27] FERRARI, A. C. Non-destructive characterization of carbon films. In: DONNET, C.; ERDEMIR A. (eds.). **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2008. p.25-82.
- [28] SILVERIO, M. **Comportamento tribológico de revestimento multifuncional crn-dlc em atmosferas de gases refrigerantes**. 2010. 84f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2010.
- [29] VIEIRA, L. et al. Scratch testing for micro- and nanoscale evaluation of tribocharging in DLC films containing silver nanoparticles using AFM and KPFM techniques. **Surface and Coatings Technology**, v.260, p.205-213, 2014. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.065
- [30] CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 085401, 2005. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085401>
- [31] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review**, v. 61, p.14095-14107, 2000.
- [32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C1624-05: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing**. West Conshohocken, PA: ASTM, 2010. 29f.
- [33] BULL, S. J. Failure Modes in Scratch Adhesion Testing. **Surf. Coat. Technol.**, v. 50, p. 25-32, 1991.
- [34] TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by enhanced and low-cost pulsed-DC discharge. **International Journal of Surface Science and Engineering**, v. 1, p. 417-427, Dec. 2007.
- [35] STARYGA, E.; BAK, G. W. Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p.23-24, 2005.
- [36] VOEVODIN, A. A.; DONLEY, M.S. Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review. **Surface and Coating Technology**, v. 82, p.199-213, 1996.
- [37] AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. **ASTM G99-95a: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk**. ASTM International, 2000.

- [38] OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, p.86-102, 1999.
- [39] BULL, S.J.; BERASETEGUI, E.G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, v. 39 p. 99-114, 2006.
- [40] SUN, Y.; BLOYCE, A.; BELL, T. Finite Element Analysis of Plastic Deformation of Various TiN Coating/Substrate Systems under Normal Contact with a Rigid Sphere. **Thin Solid Films**, v. 271, p. 122-131, 1995.
- [41] SOTANI, P.F.B. et al. Simulação do Ensaio de Indentação em Filmes Finos com o Uso de Modelos de Trinca Difusa In: IBERIAN-LATIN-AMERICAN CONGRESS ON COMPUTATIONAL METHODS IN ENGINEERING (CILAMCE), 29., 2008, Maceió. **Proceedings...** Maceió: UFAL. 2008.
- [42] BURNETT, P. J.; RICKERBY, E. D. S. A Review of the Methods for the Measurement of Coating – Substrate Adhesion, **Surf. Coat. Technol.**, v.36, p.541-557, 1988.
- [43] BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The scratch adhesion test: An elastic-plastic indentation analysis. **Thin Solid Films**, v.137, p.233, 1988.
- [44] BAYER, R.G. **Mechanical wear prediction and prevention**. New York: Marcel Dekker, 1994. 657 p.
- [45] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR4287 2002**: Especificações Geométricas do Produto (GPS) – Rugosidade: Método do perfil – Termos, Definições e Parâmetros da Rugosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- [46] OLIVEIRA, H. S. et al. Caracterização Mecânica E Microestrutural Da Liga Ti-6Al-4V Após Tratamento Superficial Com Laser Pulsado. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA (ENCITA), 15., 2009. São José dos Campos. **Anais ...** São José dos Campos: ITA, 2009.
- [47] OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego: Academic Press, 1992. 704p.
- [48] LUCAS, F.L.C. et al. **Nova Tecnologia Para Ensaio Da Aderência Em Substratos Com Diferentes Rugosidades Visando Resistência Mecânica**. São José dos Campos: Laboratório de Nanotecnologia e Processos a Plasma (Nanotec Plasma); Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento; Universidade do Vale do Paraíba, 2014. (Material não publicado).
- [49] VENUGOPALAN, R. et al. Surface topography, corrosion and microhardness of nitrogen-diffusion-hardened titanium alloy. **Biomaterials**, v.20, p. 1709-1716, 1999.

[50] LAPPALAINEN, R.; ANTTILA, A; HEINONEN, H. Diamond Coated Total Hip Replacements. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v.352, p. 118-127, 1998.

[51] ASTM. **Definition of term relating to Adhesion: D970-70**. Philadelphia, PA: ASTM, 1970.

[52] BAYLEY, D.M., SAYLES, R.S. Effect of roughness and sliding friction on contact stresses, Journal of Tribology. **Transactions ASME**, v.113, p.729-738, 1991.

[53] RADI, P. A. et al. Tribologia: Conceitos e aplicações. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA (ENCITA), 13., 2007, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2007.