

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES COM FILMES DE “DIAMOND-LIKE
CARBON” COM ADESÃO MELHORADA E BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO
APLICÁVEIS EM CONFORMAÇÃO MECÂNICA

Adão Felipe Oliveira Skonieski

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES COM FILMES DE “DIAMOND-LIKE
CARBON” COM ADESÃO MELHORADA E BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO
APLICÁVEIS EM CONFORMAÇÃO MECÂNICA

ADÃO FELIPE OLIVEIRA SKONIESKI
Engenheiro Metalúrgico - Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre
2013

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração: Processos de Fabricação, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Roberto Hübler

Prof. Dr. Mario Wolfart Jr.

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

“O todo é maior que a soma de suas partes”
Aristóteles

Dedico este trabalho à minha mãe: Rosina Oliveira Skonieski.

AGRADECIMENTOS

Ao Ser Supremo pela vida e oportunidade.

Ao Professor Alexandre da Silva Rocha pelo apoio intelectual e pessoal, credibilidade e paciência durante a execução de todas as etapas do trabalho.

Aos Doutores Heinz-Rolf Stock e Thomas Karl Hirsch por disponibilizar toda a infraestrutura necessária no IWT-Bremen para que este trabalho pudesse ter sido realizado e principalmente pela ajuda técnica e pessoal durante o período de intercâmbio na Alemanha.

Ao Doutor Ralph Schmittgens e ao Prof. Eberhard Schultheiss pela possibilidade de aprendizado junto ao FEP-Fraunhofer Institut durante o estágio doutoral.

Ao Professor Doutor Ricardo Diego da Pontifícia Universidade Católica do Paraná pela ajuda com o Teste do Risco.

À Professora Doutora Naira Maria Balzaretto do Instituto de Física da UFRGS pela ajuda com a espectroscopia Raman.

Aos colegas e amigos: MSc. Giovanni Rocha dos Santos, Dipl. Ing. Helge Decho, Eng^o Guilherme Biasibetti, Eng^o Vinicius Waechter e Acad. Marcelo Munhoz Reffatti, pela ajuda e pelo companheirismo.

A CAPES por financiar respectivamente as bolsas de doutorado no Brasil e Alemanha durante o período de intercâmbio. Ao DAAD pelo acolhimento e pela possibilidade de realização do curso de língua alemã em Bremen.

A todos os demais colaboradores, pesquisadores e estagiários do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS e do IWT-Bremen pelo constante apoio durante os últimos quatro anos.

A todas as pessoas que de alguma forma, ou em algum momento, contribuíram para que este objetivo fosse cumprido.

Esta tese é também uma homenagem à memória do grande Mestre e Professor Jaime Álvares Spim Junior.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Influência da Superfície da Matriz em Processos de Conformação Mecânica	4
2.1.1. Introdução	4
2.1.2. As Falhas Ocorrentes em Matrizes de Forjamento a Frio	6
2.1.3. Principais Formas de Desgaste em Um Metal	7
2.2.1. O Elemento Químico Carbono e sua Alotropia	12
2.2.2. As Formas Cristalinas do Carbono	14
2.2.2.1. O Grafite	14
2.2.2.2. O Diamante	14
2.2.2.3. Os Fullerenos	15
2.2.2.4. Os Nanotubos de Carbono	16
2.2.3. O Carbono Amorfo	17
2.2.3.1. “Diamond-Like Carbon” ou Carbono Amorfo como Diamante	17
2.2.3.2. A Trajetória de Amorfização do Carbono	18
2.2.4.1. Dureza dos Filmes de DLC	22
2.2.4.2. Tensões Residuais Geradas nos Filmes de DLC	22
2.2.4.3. Coeficiente de Atrito	25
2.3. Deposição de Filmes de DLC por “Magnetron Sputtering”	26
2.3.1. O Processo de “Magnetron Sputtering”	26
2.3.2. Efeito da Frequência nos Cátodos (magnetrons) na Deposição do DLC	28
2.3.3. Efeito da Aplicação de uma tensão “Bias” Pulsada na Deposição de DLC	28
2.3.4. Efeitos da Dopagem de Filmes de DLC com Si	30
2.4. Nitretação a Plasma e Tratamentos Duplex	31
2.4.1. Considerações Sobre o Processo de Nitretação a Plasma	31
2.4.2. Morfologia da Camada Nitretada em Aços	32
2.4.2.1. Zona de Compostos ou Camada Branca	32
2.4.2.2. Zona de Difusão	33
2.4.3. Formação da Camada Nitretada	35
2.4.4. Rugosidade Superficial e Topografia na Nitretação	36
2.4.5. Utilização dos Tratamentos Superficiais Combinados “Tratamentos Duplex” para Melhoria da Adesão e Sustentação dos Filmes	38
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1. Estratégia Adotada para a Execução do Trabalho	41
3.2. Desenvolvimento dos Filmes de DLC – Etapa 1	42
3.2.1. Fabricação das Amostras para o Desenvolvimento do Filme	42
3.2.2. Limpeza das Amostras	42
3.2.3. Deposição de Filmes de DLC pelo Processo de “Magnetron Sputtering”	43
3.2.3.1. Deposição da Camada Intermediária “Interlayer”	45
3.2.3.2. Deposição do Filme de DLC com Diferentes Tensões Bias	47
3.2.3.3. Deposição de Filmes Si-DLC com Diferentes Tensões Bias	48
4. MÉTODOS DE ANÁLISE E TESTES	53
4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	53
4.2. Microscopia de Força Atômica ou de Tunelamento Atômico	53
4.3. Espectrometria de Emissão Ótica em Descarga Incandescente	54
4.4. Ensaios de Ultramicrodurezas	55
4.5. Testes de Adesão por Identação Rockwell	57
4.6. Teste do Risco	58

4.8. Teste de Esfera Sobre Disco	60
4.8.1. <i>Determinação do Coeficiente de Atrito</i>	60
4.8.2. <i>Determinação do Desgaste</i>	60
4.9. Microscopia Óptica do Aço Ferramenta com Nitretação	61
4.10. Perfil de Microdurezas das Amostras Nitretadas	62
4.11. Avaliação das Tensões Residuais por Difração de Raios-X.....	62
4.12. Teste de Compressão Axial do Anel	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1. Caracterização dos Filmes Obtidos por “Magnetron Sputtering”	65
5.1.1. <i>Morfologia dos Filmes de DLC: Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica</i>	65
5.1.2. <i>Composição Química em Função da Profundidade (GDOES)</i>	68
5.1.4. <i>Testes de Adesão</i>	70
5.1.5. <i>Espectroscopia Raman</i>	73
5.1.6. <i>Testes de Atrito (Esfera sobre Disco)</i>	77
5.2. Caracterização dos Tratamentos Duplex (Nitretação + Deposição de DLC)	79
5.2.1. <i>Introdução</i>	79
5.2.2. <i>Condições Iniciais do Substrato: Análise Metalográfica, Perfil de Microdureza e Análise de Tensões Residuais</i>	79
5.2.3. <i>Avaliação da Rugosidade</i>	83
5.2.4. <i>Testes de Adesão dos Tratamentos Duplex</i>	88
5.2.5. <i>Testes de Atrito (Esfera sobre disco)</i>	91
5.2.6. <i>Avaliação do Desgaste na Trilha do Teste de Esfera Sobre Disco</i>	93
5.2.7. <i>Teste de Compressão Axial do Anel</i>	97
6. DISCUSSÃO GERAL.....	100
6.1. Relação das Propriedades de Dureza, Adesão e Atrito dos Filmes obtidos na etapa1.....	100
6.2. Desempenho dos Filmes nos Diferentes Substratos.....	100
6.2.1. <i>Adesão dos Tratamentos Superficiais Duplex</i>	105
6.2.2. <i>Análise do Desgaste das Superfícies Duplex</i>	108
6.2.3. <i>Testes de Compressão Axial do Anel</i>	109
7. CONCLUSÕES	111
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
9. ANEXOS	113
9.1. Espectroscopias Raman dos filmes desenvolvidos na primeira etapa do trabalho ...	113
REFERÊNCIAS	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dependência da vida útil de matrizes em função das diversas variáveis de processo e de produto. Adaptado de Fu et al (6).	7
Figura 2. Classificação dos modos de desgaste. Adaptado de Budinski (8).	8
Figura 3. Representação esquemática da variação da Tensão de Cisalhamento em função Pressão Normal devido ao Atrito na Conformação.	11
Figura 4. Formas de hibridização do carbono. Adaptado de Galvão (14).	13
Figura 5. Estrutura cristalina do grafite. Adaptado de Callister (12).	14
Figura 6. Estrutura cristalina do diamante. Adaptado de Callister (12).	15
Figura 7. Estrutura cristalina do fulereno. Adaptado de Callister (12).	16
Figura 8. Exemplificação de um nanotubo de carbono. Adaptado de Bergmann e Andrade (16).	16
Figura 9. Exemplificação das estruturas do grafite, do DLC e do diamante. Adaptado de Nakahigashi (20).	18
Figura 10. Diagrama ternário das fases sp^2 , sp^3 (referentes à hibridização do carbono) e H. Adaptado de Ferrari (21).	19
Figura 11. Trajetória de amorfização dos filmes de carbono. Adaptado de Ferrari (21).	20
Figura 12. Modelo dos três estágios para interpretação da trajetória de amorfização de filmes de DLC por espectroscopia Raman. Adaptado de Ferrari (21).	21
Figura 13. Magnitude das tensões intrínsecas em função da energia de impacto dos átomos. Adaptado de Pauleau (24).	23
Figura 14. Exemplificação do cátodo e do magnetron sputtering. Adaptado de Barnat et al. (31).	27
Figura 15. Influência do tipo de espécie química dopante nas diferentes propriedades do DLC. Adaptado de Sánches-Lópes (41).	31
Figura 16. Exemplificação da morfologia da camada nitretada de uma típica nitretação. Adaptação de Pye (53).	32
Figura 17. Ilustração da formação da rede de nitretos na zona de difusão. Pye (54).	34
Figura 18. Carbonitretos precipitados em contornos de grão de aço rápido. Rocha (59).	35
Figura 19. Representação do crescimento da camada nitretada. Pye (53).	36
Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e microscopia ótica da seção transversal de um aço baixo carbono nitretado a plasma com menor camada branca. Adaptado de Skonieski et al (58).	37
Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e microscopia ótica da seção transversal de um aço baixo carbono nitretado a plasma com maior camada branca. Adaptado de Skonieski et al (58).	38
Figura 22. Equipamento de limpeza (esquerda). Câmara Industrial CemeCon 800/9 pertencente ao Oberflächentechnik Gruppe, IWT-Bremen (direita).	44
Figura 23. Representação esquemática da configuração básica dos filmes multicamadas de DLC.	45

Figura 24. Parte interna da câmara mostrando a torre com o porta amostras (esquerda). Esquema interno da câmara em vista superior (direita).	46
Figura 25. Potência dos Magnetrons em função do tempo de processo.....	47
Figura 26. Fluxo de entrada de gases em função do tempo de processo.....	47
Figura 27. Tensão bias com a respectiva temperatura (curvas pontilhadas) do porta amostras em função do tempo de processo.	48
Figura 28. Amostras com sua respectiva condição superficial (substrato para os filmes)	50
Figura 29. Amostras de aço DIN X100CrMoV8-1-1 sendo nitretadas a plasma no Laboratório de Transformação Mecânica.....	52
Figura 30. Equipamento para medição de ultramicro durezas do IWT-Bremen (a). Exemplo de aquisição de dados do equipamento através de software apropriado (b), adaptado de Both (7).....	57
Figura 31. Gabarito de comparação para diferentes adesões entre o filme e o substrato após indentação Rockwell C.	58
Figura 32. Exemplificação de condições de baixo e alto atrito após o teste (à direita) - adaptação de Geier (80).....	64
Figura 33. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de DLC obtido na condição: bias -200V.	66
Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura de topo do filme obtido na condição: bias -100V (esquerda). Microscopia de força atômica da mesma condição (direita)....	67
Figura 35. Rugosidades médias medidas por microscopia de força atômica em função das tensões bias.....	67
Figura 36. Quantidade média de Si em função da tensão bias no filme de DLC	68
Figura 37. Avaliação das ultramicro durezas dos filmes de carbono amorfo em função da tensão bias aplicada.	70
Figura 38. Identações Rockwell C dos filmes de DLC depositados com diferentes tensões de bias.	71
Figura 39. Identações Rockwell C dos filmes de DLC-Si depositados com diferentes tensões de bias.	72
Figura 40. Microscopia óptica de uma indentação da amostra -200V bias com ataque de nital 2%.....	73
Figura 41. Espectroscopias Raman dos filmes de DLC com diferentes tensões bias. ...	74
Figura 42. Espectroscopias Raman dos filmes de DLC com diferentes tensões bias, dopados com Si.....	75
Figura 43. Exemplo de espectroscopia Raman tratada com o Software Origin.....	75
Figura 44. Relação I(D)/I(G) em função da tensão bias aplicada.	76
Figura 45. Variação da posição do pico G em função da tensão bias aplicada.	76
Figura 46. Ensaios de esferas sobre disco para as amostras de DLC.	78
Figura 47. Ensaios de esfera sobre disco para a as amostras de DLC+Si.	78
Figura 48. Seção Metalográfica da camada nitretada que não teve posterior polimento do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.	80
Figura 49. Perfil de microdurezas da seção transversal da camada nitretada que não teve posterior polimento do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.....	81

Figura 50. Seção Metalográfica da seção transversal da camada nitretada e posteriormente polida do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.	81
Figura 51. Perfil de microdurezas da seção transversal da camada nitretada e posteriormente polida do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.	82
Figura 52. Avaliação das tensões residuais dos três tipos de substratos antes das deposições.....	83
Figura 53. Rugosidade Médias de Diferentes Configurações Superficiais.	85
Figura 54. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + Pol + DLC 1”.....	86
Figura 55. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + DLC 1”	86
Figura 56. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + Pol + DLC 2”	87
Figura 57. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + DLC 2”	87
Figura 58. Testes de adesão do filme (DLC 1) em três repetições. As condições do substrato da esquerda para a direita foram, respectivamente: “Pol”, “Pol + Nitr + Pol” e “Pol + Nitr”.....	89
Figura 59. Testes de adesão do filme (DLC 2) em três repetições. As condições do substrato da esquerda para a direita foram, respectivamente: “Pol”, “Pol + Nitr + Pol” e “Pol + Nitr”.....	89
Figura 60. Teste do Risco realizado sobre a condição Pol + DLC 1 (acima) e Pol + Nitr + Pol + DLC 1 (abaixo).	91
Figura 61. Teste do Risco realizado sobre a condição Pol + DLC 1 (acima) e Pol + Nitr + Pol + DLC 2 (abaixo).	91
Figura 62. Coeficiente de atrito em função da distância em amostras depositadas com (DLC 1) sobre diferentes substratos.	92
Figura 63. Coeficiente de atrito em função da distância em amostras depositadas com (DLC 2) sobre diferentes substratos.	93
Figura 64. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+DLC1.....	94
Figura 65. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+Nitr+Pol+DLC1	95
Figura 66. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+Nitr+DLC1	95
Figura 67. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+DLC2.....	95
Figura 68. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+Nitr+DLC2.....	96
Figura 69. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição ..	96
Figura 70. Geometria final dos anéis comprimidos sem lubrificação. Anéis superiores: conformados com matrizes polidas sem revestimentos. Anéis inferiores: conformados com a superfície Pol + Nitr + Pol + DLC 2.....	98
Figura 71. Força em função do deslocamento durante o teste de compressão do anel ..	98

Figura 72. Tensões negativas de bias em função das ultramicrodurezas e da adesão..	102
Figura 73. Coeficiente de atrito médio obtido durante os ensaios de esfera sobre disco para todas as condições da etapa 1 e para a superfície sem revestimento.	103
Figura 74. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pol + DLC 2.	106
Figura 75. Detalhe da região A da amostra Pol + DLC 2.....	107
Figura 76. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pol + Nitr + Pol + DLC 1.	107
Figura 77. Redução de energia durante o processo de conformação mecânica devido ao DLC em função do avanço de prensa.	110
Figura 78. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -50V.....	115
Figura 79. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição -50V + Si	115
Figura 80. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -100V.....	116
Figura 81. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -100V + Si	116
Figura 82. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -200V.....	117
Figura 83. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -200V + Si	117
Figura 84. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -300V.....	118
Figura 85. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -300V + Si	118
Figura 86. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -400V.....	119
Figura 87. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -400 V+Si	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do aço AISI 1095 obtida por espectroscopia de emissão óptica.	42
Tabela 2. Todos os processos realizados no desenvolvimento dos filmes de DLC	49
Tabela 3. Composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1.....	51
Tabela 4. Classificação da adesão dos filmes de DLC depositados sob diferentes tensões bias negativas.....	72
Tabela 5. Medições das Rugosidades das Diferentes Condições Superficiais.....	84
Tabela 6. Volume desgastado e taxa de desgaste das superfícies duplex.....	96
Tabela 7. Principais propriedades obtidas pelo DLC 1 (sem Si) e DLC 2 (com Si) sobre os diferentes substratos estudados.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DLC	Do inglês: <i>Diamond-like Carbon</i> , ou carbono como diamante
Si-DLC	<i>Diamond-like Carbon</i> dopado com silício
a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
a-C:H:Si	Carbono amorfo hidrogenado dopado com silício
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
G-NC	Grafite nano cristalino
PAPVD/PEPVD	Do inglês: <i>plasma assisted/enhanced physical vapour deposition</i> , ou deposição física de vapor assistida à plasma
CVD	Do inglês: <i>chemical vapour deposition</i> , ou deposição química de vapor
DC	Do inglês: <i>direct current</i> , ou corrente direta
RF	Do inglês: <i>radio frequency</i> , ou radio frequência
POS (G)	Posição do pico G
I(D)/I(G)	Razão de intensidades dos picos D e G
LC	Do inglês: <i>load critical</i> , ou carga crítica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
C ₆₀	Molécula de Fulereo
eV	Elétron Volt
P	Pressão
A	Área
q	Pressão hidrostática
μ	Coefficiente de atrito
σ	Tensão
α	Coefficiente de expansão térmica
T	Temperatura
ϑ _f	Coefficiente de Poisson
Δω	Variação da posição do pico G
G	Módulo de Elasticidade
ε	Fase Épsilon
γ'	Fase Gama Linha

H	Dureza
h	Profundidade de indentação
E	Módulo de elasticidade
K	Taxa de desgaste
ΔV	Perda de volume na trilha
F_N	Força Normal
L	Comprimento da trilha de desgaste
m	Fator de atrito
τ	Tensão de cisalhamento

RESUMO

Diamond-like carbon (DLC) é um tipo de carbono amorfo (a-C), ou carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), com uma alta fração de carbono com ligações sp^3 . Filmes de DLC vêm sendo estudados com atenção considerável devido as suas características únicas como alta dureza, baixo coeficiente de atrito (em geral menor que 0,2) bem como sua resistência à corrosão e comportamento hidrofóbico. Mesmo que filmes DLC tenham uma larga gama de aplicações, a melhoria da adesão entre o filme e o substrato é uma questão a ser investigada principalmente quando estes recobrimentos são utilizados para aplicações envolvendo condições em que devem suportar altas cargas. A possibilidade de se investigar melhores configurações superficiais pode possibilitar a utilização destes filmes para este tipo de aplicação. O presente trabalho teve como objetivo melhorar as propriedades do filme de DLC através da escolha de melhores parâmetros de processo, bem como buscar uma correta configuração do substrato para sua posterior deposição visando a viabilidade em aplicações, como por exemplo, em aços para forjamento a frio. Para cumprir este objetivo, o estudo foi subdividido em duas etapas: o desenvolvimento do filme e a seleção das melhores condições do substrato onde este é depositado (superfície de um aço ferramenta). Na primeira etapa do trabalho, vários filmes multicamadas de a-C:H e a-C:H:Si foram obtidos a partir de um equipamento de *magnetron sputtering* utilizando-se diferentes tensões negativas nas amostras a serem recobertas. Na segunda etapa, alguns filmes selecionados na etapa 1 foram utilizados para se testar diferentes condições de substrato. Um aço DIN X100CrMoV8-1-1, o qual é comumente utilizado em matrizes de conformação a frio, foi selecionado para a etapa 2. Foram realizadas diversas caracterizações dos filmes, dos substratos e dos tratamentos duplex. Testes tribológicos de esfera sobre disco foram utilizados para se determinar o coeficiente de atrito e desgaste das superfícies obtidas. Por fim executaram-se testes de compressão axial do anel para que as energias envolvidas em processos de conformação pudessem ser medidas e os efeitos do uso de uma superfície com DLC comparados. Foi possível verificar uma forte influência das tensões bias e do Si como elemento dopante nas propriedades mecânicas dos filmes. Constatou-se que o pré-tratamento realizado na superfície do aço ferramenta (substrato do filme) conduz a resultados mais expressivos em termos de adesão do que as modificações no filme. Finalmente, propõe-se uma relação que estima a redução da

energia no processo de conformação de uma liga AISI AA 7075 em função do deslocamento de prensa ao utilizar-se filme de DLC.

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) is an amorphous carbon (a-C) or Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) with a high fraction of sp^3 carbon bonding. DLC films have been studied with considerable attention owing to their unique properties as high hardness and low friction coefficients – usually less than 0.2 – as well as their corrosion resistance and hydrophobic behavior. Even though DLC films have a wide range of applicability, the adhesion improvement between the film and the substrate is an issue to be investigated mainly when these coatings have to be employed in high load conditions. The possibility to improve the DLC properties through the choice of better deposition parameters and the correct configuration of the substrates can bring these films to be used with higher performance in cold metalworking dies, for example. The present work has the main aim the development of DLC films and the substrates to find this kind of applicability. In order to do so, the work was separated in two stages. In the first one, several multilayer a-C:H and a-C:H:Si coatings were performed in a DC-pulsed magnetron sputtering device, using different negative bias voltages. Furthermore, it was selected some films obtained in the first stage to be deposited on different substrates of a DIN X100CrMoV8-1-1 tool steel. A basic characterization of the film, substrates and duplex surfaces were performed. Ball-on-disk was also executed to determinate the friction coefficient and wear in the coated surface. The energy involved in the cold metal forming process was gotten through the ring test where an AISI AA 7075 aluminum alloy was used as a billet. A strong influence of bias voltage and Si dopant on the mechanical properties of the films was found. Moreover, was possible to conclude that a previous treatment on tool steel surface (what in is the film substrate) leads to more expressive adhesion results when compared to the film development by itself. Finally, is proposed a relationship between forming energy process reduction and press advance when DLC thin film is used on die surface.

1. INTRODUÇÃO

É bem conhecido que existe uma interdependência da superfície das matrizes e ferramentas utilizadas em processos como: forjamento, extrusão, estampagem, entre outros, com o desempenho em serviço dessas peças. Ferramentas de conformação mecânica, por exemplo, podem ser substituídas por uma série de razões, tais como mudanças nas dimensões devido ao desgaste ou deformações plásticas, deterioração do acabamento superficial, interrupção da lubrificação e afloramento de trincas com origem na superfície. As superfícies das matrizes estão, dessa forma, relacionadas com grande parte das falhas ocorridas neste tipo de componente mecânico. Além da durabilidade da própria ferramenta, outro fator que é influenciado pela condição superficial dos materiais envolvidos no processo é o coeficiente de atrito. Esta variável influi diretamente na força necessária para a realização de determinada operação (forjamento ou estampagem, por exemplo), determinando a quantidade de energia requerida e, por conseguinte, os custos.

Atualmente estudos relacionados à engenharia de superfícies, abordando diferentes tipos de revestimentos para determinadas aplicações, são desenvolvidos uma vez que a superfície é um ponto estratégico no que se relaciona o desempenho. Tratamentos superficiais difusionais como a nitretação a plasma aumentam a dureza superficial ao mesmo tempo em que induzem tensões residuais compressivas, melhorando o desempenho em fadiga de aços. A deposição de filmes finos também é uma alternativa para aumentar a vida útil do ferramental. Filmes de TiN, por exemplo, aumentam consideravelmente a dureza superficial e resistem a altas temperaturas, sendo largamente empregados em forjamento a quente.

Um importante filme fino que vem ganhando espaço nas últimas duas décadas, é um tipo de carbono amorfo chamado de *Diamond-like Carbon* ou Carbono como Diamante. Filmes de DLC, como também são conhecidos, apresentam propriedades únicas como elevada dureza, com baixo coeficiente de atrito. Esse material, no entanto, tem sua aplicação dificultada em processos que exigem elevadas cargas aplicadas (como por exemplo, processos de forjamento) devido à relativa baixa adesão entre o filme e o substrato. Isso se deve a própria natureza do carbono amorfo o qual possui altíssimas tensões residuais em sua estrutura desordenada. Essas características, em especial a alta

dureza e o baixo coeficiente de atrito, podem potencialmente aumentar a vida útil de ferramentas assim como reduzir o uso de lubrificantes ou mesmo reduzir o consumo de energia durante os processos, se resolvido o problema da adesão.

Estudos relacionados ao DLC tratam a questão da melhoria das propriedades dos filmes através da modificação de parâmetros de processo, visando à aplicação deste tipo de material em fins específicos. Um exemplo é o desenvolvimento de DLC dopado com flúor que pode ser utilizado em aplicações que requerem muito baixo atrito deslizante. Para o desenvolvimento de filmes de DLC que possam ser empregados em matrizes de conformação mecânica, no entanto, deve-se ter em mente basicamente a melhoria da resistência ao desgaste superficial, adesão do filme ao substrato e redução do coeficiente de atrito. De fato, a resistência ao desgaste está intrinsecamente relacionada à propriedade de adesão entre o filme e o substrato (muito embora o inverso não seja necessariamente verdadeiro). Do ponto de vista da matriz de conformação, pode-se dizer que, qualquer que seja o ganho devido à deposição deste tipo de filme, seja no aumento da resistência ao desgaste ou na redução do coeficiente de atrito, o desempenho final da ferramenta irá melhorar em termos de desempenho de processo.

Uma forma de se aumentar a adesão de filmes finos que também vem sendo discutida nos últimos anos é o chamado tratamento duplex que consiste em nitretar a superfície do aço antes que a deposição seja realizada. Um dos tópicos que vêm sendo abordado é a adesão sendo influenciada pelas alterações que a nitretação provoca na superfície do filme. Alguns estudos têm relatado sobre não necessidade de posterior polimento em peças nitretadas a plasma mesmo que uma fina camada branca tenha sido formada durante esse process. No entanto, a prática industrial tem mostrado algumas vezes que a operação de polimento após a nitretação é fundamental para o desempenho do filme uma vez que as protuberâncias formadas durante a nitretação podem deteriorar o filme de maneira prematura. Existe, dessa forma, uma lacuna de conhecimento também neste ponto.

O presente trabalho buscou desenvolver filmes finos de DLC com propriedades adequadas para aplicações semelhantes àquelas encontradas em matrizes de conformação mecânica. Executou-se dessa forma, o trabalho de maneira lógica em duas etapas. Na primeira parte, foram desenvolvidos e caracterizados filmes multicamadas de a-C:H e a-C:H:Si. Na segunda etapa, alguns revestimentos obtidos na etapa 1, foram replicados com os mesmos parâmetros nas amostras da etapa 2 com o intuito de se testar

a influência do substrato nas propriedades e performance do filme. Por fim, testes de conformação em equipamentos de escala real foram realizados utilizando-se matrizes planas para conformar uma liga de alumínio. As superfícies desenvolvidas neste trabalho mostraram excelente desempenho em comparação com superfícies convencionalmente utilizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Influência da Superfície da Matriz em Processos de Conformação Mecânica

2.1.1. Introdução

A seleção correta de materiais para ferramentas e de técnicas de fabricação determinam, em grande parte, a vida útil de ferramentas de conformação. Ferramentas podem ser substituídas por uma série de razões, tais como mudanças nas dimensões devido ao desgaste ou deformações plásticas, deterioração do acabamento superficial, interrupção da lubrificação, trincamento ou quebra. Os principais modos de falha de ferramentas são erosão, fadiga térmica, fadiga mecânica e deformações (plásticas) permanentes (1).

As duras condições de trabalho requerem uma combinação ótima de propriedades como: alta dureza, boa tenacidade, e boas características tribológicas. Através de processos de fabricação e tratamentos térmicos convencionais, ganhos simultâneos destas propriedades são difíceis de ser conseguidos. Neste particular a “Engenharia de Superfícies” desempenha um papel importantíssimo, pois através da combinação de propriedades superficiais especiais com propriedades do núcleo, níveis de desempenho superiores podem ser alcançados.

A condição superficial da ferramenta exerce grande influência sobre seu desempenho, podendo inclusive, ser o fator determinante da possibilidade de execução ou não de um determinado processo de conformação, por exemplo, em condições em que ocorre a aderência do material sendo conformado à ferramenta. A condição (ou estado) superficial é caracterizada pela topografia da superfície, microestrutura, dureza, composição química, composição de fases, tensões residuais e textura cristalográfica.

A maioria das operações de forja é realizada a quente. Entretanto certos metais podem ser forjados a frio. A tendência atual é valorizar o forjamento a frio, devido à possibilidade de se obter acabamento próximo ao final das peças para sua aplicação (near-net-shape) (2). Esta tecnologia deve ser mais desenvolvida no que diz respeito a

materiais, máquinas de forjamento e dimensionamento das pré-formas. O ferramental exerce um papel chave neste processo de obtenção de “near-net-shape”, para conseguir-se um preenchimento melhor da matriz e diminuir o desgaste das ferramentas.

Do material e do projeto das matrizes, depende o sucesso do processo de forjamento a frio, tendo-se em vista as altas cargas de forjamento e tensões geradas nas matrizes (3). Devido as suas inúmeras vantagens, o forjamento a frio é atualmente um dos mais interessantes processos de fabricação. A melhoria superficial do produto final, controle das dimensões e das propriedades mecânicas, após os processos de conformação mecânica, representam um desafio que passa necessariamente pela melhoria das ferramentas utilizadas (4).

Na conformação de metais, o fluxo de metal é causado pela pressão transmitida das matrizes para a peça a trabalhar. Deste modo, as condições de fricção na interface material/matriz influenciam fortemente o fluxo do metal, a formação da superfície e defeitos internos, tensões agindo nas matrizes e cargas e energias envolvidas. Segundo Hutchings et al. (5), existem três tipos básicos tradicionais de lubrificação que governam as condições de atrito na conformação de metais:

1. Conformação sem lubrificação ou “a seco”. Somente os óxidos agem na interface material/matriz. Esta situação é desejável somente em algumas poucas situações como laminação à quente de chapas e na extrusão não lubrificada de ligas de alumínio.
2. Conformação hidrodinâmica. Uma camada espessa de lubrificantes na interface material/matriz é formada. Como a viscosidade do lubrificante cai com a temperatura e conseqüentemente depende da velocidade de conformação, este regime existirá somente em algumas condições nas quais as temperaturas da interface são relativamente baixas. As condições de fricção são governadas, portanto, pela viscosidade do lubrificante e pela velocidade relativa entre a matriz e o material sendo conformado.
3. *Boundary lubrication*. Esta é a situação mais comum encontrada na conformação de metais. O aumento da temperatura na interface e as altas pressões de conformação, usualmente não permitem a presença de um filme de lubrificante agindo hidrodinamicamente. Este regime, não se deixa analisar de forma confiável. Conseqüentemente, a maior parte do conhecimento sobre lubrificação na conformação ainda é empírico, com muito pouca informação baseada em análise. Nestes casos os chamados *Boundary Lubricants* podem ser usados para reduzir as taxas de desgaste. As

moléculas destes lubrificantes são absorvidas com os grupos polares de final de cadeia aderindo fortemente as camadas de óxido presentes no metal (exemplo são os ácidos carboxílicos). As cadeias moleculares tendem a alinharem-se perpendicularmente à superfície estabilizadas pelas suas repulsões mútuas, e formam densas camadas de cadeias hidrofóbicas, tipicamente com dois a três nanômetros de comprimento. Deste modo o contato de asperezas é diminuído.

Ao invés de gases ou líquidos, materiais sólidos que exibem baixos coeficientes de atrito podem ser usados como lubrificantes por diversas razões. A ferramenta ou matriz pode ser revestida com o sólido lubrificante de maneira a produzir um sistema “auto-lubrificável” que não necessita de fontes externas de lubrificação durante sua vida. A ausência da necessidade de adicionar um lubrificante ao sistema oferece vantagens óbvias como menor manutenção e redução de custos de lubrificação. Além disso, sob certas condições a utilização de revestimentos pode ser a única solução possível, como em aplicações a altas temperaturas, ou onde não há espaço para a adição de lubrificante.

2.1.2. As Falhas Ocorrentes em Matrizes de Forjamento a Frio

Segundo Fu et. al. (6), a vida útil de matrizes em processos de forjamento a frio, que é definida como o número máximo de peças produzidas pela matriz antes de sua falha, é afetada por muitos fatores relacionados ao projeto: configuração de parâmetros e determinação de processos, características do material da matriz e das operações de conformação propriamente ditas. A Figura 1 apresenta de maneira esquemática os tipos de falhas que limitam a vida de matrizes.

Dentre os possíveis tipos de falhas mais ocorrentes em ferramentais, o desgaste é um dos mais importantes. Isto se deve ao fato de que o desgaste, dependendo do tipo, pode iniciar um defeito que levará a ferramenta a outra falha, por exemplo, à fadiga. Além disso, o desgaste pode fazer com que se resultem produtos com condições superficiais intoleráveis ou fora de especificação (7).

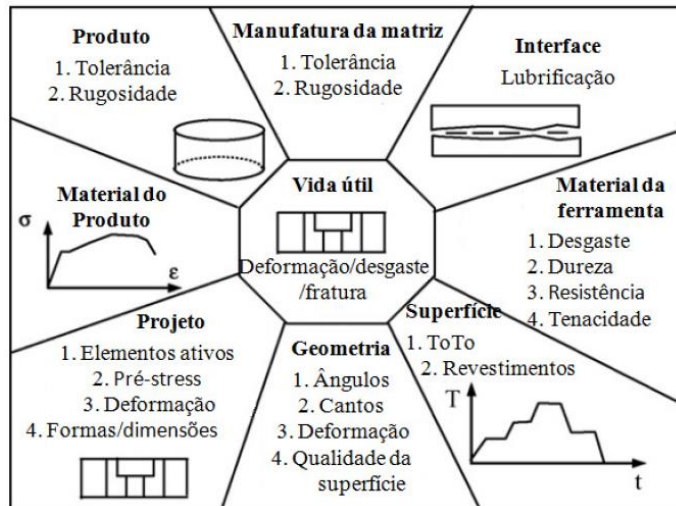


Figura 1. Dependência da vida útil de matrizes em função das diversas variáveis de processo e de produto. Adaptado de Fu et al (6).

2.1.3. Principais Formas de Desgaste em Um Metal

Peças não se desgastam simplesmente. Elas se desgastam por vários modos que são diferentes ao que se refere à apresentação visual, a causa e, além disso, de usualmente diferentes mecanismos e soluções. Antes de apontar as possíveis soluções para o problema de desgaste, é necessário identificar o tipo ou modo de desgaste que causa o respectivo problema (8).

Segundo Budinski (8), o desgaste é um dano em uma superfície sólida, usualmente envolvendo progressiva perda de material, devido ao movimento relativo entre aquela superfície e o contato com uma substância ou substrato.

Existem literalmente centenas de termos usados para descrever vários efeitos de desgaste podendo levar à confusão do entendimento dos modos e das soluções dos problemas de desgaste. A Figura 2 é uma tentativa de reduzir todos os processos de desgaste em quatro grandes categorias baseando-se em mecanismos comuns. Existe um limitado número de modos específicos em cada categoria, e estes modos específicos serão descritos em detalhes nas seções subsequentes. Neste trabalho é descrito de maneira genérica as quatro principais categorias de desgaste: abrasão, erosão, adesão e fadiga superficial.

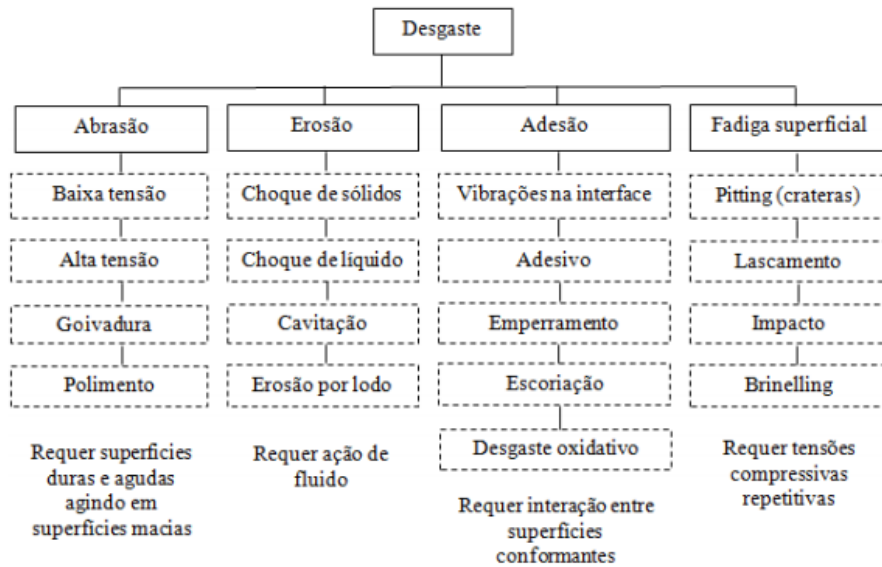


Figura 2. Classificação dos modos de desgaste. Adaptado de Budinski (8).

2.1.3.1. Desgaste Abrasivo:

Desgaste produzido por partículas ou protuberâncias forçadas contra a superfície sólida e movendo-se ao longo desta. A substância que produz a abrasão é mais dura que a superfície que sofre o dano por desgaste. Um qualificador adicional para processos abrasivos é que as partículas abrasivas usualmente têm cantos angulares afiados para produzir um corte sobre o sólido que está sujeito ao dano (8). A taxa de abrasão entre as superfícies em contato depende do tipo de abrasivo, das características de ambas as superfícies, da pressão de contato, da velocidade relativa e de outras questões ambientais (5).

Conforme é apresentado na Figura 2, o desgaste abrasivo é subdividido em abrasão por baixa tensão, por alta tensão, goivatura e polimento. Tecnicamente as abrasões de alta e baixa tensão são diferenciadas pelo tipo de carregamento empregado. Se as cargas de contato forem altas o suficiente para triturar o material abrasivo, então se considera desgaste por altas tensões, senão abrasão por baixas tensões. O desgaste de abrasão por goivatura ou *gouging* ocorre em altas tensões, mas com formação de ranhuras e deformações superficiais. O polimento pode ser considerado como uma forma mais branda da abrasão em baixas tensões (5) (8) (9).

2.1.3.2. Desgaste Erosivo:

Progressiva perda de material original da superfície sólida devido à interação mecânica entre esta superfície e um fluido corrente. Os fluidos podem ser multicomponentes e conter sólidos. Quando os fluidos são capazes de reação química com a superfície sólida no sistema de desgaste, a remoção de material pode ser devida processos concorrentes de ação mecânica e corrosão (5) (8) (9).

2.1.3.3. Desgaste Adesivo:

Perda de material progressiva da superfície de sólidos em movimento relativo iniciado por uma soldadura localizada entre eles. Sempre que dois sólidos experimentam um movimento relativo entre si, as forças de fricção para resistir a este movimento ocorrem devido a adesão entre estas duas superfícies. Se a ligação entre o material da superfície A e as asperezas da superfície B é mais forte que a ligação entre esse material A e seu núcleo, pode ocorrer a transferência de material da superfície A para a superfície B. Se os materiais superficiais são removidos de ambas as superfícies então partículas de desgaste são formadas. O problema com o uso do termo desgaste adesivo é que, após o passo inicial, as superfícies são usualmente separadas por partículas de desgaste, e adesão entre os membros do par deslizante pode não mais ocorrer. Em muitos casos, partículas de desgaste são abrasivas e o mecanismo de remoção do material torna-se abrasivo. Por esta razão, termos como desgaste metal/metal podem ser mais apropriados que o termo desgaste adesivo (5) (8) (9).

2.1.3.4. Desgaste por Fadiga Superficial

Fratura de um material de uma superfície sólida causada por tensões cíclicas produzidas por repetidos rolamentos ou deslizamentos em uma superfície. O mais comum exemplo de um sistema que poderia proporcionar este tipo de desgaste é um trajeto (pista) que é sujeito a repetidas viagens de uma bola ou rolamento. Neste caso, o material removido poderia ocorrer trincas sub superficiais. Um *pit* (buraco) será produzido quando a trinca sub superficial progredir para a superfície (8) (9).

2.1.4. O Atrito na Conformação

Rodrigues et al (10) apresenta uma explicação detalhada da relação de dependência entre o coeficiente de atrito e a pressão de contato aplicada em um sistema tribológico com presença de lubrificantes. Segundo suas considerações, uma superfície real na escala microscópica apresenta uma série de picos e vales que compõe uma superfície com uma determinada rugosidade. A Figura 3 apresenta esquematicamente a variação da tensão de cisalhamento em relação à pressão de contato entre as superfícies. A primeira parte da Figura 3 apresenta uma situação em que o aumento da carga e o consequente aumento da pressão de contato P , conduzem a um aumento real da área de contato A_r , nas ligações das asperezas e simultaneamente na pressão de contato p_r . Isto faz com que o coeficiente de atrito permaneça constante nessa região da curva ou, em outras palavras, não depende da pressão de contato. A segunda parte da curva, no entanto, mostra que a medida que a pressão normal aumenta, as áreas reais de contato começam a crescer e interagir entre si, dando a origem a pequenas bolsas de lubrificantes espalhadas por toda a superfície. O lubrificante aprisionado nessas bolsas gera uma pressão hidrostática q que auxilia a suportar parte da carga aplicada entre as duas superfícies. Ao se desprezar as tensões de cisalhamento geradas dentro do lubrificante, tem-se que:

$$P = \sum_i p_r A_{ri} + \sum_i q A_{hi} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde A_{hi} corresponde a área de cada bolsa individual de lubrificante.

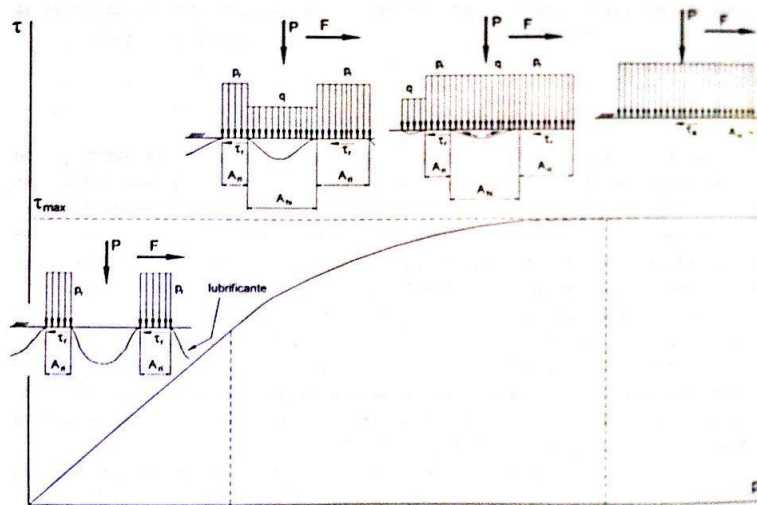


Figura 3. Representação esquemática da variação da Tensão de Cisalhamento em função Pressão Normal devido ao Atrito na Conformação.

Admitindo-se que a pressão desenvolvida no interior das bolsas é da mesma ordem de grandeza, pode-se estimar um novo valor para o coeficiente de atrito a partir da teoria de atrito de Amonton-Coulomb:

$$\mu = \frac{F}{P} = \frac{\sum_i \sigma_r A_{ri}}{\sum_i p_r A_{ri} + \sum_i q A_{hi}} = \frac{\sigma_r A_r}{p_r A_r + q A_h} = \frac{\mu_r}{1 + \frac{q A_h}{p_r A_r}} < \mu_r \quad (\text{Equação 2})$$

O valor do coeficiente de atrito apresentado na equação 2 é menor do que μ_r (coeficiente de atrito definido no pico da aspereza através da lei de Amonton-Coulomb).

Quando a pressão normal for muito elevada, a área real de contato tenderá a se tornar a área aparente, especialmente no caso de materiais dúcteis e isentos de contaminantes e fluidos retidos na superfície. Ao se atingir a área máxima de contato, a tensão de cisalhamento devido ao atrito se estabiliza e adquire um valor constante. Isto permite que se conclua em pressões de contato elevadas, o coeficiente de atrito é pouco ou nada dependente da pressão normal aplicada. Dessa forma, surge a necessidade de se

utilizar um artifício para se quantificar o atrito quando altas tensões são empregadas (quando o coeficiente de atrito deixa de ter significado). Assim tem-se a noção do fator de atrito m que não depende da pressão de contato e que varia de $m = 0$, quando não existe atrito (condição hipotética ideal) e $m = 1$, para condições em que exista adesão. Assim, a tensão de atrito deverá corresponder a uma fração da tensão de cisalhamento máxima, ou seja:

$$\tau = \tau_{max} \cdot m \quad (\text{Equação 3})$$

Onde τ é a tensão de atrito, τ_{max} é a tensão de cisalhamento máxima e m é o fator de atrito que varia de 0 a 1.

2.2.O Elemento Carbono - Filmes Finos de *Diamond-like Carbon*

2.2.1. O Elemento Químico Carbono e sua Alotropia

O carbono é um elemento químico de grande importância na natureza e que é fundamental para a formação de compostos orgânicos. Pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas tais como o grafite, o diamante os fulerenos e os nanotubos. Além de suas fases cristalinas, o carbono pode formar outras fases amorfas como o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o carbono amorfo (11) e que não se enquadra dentro de qualquer um dos esquemas de classificação tradicionais de materiais tais como metais, cerâmicos e polímeros (12). A razão pela qual existem estruturas a base de carbono deve-se ao fato de que o carbono pode se hibridizar de diferentes formas. Entende-se por hibridização a combinação de orbitais atômicos em novos grupos de orbitais denominados híbridos. Esses novos conjuntos são geometricamente diferentes e permitem que os átomos liguem-se das mais variadas formas (13).

Segundo Galvão (14), as ligações químicas entre átomos de carbono se estabelecem por duas interações distintas: pela interpenetração frontal de dois orbitais híbridos em um mesmo eixo dando origem a ligações σ ou pelo alinhamento paralelo de orbitais p puros, originando ligações π . As ligações σ apresentam alto grau de

localização e coordenação, enquanto que as ligações π não apresentam coordenação nem localização.

No estado fundamental o carbono tem a seguinte configuração eletrônica: $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$. Para a hibridização do carbono, um elétron do orbital $2s$ é elevado para o orbital $2p_z$ formando um estado excitado. O átomo de carbono apresenta neste estado quatro orbitais muito próximos (estados quânticos) (14), ou seja, $1s^2, 2s^1, sp_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$. A combinação linear (hibridização) entre esses orbitais origina as três configurações eletrônicas que o átomo de carbono pode apresentar (14).

A hibridização sp^3 ocorre quando as quatro ligações são do tipo σ , ligações fortes covalentes. Esse tipo de hibridização ocorre em cristais de diamante, onde as posições mais prováveis dos elétrons estarem localizados correspondem aos vértices de um tetraedro, tendo os núcleos dos átomos de carbono como centro (15) formando entre si um ângulo de $109,5^\circ$. Neste tipo de configuração, cada um dos quatro elétrons de valência do carbono ocupa um orbital sp^3 híbrido.

A hibridização sp^2 ocorre quando três das quatro ligações são do tipo σ e a quarta ligação é do tipo π . Este tipo de hibridização ocorre em cristais de grafite onde as ligações covalentes σ são do tipo $\sigma-sp^2$ e estão no plano basal (0001) de sua estrutura hexagonal, sendo essas defasadas em um ângulo de 120° entre si com número. As ligações π são originadas do quarto elétron de valência que ocupa um orbital p e ao qual estabelece ligação com outro orbital p de um átomo vizinho (14) (15).

Na configuração sp , os dois elétrons de valência estão em orbitais híbridos sp que originam ligações planares $\sigma-sp$ na direção z com número de coordenação igual a dois. O carbono amorfo é formado por uma mistura de átomos de carbono no estados de hibridização sp^1, sp^2 e sp^3 . No entanto, o estado sp^1 é raramente encontrado devido a sua baixa estabilidade em temperatura ambiente (14). A Figura 4 ilustra as formas três formas de hibridização do carbono.

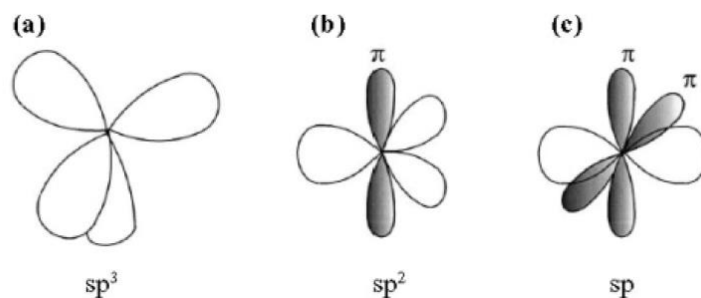


Figura 4. Formas de hibridização do carbono. Adaptado de Galvão (14).

2.2.2. As Formas Cristalinas do Carbono

2.2.2.1. O Grafite

O grafite possui uma estrutura cristalina composta por camadas de átomos de carbono com arranjo hexagonal conforme pode ser visto na Figura 5. Dentro dessas camadas, cada átomo de carbono está ligado a três átomos de carbono vizinhos e coplanares através de ligações covalentes. O quarto elétron participa de uma fraca ligação do tipo Van der Waals entre as camadas (ligação π , conforme apresentado anteriormente em 2.2.1) (12). A consequência das fracas ligações interplanares é a fraca clivagem entre os planos hexagonais o que determina as excelentes propriedades lubrificantes do grafite. A condutividade elétrica também é alta nos planos basais, ou seja, planos da família $\{0001\}$ (12).

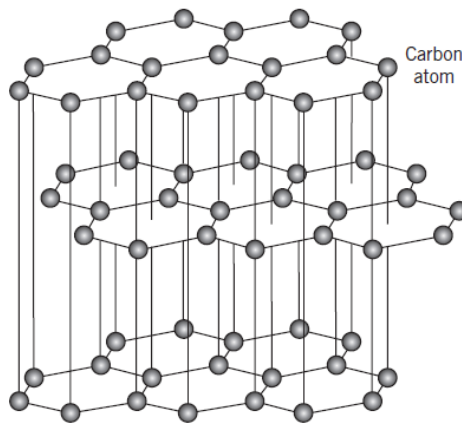


Figura 5. Estrutura cristalina do grafite. Adaptado de Callister (12).

2.2.2.2. O Diamante

À pressão ambiente e à temperatura atmosférica, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. A estrutura cristalina deste material é uma variação da blenda de zinco onde os átomos de carbono ocupam todas as posições (tanto do Zn quanto do S) tal qual indicado na Figura 6. Neste tipo de configuração, cada átomo de carbono se

liga a outros quatro átomos de carbono através de ligações covalentes. Devido a essas fortes ligações covalentes o diamante possui propriedades extremamente interessantes do ponto de vista da engenharia como: alta dureza (material mais duro conhecido), baixa condutividade elétrica e uma condutividade térmica alta para um material não metálico. (12)

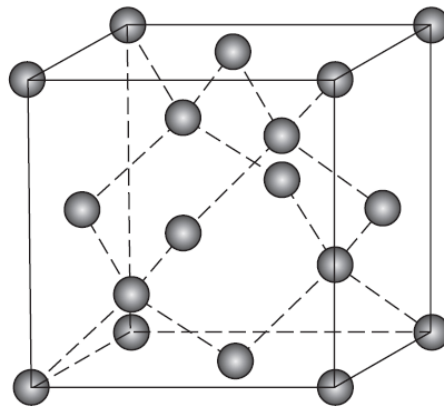


Figura 6. Estrutura cristalina do diamante. Adaptado de Callister (12).

2.2.2.3. Os Fullerenos

A molécula de fulereno consiste em aglomerado esférico de 60 átomos de carbono e é representada por C_{60} . Cada molécula é composta de grupos de átomos de carbono que são ligados uns aos outros para formar configurações hexagonais e pentagonais. Uma dessas moléculas, mostrada na Figura 7, consiste em 20 hexágonos e 12 pentágonos que estão arranjados de modo tal que não existem dois pentágonos compartilhando o mesmo lado. Dessa forma, a superfície molecular exibe a simetria de uma bola de futebol (12). Algumas aplicações dos fullerenos são a sua utilização como diodos e transistores, dispositivos fotovoltaicos e limitadores ópticos (15).

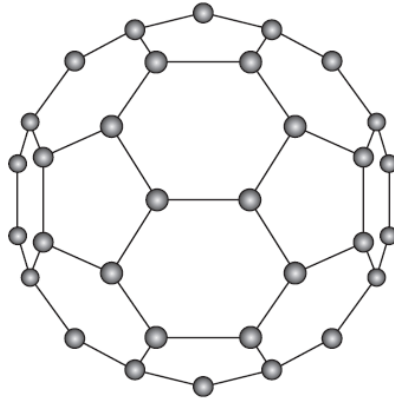


Figura 7. Estrutura cristalina do fulereno. Adaptado de Callister (12).

2.2.2.4. Os Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono são alótropos deste elemento com estruturas cilíndricas os quais são considerados como sendo quase unidimensionais dada a relação de seu comprimento com o raio (16). Entre as propriedades dos nanotubos de carbono estão sua alta resistência a tração, estabilidade química e ótimas propriedades elétricas. Este tipo de material pode ser de paredes simples ou de multi-paredes e podem ser obtidos por descarga por arco, *laser ablation*, CVD e PECVD (15).

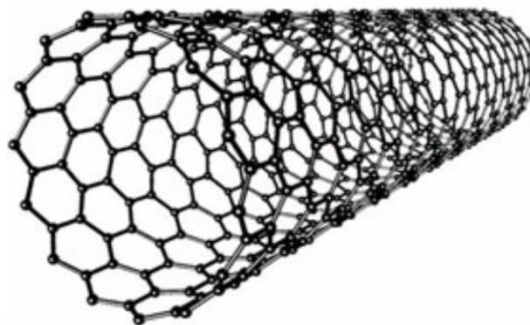


Figura 8. Exemplificação de um nanotubo de carbono. Adaptado de Bergmann e Andrade (16).

2.2.3. O Carbono Amorfo

Baptista (11) apresenta em seu trabalho uma completa descrição a respeito das características desse material. O carbono amorfo (a-C) é um sólido amorfo, metaestável e que contempla uma vasta gama de possíveis arranjos atômicos e ligações químicas. Esta estrutura compreende um conjunto de átomos de carbono ligados entre si de forma amorfa, ou seja, não existindo ordem de curto ou longo alcance, podendo cada átomo estar no estado híbrido sp , sp^2 ou sp^3 . O estado eletrônico sp dificilmente é observado nos carbonos amorfos em pressão ou temperaturas ambiente devido a sua baixa estabilidade.

Existem diversos tipos de carbonos amorfos, incluindo os não-hidrogenados (a-C) e os hidrogenados (a-C:H). As principais variáveis na formação de um carbono amorfo são as concentrações relativas de carbonos sp^2 e sp^3 bem como a concentração de hidrogênio. Dependendo dessas variáveis, diferentes estruturas podem ser formadas e, portanto, diferentes propriedades mecânicas, ópticas e elétricas podem ser obtidas (11).

2.2.3.1. *Diamond-Like Carbon ou Carbono Amorfo como Diamante*

Existe um importante subgrupo de materiais dentro dos carbonos amorfos que se caracteriza por ter propriedades físicas semelhantes às do diamante cristalino. Este grupo apresenta alta dureza, baixo coeficiente de atrito (usualmente menor que 0,2), inerticidade química, transparência na região do infravermelho assim como sua resistência a corrosão e comportamento hidrofóbico. Devido a essas características esse conjunto recebe o nome de *diamond-like carbon* ou DLC (11) (17) (18) (19). Aplicações biomédicas do DLC (20), assim como a combinação desses materiais com polímeros (21) também têm sido abordadas atualmente.

Diamond-like carbon (DLC) é um tipo de carbono amorfo (hidrogenado ou não) com uma considerável fração de ligações sp^3 entre os carbonos. Uma exemplificação da estrutura do DLC é apresentada na Figura 9. Este tipo de revestimento tem sido estudado com considerável atenção nas últimas décadas devido às suas singulares propriedades mencionadas. DLC pode ser depositado usando diferentes técnicas de

PAPVD e CVD tais quais plasmas de radio frequência e processos com utilização de *magnetrons* (17) (18) (19).

Com o intuito de se aperfeiçoar o desempenho de filmes de DLC, diversas estratégias têm sido propostas em termos de otimização de parâmetros de processo com o intuito de se conseguir as propriedades adequadas do filme para determinada finalidade. As altas durezas nos filmes estão relacionados a uma menor taxa de desgaste em um dado sistema tribológico e, para o caso do carbono amorfo, essa propriedade tem sido relacionada diretamente com a quantidade de ligações sp^3 entre os carbonos. Filmes de DLC que apresentam altas durezas são convenientes para processos que envolvam desgastes adesivos e abrasivos, como por exemplo, conformação de alumínio.

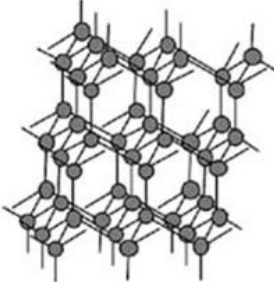
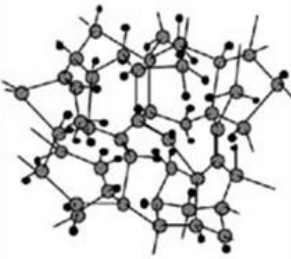
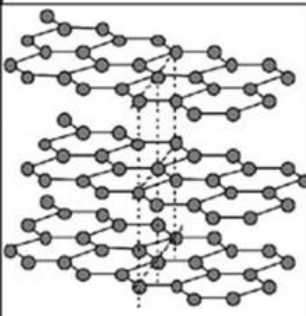
	Diamante	DLC (DiamondLikeCarbon)	Grafite
Estrutura	 Estrutura Cristalina (ligações sp^3)	 Estrutura Amorfa (ligações sp^2 e sp^3)	 Estrutura Cristalina (ligações sp^2)
Elemento Constituinte	C	C·H	C

Figura 9. Exemplificação das estruturas do grafite, do DLC e do diamante.

Adaptado de Nakahigashi (22).

2.2.3.2. A Trajetória de Amorfização do Carbono

A grande versatilidade de materiais de carbono surge da forte dependência das suas propriedades físicas com sua razão de ligações sp^2 (como grafite) com as ligações sp^3 (como diamante). Existem muitas formas de carbonos com ligações sp^2 com vários graus de ordenamento gráfitico, variando desde grafite microcristalino até carbono vítreo (23). Em geral, um carbono amorfo pode ter qualquer mistura de sítios sp^3 , sp^2 e sp^1 com a possibilidade da presença de outros elementos químicos como o nitrogênio e

o hidrogênio. A composição convencional de filmes de carbono (hidrogenados ou não) é representada pelo diagrama ternário (Figura 10) adaptado de Ferrari (23).

Carbono amorfo tetraédrico (ta-C) é o carbono como diamante (DLC) com a máxima quantidade de ligações sp^3 . Este filme pode ser obtido com técnicas de deposição envolvendo íons energizados como por exemplo deposição por implantação iônica (*ion beam deposition*) e deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*).

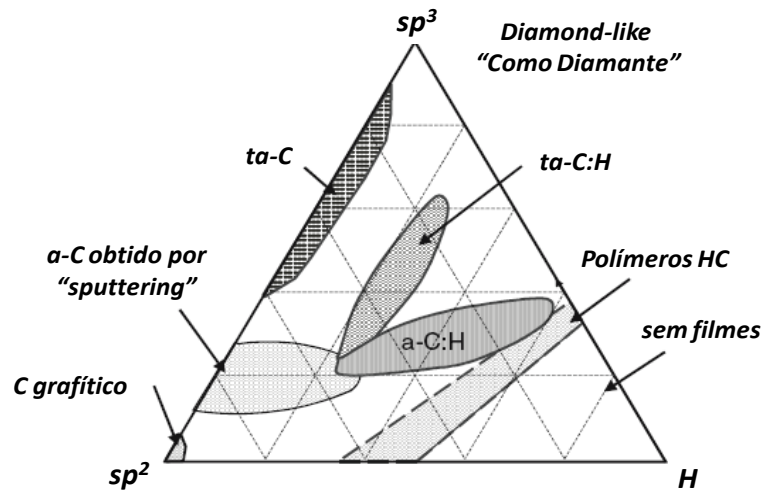


Figura 10. Diagrama ternário das fases sp^2 , sp^3 (referentes à hibridização do carbono) e H. Adaptado de Ferrari (23).

A evolução da “clusterização” da fase sp^2 pode ser representada pela trajetória de amofização consistindo de três estágios que vão do grafite ao ta-C: grafite para grafite nano cristalino (G-NC); grafite nano cristalino (G-NC) para a-C sp^2 ; a-C sp^2 para ta-C. É importante notar que a evolução da formação de clusters de sp^2 (23) e a quantidade da fase sp^3 seguem caminhos distintos (23).

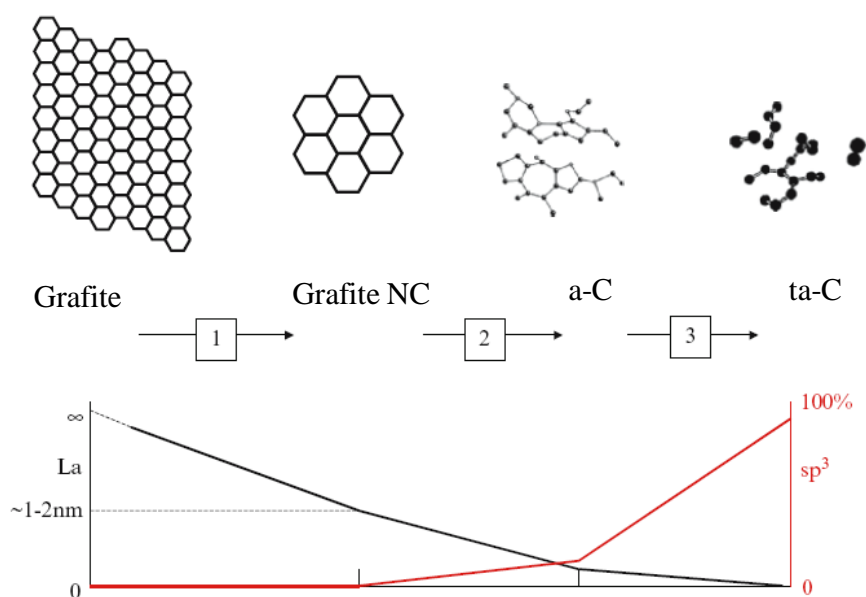


Figura 11. Trajetória de amorfização dos filmes de carbono. Adaptado de Ferrari (23).

2.2.3.3. Utilização da Espectroscopia Raman para a Estimativa da Trajetória de Amorfização

A espectroscopia Raman é um método rápido, e não destrutivo para a caracterização de materiais de carbono. Todas as formas alotrópicas do carbono mostram comportamentos comuns nos seus espectros Raman na região entre 800 a 2000 cm^{-1} em número de onda, então chamados de picos G e D, os quais se encontram de forma aproximada em 1560 e 1360 cm^{-1} respectivamente para excitações no visível, e o pico T em aproximadamente 1060 cm^{-1} ao qual somente é visto por excitação ultravioleta. O pico G é devido ao alongamento das ligações de todos os pares de átomos sp^2 nos anéis e redes. O pico D é devido ao modo alotrópico dos átomos sp^2 nos anéis, já o pico T é devido às vibrações C-C sp^3 (23) (24).

Idealmente, seria melhor usar a espectroscopia Raman para determinar parâmetros de ligação típicos do DLC como densidade, fração de ligações sp^3 ou quantidade de H. Entretanto, a espectroscopia Raman é principalmente sensível à configuração dos sítios sp^2 devido a suas maiores seções transversais. O modo de derivar essas propriedades é um modelo que relaciona a desordem dos sítios sp^2 sobre todas as ligações, a então chamada modelo de três estágios (23) (24).

O modelo de três estágios descreve a evolução do espectro Raman do carbono em termos da trajetória de amorfização, começando a partir de um grafite perfeito. A Figura 12 apresenta a variação da posição de G como função da trajetória de amorfização. Seguindo o reverso do ta-C para o grafite pode não existir singularidades. Isto significa que lá podem estar clusters de sp^2 sem a correspondente conversão $sp^2 \rightarrow sp^3$. Para excitação visível, clusters de sp^2 e ordenamento sempre fazem crescer o pico G nos estágios 2 e 3. Em contraste, na excitação ultravioleta existe uma inversão da tendência. Isto nos permite discriminar amostras, o qual, embora com diferentes estruturas, podem acidentalmente mostrar espectros Raman muito similares em certos comprimentos de onda, como mostrado por várias linhas cruzadas na Figura 12. Realmente, se a posição do pico G de duas amostras de carbono é similar a 514,5 nm, mas diferente no ultravioleta, então os clusters de sp^2 são maiores para a amostra que possui menor dispersão do pico G. Então, para cada configuração de carbono, uma menor dispersão do pico G sempre significa ordenamento e, vice versa, um aumento no pico G sempre significa desordem. O pico G é então um simples e direto modo para caracterizar carbono amorfo em termos da quantidade de sp^2 e sp^3 , ou dureza e densidade (23) (24).

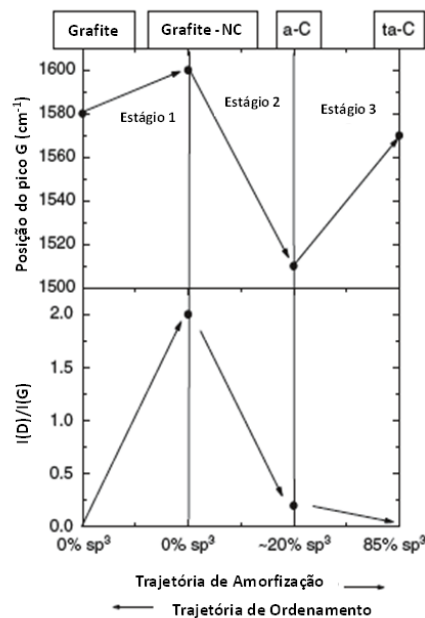


Figura 12. Modelo dos três estágios para interpretação da trajetória de amorfização de filmes de DLC por espectroscopia Raman. Adaptado de Ferrari

(23).

2.2.4. Principais Propriedades dos Filmes de DLC de Interesse para a Conformação

2.2.4.1. Dureza dos Filmes de DLC

A dureza dos filmes de DLC é diretamente relacionada à quantidade de carbono com ligações sp^3 . Vandavelde et al (25) menciona que filmes de DLC que possuem durezas entre 1500 HV e 3000 HV possuem de 5 a 10% de carbono com ligações do tipo sp^3 . A faixa de dureza de 3000 HV a 5000 HV corresponde a filmes que possuem ligações sp^3 a uma proporção de 15% a 20%. Para DLC com uma quantidade de sp^3 próxima a 100%, tem-se uma dureza semelhante ao diamante ao qual é estimada entre 8000 HV e 9000 HV.

2.2.4.2. Tensões Residuais Geradas nos Filmes de DLC

Apesar de ser uma propriedade importante para muitas aplicações, as altas durezas derivadas das ligações sp^3 , aumentam paralelamente com as tensões residuais desses filmes. Segundo Lee et al (26) umas das maiores desvantagens de filmes de DLC são suas tensões que geram nesses filmes sérios problemas de delaminações entre este e o substrato no qual é depositado.

Pauleau (27) afirma que a magnitude das tensões residuais em filmes finos “ σ ” pode ser descrita como sendo o somatório de três contribuições distintas: tensões térmicas “ σ_t ”, tensões intrínsecas “ σ_i ” e tensões extrínsecas “ σ_e ” conforme é mostrado na Equação 4:

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_i + \sigma_e \quad (\text{Equação 4})$$

As tensões térmicas, σ_t , surgem da diferença dos coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme ($\alpha_s - \alpha_f$), combinado com a diferença de temperaturas das amostras na temperatura ambiente e na temperatura de deposição ($T_a - T_d$). Assim sendo, a magnitude das tensões térmicas é dada pela equação 5:

$$\sigma_t = \left(\frac{E_f}{1-\vartheta_f} \right) (\alpha_s - \alpha_f) (T_a - T_d) \quad (\text{equação 5})$$

Onde E_f e ϑ_f são respectivamente o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do filme.

As tensões intrínsecas σ_i são aquelas introduzidas no filme durante a deposição e podem ser vinculadas a microestrutura e morfologia dos filmes, os quais dependem dos diversos parâmetros de processo. Essas tensões dependem, dessa forma, da energia cinética dos átomos que atingem a superfície durante a deposição (27).

Tensões intrínsecas compressivas se desenvolvem em filmes depositados a partir de partículas energizadas (tensão bias negativas para atrair íons positivos no processo de *magnetron sputtering*, por exemplo). A difusão superficial de átomos adsorvidos na superfície do filme (adátomos) é promovida pelo bombardeio de partículas energizadas durante a deposição. A microestrutura do filme é modificada progressivamente. A redução de vazios, contornos de grãos e espaços intercolunares removem as tensões intrínsecas trativas do filme, fazendo com que esta tenda a zero. À medida que a energia dos átomos aumenta ainda mais, as tensões tornam-se compressivas atingindo um valor máximo de compressão, tal qual pode ser constatado na Figura 13 (27).

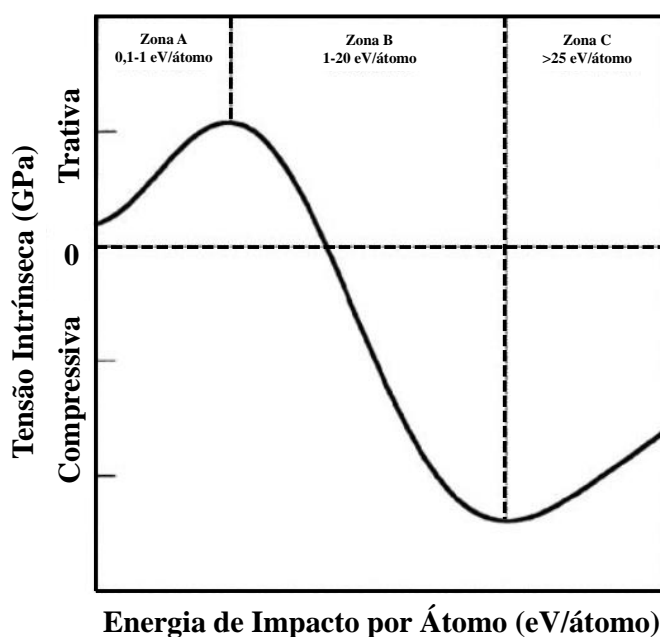


Figura 13. Magnitude das tensões intrínsecas em função da energia de impacto dos átomos. Adaptado de Pauleau (27).

Existem dois modelos para o cálculo das tensões intrínsecas compressivas para átomos com alta energia. O primeiro é o modelo de Windischmann que se baseia no cálculo da distorção ou deformação elástica como uma função do fluxo e da energia cinética das partículas que colidem durante a deposição (27). Uma vez que este modelo apresenta limitações para muito altas e muito baixas energias de *sputtering*, será apresentado o modelo de Davis, o qual é mais apropriado para se tentar explicar a origem de tensões intrínsecas em filmes com maior densidade (28).

O modelo de Davis tem como base dois principais pressupostos. Assume que as tensões intrínsecas compressivas são causadas por átomos do filme implantados abaixo da superfície do filme através de colisões. Além disso, admite-se que os picos térmicos causados pelas colisões reduzem as tensões causadas pelo espalhamento de átomos implantados. Os átomos implantados em posições metaestáveis, os quais adquirem mais do que alguma energia de excitação escaparão das suas posições metaestáveis para a superfície do filme. Supõe-se, dessa forma, que o pico de aquecimento local provocado pela transferência de momento linear da colisão atômica seja responsável pelo fornecimento de energia necessária para relaxar os átomos que estão em suas posições metaestáveis dentro do filme (27).

Por fim, as tensões extrínsecas são aquelas induzidas por fatores externos, ou seja, interações entre o material depositado e o meio. As distorções no reticulado do filme podem ser originadas da incorporação de átomos de impurezas (oxigênio e hidrogênio) e de reações produzindo novas fases com diferentes volumes molares. Conseqüentemente, um aumento de tensões compressivas induzidas por impurezas pode se desenvolver durante as deposições (27).

Embora exista uma complexidade relativa à quantificação de cada umas dessas tensões devido principalmente a determinação exata de alguns parâmetros, o entendimento de que as tensões geradas nos filmes de DLC são o somatório dessas três componentes de tensões, auxiliam significativamente na escolha de parâmetros para os processos de deposição. Deve se evitar, por exemplo, grandes variações de temperatura durante a deposição para que as tensões térmicas no filme não atinjam valores que possam deteriorar as propriedades do DLC. A limpeza dos substratos deve ser realizada com bastante cuidado para que tensões extrínsecas não sejam geradas pela formação de outras fases no filme a partir de impurezas.

Recentemente, Narayan et al (29) propôs um modelo para a determinação das tensões residuais em filmes de DLC através da medição do deslocamento do pico G obtido na análise de espectroscopia Raman Ressonante desses materiais. Segundo sua teoria, se um material é sujeito à compressão mecânica, as distâncias interatômicas e o comprimento das ligações diminui, assim como a vibração atômica aumenta. Como consequência, o deslocamento do pico G da espectroscopia Raman pode ser correlacionado com as tensões residuais conforme a equação 6:

$$\sigma = 2E \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \right) \quad (\text{equação 6})$$

Onde E e ν são respectivamente o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do filme, $\Delta\omega$ é a dispersão do comprimento de onda do pico G e ω_0 é o comprimento de onda de G de referência.

2.2.4.3. Coeficiente de Atrito

Uma das grandes vantagens da utilização de filmes de DLC é seu excelente desempenho frente a condições de atrito deslizante. De acordo com Dos Santos (30), o baixo coeficiente de atrito desse tipo de material pode ser explicado por três mecanismos: a formação de um sub filme de escala nanométrica de grafita na superfície mais externa, transferência do filme rico em carbono para a contra-peça e pela formação de cadeias de hidrocarbonetos. Em um processo onde se tem o contato deslizante entre uma peça revestida e outra não revestida com DLC, a formação da camada de grafita é descrita como sendo originada pelo aumento da temperatura da região o que facilita o desprendimento de hidrogênio da estrutura do filme (31). A quantidade de hidrogênio presente na estrutura é, dessa forma, apontada também como sendo fator determinante do coeficiente de atrito. Donnet (31) relaciona o baixo coeficiente de atrito dos filmes a presença de hidrocarbonetos poliméricos na superfície, os quais possuem interações fracas das forças de Van der Waals entre as cadeias carbônicas hidrogenadas. Esses pressupostos são reforçados pelo estudo de Diesselberg (32), ao qual, variando-se a pressão parcial de acetileno em deposições por magnetron sputtering, altera a rugosidade e a quantidade de hidrogênio do filme mudando de forma significativa o atrito.

A interação dos filmes de DLC com outros elementos inseridos em sua estrutura é também mencionada como sendo uma importante variável para o baixo coeficiente de atrito desses filmes. Alguns outros autores também têm reportado recentemente que o acréscimo de elementos ao filme como o fluor poderia potencialmente reduzir o coeficiente de atrito em determinados sistemas tribológicos. Uma nova classe de materiais com propriedades super lubrificantes também tem sido reportada. DLC dopado com flúor, por exemplo, tem sido descrito como filmes que podem reduzir o coeficiente de atrito para valores da ordem de 0,05 devido à interação do flúor com o carbono e hidrogênio, produzindo-se moléculas de tetrafluoretileno ou, teflon sobre a camada mais a superfície (33).

2.3. Deposição de Filmes de DLC por *Magnetron Sputtering*

2.3.1. O Processo de *Magnetron Sputtering*

O termo *sputtering*, que poderia ser traduzido para o português como crepitação, é a remoção física de átomos de uma superfície devido ao bombardeamento de partículas energizadas. Essa remoção ocorre por uma transferência de momento linear entre íons incidentes e átomos superficiais adjacentes. O momento linear é transferido para esses átomos através de uma série de colisões de outros átomos que tenham sido postos em movimento com a partícula bombardeadora (34).

Técnicas baseadas na deposição por *sputtering* usam esses átomos como fonte de material para crescimento. Para os processos de deposição que iremos discutir nesta tese, a partícula energética é um íon que foi acelerado de um gás ionizado ou plasma.

Segundo Barnat et. al (34), uma maior vantagem é conseguida no processo de *sputtering* DC quando campos magnéticos são inseridos em regiões próximas ao cátodo e confinam os elétrons do plasma em uma região próxima a este cátodo. Como resultado deste confinamento de elétrons, uma maior densidade iônica pode ser conseguida em menores pressões. Para uma dada tensão aplicada ao plasma, a ionização aumentada permite uma maior taxa de deposição quando comparada aquelas obtidas em processos convencionais de DC *sputtering*. O nome dado a esta técnica é *magnetron*

sputtering devido aos campos elétricos e magnéticos cruzados que confinam os elétrons, fenômeno o qual, ocorre sobre os cátodos.

O processo de *magnetron sputtering* em si baseia-se na geração de plasma sobre um alvo o qual é constituído pelo material que se tem interesse em depositar. A geração desse plasma é conseguida após a aplicação de tensões que variam de 200V a 1000V entre o anodo e o cátodo que compõe o sistema do *magnetron*, conforme mostra a Figura 14. Elétrons secundários provenientes do cátodo (tipicamente liberados pelo impacto dos íons na superfície) serão acelerados pelos campos elétricos entre o ânodo e o cátodo. Para confinar os elétrons em uma região próxima ao alvo, um campo magnético é usado. Os ímãs são posicionados atrás dos alvos e são configurados de tal modo que uma região significativa do campo fique paralela a superfície do cátodo. Dependendo da natureza do ímã (eletro-ímã ou permanente), do material do alvo, e da distância até a superfície onde ocorrerá a deposição, o campo magnético poderá variar de 100 a 1000 Gauss (34). Após a crepitação ou *sputtering*, os íons arrancados da superfície do alvo são depositados fisicamente sobre peças ou amostras colocadas em frente a este (34).

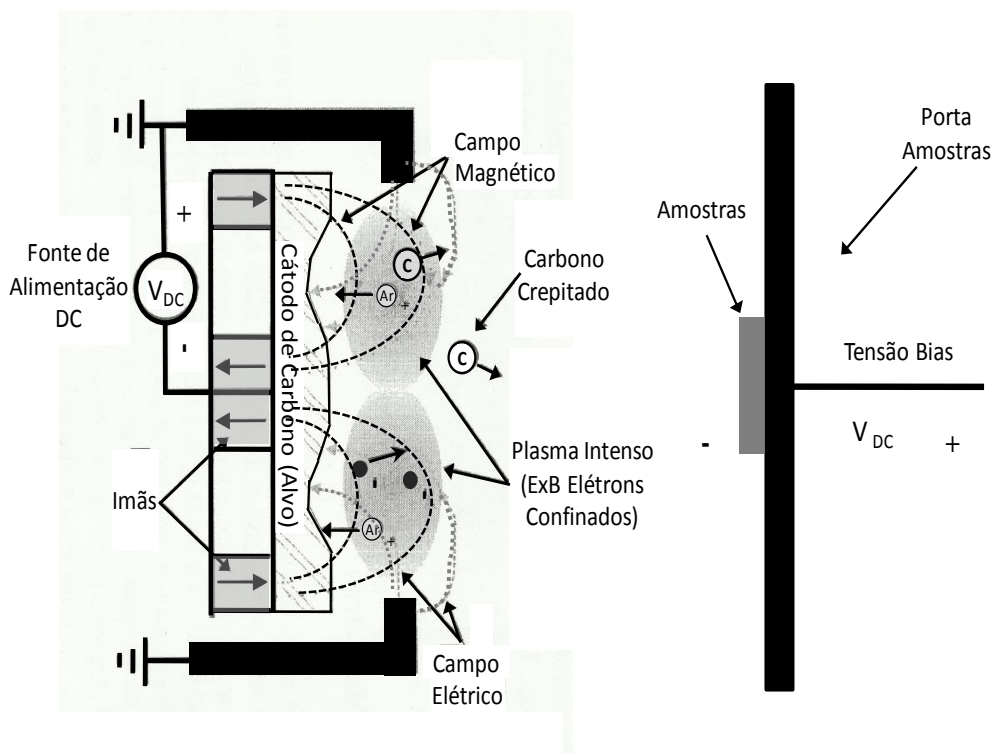


Figura 14. Exemplificação do cátodo e do *magnetron sputtering*. Adaptado de Barnat et. al. (34)

2.3.2. Efeito da Frequência nos Cátodos (magnetrons) na Deposição do DLC

Dentre as possíveis técnicas para a deposição de filmes finos de DLC, o processo de *magnetron sputtering* tem sido descrito como um dos mais promissores para o recobrimento de materiais em larga escala. Esta técnica é o tipo de DC-*sputtering* mais difundido industrialmente devido às maiores taxas de deposição e reduzidas pressões durante o processo o que permite uma melhor qualidade do filme depositado.

Fontes de DC pulsadas têm sido relatadas como uma alternativa mais viável do que fontes RF por causa das maiores energias envolvidas no processo. Segundo Smith (35), a presença de camadas isolantes nos eletrodos desvia a corrente de plasma DC para qualquer outra área condutora o que culmina em não uniformidade do plasma ou em sua extinção. O efeito de uma unidade de frequência elétrica no acoplamento capacitivo pode ser entendido por considerar a ignição do plasma por diodo quando um substrato isolante esta cobrindo o eletrodo. O efeito da tensão variável nos cátodos tem como principal função, dessa forma, a limpeza dos mesmos evitando que formação de superfícies não condutoras alterem as configurações do plasma.

2.3.3. Efeito da Aplicação de uma tensão “Bias” Pulsada na Deposição de DLC

Entre as variáveis do processo de *magnetron sputtering* mais estudadas na deposição de filmes de carbono amorfo está a tensão bias, ou tensão reversa, aplicada nas peças a serem recobertas. Uma vez que no processo de *magnetron sputtering*, íons com carga positiva são gerados a partir da erosão do material do alvo (carbono no caso de filmes de DLC) a aplicação de uma tensão negativa nas peças a serem depositadas implica em uma maior aceleração desses íons contra a superfície da peça. Essa diferença no momento linear causado durante o recobrimento implica em severas diferenças morfológicas nos filmes. No caso dos filmes de DLC, esta energia de colisão está diretamente relacionada com a formação de ligações do tipo sp^3 que conferem as altas durezas nos filmes.

Diversos são os estudos que tratam das modificações das propriedades do DLC por meio da alteração das tensões bias durante a deposição de DLC. A microestrutura e crescimento (36) (37), morfologia topográfica (38), compatibilidade com sistemas orgânicos (39) e mesmo as taxas de deposição (40) desses filmes são relacionadas a essa variável de processo.

Smietana et al (41), discute de maneira bastante sintetizada o modelo de subimplantação iônica de Robertson ao correlacioná-lo com os resultados de seus experimentos nos quais foram variadas as tensões bias em um equipamento PACVD com fonte de radio frequência. O autor afirma que quando a energia dos íons é baixa, em menores tensões bias, estes tendem a aderir na superfície e permanecer em um estado de menor energia, ou seja, sp^2 . Quando o estado de energia dos íons aumenta (maiores tensões bias) a tendência é que os íons penetrem através da superfície e entrem no estado superficial intersticial, aumentando a densidade local. As ligações locais vão então se reorganizar devido à mudança de densidade e formar sp^3 . Para tensões bias ainda maiores, com ainda maiores energia dos íons, esses podem penetrar ainda mais profundamente nas superfícies, dissipando a sua energia, espalhando os átomos e formando clusters de sp^2 . No caso dos experimentos de Smietana (41), uma maior espessura de filme foi encontrada para determinadas tensões de bias com maiores índices de refração.

Yu et al (42) encontrou valores máximos de durezas para determinadas tensões bias em filmes de DLC obtidos pelo processo de CVD. Seus resultados também correlacionam as durezas dos filmes com as intensidades dos picos D e G obtidos na espectroscopia Raman dos mesmos. Yu (42) conclui que a relação das intensidades dos picos D e G “ $I(D)/I(G)$ ” diminui a medida que a dureza também aumenta ao se variar o bias. Isto estaria de acordo com o modelo dos três estágios de Robertson, pois este afirma que à medida que “ $I(D)/I(G)$ ” diminui, aumenta-se a proporção sp^3/sp^2 no filme. Recentemente, Wang et al (43), também evidencia a influência das tensões do bias com as propriedades de dureza dos filmes e seus resultados assemelham-se com os de Yu et al (42).

2.3.4. Efeitos da Dopagem de Filmes de DLC com Si

DLC dopado ou ligado forma uma importante classe de filmes de carbono como diamante e são caracterizados pela incorporação de diferentes elementos em sua estrutura tendo em vista o aumento de sua multifuncionalidade e melhoria de suas propriedades mecânicas quando comparados com filmes puros de DLC (44). A Figura 15 esboça de modo genérico as principais influências em termos de propriedades dos elementos dopantes no DLC. Dopantes comuns são elementos leves como: B, Si, N, O ou F; metais, e combinação entre estes com o intuito de modificar as propriedades de dureza, tensões residuais, adesão, condutividade Elétrica e biocompatibilidade (44). Pandey et al (45), por exemplo, relata recentemente a utilização do elemento Ni melhora as propriedades dos filmes de DLC, deixando-os menos rugosos e mais aderentes ao substrato.

Dopagem do DLC com Si tem sido estudada devido ao seu potencial de resolver problemas inerentes do DLC como as altas tensões residuais e consequentes delaminações. Em si, a melhoria na adesão de filmes de DLC tem sido apontada como a principal vantagem devido à dopagem com esse elemento químico. Mori (46) conseguiu filmes de Si-DLC com melhor adesão ao substrato e melhores propriedades de resistência à fadiga mecânica para aplicações em aços rolamento. Mais recentemente, Nakanishi (47) também obteve Si-DLC com boa adesão através do processo de PACVD com o Si sendo incorporado usando-se tetra-metil silício como fonte precursora. O efeito da melhoria da redução das tensões residuais devido à incorporação do Si remete-se ao fato da forma com que este elemento se dispõe na estrutura do filme.

Michler (48), por exemplo, afirma que o aumento do fluxo de tetra-metil silício no processo de PACVD conduz a uma maior quantidade de Si no DLC, aumentando a dureza deste, ao mesmo tempo em que a adesão também é melhorada. No entanto, o autor observou também um aumento das tensões residuais com a incorporação do Si. Varma et al (49), no entanto, indica em seus estudos que o Si participa das ligações com o hidrogênio e com os grupos CH_n formando, entre outros, $Si-CH_3$. Dessa forma pode-se pensar que é possível que ocorra a redução das tensões internas da estrutura sem que ocorra a redução da proporção sp^3/sp^2 do filme, sendo esse um assunto ainda em discussão, visto os resultados de Michler. Além da adesão, filmes de DLC dopados com

Si mostram-se mais estáveis termicamente (50) e com melhores propriedades tribológicas (51) (52) (53).

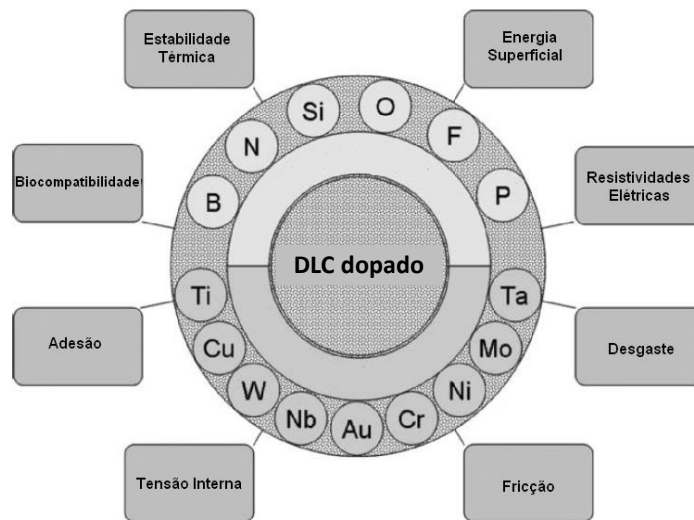


Figura 15. Influência do tipo de espécie química dopante nas diferentes propriedades do DLC. Adaptado de Sánches-Lópes (44).

2.4. Nitretação a Plasma e Tratamentos Duplex

2.4.1. Considerações Sobre o Processo de Nitretação a Plasma

Embora a nitretação a plasma tenha tido o início de seu desenvolvimento por volta de 1920, foi somente a partir dos anos 70 que começou a ser aplicada comercialmente (54).

A nitretação a plasma ou nitretação iônica é um método de endurecimento superficial que usa tecnologia de descarga luminescente para introduzir o nitrogênio nascente na superfície da peça de metal que difundirá para o interior do material. Os íons de nitrogênio são acelerados e colidem sobre o metal e, esse bombardeamento iônico aquece a peça, limpa a superfície e proporciona nitrogênio ativo (55) (56).

2.4.2. Morfologia da Camada Nitretada em Aços

Pye (57) apresenta a superfície nitretada como sendo composta por três regiões: a camada de compostos, a zona de difusão assim como menciona o núcleo temperado e revenido (com microestrutura martensítica) conforme exemplifica a Figura 16. Os subitens 2.4.2.1 e 2.4.2.2 fazem referência respectivamente à camada de compostos e a zona de difusão.

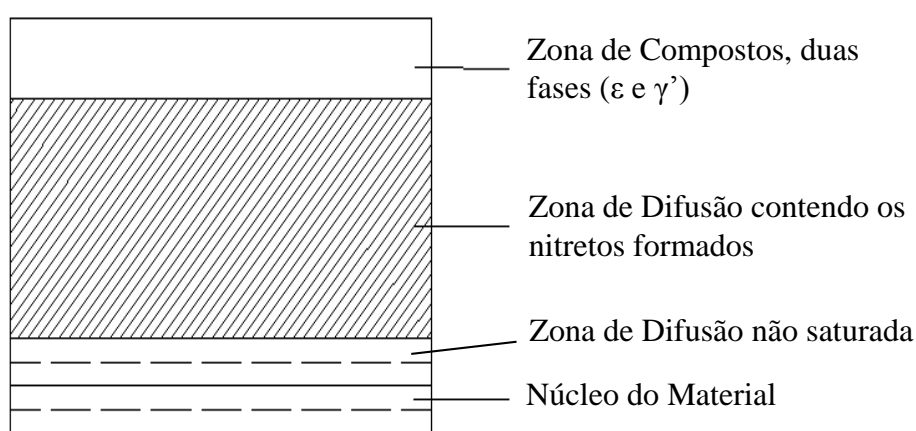


Figura 16. Exemplificação da morfologia da camada nitretada de uma típica nitretação. Adaptação de Pye (57).

2.4.2.1. Zona de Compostos ou Camada Branca

A primeira região formada é a camada de compostos ou camada branca a qual é extremamente dura e frágil. A camada de compostos é assim chamada por, na maioria das vezes, ser formada pelas fases ϵ (mais a superfície) e γ' (logo abaixo). A espessura da camada branca é determinada pelo tempo, temperatura, composição química do aço e composição gasosa do processo representando, em geral, menos de 5% do tamanho da camada nitretada total. Aços para chapas baixo carbono sempre terão maior camada branca do que aços ligados com elementos que são fortes formadores de nitretos (58).

A espessura da camada branca é determinada pelo tempo, temperatura, composição química do aço e composição gasosa do processo representando, em geral, menos de 5% do tamanho da camada nitretada total. Aços baixo carbono para chapas

sempre terão maior camada branca do que aços ligados com elementos que são fortes formadores de nitretos (58). Ainda a respeito da espessura da camada branca, Nolan (59) apresenta indiretamente, como parte de seu estudo sobre a medição de tenacidade da camada branca, que a espessura desta possui uma relação mais acentuada com a temperatura do que com o tempo de nitretação, ocorrendo grande variação de espessura entre as temperaturas de 540-580°C para o aço AISI H13 nitretado.

O'Brien (55) sugere que para a obtenção de uma camada branca com predominância de ϵ na nitretação a plasma, seja adicionado metano na atmosfera da câmara em uma concentração de 1 a 3%. Entretanto, outros autores têm estudado mais a fundo esse tema, uma vez que se tem tido dificuldades para se conseguir uma camada monofásica ϵ na camada branca. Bell (60), por exemplo, destaca a importância do uso do oxigênio juntamente com um gás hidrocarboneto para este fim.

Trabalhos realizados no Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS (61) (62) mostram que é possível a obtenção de camadas brancas com maior tenacidade formadas apenas pela fase $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ ao utilizar-se tempos e temperaturas e composições gasosas adequadas na nitretação a plasma de aços baixa liga. É possível também obter, para este tipo de material uma nitretação com ausência de camada branca contínua (61) (62).

2.4.2.2. Zona de Difusão

Logo abaixo da camada branca, encontra-se a zona de difusão que pode ser subdividida em duas regiões conforme exemplifica a Figura 16: a primeira é uma zona de transição não saturada que surge acima do núcleo onde ocorre apenas endurecimento por solução sólida e, a segunda, é uma região onde acontece concomitantemente endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação. Isso é devido ao fato de que, uma vez que a concentração de nitrogênio aumenta em direção à superfície, precipitados coerentes muito finos são formados quando o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro é excedido. Esses precipitados podem existir tanto nos contornos como no interior dos grãos e distorcem o reticulado aumentando sensivelmente a dureza da peça (58).

Apesar de ser o principal mecanismo de endurecimento na nitretação, a formação de precipitados na zona de difusão requer cuidados. Elevadas temperaturas promovem a formação de redes de nitretos precipitados, promovendo dessa forma, a fragilidade da zona de difusão principalmente em regiões de canto e em materiais com grande concentração de elementos formadores de nitretos como aços ligados ao cromo (58) (Figura 17). Temperaturas mais baixas também são benéficas para a tenacidade da zona de difusão de aços rápidos da série M. Isso devido a menor precipitação de carbonetos nos contornos de grão durante o processo (63) tal qual ocorre, por exemplo, na Figura 18. Segundo Tier (64), a precipitação de carbonetos em contornos de grão se deve ao fato de que, na faixa de temperaturas usada na nitretação, os nitretos são mais estáveis que os carbonetos e, sendo assim, o nitrogênio proveniente da nitretação desestabilizaria os carbonetos para formar nitretos. A consequência deste mecanismo é que o carbono seria assim liberado e, em altas temperaturas, possuiria suficiente mobilidade para migrar para regiões com maior energia livre, no caso contornos de grão.

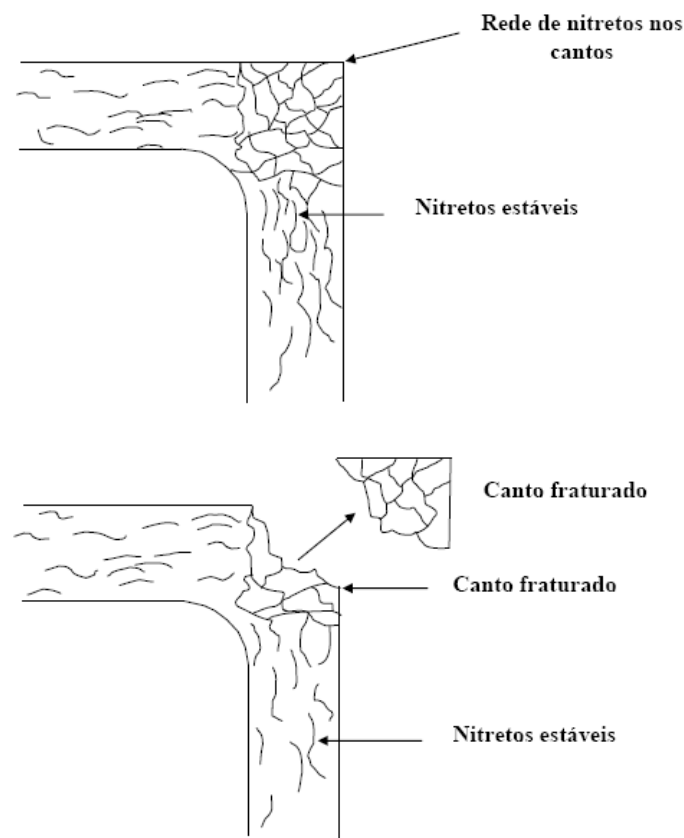


Figura 17. Ilustração da formação da rede de nitretos na zona de difusão. Pye (58).

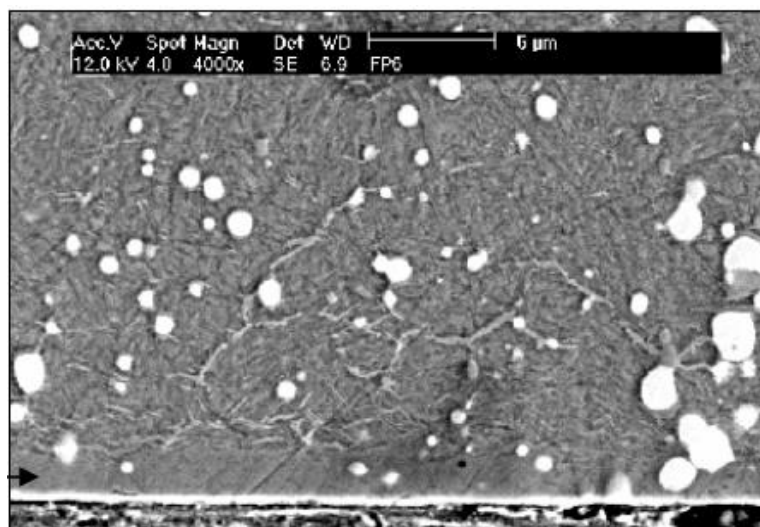


Figura 18. Carbonitretos precipitados em contornos de grão de aço rápido. Rocha (63).

A taxa de resfriamento após a nitretação pode ter grande influência no aspecto micrográfico da zona de difusão. O estudo de Gontijo (65), o qual utilizou ferro puro nitretado nos seus experimentos, mostra que um grupo de peças que foi resfriada rapidamente ao ar não apresentou a formação de agulhas de γ' -Fe₄N na zona de difusão, mas sim, uma grande quantidade de α'' -Fe₁₆N₂ ao contrário de outro grupo de peças que, ao serem resfriadas dentro da câmara, formaram ambas as fases.

2.4.3. Formação da Camada Nitretada

A Figura 19 exemplifica os mecanismos de crescimento da camada nitretada nos aços de acordo com Pye (57). A formação da camada nitretada inicia através de uma série de sítios de nucleação em sua superfície. Estes sítios irão eventualmente iniciar a formação da camada branca. O nitrogênio, assim, não se difunde para o interior do aço em um primeiro momento, permanecendo na imediata superfície do aço e aumentando a espessura da camada branca com o tempo, temperatura e sendo esse crescimento dependente também da composição gasosa. A camada branca inicia sua nucleação através da fase γ' até que ocorra a formação de ϵ dependendo da composição atmosférica (57).

Estas afirmações são reforçada por Slycke e Sproge (66) os quais afirmam que a fase γ' forma-se antes de ϵ mesmo em processos de nitrocarbonetação e, posteriormente, por Hirsch et al (67) que realizaram análises *in-situ* da nitretação a plasma de um aço AISI 1045. No entanto, Slycke e Sproge (66) afirmam que durante os processos de nitrocarbonetação a fase γ' ocorre por apenas alguns instantes e, após a nucleação de ϵ , a taxa de crescimento de ϵ é rápida. No caso da formação da zona de difusão, esta se dá pelas diferenças de concentração de nitrogênio entre a camada branca e o aço.

As dependências do crescimento da camada branca e da zona de difusão são diferentes. O crescimento da zona de compostos se dá por um avanço da interface dentro da zona de difusão. Este fenômeno é governado pela difusão do nitrogênio através da camada de compostos. O crescimento da zona de difusão é governado pela difusão nas fases presentes no substrato metálico (68) assim como nos contornos de grão.

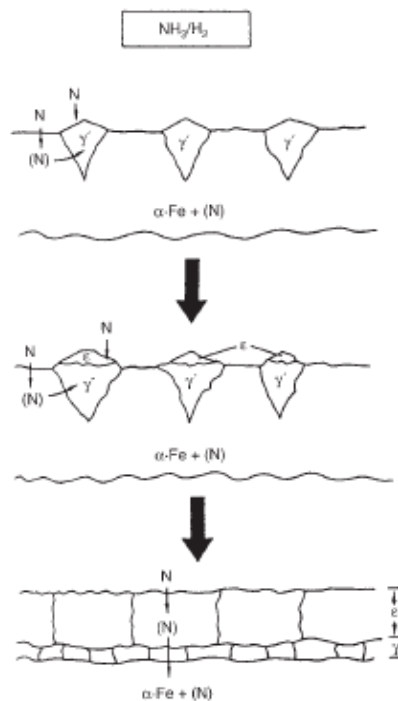


Figura 19. Representação do crescimento da camada nitretada. Pye (57).

2.4.4. Rugosidade Superficial e Topografia na Nitretação

A rugosidade superficial e a topografia são tão importantes quanto a dureza superficial no que se refere ao ponto de vista tribológico das camadas nitretadas (69).

Rocha (63), conclui em parte de seus resultados que um aço rápido, com condição superficial prévia de polimento, aumenta sua rugosidade superficial em 2 vezes após nitretação a plasma com atmosfera pobre em nitrogênio e 4 vezes quando esta atmosfera é rica em nitrogênio. Podgornik (69) também faz menção ao aumento da rugosidade após a nitretação. No entanto, este último autor afirma que o tempo é uma variável importante neste aspecto sendo que, o aumento desta variável é diretamente proporcional ao aumento da rugosidade superficial. Isto também parece estar de acordo com o trabalho de Karakan et. al. (70). Em seus resultados, Podgornik afirma que a cinética tem influência também na morfologia topográfica da superfície nitretada: menores tempos de nitretação implicam em um maior número de “cones”, ou protuberâncias sobre a superfície e tempos maiores de processo acabam por apresentar menos protuberâncias estas, porém, maiores. Alsaran (71) também encontrou diferenças morfológicas na topografia das nitretações de seus experimentos, este, entretanto, relaciona mais fortemente a diminuição do número de protuberâncias e aumento de seus tamanhos com o aumento da espessura da camada branca. Esses resultados concordam com aqueles encontrados por Skonieski et al (62), conforme pode ser observado nas Figuras 20 e 21, que mostram, respectivamente, análises topográficas por MEV e microscopias óticas das seções transversais de aços nitretados a plasma com menor e maior camada branca.

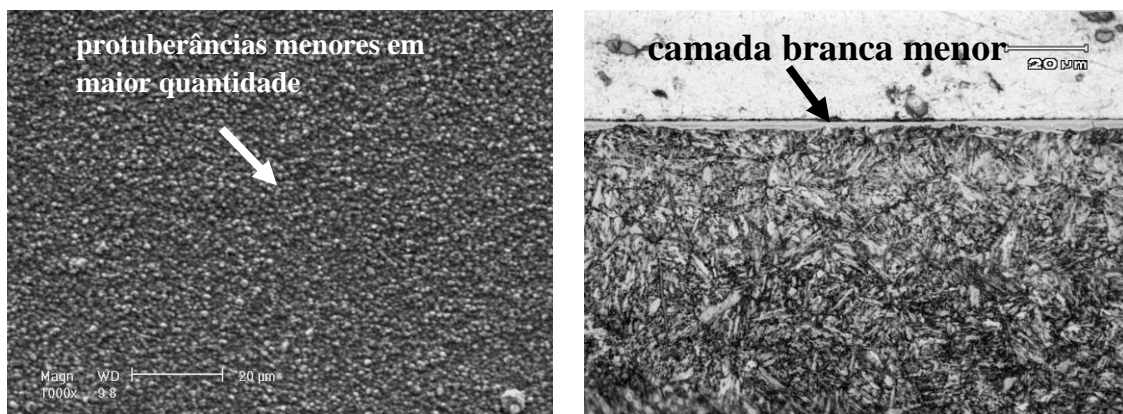


Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e microscopia ótica da seção transversal de um aço baixo carbono nitretado a plasma com menor camada branca.

Adaptado de Skonieski et al (62).

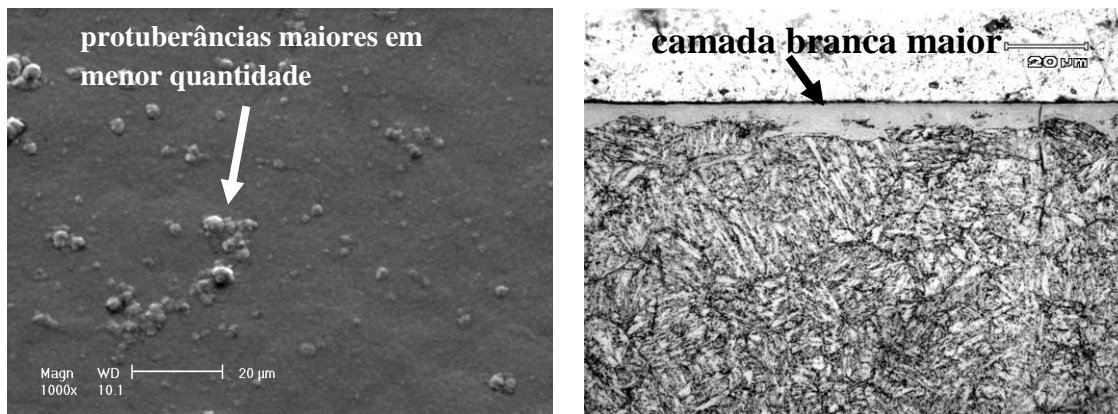


Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e microscopia ótica da seção transversal de um aço baixo carbono nitretado a plasma com maior camada branca.

Adaptado de Skonieski et al (62).

2.4.5. Utilização dos Tratamentos Superficiais Combinados

“Tratamentos Duplex” para Melhoria da Adesão e Sustentação dos Filmes

Deposição de filmes finos de materiais de altíssima dureza na superfície de metais têm se tornado uma das mais usadas técnicas para se conseguir durezas superiores a 2500HV superando a nitretação em termos de dureza e, conseguindo deste modo, uma elevada resistência ao desgaste abrasivo. Entretanto, uma das limitações deste tipo de técnica é que filmes muito finos, como é o caso dos que ocorrem em processos PVD (Physical Vapor Deposition / Deposição Física de Vapor), é a falta de sustentabilidade da camada podendo ocorrer o efeito conhecido como “gelo fino” quando esta é solicitada com cargas elevadas. Este fato é provocado devido ao fato da camada depositada ser muito fina, o substrato acaba por absorver a maior parte das solicitações fazendo com que ocorram deformações plásticas e, por consequência, a falha prematura do sistema (72). A necessidade dos filmes serem finos advém do fato que estes irão suportar maiores esforços de flexão o implica diretamente na integridade destes frente as deformações do substrato.

Outro problema igualmente conhecido, é a adesão do filme ao substrato. Segundo Froehlich (73), a integridade do revestimento está diretamente ligada com a sua adesão na superfície onde este foi depositado. A adesão ocorre principalmente por

ancoramento mecânico, ligações físicas (forças de van der Waals e pontes de hidrogênio) e ligações químicas (iônicas, covalentes ou metálicas). Estrutura cristalina e parâmetro de rede semelhantes favorecem a adesão por favorecerem a formação de ligações químicas mais intensas. O modo de falha do filme é determinado pela região onde ocorre. Se a falha ocorre na interface ou nos compostos formados, esta é caracterizada como falha adesiva. Caso a falha aconteça no filme ou no substrato, ela é caracterizada como coesiva (73).

Em termos genéricos, a adesão dos filmes depositados pode ter uma abordagem física, termodinâmica e prática (73). Na abordagem física, a adesão é definida como a soma de todas as interações intermoleculares na interface entre os materiais em contato, ou seja, representa energia para quebrar as ligações químicas, físicas e mecânicas nesta interface. A abordagem termodinâmica diz respeito à variação da energia livre quando a interface é formada (ou separada). Por fim, a abordagem prática considera que a adesão é a força ou trabalho para separar um filme do substrato, independentemente do local da falha. Dessa forma, a adesão prática é considerada como sendo função da adesão física e de outros fatores como a tensão residual do filme, distribuição de defeitos interfaciais, propriedades mecânicas do filme e do substrato, espessura do filme e trabalho consumido para a deformação plástica (73).

Ao longo de 20 anos, tratamentos combinando nitretação assistida a plasma e deposições de filmes com alta dureza vêm ganhando cada vez mais interesse. Uma vez que a nitretação prévia seja adequada para o material do substrato, efeitos benéficos na adesão do filme bem como em seu desempenho tribológico são obtidos (74). Estes tratamentos são chamados de “tratamentos duplex” que, não somente aumentam a sustentação de cargas sobre a superfície como também diminuem o gradiente de durezas e de tensões residuais entre a camada depositada e o núcleo do material. Tratamentos duplex agregam as vantagens de ambos os processos: aumento da resistência em fadiga, resistência a altas temperaturas bem como resistência ao desgaste, sobretudo com cargas elevadas (75).

Diversos estudos têm enfatizado sobre a importância dos tratamentos duplex na melhoria das propriedades de superfícies recobertas com filmes finos. Kaestner (76), por exemplo, evidencia que uma melhor sustentação de carga é obtida quando se deposita filmes de TiC em uma liga não ferrosa (TiAl6V4) nitretada a plasma. Recentemente Ge et al (77), mostra em seus estudos que filmes de CrTiAlN, embora

com adesão classificada como adequada segundo a norma VDI 3198 (descrita neste trabalho em 4.5), apresentam muitas trincas sub superficiais e fragmentação nas regiões próximas a superfície das indentações em aço ferramenta sem nitretação. Os mesmos tipos de defeitos não foram observados quando o CrTiAlN foi depositado em superfícies previamente nitretadas. Ge et al (77) associa as falhas ocorrentes em superfícies não duplex a falta de sustentação de carga do substrato que facilmente se deforma plasticamente.

Apesar de que as vantagens desse método já serem conhecidas, ainda existem estudos a respeito das características da camada previamente nitretada culminam por proporcionar melhores propriedades para o sistema: substrato / camada nitretada / filme fino para certas aplicações. Podgornik (75), por exemplo, afirma que uma camada branca composta apenas por γ' produz resultados equivalentes em termos de substrato que nitretações sem camada branca tradicionalmente melhor aceita. Essa camada, formada sob condições especiais de mistura gasosa na nitretação a plasma, produzem a mesma adesão e coeficiente de atrito equivalente do que nitretação sem camada branca para a deposição de TiN sobre um aço AISI 4140. Com relação ao aumento da rugosidade das superfícies após o processo de nitretação, Forsich et al (50) relata em seu trabalho que, além dos ganhos em termos de adesão de um filme DLC-Si devido a tratamentos duplex sobre aço DIN 100Cr6, o coeficiente de atrito alcançou os mesmos patamares após um período de *running in*, apesar das asperezas superficiais formadas na nitretação.

De modo geral, têm sido aceito que para aplicações que requerem maior sustentação de carga, deve-se optar por uma nitretação sem camada branca uma vez que, devido ao caráter frágil das fases que a compõe, esta pode sofrer fratura prematura e prejudicar a adesão em sua abordagem prática. Assim, para o presente trabalho, optou-se por processos de nitretação que evitaram a formação da camada branca.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Estratégia Adotada para a Execução do Trabalho

O presente trabalho foi possível por meio da cooperação entre o Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS e o *Institut für Werkstofftechnik* de Bremen, Alemanha. Conforme já mencionado, a motivação do estudo foi gerar contribuições científicas referentes à otimização de superfícies utilizadas em ferramentas para conformação a frio. O primeiro foco de estudo foi o desenvolvimento de filmes de *diamond-like carbon* que atingissem os requisitos mínimos necessários em termos de propriedades mecânico-metalúrgicas para que pudessem potencialmente ser aplicados nas condições de altas cargas de um processo de conformação. Foram desenvolvidos filmes de DLC com baixo coeficiente de atrito e altas durezas, utilizando-se para tanto, substratos de um aço rolamento fabricado de modo padronizado (AISI 1095).

Um segundo ponto estudado foram as condições do substrato no qual o filme é depositado. O item 2.4 apresenta o estado da arte a respeito da utilização de tratamentos de nitretação com posterior recobrimento de filmes finos combinados (tratamentos denominados duplex). Estudos mostraram que este tipo de tratamento é benéfico para a sustentação e melhoria da adesão do filme ao substrato. No entanto, existem ainda hoje lacunas de conhecimento a respeito de como as modificações superficiais causadas pela nitretação a plasma podem interagir com filmes finos e quais etapas de fabricação são necessárias para a obtenção de uma superfície adequada para conformação de metais. Esta etapa da pesquisa foi realizada utilizando-se amostras fabricadas a partir de aço e processos apropriados para conformação mecânica a frio. Algumas amostras foram, entretanto, nitretadas com e sem posterior polimento e, por fim testadas e caracterizadas.

O trabalho foi, dessa forma, executado de maneira lógica em duas etapas básicas: Na primeira, descrita no item 3.2, foram desenvolvidos e caracterizados filmes multicamadas de a-C:H e a-C:H:Si conforme os objetivos mencionados. Na segunda etapa, alguns revestimentos obtidos na etapa 1, foram replicados com os mesmos parâmetros nas amostras da etapa 2, tendo-se o intuito de se testar a influência do substrato. O detalhamento do procedimento experimental desta segunda etapa e as

configurações dos substratos avaliados são mostrados em 3.3. A metodologia das técnicas de análises empregadas tanto na primeira como na segunda etapa são apresentadas no capítulo 4.

3.2.Desenvolvimento dos Filmes de DLC – Etapa 1

3.2.1. Fabricação das Amostras para o Desenvolvimento do Filme

Para o desenvolvimento dos filmes de DLC, foram confeccionadas amostras do aço rolamento AISI 1095, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. As amostras foram fabricadas a partir de uma única barra do material especificado, e foram cortadas a fim de apresentarem um geometria final padrão de 25 mm de diâmetro e 4 mm de espessura. Após o corte, os corpos de prova foram tratados termicamente através dos processos de têmpera e revenimento em atmosfera controlada, proporcionando as peças uma dureza final padrão de 62 HRC. As amostras foram posteriormente retificadas e polidas apresentando uma rugosidade média Ra de 3,39 nm com desvio padrão de 0,16 nm medidos com Microscópio de Força Atômica (média de três medidas).

elemento	Fe	C	Mn	Mo	P	S	Cr	W	V
% (massa)	98,17	0,98	0,36	0,014	0,001	0,0004	0	0	0

Tabela 1. Composição química do aço AISI 1095 obtida por espectroscopia de emissão óptica.

3.2.2. Limpeza das Amostras

A limpeza dos substratos onde os filmes serão depositados é fundamental pois, conforme descrito anteriormente em 2.2.4.2, átomos de impurezas podem promover o aumento das tensões extrínsecas no DLC uma vez que fases . Os substratos de aço foram então limpos utilizando-se vibração ultrassônica durante 40 minutos e a uma temperatura de 90°C com o equipamento marca AMSONIC modelo ECS 40.

3.2.3. Deposição de Filmes de DLC pelo Processo de Magnetron Sputtering

Filmes multicamadas de DLC foram depositados sobre a superfície das amostras de AISI 1095, utilizando-se para tal, uma câmara marca CemeCon modelo CC 800/9 ML pertencente ao Grupo de Engenharia de Superfícies (*Oberflächentechnik Abteilung*) do Instituto de Pesquisas de Materiais (*Institut fuer Werkstofftechnik*), Bremen – Alemanha.

O equipamento utilizado para as deposições, apresentado na Figura 22, possui dimensões industriais sendo 850 mm de largura e profundidade e 1000 mm de altura. A câmara é equipada com quatro alvos com área aproximada de 0,1 m² (sendo dois de cromo e dois de carbono) dos quais são erodidos esses materiais por meio de plasma, para deposição em amostras posicionadas em frente a estes. O alto vácuo é obtido a partir da sequência de ignição de bombas mecânicas e turbomoleculares. Fluxímetros de massa permitem o controle da quantidade de gases injetados durante o processo, possibilitando a obtenção de diferentes composições químicas dos filmes (hidrogênio no DLC a partir do acetileno, por exemplo). Tensões negativas reversas (*bias voltage*) também podem ser aplicadas no porta amostras provocando uma maior aceleração dos íons positivos contra os substratos.



Figura 22. Equipamento de limpeza (esquerda). Câmara Industrial CemeCon 800/9 pertencente ao *Oberflächentechnik Gruppe*, IWT-Bremen (direita).

A sequência de experimentos, que teve por objetivo caracterizar e aperfeiçoar as propriedades de filmes de DLC para aplicações em superfícies de aço para conformação a frio, foi idealizada tomando-se como base a pesquisa bibliográfica realizada até então. No entanto, projetou-se um filme multicamadas “inicial”, apresentado na Figura 23, baseando-se em trabalhos anteriores realizados no *Institut fuer Werkstofftechnik* (32) (78). O trabalho de desenvolvimento do filme em questão teve como foco a variação de parâmetros de processo (variações da tensão bias e uso ou não de Si) somente na camada mais próxima à superfície ou propriamente o DLC (a-C:H apresentado na Figura 23). As tensões bias negativas, conforme explicado em 2.3.3, são diferenças de potencial aplicadas nos substratos que permitem uma alteração na aceleração dos íons positivos erodidos dos alvos.

Devido ao fato de que um entendimento global do projeto do filme é importante para a compreensão do procedimento experimental, optou-se por explicar o processo de deposição de maneira segmentada. O subitem 3.2.3.1 explica como a camada intermediária (conhecida como *interlayer* ou *buffer layer*) foi produzida de maneira equivalente em todos os experimentos. Em 3.2.3.2 é explicado como subsequentes filmes de DLC foram feitos de maneira diferente a partir da modificação da tensão no porta amostras (bias) e em 3.2.3.3 é feito o detalhamento da sequência de experimentos com DLC dopado com silício.

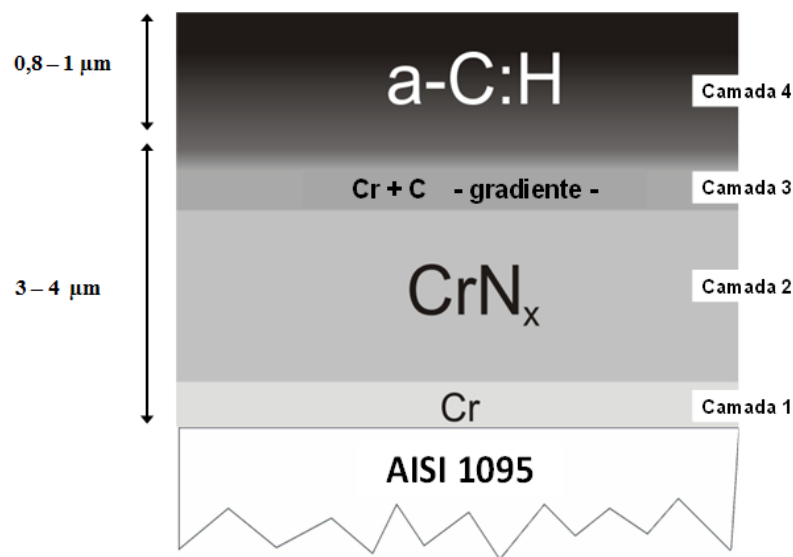


Figura 23. Representação esquemática da configuração básica dos filmes multicamadas de DLC.

3.2.3.1. Deposição da Camada Intermediária "Interlayer"

A Figura 24 mostra com maiores detalhes como se deu a organização interna da câmara bem como o posicionamento das amostras. Em cada experimento, foram utilizadas três amostras (substratos metálicos) para que posteriormente se pudesse fazer uma completa caracterização dos filmes. Os substratos de aço AISI 1095 polidos foram posicionados sobre porta amostras, os quais foram fixados em torres verticais que realizavam movimento de translação passando em frente de alvos de carbono e cromo (*magnetrons*). O sistema amostras/porta amostras é conectado a cabos condutores de eletricidade o que possibilita a aplicação de tensões reversas (*bias voltage*) assim como termo-elementos para a aquisição de temperaturas. A distância entre os substratos metálicos e os *magnetrons* foi de aproximadamente 150 mm quando estes estavam frente a frente um do outro devido ao movimento de translação.

Todas as deposições foram realizadas empregando-se inicialmente uma pressão base de, no máximo, $9 \cdot 10^{-5}$ Pa a fim de se garantir uma alta pureza nos filmes. Um *pré-sputtering* foi realizado somente nas amostras (com escudos metálicos isolando os alvos de carbono e cromo) e uma tensão negativa reversa (*bias*) de 650 V aplicada nestas. O *pré-sputtering* teve como objetivo remover qualquer impureza remanescente do processo de limpeza.

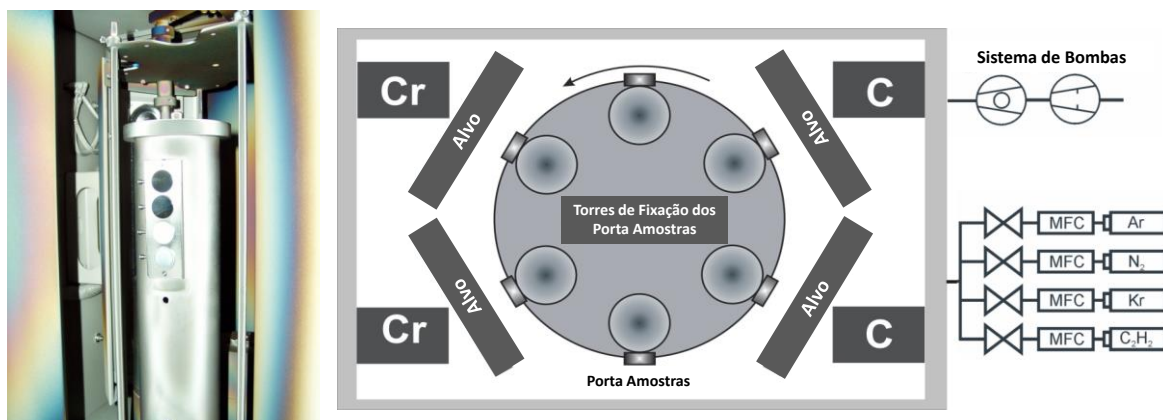


Figura 24. Parte interna da câmara mostrando a torre com o porta amostras (esquerda).
Esquema interno da câmara em vista superior (direita).

As deposições propriamente ditas foram iniciadas com uma purga de gás argônio seguida da ignição dos *magnetrons* de cromo objetivando-se formar a camada 1 representada na Figura 23. Após 20 minutos, a potência dos *magnetrons* de cromo começou a ser reduzida de maneira gradual e os gases criptônio e nitrogênio foram inseridos na câmara. A utilização do criptônio como gás inerte deve-se ao fato deste possuir elevada massa atômica proporcionando uma maior taxa de *sputtering* dos alvos de Cr e, posteriormente, carbono. Iniciou-se assim a formação de uma camada intermediária de CrN_x (camada 2, exemplificada anteriormente na Figura 23). A sequência das deposições foi dada também pela abertura do plasma nos *magnetrons* de carbono; ao mesmo tempo foi encerrada a purga do gás nitrogênio e uma camada com gradiente de Cr e C (camada 3) foi obtida, uma vez que os *magnetrons* de cromo tinham sua potência gradualmente diminuída até finalmente cessarem sua operação. Para facilitar o entendimento da sequência do processo, é mostrado na Figura 25 a potência dos *magnetrons* em função do tempo de deposição onde os cátodo 1 atua de forma concomitante com o cátodo 3, assim como o 2 atua do mesmo modo com o 4. Na Figura 26 as purgas de gases também são apresentadas em função do tempo. A tensão bias durante todo o processo de formação das intercamadas foi mantida constante em -50V (sendo alterada apenas no início de formação do DLC). A pureza de todos os gases utilizados nas etapas descritas em 3.2.3.1, 3.2.3.2 e 3.2.3.3 foi grau 6 (99.9999% de pureza).

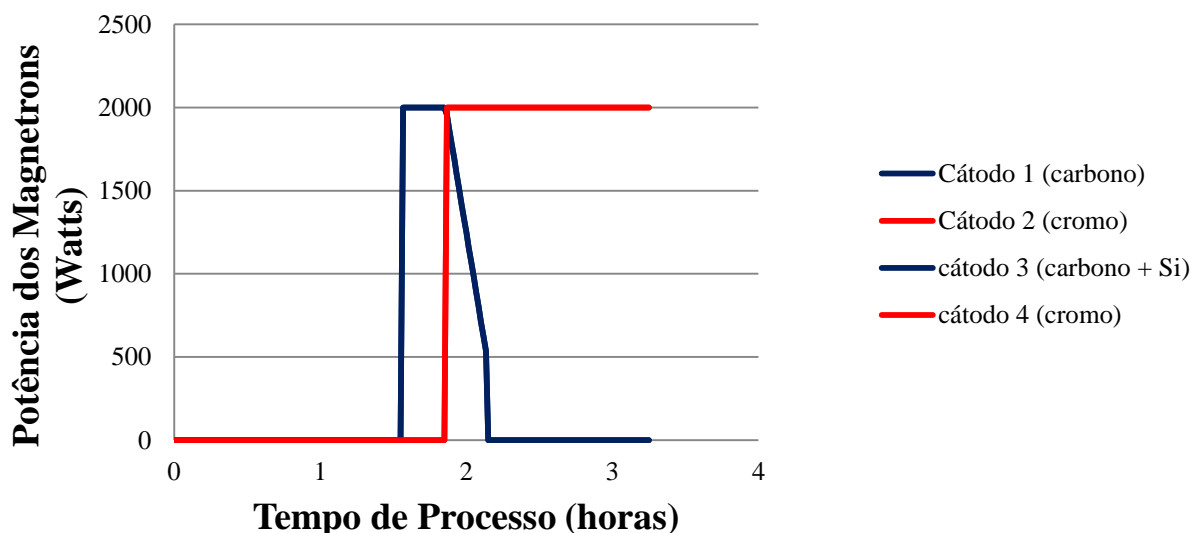


Figura 25. Potência dos *Magnetrons* em função do tempo de processo.

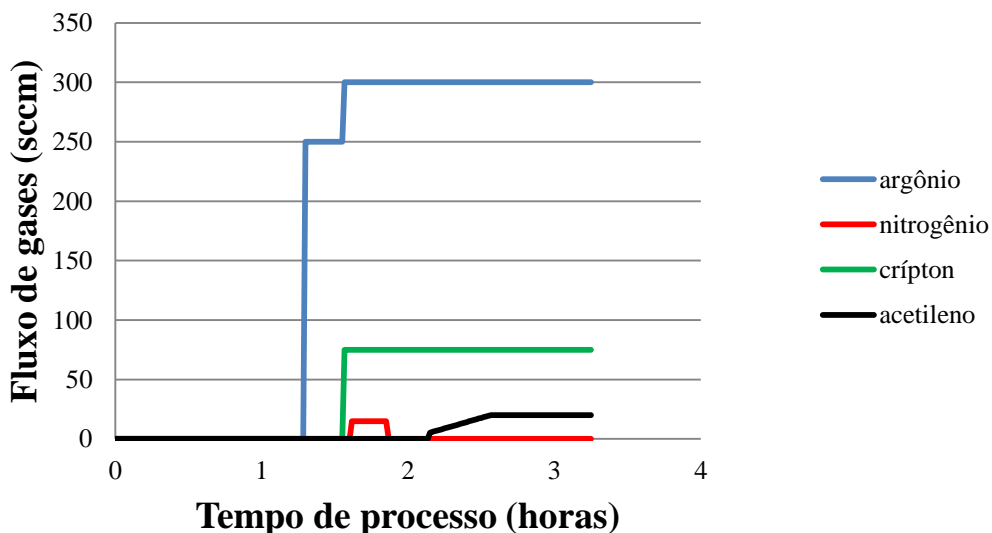


Figura 26. Fluxo de entrada de gases em função do tempo de processo.

3.2.3.2. Deposição do Filme de DLC com Diferentes Tensões Bias

A formação da camada mais externa de DLC ocorreu de maneira ininterrupta na sequência da formação da multicamada. As modificações dos parâmetros de processo para a deposição dos filmes deste trabalho ocorreram nesta etapa. Para a formação do DLC, adicionou-se gás acetileno de maneira incremental (Figura 26) em um fluxo de 20 sccm. Ao mesmo tempo em que se iniciou o fluxo de acetileno, a tensão bias foi variada de -50 V para as seguintes condições a serem estudadas: -50V, -100V, -200V, -300V e -

400V. A Figura 27 mostra tensões negativas do bias aplicadas às amostras juntamente com as temperaturas medidas em função do tempo de processo.

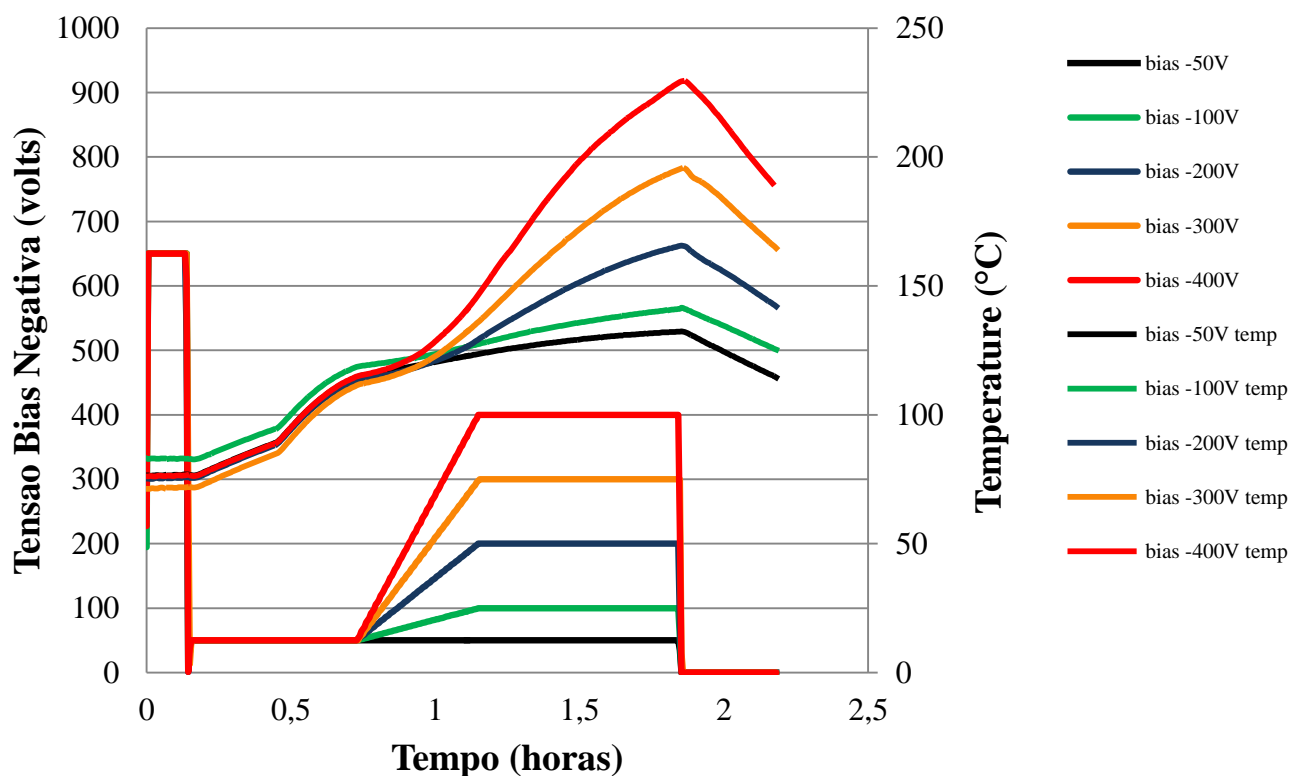


Figura 27. Tensão bias com a respectiva temperatura (curvas pontilhadas) do porta amostras em função do tempo de processo.

3.2.3.3. Deposição de Filmes Si-DLC com Diferentes Tensões Bias

Para a formação de uma camada mais externa do tipo DLC-Si, foi adicionado acetileno na mesma proporção que foi empregada para a formação do DLC convencional (apresentado em 3.2.3.2) e as variações das tensões bias também foram as mesmas: -50V, -100V, -200V, -300V, -400V. No entanto, para adicionar o elemento químico Si no filme, utilizou-se um alvo de carbonos com *billets* de Si inseridos em seu interior. Dessa forma, o *sputtering* realizado vaporizou ao mesmo tempo, os elementos químicos carbono e silício. A Tabela 2 sintetiza todos os processos realizados para o desenvolvimento dos filmes de DLC tanto sem adição de Si (explicados no subitem 3.2.3.2) quanto com a adição de Si (subitem 3.2.3.3).

	Tensões Reversas nos Porta Amostras (bias)				
<i>DLC</i>	-50V	-100V	-200V	-300V	-400V
<i>Si-DLC</i>	-50V	-100V	-200V	-300V	-400V

Tabela 2. Todos os processos realizados no desenvolvimento dos filmes de DLC

3.3. Estudo das Melhores Condições do Substrato das Matrizes – Tratamentos Duplex – Etapa 2

3.3.1. Considerações Iniciais

Uma vez que diversos filmes de DLC foram produzidos e testados, foram selecionados dois desses revestimentos para avaliar a influência do substrato metálico nas propriedades dos mesmos. Como critério de seleção, foram utilizadas as medidas de adesão e de dureza uma vez que essas propriedades são críticas para o processo de conformação. O coeficiente de atrito não foi levado em consideração para a escolha dos revestimentos tendo-se em vista o fato de que, embora sensíveis diferenças pudessem ter sido observadas entre os filmes, todos esses apresentaram uma significativa diminuição com relação a amostras não revestidas, conforme será apresentado em 5.2. Os filmes selecionados para a sequência experimental foram os seguintes:

- a) Processo de deposição de filmes multicamadas de DLC com tensão bias de -200V, sem elementos dopantes. A essa deposição, adotou-se convenientemente a nomenclatura: “**DLC 1**”.
- b) Processo de deposição de filmes multicamadas de DLC com tensão bias -300V, depositada adicionando-se o elemento dopante Si. A nomenclatura adotada para se referir a este processo foi: “**DLC 2**”.

Nesta etapa do trabalho foram testados três tipos de substratos diferentes para deposição do filme, conforme segue:

- 1) Amostras polidas antes da deposição (condição similar a empregada nas amostras usadas para o desenvolvimento do DLC);
- 2) Amostras polidas, nitretadas a plasma e posteriormente polidas e;

- 3) Amostras polidas e nitretadas a plasma (sem qualquer polimento após a nitretação).

Antes que qualquer deposição fosse realizada, foram conduzidos ensaios para medições de tensões residuais por difração de raios-x e rugosidade superficial. Análises metalográficas e perfis de microdurezas também foram feitos para completar a caracterização do substrato. A Figura 28 mostra as condições testadas bem como a nomenclatura adotada para sua identificação.

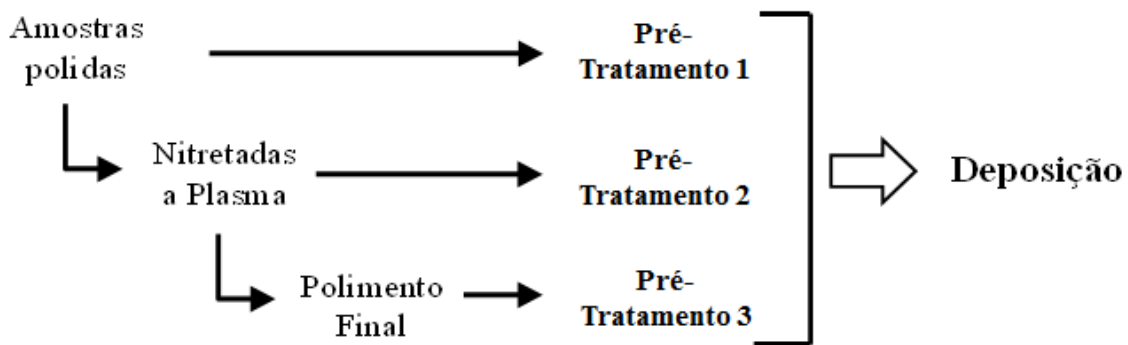


Figura 28. Amostras com sua respectiva condição superficial (substrato para os filmes)

3.3.2. *Fabricação das Amostras de Aço Ferramenta*

Os corpos de prova DIN X100CrMoV8-1-1, aço apropriado para processos de conformação a frio, foram confeccionados partir de uma única barra do material mencionado seguindo-se a seguinte sequência de processos: corte, faceamento da superfície, tratamento térmico de tempera e revenimento com atmosfera controlada e, finalmente retifica e polimento. As dimensões finais das amostras foram: 25,4 mm de diâmetro e 6 mm de altura. A dureza do material após o tratamento térmico foi de 58 HRC. A composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1 obtido por espectroscopia ótica, o qual não possui análogo na norma internacional AISI, é apresentado na Tabela 3.

elemento	C	Cr	Mn	Si	Mo	V
% (massa)	1,11	8,44	0,36	0,03	0,9	1,55

Tabela 3. Composição química do aço DIN X100CrMoV8-1-1.

3.3.3. Nitretação a Plasma do Aço Ferramenta

Processos de Nitretação a Plasma foram realizados em parte das amostras (conforme já mencionado em 3.3.1) para a confecção de substratos para posterior obtenção de superfícies com tratamentos duplex (Pré-Tratamentos 2 e 3). As amostras destinadas ao processo de nitretação foram previamente limpas com álcool isopropílico da mesma forma que toda a parte interna da câmara de nitretação.

A sequência de procedimentos para as execuções das nitretações foram como se segue. Após o posicionamento correto das amostras realizou-se, para cada uma das nitretações, vácuo na câmara até uma pressão base de 6×10^{-2} mbar. Tendo-se atingido este patamar, foi introduzido o gás hidrogênio dentro da câmara até que a pressão alcançasse 2 mbar. Executou-se um *pré-sputtering* nas amostras durante 30 minutos com a finalidade de que qualquer impureza remanescente da limpeza fosse removida. É importante salientar que os processos de limpeza para a nitretação a plasma, embora envolvessem o necessário rigor, não são comparáveis aos das deposições de filmes finos feitos por *magnetron sputtering*. Isso se deve ao fato da própria natureza do processo de nitretação que proporciona camadas com ordem de grandeza superior e por este ser um processo difusional, isto é, que tem por objetivo a alteração da composição química do substrato e não a deposição de um novo composto sobre a superfície. Após o *pré-sputtering*, o hidrogênio foi paulatinamente substituído pelo gás argônio para o aquecimento das amostras até a temperatura de 500°C. Alcançada a temperatura mencionada, deu-se início à nitretação propriamente dita após a substituição do gás argônio pela mistura de gases nitrogênio e hidrogênio na seguinte proporção: 5%N₂ e 95%H₂. Todas as corridas de nitretação a plasma foram conduzidas durante 6 horas com uma diferença de potencial média entre o cátodo e o ânodo de aproximadamente 600V. Assim, todos os outros parâmetros de processo foram mantidos iguais com a finalidade de que o mesmo tipo de camada nitretada fosse formada. Após as nitretações, todas as

amostras foram resfriadas lentamente dentro da câmara até a temperatura de 80°C para evitar que diferentes fases fossem formadas na zona de difusão, como $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ relatada por Contijo (65) e explicada em 2.4.2.2, formada em taxas de resfriamento elevadas. A Figura 29 mostra as amostras de DIN X100CrMoV8-1-1 no momento em que estavam sendo nitretadas a plasma juntamente com uma amostra falsa acoplada a um termopar para o controle de temperatura.

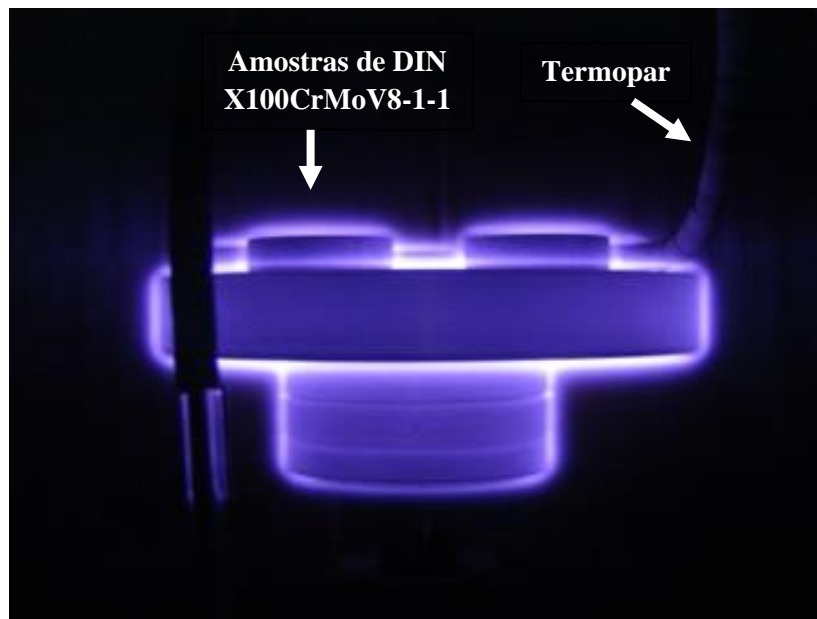


Figura 29. Amostras de aço DIN X100CrMoV8-1-1 sendo nitretadas a plasma no Laboratório de Transformação Mecânica.

3.3.4. Polimento Após a Nitretação de Parte das Amostras

Conforme explicado em 3.3.1, poliu-se parte das amostras nitretadas após o processo de nitretação. O polimento foi realizado de modo padrão utilizando-se uma politriz automática TG 250 durante 5 minutos e utilizando-se um peso de 5kg. Empregou-se uma mistura de alumina com água para o polimento.

4. MÉTODOS DE ANÁLISE E TESTES

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura tem por princípio de funcionamento a geração de elétrons dentro da coluna de alto vácuo a partir de um filamento termo iônico de tungstênio por aplicação de corrente que são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 μm a 6 μm , dependendo da natureza do material analisado. Para a formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x, y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela do *display* é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto. Utilizou-se este tipo de equipamento para a execução do trabalho em questão por este possibilitar análises de variações na morfologia dos filmes tais como alterações topográficas e espessura de camada depositada.

4.2. Microscopia de Força Atômica ou de Tunelamento Atômico

A microscopia de força atômica é uma importante ferramenta para se investigar estruturas nanométricas permitindo a obtenção de imagens em três dimensões através de um escaneamento nas direções x, y e z. A técnica utiliza-se da interação de pontas finas com dimensões atômicas para a caracterização das superfícies de materiais. O princípio de funcionamento do Microscópio de Força Atômica baseia-se na aproximação e afastamento da superfície devido a interações atrativas ou repulsivas. Em grandes distâncias, as interações são predominantemente atrativas, devido às forças de Van der

Walls. Se aproximarmos ainda mais a ponta com a superfície, as interações são repulsivas devido à repulsão entre os orbitais eletrônicos dos átomos da superfície da amostra e os da ponta do microscópio de força atômica. Na parte superior a haste da ponta existe uma superfície espelhada, que reflete um feixe de laser incidente, que passa através de uma lente e incide sobre um fotodetector cujo sinal de saída é repassado para um amplificador diferencial. A medição das variações de posição e da intensidade da luz é produzida pelas deflexões da ponteira. Assim os movimentos nanométricos podem ser detectados, gerando sinais elétricos que são processados por um computador e convertidos em imagens topográficas bi ou tridimensionais com resoluções atômicas.

4.3. Espectrometria de Emissão Ótica em Descarga Incandescente

As medições de composição química em função da profundidade dos filmes de DLC foram realizadas através da técnica de GDOES (Espectrometria de Emissão Ótica em Descarga Incandescente). O intuito da realização destes testes foi avaliar a quantidade de Si incorporado nos filmes dopados de DLC.

O princípio de funcionamento do GDOES consiste na determinação qualitativa e quantitativa dos fótons emitidos por átomos da superfície de um metal que são pulverizados e energizados pela colisão de íons de argônio em plasma, ao retornarem ao seu nível quântico de energia original. O nível de intensidade desses fótons e sua magnitude, através de padrões de calibração, determinam o tipo e a concentração de cada elemento químico através de um espectrômetro ótico posicionado próximo a região de análise. Como a pulverização de átomos da amostra no plasma da descarga incandescente causa um processo de erosão na superfície e, a profundidade de erosão está relacionada ao tempo de bombardeamento, é possível a obtenção da quantidade de elementos de liga em função da profundidade através do tempo de bombardeamento.

Para todos os experimentos, a análise de GDOES foi realizada a uma distância de $\frac{1}{4}$ do diâmetro das amostras sendo que o restante da amostra foi destinado à análises de adesão por indentador Rockwell C. O diâmetro da região analisada no GDOES foi de 4 mm.

4.4. Ensaio de Ultramicrodurezas

Uma importante consideração a respeito da medição de durezas de filmes finos é a influência do substrato no resultado. Já é bem aceito que a profundidade da indentação deve ser no máximo 10% o tamanho total da camada para que não se tenha influência do substrato do filme nas medições (79) (80). Dessa forma, o método de medições de ultramicrodurezas vem sendo amplamente utilizado para este fim, uma vez que este utiliza a aplicação de cargas relativamente baixas (menores que 2N).

Para a obtenção das medidas de ultramicrodureza das camadas depositadas, foi utilizado um ultramicrodurometro marca Fischerscope modelo H100 disponibilizado pelo IWT-Bremen (Figura 30, a). Este equipamento efetua a aplicação de cargas devido a um campo eletromagnético e a profundidade da indentação é obtida através de uma sonda de deslocamento de capacitância sendo possível, dessa forma, o monitoramento do movimento da ponteira de maneira contínua durante a aplicação da carga.

A dureza do material testado pode ser medida dividindo-se a força máxima aplicada durante um teste de indentação pela área de contato da indentação imediatamente antes da retirada da carga, A_C (81) (82):

$$H = \frac{F_{max}}{A_C} \quad (\text{Equação 7})$$

No entanto, para indentadores piramidais de quatro lados (83) tais quais foram utilizados nos experimentos, esta relação pode ser mais bem escrita da seguinte forma, onde a é a meia diagonal da pirâmide e F é a força aplicada.

$$H = 1,8544 \left(\frac{F}{(2a)^2} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

De posse da Figura 30(b) onde é apresentado um típico gráfico de ultramicrodureza, tem-se a penetração da ponteira em função da carga aplicada. Através deste gráfico, é possível também o cálculo do módulo de elasticidade dos filmes, o qual pode ser conseguido através do raciocínio explicado em sequência.

Para a máxima penetração da ponteira é possível a obtenção da rigidez S do material através da seguinte relação (Equação 9) (7):

$$S = \frac{dF}{dh} |h = h_{max}| \quad (\text{Equação 9})$$

Tendo-se o valor dessa área de contato e da rigidez, é possível o cálculo do módulo de elasticidade. Primeiramente, deve-se calcular o módulo reduzido E_r , que é uma medida da resistência a deformação do sistema indentador/superfície (7).

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (\text{Equação 10})$$

O módulo de elasticidade devido à indentação E_{IT} do filme, que equivale ao módulo de Young, pode então ser calculado como:

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left[\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde os subscritos s e i correspondem respectivamente ao substrato e ao indentador, e ν é o coeficiente de Poisson. Substituindo-se as duas últimas equações, tem-se:

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left[\frac{2\sqrt{A}}{S\sqrt{\pi}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (\text{Equação 12})$$

Com o módulo de Poisson do indentador é conhecido, o sistema de aquisição dos dados do equipamento é capaz de fornecer o valor de $E_{IT}/(1 - \nu_s^2)$. No entanto, faz-se necessário o conhecimento do coeficiente de Poisson do substrato para a obtenção do valor do módulo de elasticidade (7). Como o coeficiente de Poisson do carbono amorfo (substrato) é variável com os parâmetros de processo e de difícil aferição, o presente trabalho apresentará a dureza calculada pelo sistema de aquisição e processamento de dados do Fischscope modelo H100, assim como o módulo de elasticidade de maneira indireta na em termos de $E_{IT}/(1 - \nu_s^2)$.

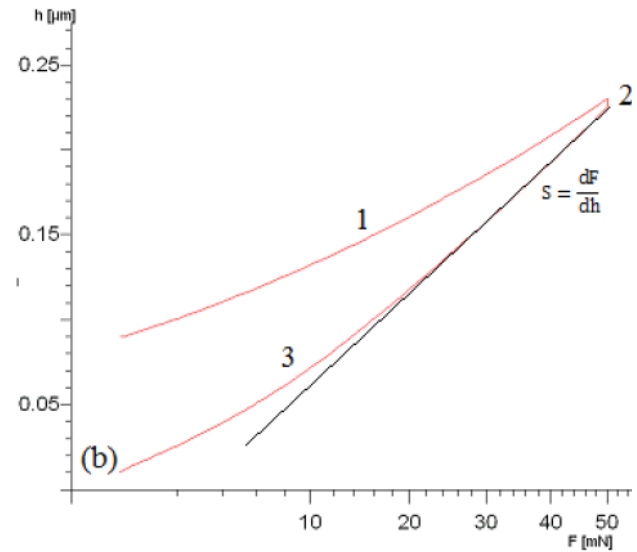


Figura 30. Equipamento para medição de ultramicrodureza do IWT-Bremen (a). Exemplo de aquisição de dados do equipamento através de software apropriado (b), adaptado de Both (7).

Em todos os testes de ultramicrodureza realizados neste trabalho, foram feitas 49 identificações das quais se puderam extrair as médias tanto das durezas, como dos módulos de elasticidade. As cargas aplicadas em cada experimento foram de 5 mN, com um tempo de aplicação de carga de 5 segundos.

Durante os experimentos, foi detectado que a máxima profundidade das identificações foi da ordem de 150 nm. Uma vez que os filmes de DLC possuem entre 800-1000nm, o método mostra ser adequado para a medição direta das durezas de todas as camadas de DLC.

4.5. Testes de Adesão por Identação Rockwell

Um dos procedimentos adotados para a avaliação da adesão dos filmes finos nas superfícies foi o método de identificação Rockwell C conforme a norma VDI 3198 (84). Esta norma estabelece 6 classificações de adesão conforme pode ser visualizado na Figura 31. As classificações HF1, HF2, HF3 e HF4 são consideradas aceitáveis de acordo com esta norma. As classificações HF5 e HF6 demonstram adesão não suficiente. É importante salientar que este teste possui um caráter qualitativo e comparativo uma vez que a medida de adesão envolve mecanismos complexos e de

difícil quantificação. No entanto, é um método bastante rápido e de fácil acesso, o que pode facilitar principalmente o cumprimento da primeira etapa do trabalho, no qual se buscou filmes com adesão melhorada.

Para a avaliação da adesão por meio deste método, foram realizadas três identificações Rockwell C (150 kg) conforme estabelece a norma e estas foram analisadas através de microscopia ótica. Em cada identificação, foi atribuído um valor de HF correspondente, conforme o gabarito da Figura 31.

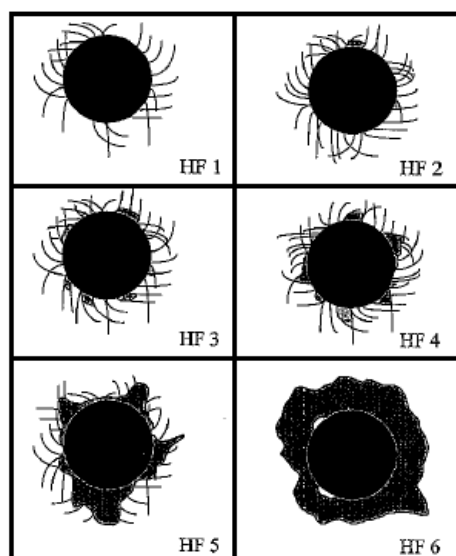


Figura 31. Gabarito de comparação para diferentes adesões entre o filme e o substrato após identificação Rockwell C.

4.6. Teste do Risco

O Teste do Risco, também chamado de *scratch test*, é um modo qualitativo de avaliação da adesão entre filmes e substratos. Neste teste, a adesão entre o filme e o substrato é testada por meio da realização de um risco sobre a superfície da amostra. Para a realização do teste, a amostra deve ser fixada sobre uma mesa e um identador irá se mover, com cargas crescentes e velocidade constante pré-determinadas, em contato com a superfície da amostra. É feito um monitoramento acústico durante os experimentos de tal forma que é possível a determinação exata do rompimento do filme e afloramento do substrato. A primeira delaminação ocorrente no filme, corresponde a carga crítica 1, ou LC_1 . A carga crítica 2 esta relacionada com o instante do ensaio onde o filme inicia uma delaminação contínua do substrato (LC_2). No momento em que a

região sub superficial é totalmente exposta (total delaminação do filme) tem-se a carga crítica 3, ou LC₃.

Para as análises feitas no presente trabalho, foram utilizadas as seguintes condições: carga inicial de 1 N, carga final de 100N e taxa de carregamento de 198 N/min.

4.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que permite obter informações químicas e estruturais a respeito da maioria dos materiais. A técnica baseia-se na incidência e dispersão de um feixe de luz monocromática com uma determinada frequência sobre a superfície do material a ser analisado. A maior parte da luz incidente irá se dispersar elasticamente e somente uma pequena parcela irá ser dispersa inelasticamente devido a sua interação com os fônons do material. A luz que manteve sua frequência incidente não revela qualquer informação sobre o material e é chamada de dispersão Rayleigh. No entanto a fração de luz que se dispersou pode revelar as características do material. Esta é conhecida como dispersão Raman.

Análises de espectroscopia Raman foram realizadas em todas as amostras de DLC da primeira etapa do trabalho através de um equipamento com comprimento de onda de 632,8 nm com laser de HeNe no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS. É importante relatar que cuidados foram tomados no momento em que o tratamento dos dados foi realizado utilizando-se o software Origin 8.0. Todas as curvas obtidas foram “suavizadas” utilizando-se os mesmos parâmetros.

4.8. Teste de Esfera Sobre Disco

4.8.1. Determinação do Coeficiente de Atrito

No ensaio de esfera sobre disco o corpo de prova a ser ensaiado é um disco (amostra cilíndrica) que realiza um movimento rotatório quando em contato com uma esfera que exerce sobre a superfície uma força. Durante o ensaio, uma célula de carga faz a medição da força resultante na direção tangencial ao apoio da esfera o que possibilita a determinação do coeficiente de atrito do sistema envolvido. Para este trabalho, o coeficiente de atrito foi determinado seguindo-se a norma ASTM G99-05 (2010). Os testes de esfera sobre disco foram realizados com uma carga constante de 20 N e com velocidade tangencial de 0,1257 por 900m (aproximadamente 2 horas) em um tribômetro marca Wazau TRM-60. Foram testadas superfícies de amostras cilíndricas com tamanhos padronizados e colocadas em contato com esferas de aço AISI 52100 com 6 mm de diâmetro.

4.8.2. Determinação do Desgaste

Como consequência do ensaio esfera sobre disco para obtenção do atrito, é gerada uma trilha de desgaste sobre a superfície do disco. Uma vez que é possível que se obtenha o perfil da trilha através de um perfilômetro apropriado, pode-se também determinar o volume desgastado multiplicando-se a área do perfil pela distância da trilha. A taxa de desgaste também pode ser estimada a partir do perfil da trilha. Segundo Archad (5) a taxa de desgaste k é dada pela seguinte equação:

$$k = \frac{\Delta V}{F_N \cdot L} \quad (\text{Equação 13})$$

onde ΔV é a perda de volume expressa em mm^3 , L é o comprimento total percorrido pela esfera em relação a amostra durante o ensaio e F_N é a força normal aplicada.

As trilhas geradas durante o ensaio foram analisadas com um perfilômetro de contato marca CETR modelo Pro 500 3D (LAPEC-UFRGS) que possui uma escala de

precisão de 0,1 μ m. Os perfis obtidos a partir das trilhas de desgaste foram analisadas com o software OriginPro® para que o volume desgastado pudesse ser estimado.

4.9. Microscopia Óptica do Aço Ferramenta com Nitretação

Para a realização de análises metalográficas bem sucedidas, durante as etapas de lixamento e polimento, a preparação de todas as amostras obedeceu a seguinte sequência de etapas:

- a) As amostras foram seccionadas por um corte transversal à superfície de análise através de avanços e recuos intermitentes no disco de corte e com bom nível de resfriamento a fim não superaquecer a amostra acarretando perda de dureza de núcleo.
- b) Sobre as superfícies das amostras nitretadas (região plana e de topo das amostras) foram colocados suportes metálicos de alumínio previamente lixados usando lixas de granulometria de 1200 Mesh. Este passo foi feito colocando-se a face cortada em cima de um suporte plano e posicionando-se o suporte paralelamente a superfície nitretada da amostra. Após, foi colocado cola plástica em pequena quantidade na intersecção visível do conjunto e, em seguida, ambas as peças (amostra e suporte) foram pressionados em uma morsa. Esta etapa da preparação teve por objetivo evitar o abaulamento excessivo na camada nitretada durante as etapas de lixamento e polimento que poderiam prejudicar sua completa visualização na metalografia.
- c) O conjunto material nitretado/suporte de alumínio foi embutido em baquelite com a seção transversal da camada nitretada (região de corte) voltada para baixo durante o embutimento, facilitando a sequência da preparação.
- d) As amostras foram lixadas com a seguinte sequência de lixas com granulometrias de: 100, 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 Mesh e, posteriormente polidas com pasta de diamante de 3 e 1 μ m. Após a seção polida foi atacada por 5 segundos com nital (concentração de 2% de ácido nítrico em 98% de álcool isopropílico).

4.10. Perfil de Microdurezas das Amostras Nitretadas

Os perfis de microdureza foram realizados de tal forma que não ocorressem interferências entre as medidas devido ao encruamento local pela indentação Vickers e que tivessem tamanhos possíveis de serem visualizados para uma medida confiável do perfil de microdureza, sendo assim, as medidas de microdureza foram feitas com cargas de 0,2 kg (~2N). Para evitar a interferência das medidas, a cada avanço de 20 μ m em direção ao núcleo era deixado um espaçamento lateral de 70 μ m e um vertical (perpendicular a camada) de 20 μ m, correspondente ao avanço. Esta metodologia foi empregada para respeitar a norma NBR-6672 o qual estabelece que os centros de cada impressão e a bordas da impressão devem distar pelo menos 2,5 vezes o comprimento médio das duas diagonais. Como o objetivo dos perfis de microdureza foi medir a profundidade da zona de difusão da camada nitretada, iniciou-se as medidas a partir de 20 μ m de distância à superfície uma vez que as análises metalográficas já haviam demonstrado nenhuma camada branca havia sido encontrada. A medida de microdureza foi avaliada através da medida da diagonal paralela a superfície da peça somente para minimizar erros de distorção da indentação.

4.11. Avaliação das Tensões Residuais por Difração de Raios-X

Assumindo-se que as deformações ocorram em regime linear elástico no reticulado cristalino do material, é possível, a partir do conhecimento das constantes elásticas deste, o calculo das tensões residuais associadas por meio do método de difração de raios-X (85). A tensão medida no retículo cristalino e as tensões residuais associadas são determinadas a partir de constantes elásticas assumindo uma distorção linear do retículo cristalino (86). A medida das tensões residuais pelo método de raios-X é feita a partir da contribuição de vários grãos do cristal e esta medida depende fundamentalmente da geometria de feixe que irá incidir na amostra bem como do tamanho de grão da amostra (86). O método $\sin^2\psi$ baseia-se no seguinte princípio: uma vez que a distância interplanar d é alterada devido às tensões residuais, estas podem ser calculadas variando-se o ângulo entre o plano normal de difração e a superfície da

amostra (ângulo ψ) em uma série de medições de ψ , comparando seu deslocamento em relação a sua posição original na ausência de tensões.

Dessa forma, a tensão residual σ_r é medida através do coeficiente angular m da reta obtida da plotagem de d e $\text{sen}^2\psi$ através da seguinte relação:

$$\sigma_r = \frac{mE}{1-\nu} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde E é o módulo de elasticidade e ν é o coeficiente de Poisson do material. Para fins de se determinar os níveis de tensões residuais nas superfícies polidas, nitretadas e polidas e nitretadas sem polimento do aço DIN ~X100CrMoV8-1-1, foram realizadas medições dessas tensões através do método de raios-X “ $\text{sen}^2\psi$ ”. Para este trabalho, foram feitas 27 medições com ângulo ψ diferentes, que variou de -55° até $51,91^\circ$, utilizando-se variações para 2Θ de 145° até 162° .

4.12. Teste de Compressão Axial do Anel

No teste do anel, um corpo de prova em forma de anel com faces planas é comprimido para uma redução conhecida (1). Conforme mencionado por Geier (87) esta técnica envolve uma simples operação de recalque em um corpo de prova em forma de anel que possibilita uma avaliação qualitativa do atrito. A variação de diâmetro interno para uma determinada variação de espessura do anel é função do atrito interfacial. Se o atrito é igual a zero, o anel deforma-se como um disco sólido, com cada elemento fluindo radialmente para fora em uma taxa proporcional a sua distância ao centro. Na condição em que existe atrito na interface, torna-se energeticamente favorável ao sistema a existência do que se chama de “raio neutro”. O raio neutro é uma linha de divisão da região do anel em que parte do material fluirá radialmente para fora e a outra parte fluirá radialmente para dentro. Dessa forma, a magnitude do atrito irá determinar a localização do raio neutro sendo o decréscimo do raio neutro mais acentuado quando o atrito é elevado. (87)

Entre as vantagens de se utilizar este tipo de ensaio está a simplicidade operacional dado que não é necessária a medição da força durante o ensaio. Assim

sendo, este é um método bastante utilizado para classificar lubrificantes. A técnica também pode ser utilizada para a obtenção dos coeficientes de atrito de sistemas tribológicos de maneira quantitativa através de simulações computacionais obtidas a partir da geometria final dos anéis, gerando-se curvas de calibração (87).

Uma vez que a intensão deste trabalho é testar a possibilidade de utilização e o desempenho de diferentes superfícies com filmes de DLC em conformação mecânica, optou-se por este teste para simular um processo de forjamento em matriz aberta real utilizando-se amostras de formato cilíndrico e com faces planas. Para tanto, matrizes cilíndricas de aço DIN~X100CrMoV8-1-1 com a melhor condição superficial obtida a partir dos ensaios de caracterização foram utilizadas em testes do anel, comparando-se os resultados com matrizes do mesmo aço com uma condição superficial somente polida. Os testes do anel foram realizados com o uso de anéis de alumínio AA 7074 com as seguintes dimensões iniciais: altura de 6 mm, diâmetro externo de 12 mm e diâmetro interno de 8 mm. Foi utilizada para estes testes uma prensa de 400 kN (40 toneladas) de capacidade de carga para obter-se até 60% de redução da altura inicial do anel. Uma célula de carga e um medidor de avanço da prensa foram utilizados em conjunto com um registrador de dados para se determinar a energia de forjamento. Três ensaios foram realizados para cada uma das condições e nenhum lubrificante foi utilizado.

Na Figura 32 o conjunto de equipamentos utilizados para os testes do anel bem como a exemplificação de condições de alto e baixo atrito.

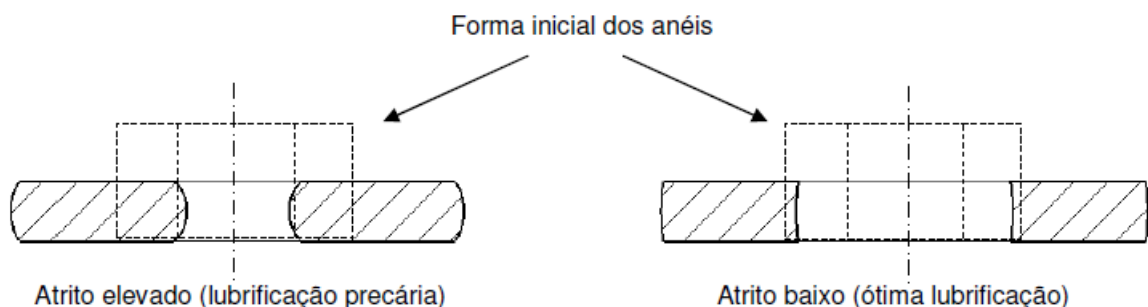


Figura 32. Exemplificação de condições de baixo e alto atrito após o teste (à direita) - adaptação de Geier (87).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos Filmes Obtidos por “Magnetron Sputtering”

5.1.1. Morfologia dos Filmes de DLC: Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica

A Figura 33 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal fraturada da amostra bias -200V. Observa-se uma estrutura com crescimento colunar na região da intercamada ($\text{Cr-CrN}_x\text{-CrC}_x$) seguido de uma região tipicamente amorfa mais à superfície. Uma vez que não foi variado nenhum dos parâmetros durante a deposição das intercamadas em todos os filmes produzidos, estas apresentaram a mesma morfologia e espessura em todas as deposições. Para as camadas de DLC (camadas superiores), não foi possível visualizar através da análise de microscopia eletrônica de varredura alterações significativas em termos de espessura nos diferentes parâmetros de processo estudados. Assim, pôde-se estimar que as camadas de DLC apresentaram uma espessura que varia entre 800nm e 1000nm para todas as amostras. As micrografias obtidas pelo MEV para todas as amostras são apresentadas no capítulo 9 (Anexos). Não se constatou evidências de porosidades ou outras discontinuidades importantes em nenhum dos filmes avaliados. As trincas ocorrentes em alguns dos filmes ocorrem conhecidamente durante o processo de quebra das amostras (após estas serem resfriadas em nitrogênio líquido) para análise em MEV.

A Figura 34 mostra a topografia do filme obtido na condição: bias -100V tanto por microscopia eletrônica de varredura como por microscopia de força atômica. Fica claro através da visualização desta figura (tanto no MEV quanto no MFA) que o filme de DLC parece continuar o crescimento colunar da intercamada formando pequenas protuberâncias ou *hillocks* na superfície. Na mesma figura (assim como capítulo 10) é possível também constatar o que tecnologicamente é conhecido como “cópia” do substrato uma vez que os riscos remanescentes do polimento parecem permanecer após a deposição.

A Figura 35 apresenta as rugosidades médias obtidas por meio de Microscopia de Força Atômica das amostras da etapa 1 para as deposições de DLC com e sem Si. Para todos os casos observou-se um sensível aumento de rugosidade após a deposição em relação à condição polida de referência. Diversos fatores influenciam a rugosidade em filmes de DLC. Salvadori et al (88), por exemplo em seu estudo sobre a influência da espessura do filme depositado na rugosidade final da superfície após a deposição evidencia que, a medida que o filme aumenta sua espessura, a rugosidade tende a diminuir devido a maior deposição nos vales do que nos picos das protuberâncias. Paul et al (89) também obteve variações significativas em termos de rugosidade ao variar a quantidade de ácido acético na produção de DLC por eletrodeposição. Analisando-se a Figura 35, nota-se que a rugosidade é maior para tensões bias negativas de -200V para DLC sem Si. Observa-se também sensíveis reduções na rugosidade para as condições: bias -100V, -200V e -300V quando o Si é incorporado ao filme. Muito embora os resultados de rugosidade dos filmes em si apresentam variações relativas às variações das tensões bias e da adição de Si como dopante, essas diferenças tornam-se insipientes quando comparadas a condição inicial do substrato, conforme será discutido em 5.2.2.

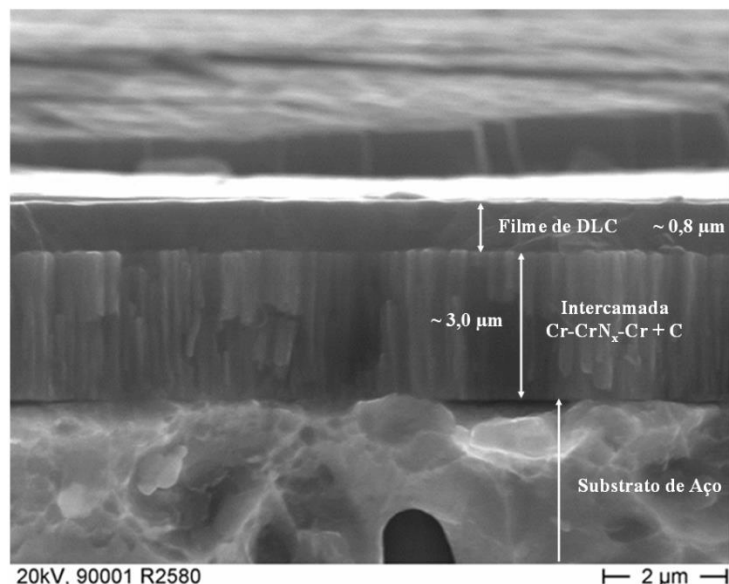


Figura 33. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de DLC obtido na condição: bias -200V.

Protuberâncias formadas no DLC

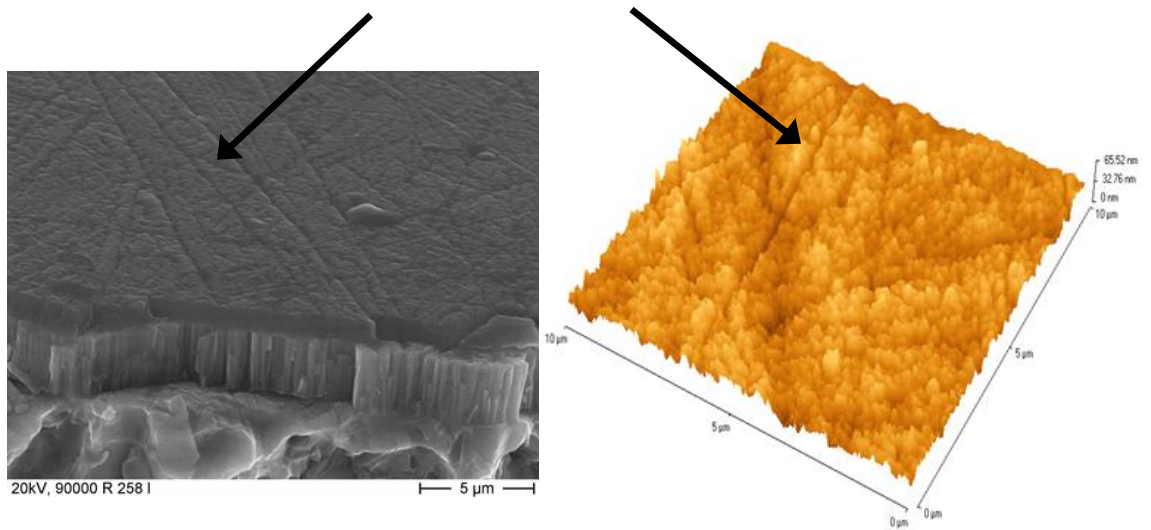


Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura de topo do filme obtido na condição: bias -100V (esquerda). Microscopia de força atômica da mesma condição (direita).

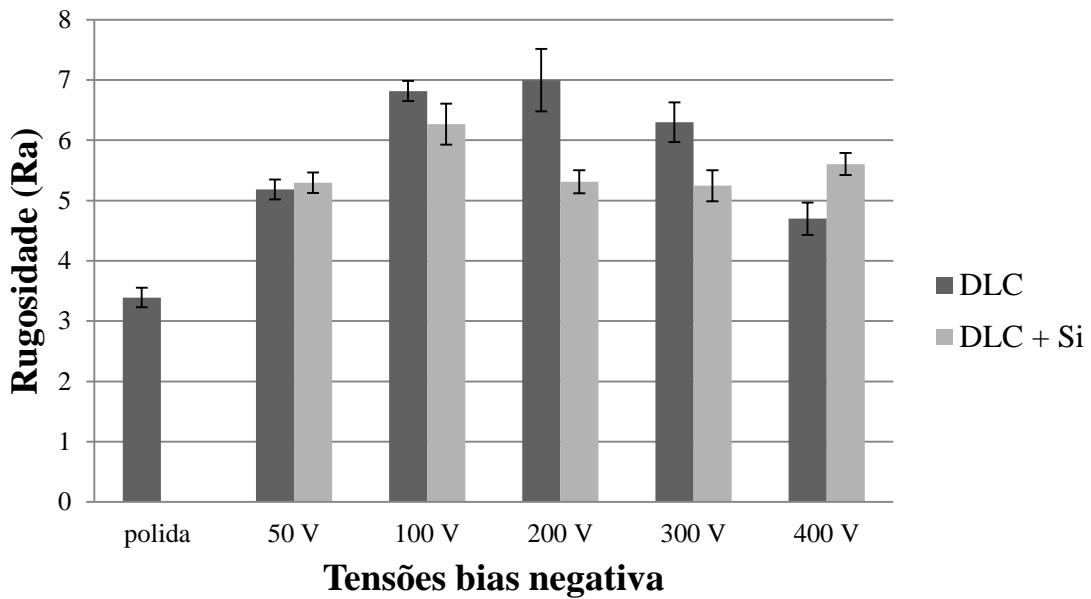


Figura 35. Rugosidades médias medidas por microscopia de força atômica em função das tensões bias.

5.1.2. Composição Química em Função da Profundidade (GDOES)

Para que fosse possível a determinação da quantidade de Si depositado nos filmes Si-DLC, perfis de composição química foram obtidos a partir de um equipamento apropriado de GDOES. Realizou-se uma média da composição química de Si para os primeiros 50 nm a partir da superfície. Uma vez que existem diferentes taxas de erosão dos diversos elementos químicos presentes nos filmes para os parâmetros usados para a obtenção das curvas de GDOES, esta técnica não pôde ser usada para se estimar espessura de cada camada.

A Figura 36 mostra a variação da composição química ao longo de 50 nm a partir da superfície para as amostras de Si-DLC à esquerda. À direita da mesma Figura, tem-se o exemplo de uma das curvas de GDOES (amostra: bias -100V+Si). Esses resultados apontam que a quantidade em massa da espécie química Si como dopante no filme não é propriamente uma constante para as diferentes tensões bias aplicadas. Para a tensão bias de -50V, obteve-se a maior quantidade de Si (aproximadamente 8% em massa). Para todas as outras condições, a quantidade de Si foi de aproximadamente 4% em massa.

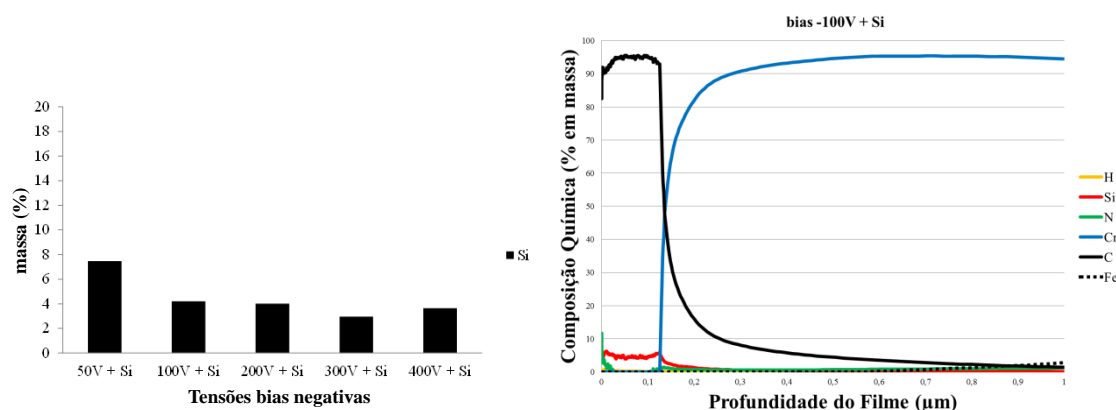


Figura 36. Quantidade média de Si em função da tensão bias no filme de DLC

5.1.3. Ensaios de Ultramicrodureza

Ensaios de Ultramicrodureza foram realizados segundo as especificações e equipamentos mencionados em 4.4. A Figura 37 apresenta os resultados deste ensaio para as amostras de DLC em função da tensão bias aplicada durante o processo de *magnetron sputtering*. Conforme pôde ser verificado através da análise morfológica da

camada por Microscopia Eletrônica de Varredura, a profundidade da indentação obtida nas análises de ultramicrodurezas está aproximadamente uma ordem de grandeza abaixo da espessura das camadas de DLC (entre 100-200 nm). Dessa forma é possível especificar diretamente a dureza do carbono amorfo através deste tipo de análise.

A Figura 37 apresenta os valores medidos ultramicrodureza das amostras de DLC com e sem o elemento químico Si como dopante em função da tensão bias aplicada durante o processo de *magnetron sputtering*. Para as amostras depositadas sem a adição de Si (curva tracejada) é evidente que ocorre um aumento de durezas para tensões bias entre -50V e -200V. Após a tensão bias de -200V a dureza dos filmes diminuem, conforme pode ser verificado na mesma figura, de valores próximos a 2400 HV até 1250 HV. Variando-se a tensão bias no processo de fabricação de filmes de Si-DLC (curva contínua), observa-se que esta mesma inflexão na curva também ocorre, porém, para uma tensão bias maior (-300V) onde um máximo de dureza foi alcançado nos filmes (cerca de 2700HV). Comparando-se as duas curvas de durezas, pode-se aferir de maneira preliminar que a espécie química Si, nas quantidades e condições em que foi depositado, não altera significativamente a dureza do filme até -200V. No entanto, após este valor, nota-se que este elemento parece ter uma influência positiva ao que tange tanto em aumentar a dureza do DLC em -300 V de bias como em manter durezas maiores do filme à medida que a tensão bias negativa é aumentada.

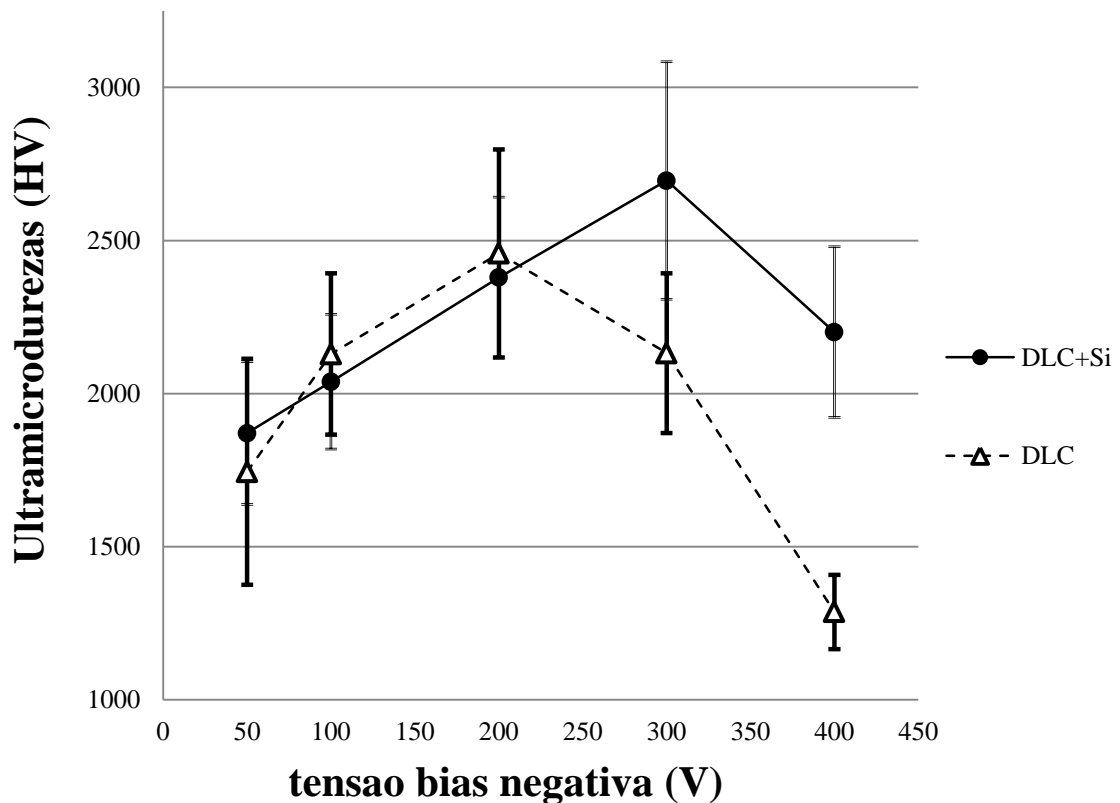


Figura 37. Avaliação das medidas de ultramicr dureza dos filmes de carbono amorfo em função da tensão bias aplicada.

5.1.4. Testes de Adesão

Utilizando-se como base a norma VDI 3198 foram executados testes de indentação Rockwell C para avaliar de maneira qualitativa a adesão (coesão) dos filmes de DLC sobre os substratos de aço temperado e revenido. Conforme já explicado dentro dos procedimentos experimentais na seção 4.5, a norma VDI 3198 estabelece que um filme irá possuir uma adesão de boa a aceitável quando este se encontra entre os padrões HF1 e HF4. Se o filme estiver classificado com adesão HF5 ou HF6, sua adesão é considerada insuficiente segundo a referida norma.

A Figura 38 apresenta as imagens das regiões indentadas com identações Rockwell C para amostras com DLC depositadas sem Si. Com isso foi possível estimar a adesão para filmes DLC produzidos sob diferentes tensões bias. Embora a norma utilizada seja qualitativa e de caráter interpretativo, fica evidente que a delaminação do

filme para as tensões bias de -100V, -200V e -300V é muito acentuada . Os resultados de adesão para as tensões de -100V e -400V indicam que, para essas condições, a adesão foi considerada aceitável de acordo com a norma. A Tabela 4 apresenta os resultados da classificação de todas as amostras segundo interpretação da norma VDI 3198.

A Figura 39 mostra o mesmo ensaio realizado para as amostras depositadas com DLC+Si. É possível verificar uma nítida melhoria na adesão segundo a norma VDI 3198 para todas as condições de tensões bias estudadas.

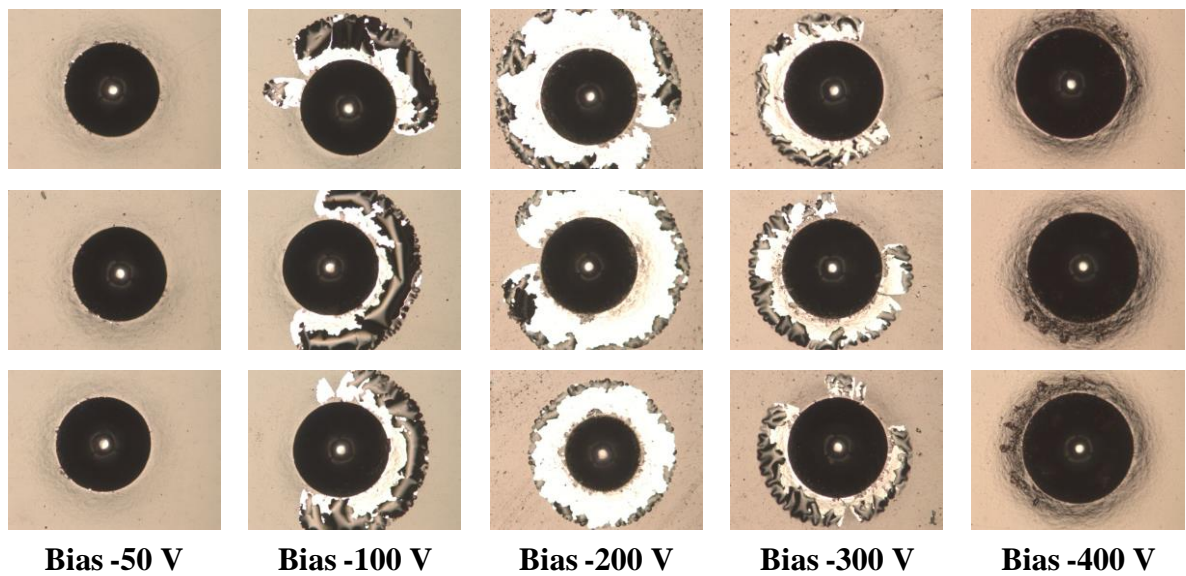


Figura 38. Identações Rockwell C dos filmes de DLC depositados com diferentes tensões de bias.

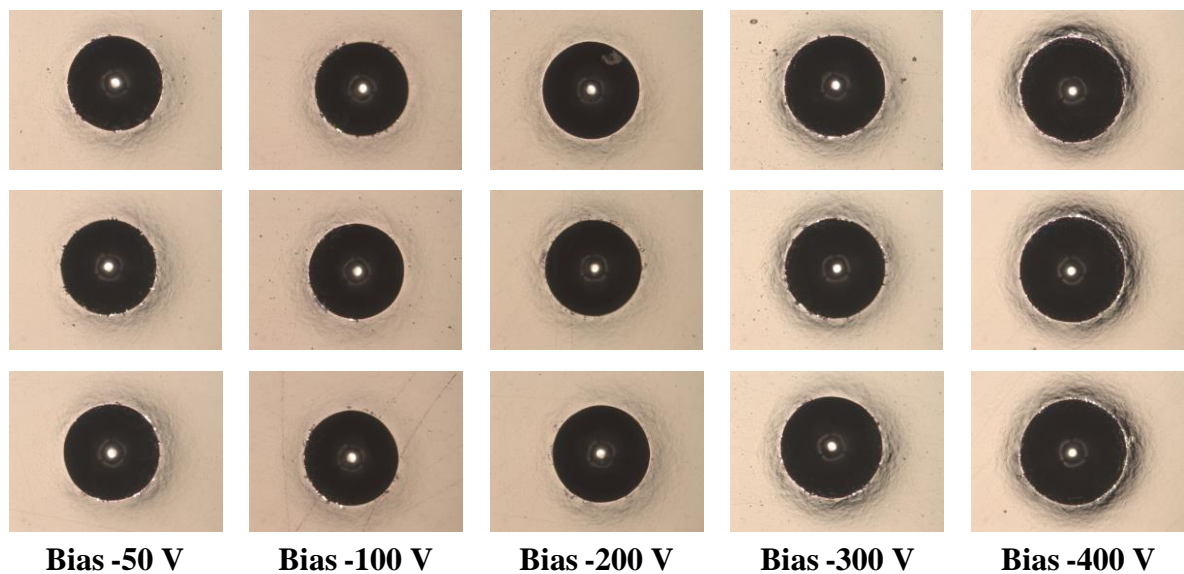


Figura 39. Identações Rockwell C dos filmes de DLC-Si depositados com diferentes tensões de bias.

bias	DLC			DLC + Si		
	amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 1	amostra 2	amostra 3
50V	HF 2	HF 2	HF 3	HF 2	HF 2	HF 3
100V	HF 5	HF 5	HF 5	HF 3	HF 2	HF 3
200V	HF 6	HF 6	HF 6	HF 1	HF 2	HF 2
300V	HF 5	HF 5	HF 5	HF 2	HF 2	HF 3
400V	HF 4	HF 4	HF 5	HF 3	HF 3	HF 3

Tabela 4. Classificação da adesão dos filmes de DLC depositados sob diferentes tensões bias negativas.

Completando-se este teste, as superfícies foram atacadas quimicamente com nital 2%. O intuito desta análise foi determinar se a delaminação do filme se dá a partir de sua base (todo o filme) em uma de suas camadas. Uma vez que se sabe que o substrato é um aço AISI 1095 temperado e revenido, espera-se observar uma estrutura de martensita revenida no caso do filme ter sido delaminado completamente. A Figura 40 mostra uma microscopia óptica de uma das identações da amostra -200V bias onde pode-se notar que nenhuma estrutura tipicamente martensítica é encontrada. Dessa forma, é possível se afirmar que a delaminação ocorreu entre as multicamadas do filme.

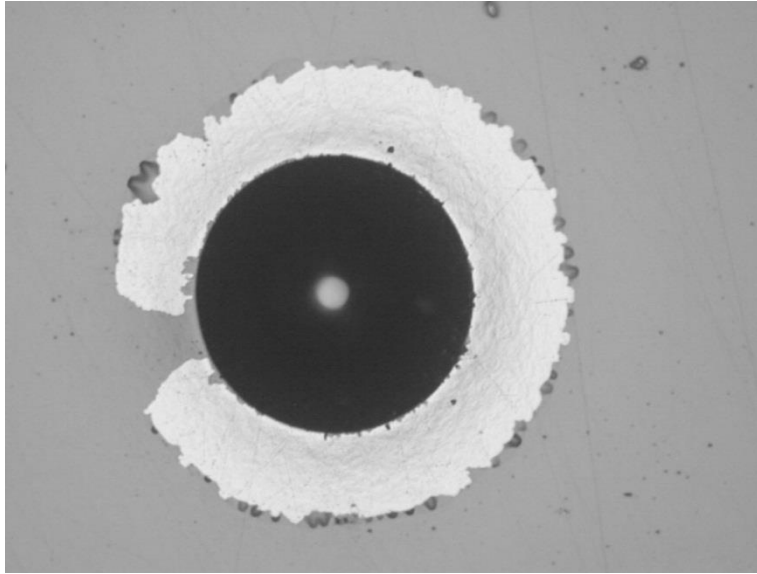


Figura 40. Microscopia óptica de uma indentação da amostra -200V bias com ataque de nital 2%.

5.1.5. Espectroscopia Raman

Foram realizadas análises por espectroscopia Raman nas amostras depositadas com DLC utilizando-se diferentes tensões bias tendo em vista, primeiramente, atestar a obtenção de filmes de DLC pela técnica de *magnetron sputtering* com os parâmetros de processo empregados. Adicionalmente, utilizaram-se os espectros Raman para relacionar a variação da tensão bias com a trajetória de amorfização do DLC utilizando-se, para tanto, o modelo dos três estágios proposto por Robertson (24). O detalhamento do equipamento utilizado tal qual a metodologia para o tratamento das curvas da espectroscopia Raman é descrito em 4.7. As Figuras 41 e 42 apresentam, respectivamente, todos os espectros Raman sobrepostos em um único gráfico para os filmes de DLC com e sem Si. É mantida a proporcionalidade das intensidades relativas em função do espalhamento Raman.

Um filme de DLC típico apresenta um único pico largo posicionado em aproximadamente 1550 cm^{-1} (dependendo do comprimento de onda do laser incidente) e de um pico “ombro” a 1380 cm^{-1} (24) (41) (43) (52) (90). Em uma primeira análise dos espectros Raman dos filmes desenvolvidos neste trabalho, foi possível verificar que todos eles possuem os picos com as características tipicamente encontradas em filmes de DLC, conforme indicado nas setas nas Figuras 41 e 42.

Após os dados obtidos no espectrômetro Raman terem sido tratados via software, uma análise mais criteriosa realizada. As curvas foram ajustadas à posição horizontal e posteriormente foram inseridas curvas Gaussianas supondo-se ambos os picos D e G. Para todos os experimentos, foram supostos picos em mesmas posições iniciais (1550 cm^{-1} 1380 cm^{-1}) para o ajuste das curvas Gaussianas. A Figura 43 exemplifica a espectroscopia Raman da amostra depositada com a tensão bias de -200 V após os dados terem sido ajustados no Software Origin®. É possível verificar a medida experimental, os picos D e G obtidos pelo software e o resultado da superposição desses dois picos (curva ajustada final).

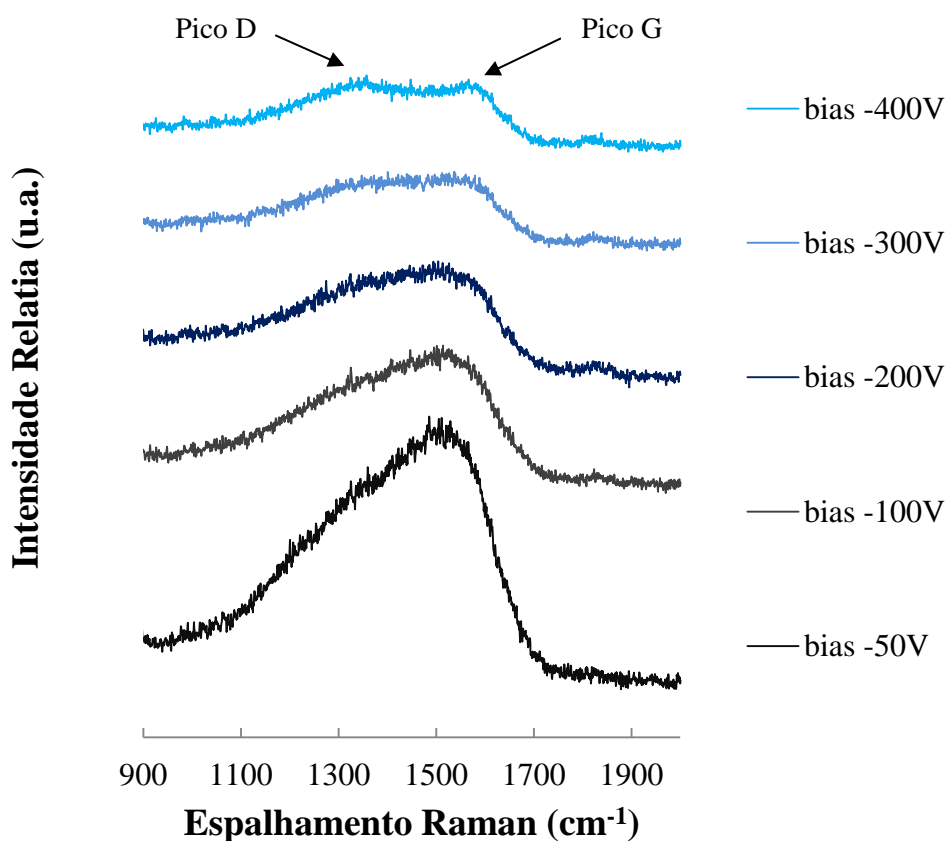


Figura 41. Espectroscopias Raman dos filmes de DLC com diferentes tensões bias.

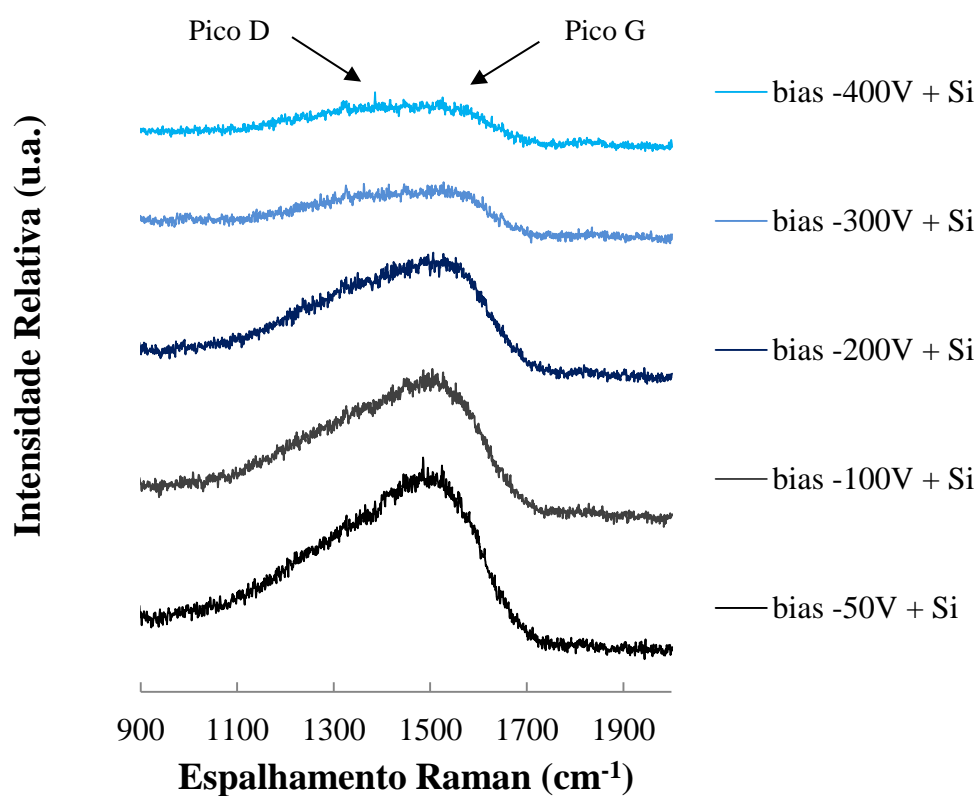


Figura 42. Espectroscopias Raman dos filmes de DLC com diferentes tensões bias, dopados com Si.

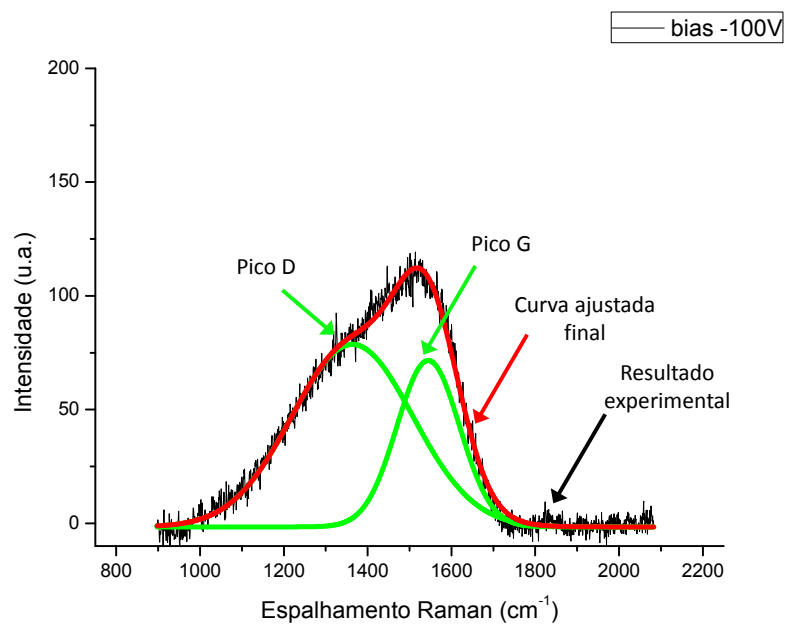


Figura 43. Exemplo de espectroscopia Raman tratada com o Software Origin.

Os resultados obtidos a partir dos cálculos realizados no Software Origin referentes à posição do pico G, [POS (G)] e a relação de intensidades picos D e G [I(D)/I(G) respectivamente] são apresentados na Figuras 44 e 45. É possível verificar através das análises das intensidades relativas que ocorre um aumento quase que linear da razão I(D)/I(G) de maneira proporcional ao aumento da tensão do bias tanto para o DLC sem Si como para o DLC dopado com este elemento.

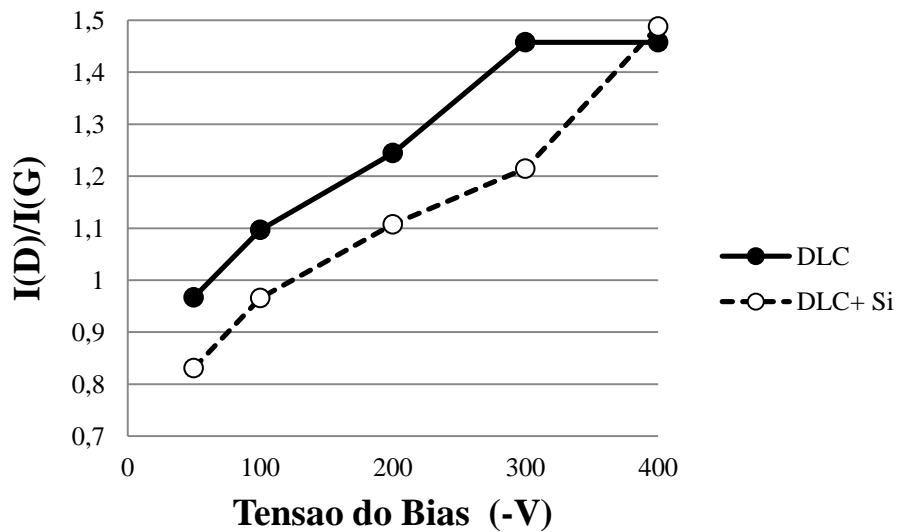


Figura 44. Relação I(D)/I(G) em função da tensão bias aplicada.

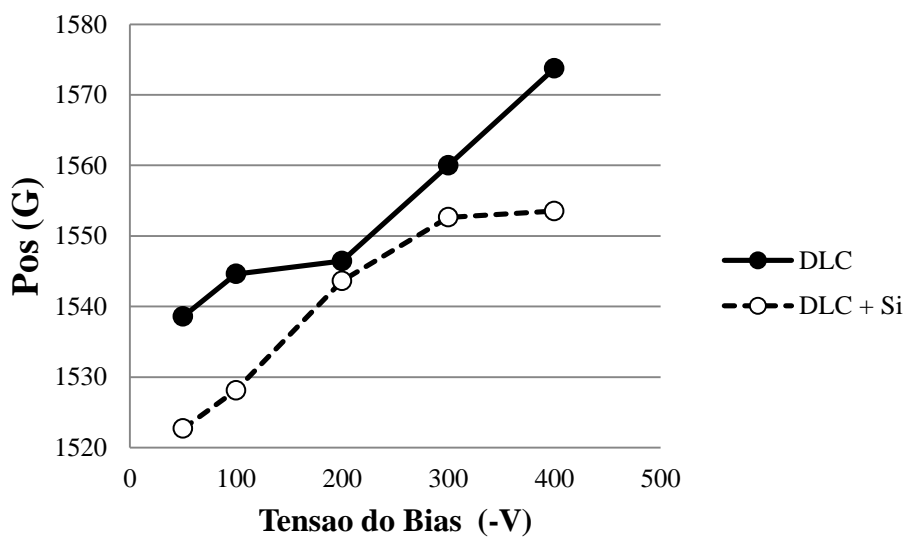


Figura 45. Variação da posição do pico G em função da tensão bias aplicada.

5.1.6. Testes de Atrito (Esfera sobre Disco)

Testes de esfera sobre disco foram realizados em todas as amostras depositadas com DLC. As Figuras 46 e 47 mostram respectivamente os ensaios realizados para os filmes DLC sem silício e o para os filmes DLC dopados com Si. Como referência é apresentado o resultado do teste para a amostra não revestida o qual apresentou um coeficiente de atrito médio de aproximadamente 0,7.

O resultado mais evidente que se obtém ao se analisar a Figura 46 é a grande redução do coeficiente de atrito obtido para todas as condições de deposição de DLC em comparação com a amostra polida. Pode-se dizer que as amostras de DLC apresentaram um comportamento equivalente entre si com um coeficiente de atrito médio menor que 0,2 para todos os casos a exceção da condição bias -300V. Os presentes resultados confirmam o excelente desempenho de filmes de DLC em sistemas tribológicos sem lubrificantes e para condições de atrito deslizante conforme já apresentado em 2.2.4.3.

Na Figura 47 observa-se que o coeficiente de atrito apresenta uma sensível variação em relação aos dados obtidas na Figura 46. Comparando-se os resultados das amostras com e sem dopagem com Si, com exceção de bias -50V+Si, verifica-se uma diminuição do coeficiente de atrito nas deposições em que o Si foi adicionado como dopante. É possível constatar que nas condições bias -100V, bias -200V, bias - 300V e bias -400V da Figura 47 ocorreu um efeito conhecido como *running in*. O fenômeno *running in* é uma diminuição do coeficiente de atrito após os primeiros instantes do teste para patamares mais baixos, onde o atrito se estabiliza. Este fenômeno pode ser explicado pelo nivelamento das asperezas da superfície (91) ou pela formação de novas fases. Sánchez-López et al (44), por exemplo, afirma que em filmes DLC-Si, os nano domínios de SiO₂ promovem a absorção de água com a formação de Si-O-OH, o que poderia explicar este efeito para esse tipo de filme.

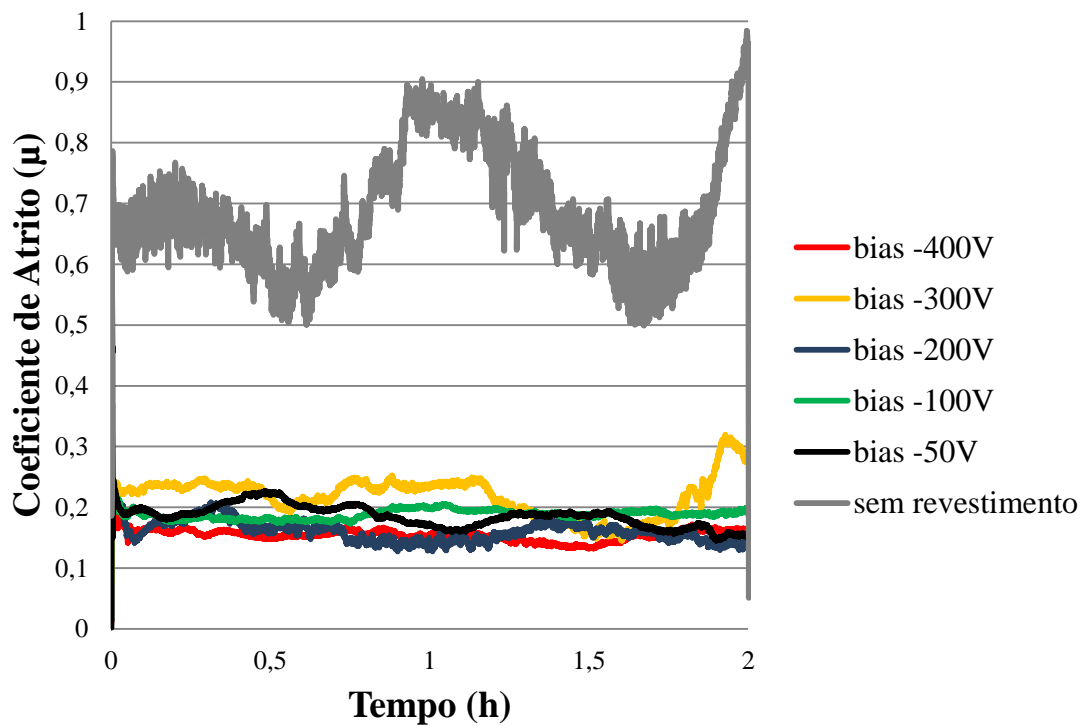


Figura 46. Ensaio de esferas sobre disco para as amostras de DLC.

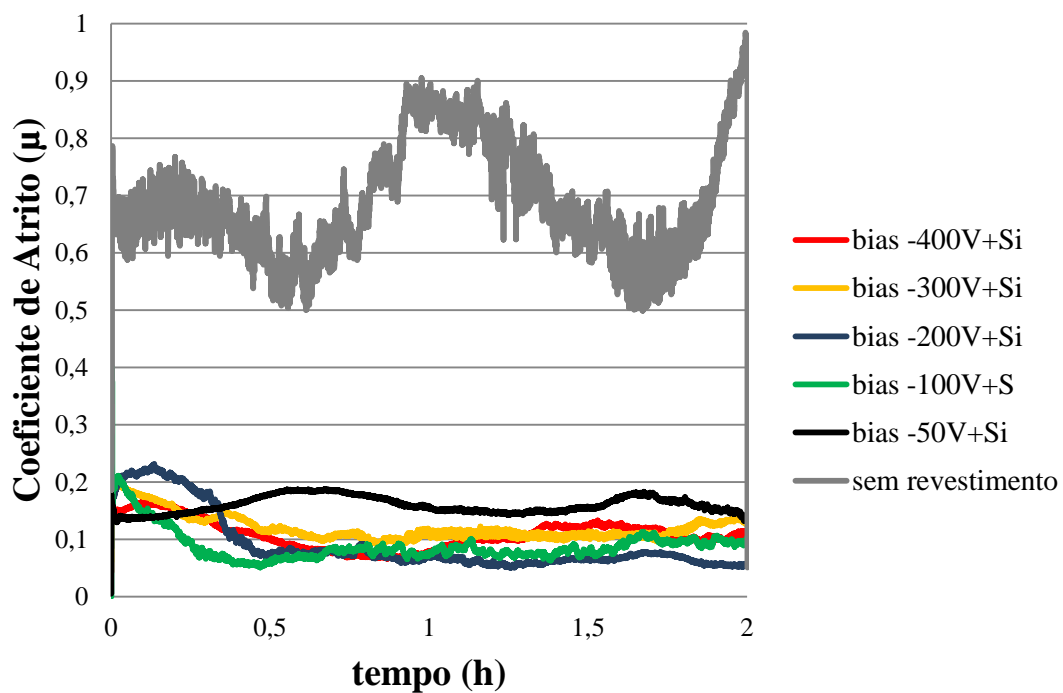


Figura 47. Ensaio de esfera sobre disco para a as amostras de DLC+Si.

5.2. Caracterização dos Tratamentos Duplex (Nitretação + Deposição de DLC)

5.2.1. Introdução

Conforme explicado em 3.3.1, selecionou-se dois revestimentos caracterizados na etapa 1 para avaliar o substrato metálico produzido em três rotas de fabricação diferente. Um dos filmes escolhidos foi o que apresentou o resultado menos satisfatório em termos de adesão segundo os testes executados para o desenvolvimento do DLC, apresentados em 5.1.4. A nomenclatura deste filme apresentada a partir deste capítulo é DLC 1 (amostra da etapa 1: bias - 200V). O segundo filme selecionado (DLC 2) foi a que obteve os melhores resultados de adesão, assim como a melhor dureza entre todos os processos na etapa 1 (bias -300V + Si).

O subitem 5.2 apresenta primeiramente a caracterização inicial do substrato antes das deposições em 5.2.2. Posteriormente são mostrados os resultados das avaliações de rugosidade, adesão, pino sobre esfera e de compressão axial do anel.

5.2.2. Condições Iniciais do Substrato: Análise Metalográfica, Perfil de Microdureza e Análise de Tensões Residuais

A caracterização dos substratos de aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1 foi conduzida nos diferentes substratos através de microscopia ótica, microdureza Vickers, análise de tensões residuais e avaliação da rugosidade por meio de Microscópio de Força Atômica. As Figuras 48 e 49 apresentam respectivamente a micrografia ótica superficial e o perfil de microdurezas das condições: “Pol + Nitr + DLC 2”. As Figuras 50 e 51 mostram as mesmas análises para a condição “Pol + Nitr + Pol + DLC 2”.

Nas análises metalográficas pode-se observar estruturas compostas por martensita revenida assim como carbonetos dispersos, condição típica de uso do aço em questão. Também foram avaliadas as durezas superficiais por indentador Vickers com carga de 1Kg das amostras não nitretadas e nitretadas. Os resultados foram

respectivamente: 655 ± 20 HV e 1130 ± 70 HV para as amostras não nitretadas e nitretadas.

O objetivo desta caracterização inicial foi basicamente provar que a camada nitretada permanece após a etapa de polimento bem como estimar a espessura da zona de difusão. Com base na análise dos perfis de microdureza, é possível concluir que mesmo após o polimento realizado após a nitretação, a camada nitretada mantém uma dureza elevada e um perfil de durezas sem alterações visíveis.



Figura 48. Seção Metalográfica da camada nitretada que não teve posterior polimento do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.

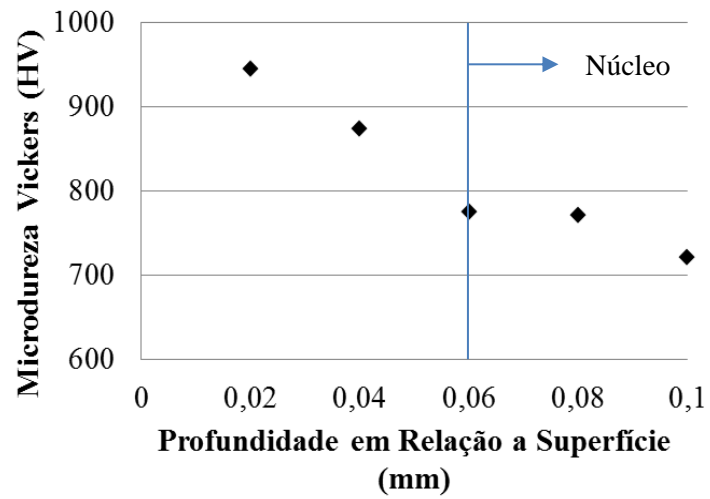


Figura 49. Perfil de microdurezas da seção transversal da camada nitretada que não teve posterior polimento do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.

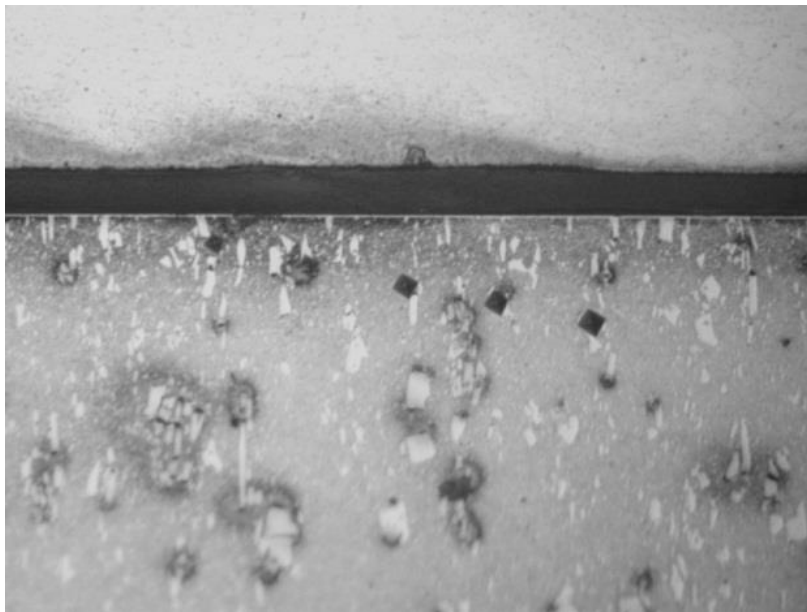


Figura 50. Seção Metalográfica da seção transversal da camada nitretada e posteriormente polida do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.

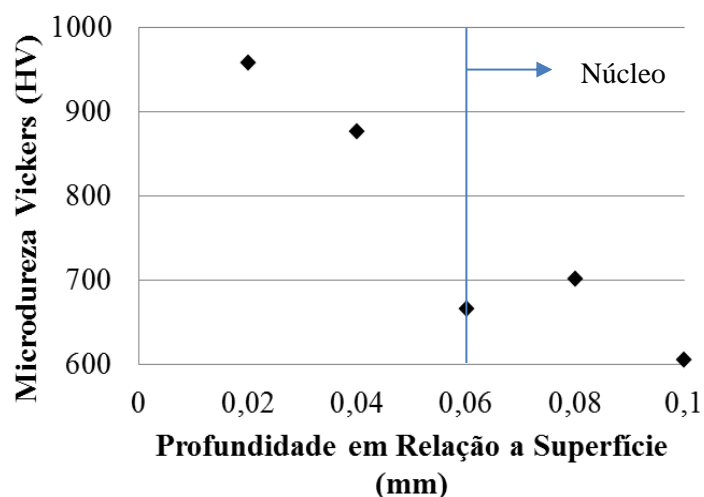


Figura 51. Perfil de microdurezas da seção transversal da camada nitretada e posteriormente polida do aço DIN ~ X100CrMoV8-1-1.

As tensões residuais medidas através de difração de raios-x dos três tipos de substratos, apresentadas na Figura 52, foram medidas e calculadas a partir do método $\text{sen}^2\Psi$ conforme já mencionado no item 4.11. Todas as amostras apresentaram tensões residuais superficiais compressivas na superfície. Nota-se, no entanto, que as peças que foram simplesmente polidas (sem qualquer tratamento termoquímico) apresentam tensões residuais compressivas, consideravelmente menores do que as peças posteriormente nitretadas e nitretadas e polidas.

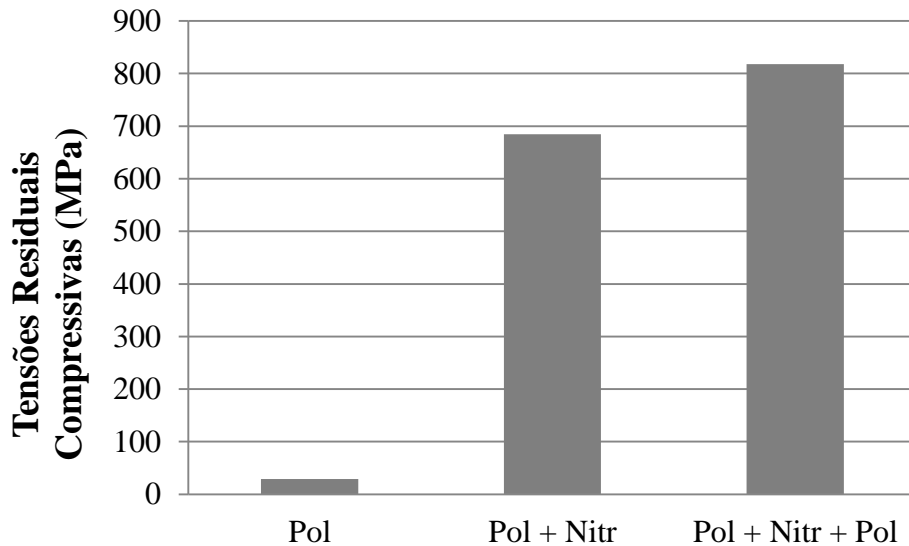


Figura 52. Avaliação das tensões residuais dos três tipos de substratos antes das deposições.

5.2.3. Avaliação da Rugosidade

Com o intuito de se medir rugosidade média de amostras depositadas nos diferentes tipos de substratos utilizados, testes com Microscópio de Força Atômica foram conduzidos utilizando-se o equipamento descrito em 4.2. Analisaram-se as rugosidades médias R_a das superfícies após as deposições além de uma amostra somente polida. Primeiramente, constatou-se um aumento na rugosidade comparando-se a amostra polida sem deposição (Pol) com as mostras polidas e posteriormente depositadas assim como as nitretadas, polidas e só então depositadas (Pol + DLC 1, Pol + DLC 2, Pol + Nitr + Pol + DLC1, Pol + Nitr + Pol + DLC 2). As medições de todas as rugosidades médias juntamente com as respectivas médias e desvios padrão são apresentados na Tabela 5.

Amostra	Ra 1 (nm)	Ra 2 (nm)	Ra 3 (nm)	Ra médio (nm)	Desvio
Pol	1,4	2,0	1,4	1,6	0,4
Pol + DLC 1	3,2	2,4	3,0	2,9	0,5
Pol + Nitr + Pol + DLC 1	4,3	4,2	3,8	4,1	0,3
Pol + DLC 2	5,0	5,0	4,5	4,8	0,3
Pol + Nitr + Pol + DLC 2	3,2	3,2	3,7	3,3	0,3
Pol+ Nitr + DLC 1	46,3	42,6	49,2	46,0	3,3
Pol + Nitr + DLC 2	40,5	42,5	46,0	43,0	2,8

Tabela 5. Medições das Rugosidades das Diferentes Condições Superficiais.

Esses resultados concordam com os encontrados anteriormente em na etapa de desenvolvimento dos filmes de DLC e já eram esperados. Muito embora sensíveis diferenças nas medidas de rugosidade média possam ser observadas entre as amostras depositadas sobre um substrato polido (seja este duplex ou não), a variação de Ra foi no máximo de 2 nm entre todas as amostras. Conforme pode ser observado na Figura 53, o aumento da rugosidade nas amostras que não foram polidas após a nitretação em relação às polidas supera, para a maioria dos casos, uma ordem de grandeza. Com base nesses resultados, demonstra-se que a nitretação aumenta significativamente a rugosidade que não é reduzida após as deposições de DLC. Este aumento de rugosidade é facilmente relacionado com a formação dos *dimples* durante o processo de nitretação, mencionados em 2.4.4.

A sequência de Figuras: 54, 55, 56 e 57 apresentam as imagens obtidas em três dimensões das amostras “Pol + Nitr + Pol + DLC 1”, “Pol + Nitr + DLC 1”, “Pol + Nitr + Pol + DLC 2”, “Pol + Nitr + DLC 2” respectivamente. Observando as imagens, fica evidente que o polimento após a nitretação reduz consideravelmente a rugosidade.

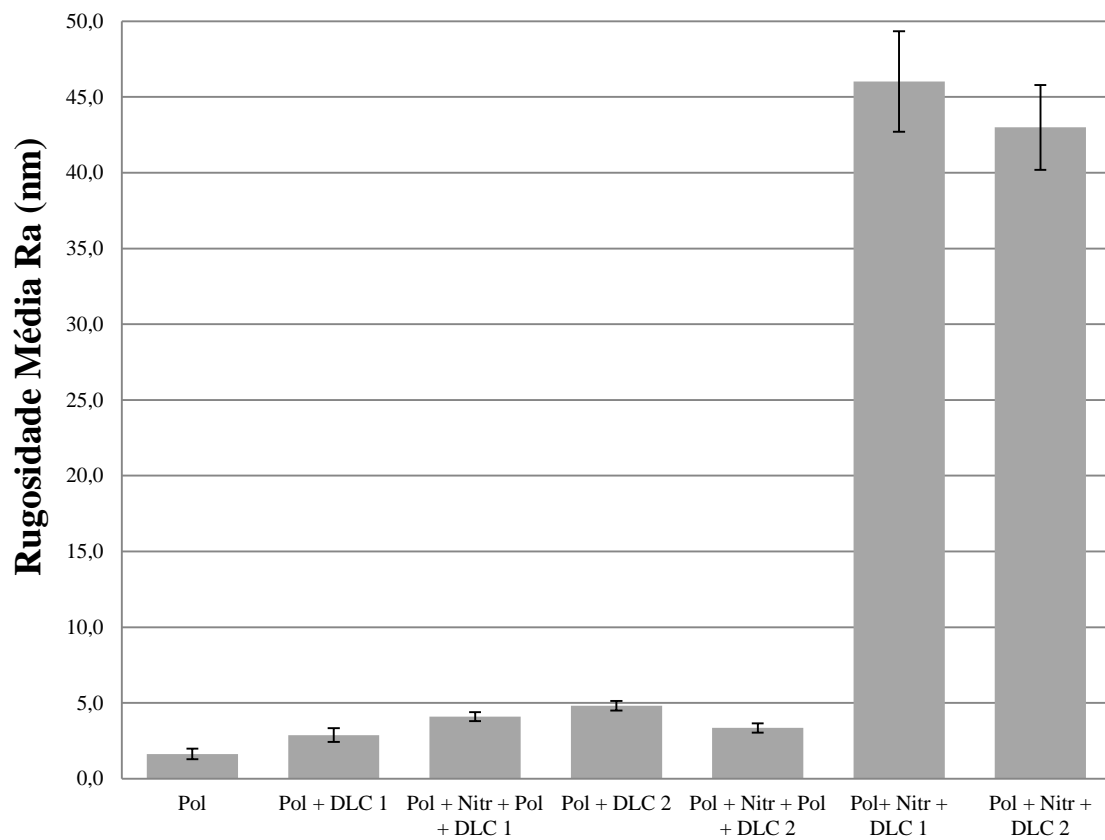


Figura 53. Rugosidade Médias de Diferentes Configurações Superficiais.

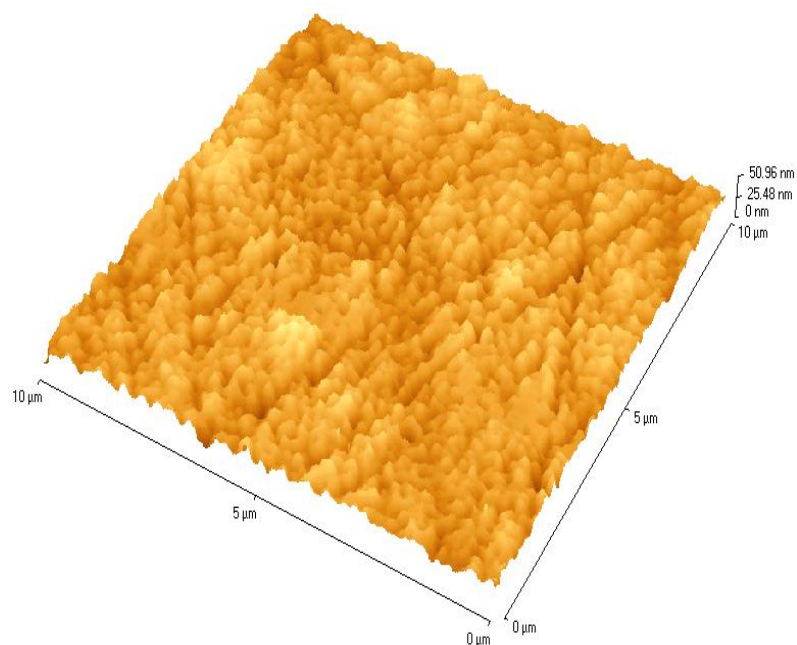


Figura 54. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + Pol + DLC 1”.

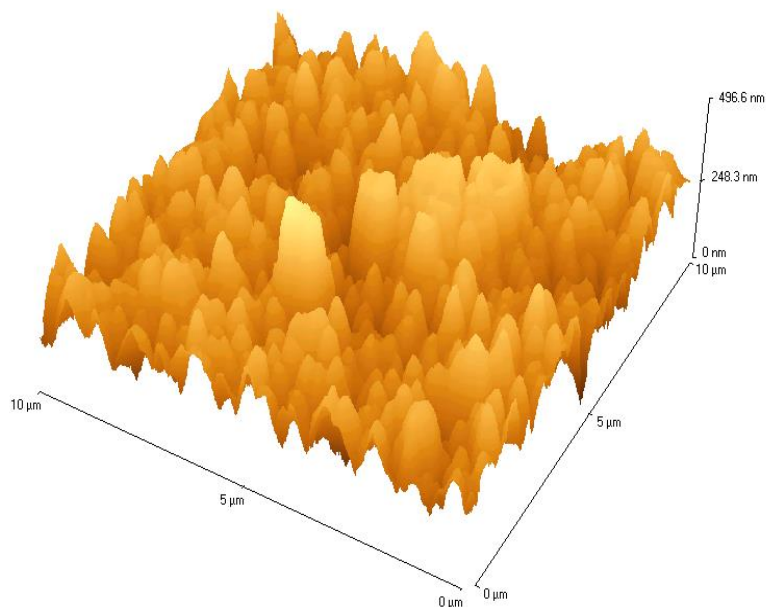


Figura 55. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + DLC 1”

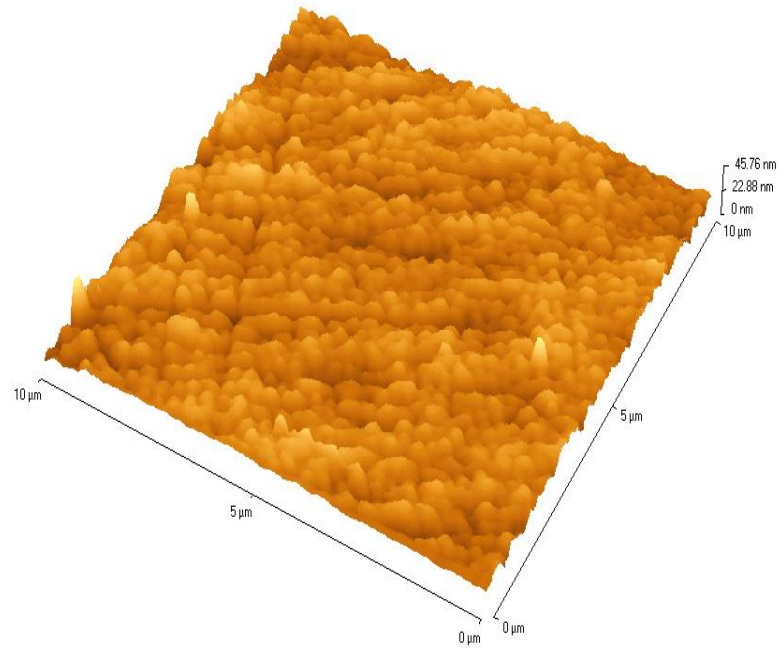


Figura 56. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + Pol + DLC 2”

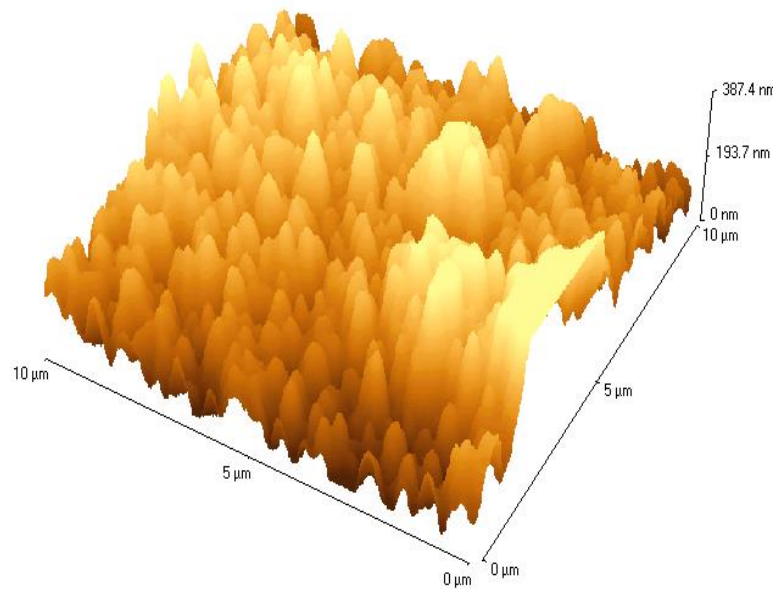


Figura 57. Imagem em três dimensões obtida a partir de Microscopia de Força Atômica. Amostra: “Pol + Nitr + DLC 2”

5.2.4. Testes de Adesão dos Tratamentos Duplex

Testes de Identação Rockwell C foram realizados para que as deposições DLC 1 e DLC 2 pudessem ser comparadas utilizando diferentes substratos seguindo-se a ideia exposta em 5.2. O intuito de se utilizar o melhor e o pior filme cumpre uma dupla função: primeiro, é a validação dos resultados obtidos em 5.1, uma vez que configurações similares são obtidas (amostras polidas e sem duplex) e, segundo, verificar o potencial incremento da adesão para o caso do DLC 1, nos substratos nitretados e nitretados com polimento.

A Figura 58 apresenta todas as identações feitas sobre DLC 1 (sem elementos dopantes). Fica evidenciado que, da mesma forma que nos resultados anteriores mostrados em 5.1.4, este filme apresenta uma adesão muito baixa quando depositado sobre superfícies polidas com classificação HF6. Entretanto, o mesmo filme quando depositado sobre superfícies duplex, tem sua adesão comparada aos níveis mais elevados HF1. Esses resultados concordam com outros experimentos relacionados a tratamentos duplex ao que tange a melhoria adesão entre filmes finos e substratos previamente nitretados. Observa-se também na mesma figura que tanto a nitretação com posterior polimento quanto a nitretação sem polimento apresentam o mesmo resultado, para este teste.

A Figura 59 mostra de maneira análoga à Figura 58, os testes de adesão do DLC 2. Conforme esperado, a deposição realizada sobre a amostra sem tratamentos termoquímicos prévios (nitretação) apresentou adesão superior a do filme DLC 1 sobre o mesmo tipo de substrato. Quando a deposição com DLC 2 foi realizada sobre as superfícies com tratamentos duplex, pôde-se notar que a adesão foi ainda mais incrementada, tal qual ocorreu para o outro tipo de filme.

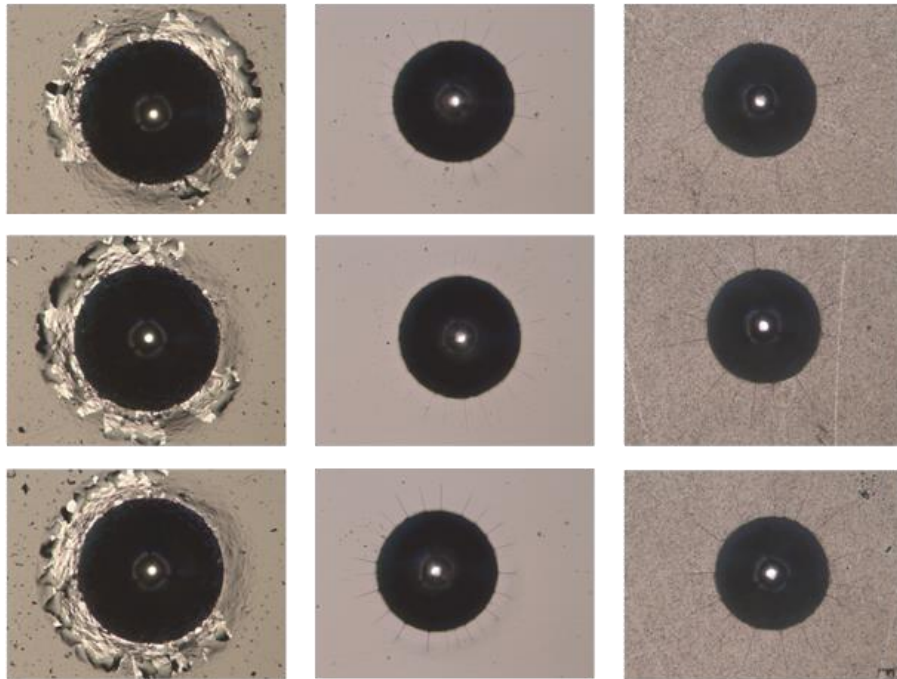


Figura 58. Testes de adesão do filme (DLC 1) em três repetições. As condições do substrato da esquerda para a direita foram, respectivamente: “Pol”, “Pol + Nitr + Pol” e “Pol + Nitr”.

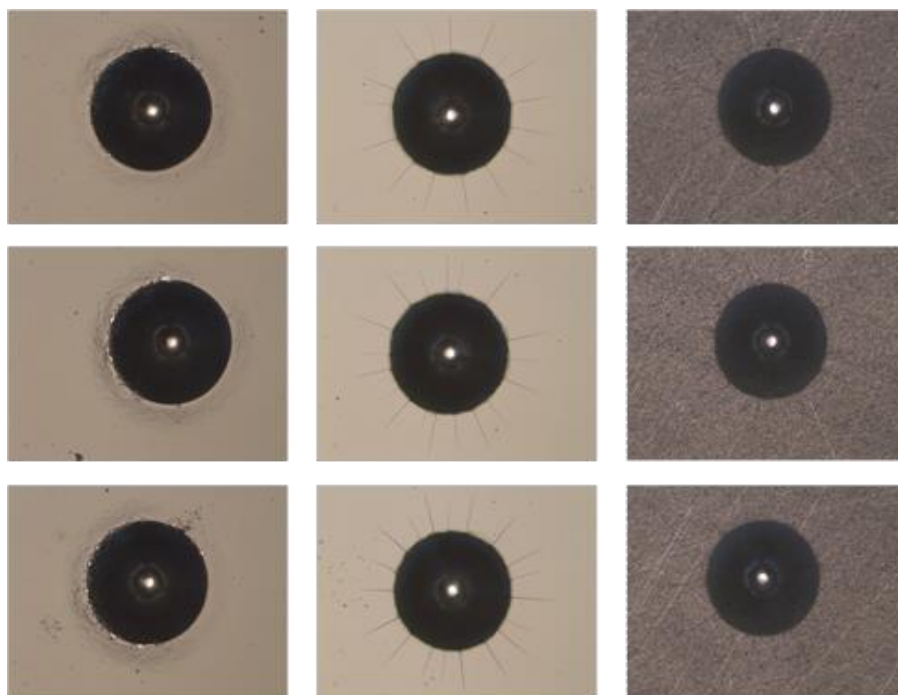


Figura 59. Testes de adesão do filme (DLC 2) em três repetições. As condições do substrato da esquerda para a direita foram, respectivamente: “Pol”, “Pol + Nitr + Pol” e “Pol + Nitr”.

Testes do risco também foram realizados nas condições: Pol + DLC 1, Pol + Nitr + Pol + DLC 1 (Figura 60), Pol + DLC 2 e Pol + Nitr + Pol + DLC 2 (Figura 61). A intenção deste teste, realizado nas amostras selecionadas, foi tentar estimar de modo qualitativo as diferenças principalmente entre os substratos nitretados e polidos com filmes diferentes. Conforme podem ser visualizadas nas Figuras 60 e 61 existe uma significativa diferença de desempenho dos filmes entre quando estes são depositados sobre substratos simplesmente polidos ou quando sobre substratos nitretados e polidos, reforçando as considerações sobre a importância dos tratamentos dos substratos antes dos recobrimentos. O filme DLC 1 ao ser depositado sobre uma superfície não nitretada apresenta um início de rompimento do filme para uma carga LC_1 de 31,4 N e tem sua delaminação completa em LC_3 igual a 53,8 N. Esse mesmo filme, por outro lado, sendo depositado sobre uma superfície nitretada e polida, teve uma carga crítica LC_1 de 47,4 N sem que fosse completamente delaminado. Um comportamento ainda melhor é constatado no filme DLC 2. A condição “Pol + DLC 2” teve as cargas críticas LC_1 e LC_3 com os valores respectivos de 40,7N e 68,3N. O resultado de adesão mais expressivo, no entanto, foi da condição “Pol + Nitr + Pol + DLC 2” que teve um LC_1 de 70 N e sem delaminação completa.

Analisando-se as Figuras 60 e 61, também é possível constatar um aumento tanto na carga crítica LC_1 como na carga crítica LC_3 da condição “Pol + DLC 1” para a condição “Pol + DLC 2” o que confirma as melhores características do filme DLC 2.

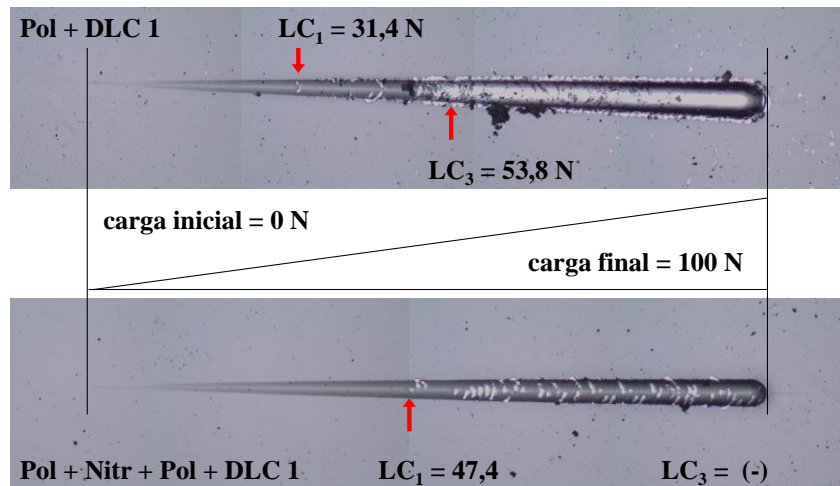


Figura 60. Teste do Risco realizado sobre a condição Pol + DLC 1 (acima) e Pol + Nitr + Pol + DLC 1 (abaixo).

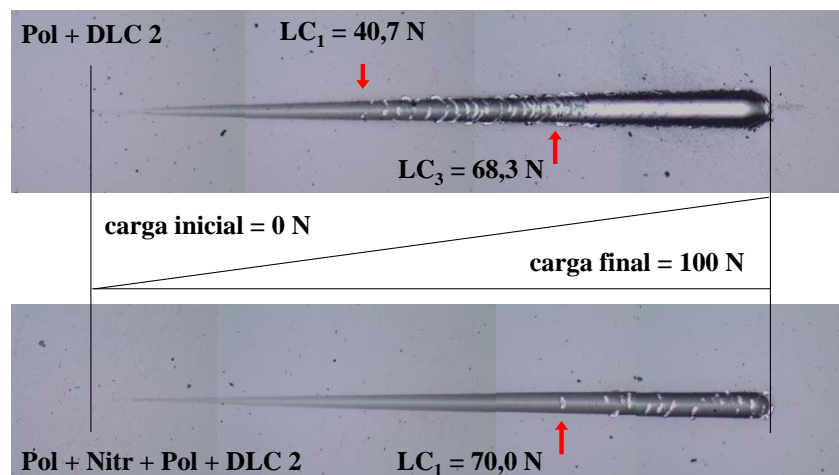


Figura 61. Teste do Risco realizado sobre a condição Pol + DLC 1 (acima) e Pol + Nitr + Pol + DLC 2 (abaixo).

5.2.5. Testes de Atrito (Esfera sobre disco)

Os testes de esfera sobre disco mostram diferenças significativas nos resultados dos coeficientes de atrito nas superfícies testadas mesmo que, para todos os casos, uma considerável redução do atrito em relação a amostras não revestidas, possa ser observada. Nas Figuras 62 e 63 são apresentados os coeficientes de atrito em função da

distância da trilha percorrida pela esfera de aço sobre as superfícies. Na Figura 62 observa-se que o comportamento da condição Pol + Nitr + DLC 1 é discrepante das outras duas (Pol + DLC 1 e Pol + Nitr + Pol + DLC 1). Essa condição superficial apresenta o efeito conhecido como *running in*, ou seja, após um período de desgaste inicial (até aproximadamente 100m), o coeficiente de atrito cai para níveis mais baixos e, posteriormente, assume um comportamento levemente irregular (não se elevando a valores acima de 0,25). As outras duas configurações superficiais, apesar de possuírem uma pequena discrepância de valores entre si, apresentam um comportamento similar, com um coeficiente de atrito médio abaixo de 0,2.

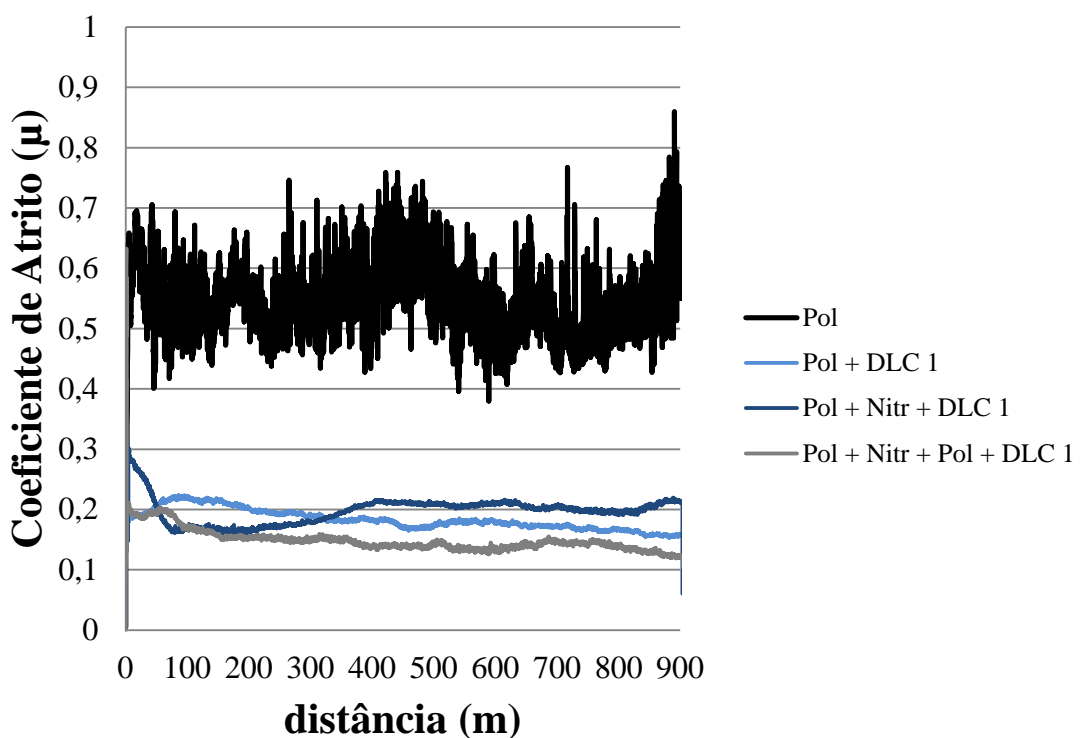


Figura 62. Coeficiente de atrito em função da distância em amostras depositadas com (DLC 1) sobre diferentes substratos.

Um comportamento igualmente interessante pode ser notado ao analisarmos a Figura 63 onde a deposição 2 (-300V+Si) foi implementada em diferentes substratos. A amostra Pol+ Nitr + DLC 2 apresenta o mesmo efeito de *running in* que ocorreu para DLC 1, embora este não ter sido pronunciado de maneira tão evidente. No entanto, a diferença do comportamento tribológico da amostra sem polimento após a nitretação é ainda mais claro do que aquele observado na deposição DLC 1 (Figura 62). As amostras Pol+Nitr+Pol+DLC 2 e Pol+DLC 2 mostram um efeito *running in* até uma distância

máxima de 200 m. Após esse percurso de trilha, ambas as deposições as condições citadas têm seu coeficiente de atrito reduzido para valores inferiores a 0,1 enquanto a amostra sem polimento após a nitretação, apresentou um coeficiente de atrito não menor do que 0,15 durante todo o teste. Esse resultado concorda com os demais resultados encontrados anteriormente neste trabalho, os quais são apresentados em 5.1.6.

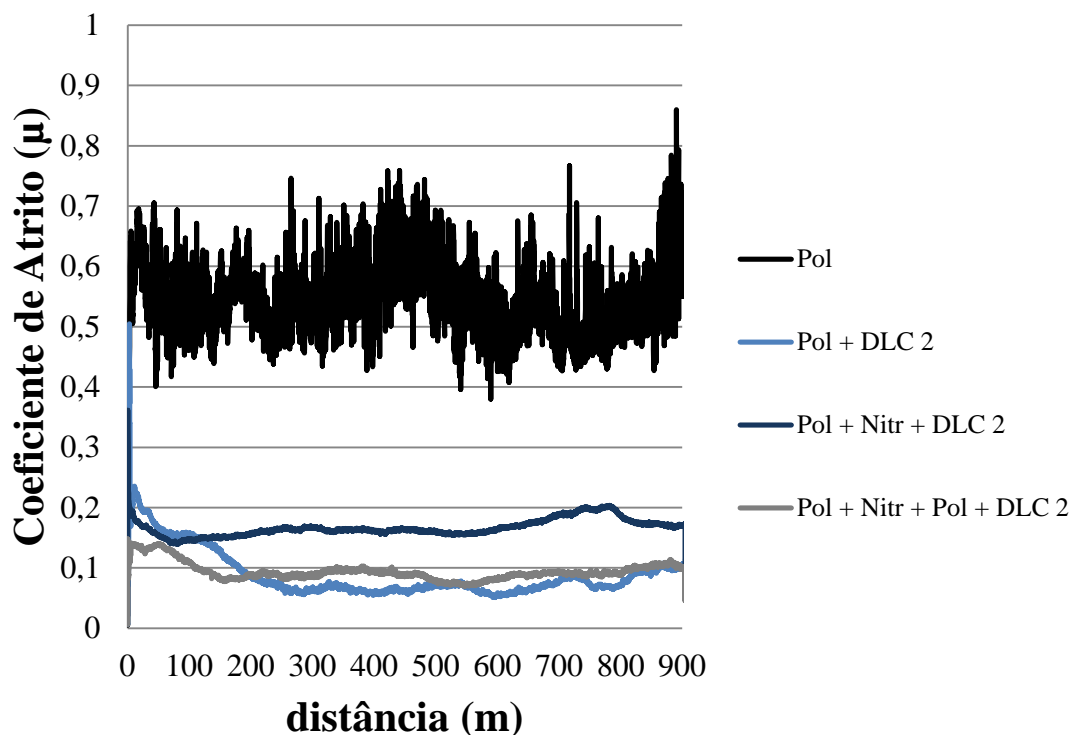


Figura 63. Coeficiente de atrito em função da distância em amostras depositadas com (DLC 2) sobre diferentes substratos.

5.2.6. Avaliação do Desgaste na Trilha do Teste de Esfera Sobre Disco

As trilhas obtidas a partir dos testes de esfera sobre disco foram então analisadas através de microscopia óptica e perfilometria para que uma estimativa do volume de material desgastado da superfície pudesse ser obtida juntamente com a taxa de desgaste. As Figuras 64, 65, 66, 67, 68 e 69 apresentam cada uma das condições estudadas (os três tipos de substratos com os revestimentos DLC 1 e DLC 2) enquanto a Tabela 6 apresenta os valores quantificados de k e ΔV . A partir desta análise, pode-se concluir que a perda de massa em termos de volume bem como a taxa de desgaste dos filmes

DLC 1 depositados sobre os substratos: “Pol” e “Pol+Nitr+Pol” foram bastante similares.

Um comportamento similar em termos de desgaste foi verificado para as amostras DLC 2 depositadas sobre os diferentes substratos. Uma análise quantitativa não foi possível de ser realizada na amostra “Pol+Nitr+DLC 2” uma vez que de forma similar a amostra “Pol+Nitr+DLC1” os picos de rugosidade provenientes da nitretação a plasma foram maiores que a trilha. Neste caso, não possível a detecção da trilha. No entanto, é possível constatar, da mesma maneira com que ocorre no filme DLC 1 depositado sobre o mesmo substrato, as falhas superficiais decorrentes da concentração de tensões nos picos de rugosidade, conforme pode ser visualizado nas Figuras 66 e 69.

Uma última análise que pode ser feita a partir dos resultados da Tabela 6 é a comparação dos filmes DLC 1 e DLC 2 sobre as amostras polidas (anteriormente nitretadas ou não). Observa-se um melhor desempenho em termos de desgaste do filme que não possui a dopagem com Si.

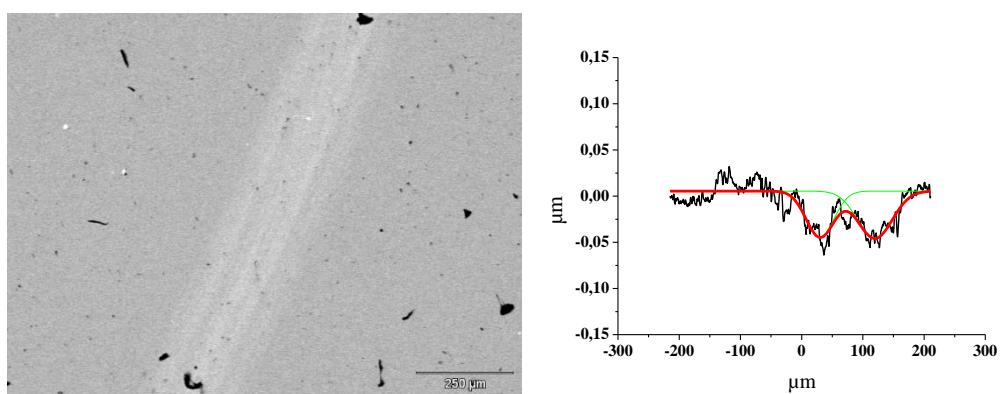


Figura 64. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+DLC1

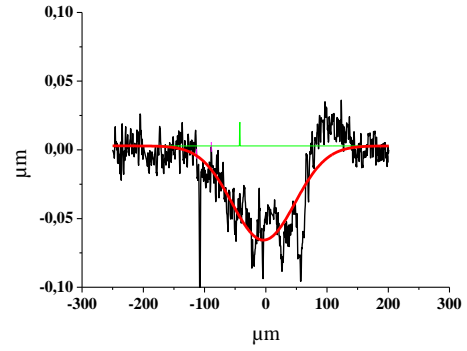
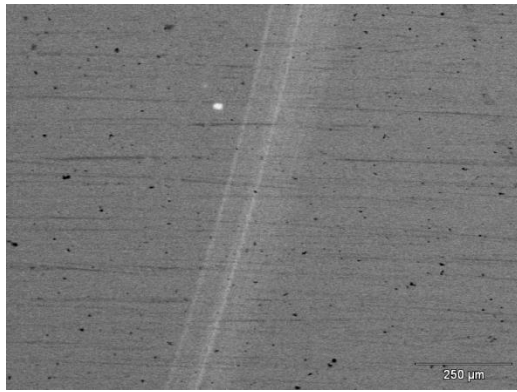


Figura 65. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição
Pol+Nitr+Pol+DLC1

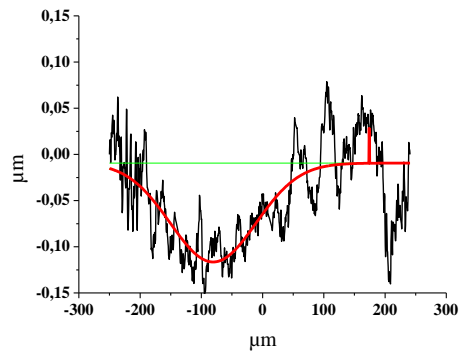
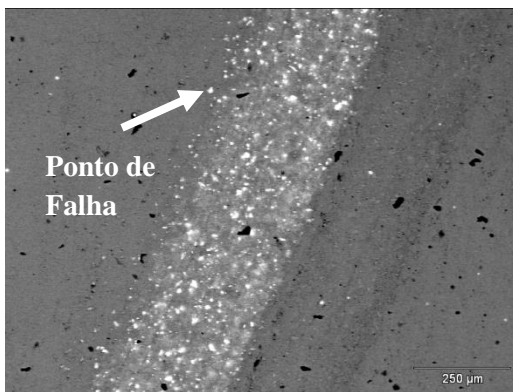


Figura 66. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição
Pol+Nitr+DLC1

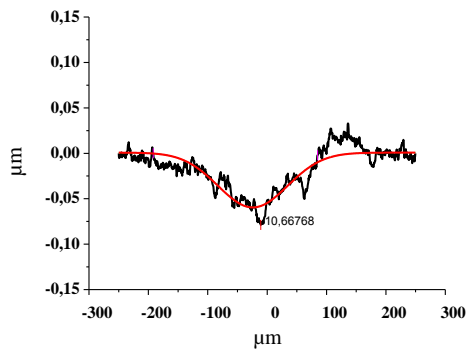
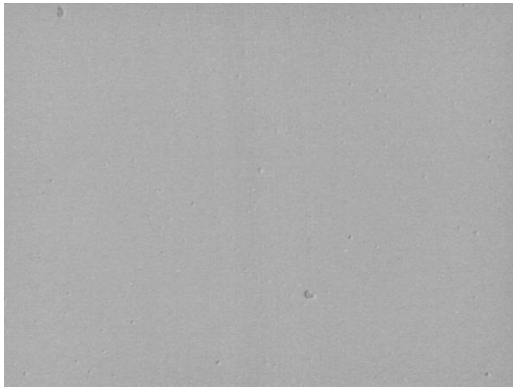


Figura 67. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição
Pol+DLC2

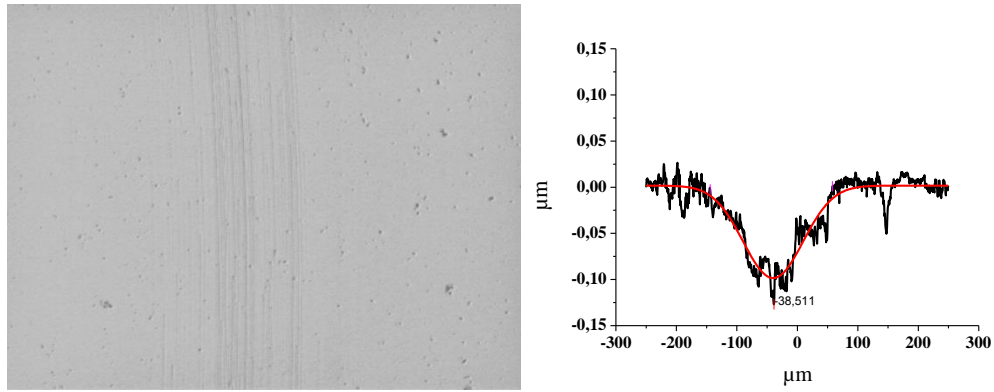


Figura 68. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+Nitr+Pol+DLC2

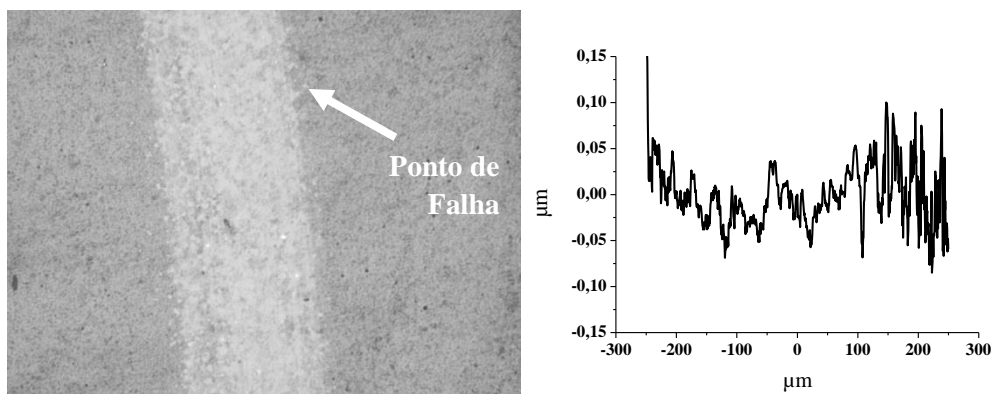


Figura 69. Análise da trilha decorrente do ensaio esfera sobre disco para a condição Pol+Nitr+ DLC2

	<i>Condição Superficial</i>	<i>Coefficiente de Atrito</i> (<i>média</i>)	<i>Desgaste</i> (mm^3)	$K \left(\frac{mm^3}{N.m} \right)$
<i>Sem Si</i>	<i>Pol + DLC1</i>	0,18	0,37	$2,03 \times 10^{-5}$
	<i>Pol + Nit + DLC1</i>	0,2	1,06	$5,87 \times 10^{-5}$
	<i>Pol+Nitr+Pol + DLC1</i>	0,14	0,48	$2,68 \times 10^{-5}$
<i>Com Si</i>	<i>Pol + DLC2</i>	0,09	0,50	$2,76 \times 10^{-5}$
	<i>Pol + Nit + DLC2</i>	0,17	-	-
	<i>Pol+Nitr+Pol + DLC2</i>	0,09	0,70	$3,88 \times 10^{-5}$

Tabela 6. Volume desgastado e taxa de desgaste das superfícies duplex.

5.2.7. Teste de Compressão Axial do Anel

Com o intuito de testar as superfícies em um processo de conformação real, onde severas condições de atrito estão presentes, foram realizados testes de compressão axial do anel. Mediante os resultados de caracterização das superfícies realizados, a seguinte configuração superficial foi escolhida para as matrizes do teste: superfície polida, nitretada, polida e depositada com DLC 2 (bias -300V + Si). O teste de compressão axial do anel bem como a descrição do aparato utilizado nesta etapa da experimentação é descrito em detalhes em 4.12. A Figura 70 apresenta as diferenças em termos de geometria final dos corpos de prova (anéis de AA 7074) após estes serem conformados por matrizes de diferentes condições superficiais. Os três anéis superiores, os quais apresentam claramente menores diâmetros internos que os três inferiores, foram conformados com um par de matrizes polidas e sem qualquer revestimento. Os três anéis inferiores, por outro lado, foram deformados sob o mesmo processo, porém, com matrizes com a seguinte configuração superficial: retifica, nitretação a plasma, polimento e deposição com DLC 2 (bias -300V + Si).

Conforme explicado em 4.12, o diâmetro interno do anel conformado está diretamente relacionado com o coeficiente de atrito entre as superfícies da peça que esta sendo conformada e a das matrizes. Fica evidente ao analisarmos a Figura 70 que os anéis conformados com matrizes revestidas com DLC obtiveram um menor coeficiente de atrito por apresentarem um diâmetro interno médio visivelmente maior que aqueles conformados com matrizes sem revestimentos.

Constata-se que o conjunto de matrizes revestidas com DLC permitiu uma maior deformação dos anéis, o que pode ser comprovado tanto nas medições finais das alturas destes, como nas medidas obtidas pelo LVDT e apresentadas na Figura 71. É importante salientar que, medidas de segurança, a máxima carga permitida na prensa utilizada para os testes foi 400000 N.



Figura 70. Geometria final dos anéis comprimidos sem lubrificação. Anéis superiores: conformados com matrizes polidas sem revestimentos. Anéis inferiores: conformados com a superfície Pol + Nitr + Pol + DLC 2.

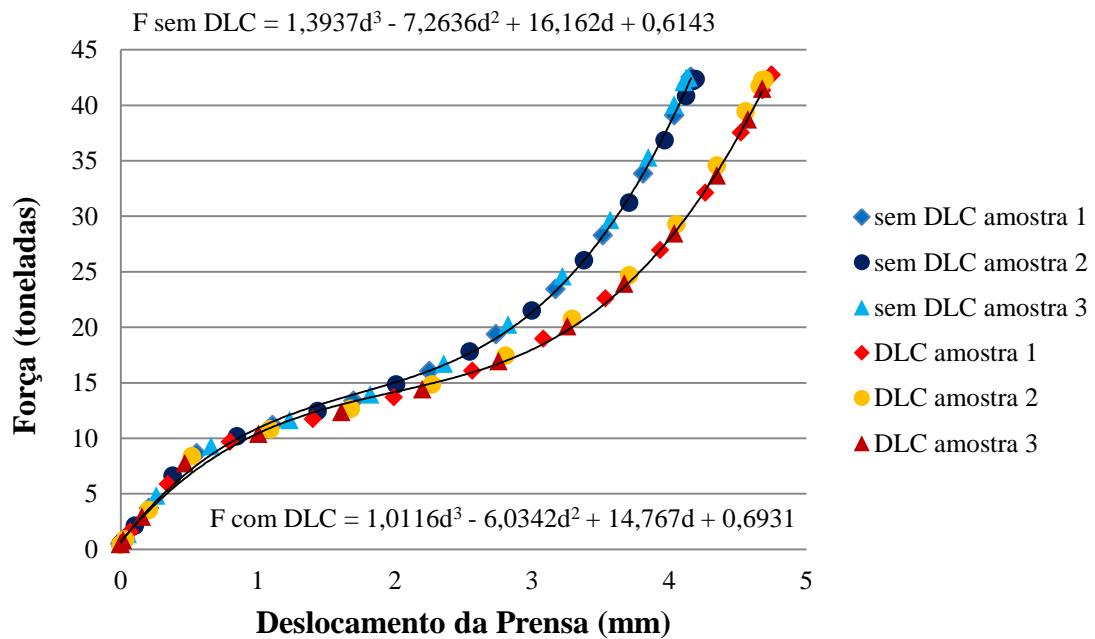


Figura 71. Força em função do deslocamento durante o teste de compressão do anel

Uma segunda análise pôde ser extraída desses resultados. Atribuindo-se uma linha de tendências às curvas, obtiveram-se as equações experimentais que as descrevem, conforme pode ser visualizado na Figura 71. Integrando-se esses valores entre o intervalo que compreende zero até a máxima deformação da matriz sem revestimento, foi possível obter a área abaixo de ambas as curvas dentro deste intervalo. Uma vez que se tem no eixo das ordenadas força e no eixo das abscissas distância, as áreas abaixo das curvas correspondem às energias totais dos processos em Joules. Subtraindo-se uma curva pela outra, obtém-se a diferença de energia entre os processos com diferentes condições superficiais. Os resultados mostram que é possível se obter uma redução de até 29% de energia de processo ao se utilizar o revestimento testado.

Do mesmo modo, é possível aferir a influência do avanço da prensa no desempenho do lubrificante. Subtraindo-se ambas as equações, obtém-se a Equação 15, válida para o intervalo de onde de 0 a 4 mm de avanço, onde F é diminuição da força da prensa (expressa em toneladas) e d é o avanço da prensa (mm):

$$F_{\text{red}} = 0,38d^3 + 1,23d^2 + 1,4d - 0,08 \quad (\text{Equação 15})$$

Através de integração simples, obtém-se a Equação experimental 16, onde U é a redução de energia durante o processo de conformação pela presença do filme de DLC para as condições estudadas:

$$U_{\text{red}} = 0,28d^4 + 1,84d^3 + 0,7d^2 - 0,08d + C \quad (\text{Equação 16})$$

6. DISCUSSÃO GERAL

6.1. Relação das Propriedades de Dureza, Adesão e Atrito dos Filmes obtidos na etapa 1

A partir da análise dos resultados apresentados em 5.1.3, verificou-se que, ao se variar as tensões negativas de bias, obtiveram-se as máximas durezas para o filme de DLC em bias -200 V (em torno de 2490 HV) e para Si-DLC em bias -300 V (valores próximos a 2700 HV). Em ambos os casos (DLC e Si-DLC) a dureza diminui aumentando-se ou diminuindo-se as tensões de bias em relação às que correspondem aos máximos valores de dureza do filme.

Traçando-se um plano comparativo, também se pode observar que os resultados de ultramicrodurezas encontrados no presente estudo estão de acordo com os resultados de Smietana et al (41), Yu et al (42) e Wang et al (43), os quais foram anteriormente mencionados em 2.3.3, uma vez que um máximo pico de dureza foi encontrado ao se variar a tensão bias. É possível afirmar que os resultados aqui obtidos convergem com o modelo de Sub implantação iônica de Robertson (24). Isto se fundamenta pelo fato de que, aumentando-se a tensão negativa de bias aumenta-se concomitantemente a energia de atração entre os íons positivos de carbono (e também de Si para o caso de Si-DLC). Para baixas energias de colisões dos íons, a tendência é fazer com que estes átomos simplesmente venham a aderir à superfície e permaneçam em um estado de mais baixa energia, formando ligações sp^2 entre si. Mais altas energias fazem com que os íons penetrem através da superfície fazendo as ligações locais se reorganizar, formando sp^3 (maiores durezas encontradas).

No entanto, para ainda maiores energias de tensões de bias, onde ocorre a queda de dureza dos filmes, duas explicações parecem ser plausíveis: A primeira, conforme Smietana (41) é que com ainda maiores energias, os íons podem penetrar ainda mais profundamente a partir das superfícies, dissipando a sua energia, espalhando os átomos e formando clusters de sp^2 . Outro fator que deve ser considerado é o aquecimento que ocorre no porta amostras devido ao aumento da energia de colisões dos íons, o que potencialmente poderia provocar uma parcial decomposição das ligações sp^3 em ligações sp^2 “clusterização”. As medidas de temperatura foram registradas durante a os

processos de deposição e apresentadas no subitem 3.2.3.2 na Figura 27. Nota-se ao se observar essas medidas que para as condições -300V bias e -400V bias as temperaturas registradas ao final do processo foram respectivamente 190°C e 230°C. Segundo Choi et al (92), as propriedades dos filmes de DLC se alteram significativamente após estes serem aquecidos a temperaturas entre 400°C e 600°C, havendo a formação de clusters cristalinos. Bremoud et al (93), no entanto, mostra que mesmo em mais baixas temperaturas (na ordem de 200°C) ocorrem a formação de trincas em filmes de DLC não dopados após os ensaios de pino sobre disco, indicando perdas de propriedades do DLC.

Ainda a respeito das propriedades mecânicas dos filmes desenvolvidos na etapa 1, uma análise dos testes de adesão apresentados em 5.1.4 e sua inter-relação com as durezas também é possível. Comparando-se os resultados apresentados em 5.1.3 e 5.1.4 é possível concluir que as máximas durezas dos filmes de DLC coincidem com as mesmas tensões negativas de bias que geram os piores resultados de adesão, conforme pode ser visto na Figura 72. Isso mostra que as altas durezas estão de fato relacionadas a maiores tensões no filme e, ao que tudo indica maiores quantidades de ligações sp^3 . No entanto, a tendência de delaminação do filme para maiores tensões não se confirma para o caso dos filmes de Si-DLC os quais apresentaram para tensões bias de -300V, uma dureza de aproximadamente 2700 HV e uma aceitável adesão de HF 2_2_3 (resultado de três medições).

Com relação a esses resultados, propõe-se primeiramente que o Si tem realmente um papel fundamental ao que tange a redução das tensões internas de filmes de DLC. Ao mesmo tempo é possível propor que as tensões residuais dos filmes e a dureza, apesar de estarem intrinsecamente relacionadas, são parâmetros que não dependem inteiramente um do outro uma vez que é possível a obtenção de filmes duros sem que uma perda de adesão aconteça de modo conjunto. Isto possivelmente deve-se a forma com que o Si está disposto na estrutura do DLC, mantendo as ligações sp^3 .

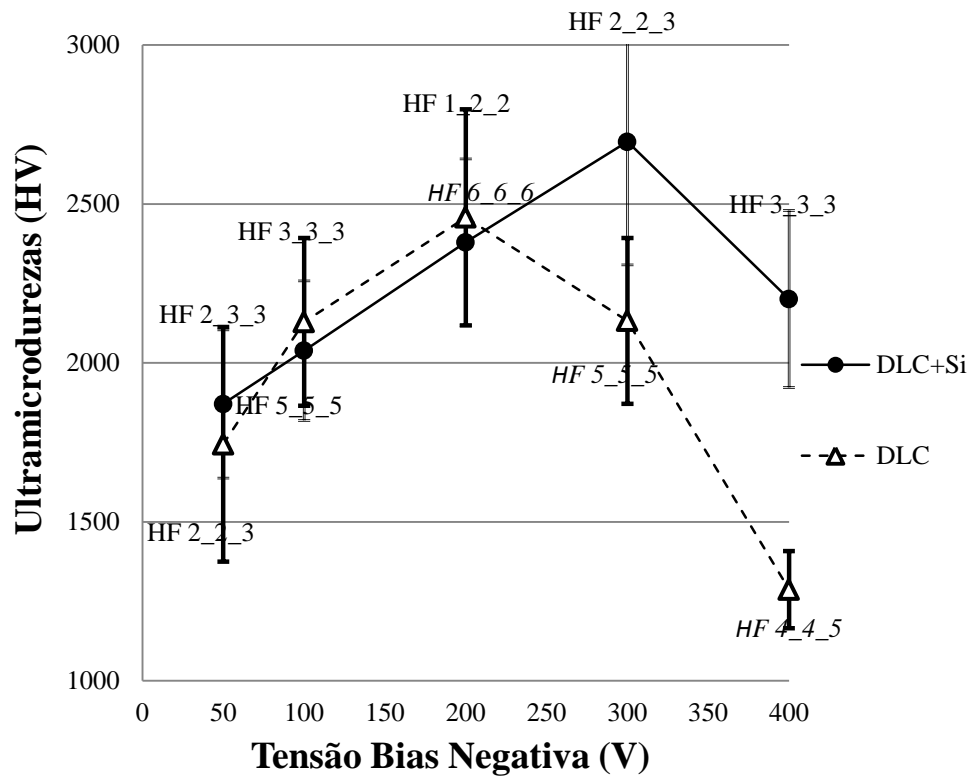


Figura 72. Tensões negativas de bias em função das ultramicrodurezas e da adesão.

Ensaio tribológico de esfera sobre disco também foram realizados, conforme apresentado em 5.1.6. Fica evidente, tal qual já mencionado no referido sub item, que o DLC diminui drasticamente os valores de atrito deslizante em uma configuração tribológica DLC-contra-aço com ausência de lubrificação. Apesar disso, uma importante constatação é de que o Si diminui o coeficiente de atrito para valores ainda mais baixos (em torno de 0,1). Este fato é de grande importância uma vez que em um processo de conformação, dada a complexidade das geometrias das matrizes, existirá este tipo de condição tribológica (de deslizamento) em certas regiões do ferramental. A Figura 73 apresenta de modo mais ilustrativo a comparação dos coeficientes de atrito médios obtidos durante o ensaio de esfera sobre disco entre as amostras depositadas com DLC e DLC+Si. Nesta figura é evidenciada uma significativa redução do coeficiente de atrito para todas as tensões bias testadas ao se acrescentar Si ao filme.

A influência positiva da espécie química Si (adicionado como elemento dopante) no comportamento tribológico de filmes de DLC pode ser atribuído a formação de partículas erodidas de SiO_2 e a sua interação com a umidade atmosférica.

Segundo Sánchez-López et al (44), os nano domínios de SiO₂ promovem a absorção de água com a formação de Si-O-OH. O efeito conhecido como *running in* também pode ser explicado através do mecanismo descrito anteriormente uma vez que, após um período inicial onde ocorre a formação e desprendimento de SiO₂ e formação de Si-O-OH, o coeficiente de atrito tende a diminuir devido a formação dessas partículas.

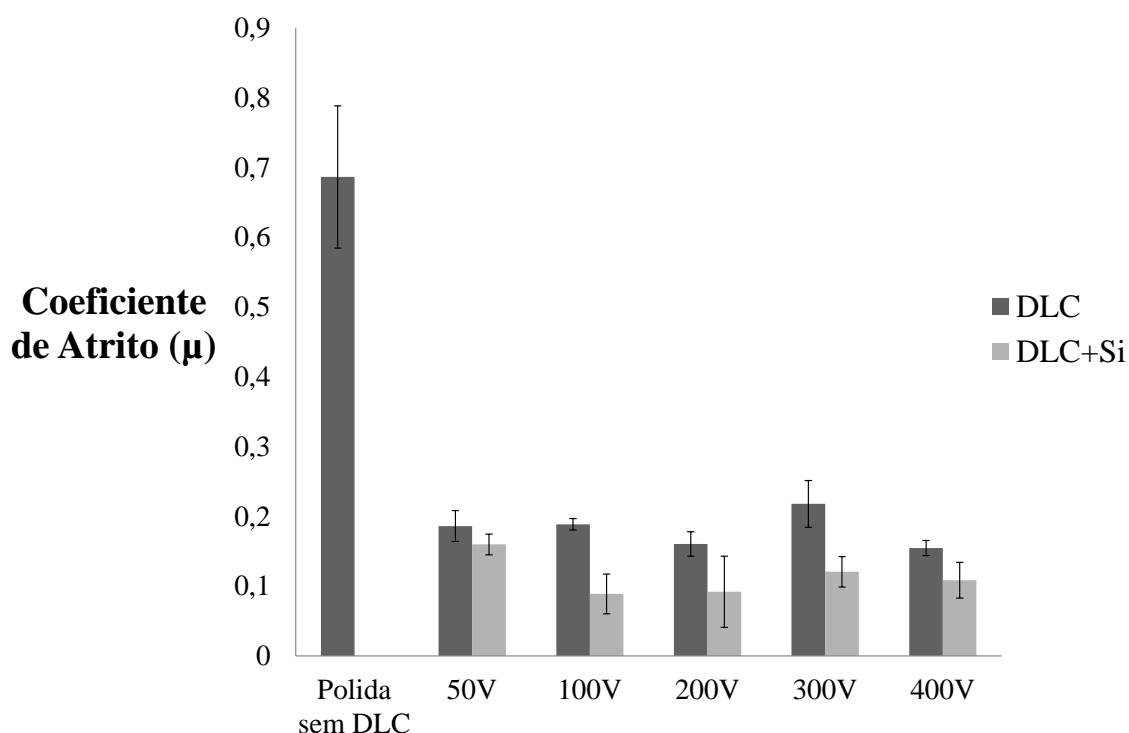


Figura 73. Coeficiente de atrito médio obtido durante os ensaios de esfera sobre disco para todas as condições da etapa 1 e para a superfície sem revestimento.

Uma vez que análises de espectroscopia Raman são frequentemente utilizadas para caracterizar filmes de DLC, o presente trabalho propõe também discussão a respeito desses resultados. Segundo o modelo dos 3 estágios proposto por Robertson, o aumento na razão I(D)/I(G) bem como o deslocamento para a direita do pico G implicaria em uma maior quantidade de ligações sp² (23). Isso significaria que para um carbono amorfo não hidrogenado, se teria um aumento da cristalinidade da estrutura implicando em uma diminuição da dureza do filme. No entanto, inter-relacionando-se os resultados obtidos da análise da espectroscopia Raman com os de ultramicrodureza

do filme (mostrados em 5.1.3), não se tem uma correlação coerente com o modelo dos 3 estágios.

Algumas explicações podem ser propostas para este comportamento. Damasceno et al (94), utilizando-se de um processo de deposição química de vapor assistido a plasma (PECVD), encontrou resultados bastante similares ao do presente trabalho. Em seu estudo, é visto claramente que a relação $I(D)/I(G)$ aumenta proporcionalmente ao aumento das tensões bias o que por sua vez aumentaria as quantidades de ligações sp^2 (não correspondendo aos seus resultados de dureza). O referido autor propõe duas hipóteses para este tipo de comportamento. Primeiramente este se refere aos resultados dos trabalhos de Marques et al (95) e Lacerda et al (96) que indicam que a estrutura deste tipo de filme é tal que as ligações sp^2 também contribuem para as propriedades mecânicas. No entanto, uma explicação mais plausível seria que a dureza do DLC não seja somente dependente da relação sp^3/sp^2 , mas também das propriedades das ligações existentes no filme com outros elementos, em particular com o elemento hidrogênio.

Para o caso do presente trabalho, uma vez que as fontes de carbono são o alvo de carbono e o gás acetileno, é plausível que se tenham filmes com diferentes quantidades de hidrogênio em sua estrutura devido as diferentes tensões bias aplicadas. Essas diferentes quantidades de hidrogênio no filme, devem ser computadas ao se relacionar $I(D)/I(G)$ e POS (G) à trajetória de amorfização do filme e assim, mais medidas deveriam ser realizadas no que tange a caracterização da quantidade de hidrogênio do filme.

6.2. Desempenho dos Filmes nos Diferentes Substratos

A Tabela 7 é apresentada sintetizando as principais resultados dos filmes DLC 1 (sem Si) e DLC 2 (com Si) sobre os diferentes substratos estudados com o intuito de facilitar a discussão dos subitens 6.2.1 e 6.2.2.

<i>Condição Superficial</i>	<i>Adesão</i>	<i>Rugosidade</i> <i>Ra (nm)</i>	<i>Coefficiente de</i> <i>Atrito (média)</i>	<i>Desgaste</i> <i>(mm³)</i>	<i>K ($\frac{mm^2}{N.m}$)</i>
<i>Pol + DLC1</i>	HF 6_6_6	2,8801	0,1834	0,368	2,03x10 ⁻⁵
<i>Pol + Nit + DLC1</i>	HF 1_1_1	46,0177	0,1968	*1,063	*5,87x10 ⁻⁵
<i>Pol+Nitr+Pol + DLC1</i>	HF 1_1_1	4,0965	0,1378	0,486	2,68x10 ⁻⁵
<i>Pol + DLC2</i>	HF 1_2_1	4,815	0,0888	0,500	2,76x10 ⁻⁵
<i>Pol + Nit + DLC2</i>	HF 1_1_1	42,990	0,1665	-	-
<i>Pol+Nitr+Pol + DLC2</i>	HF 1_1_1	3,348	0,09539	0,703	3,88x10 ⁻⁵

Tabela 7. Principais propriedades obtidas pelo DLC 1 (sem Si) e DLC 2 (com Si) sobre os diferentes substratos estudados.

6.2.1. Adesão dos Tratamentos Superficiais Duplex

Embora uma melhor adesão ao substrato metálico pudesse ter sido possível devido ao dopante Si, uma análise mais aprofundada deve ser feita com relação a esse quesito. Verifica-se que a nitretação prévia mostra ser um fator extremamente importante para a sustentação de carga do filme e geração de tensões residuais compressivas que parecem minimizar o gradiente entre o filme e o aço.

A Figura 74. Apresenta uma microscopia eletrônica de varredura da amostra Pol + DLC 2 (filme com Si). Notam-se, a partir das bordas da indentação, regiões onde delaminação do filme de DLC ocorreram. A Figura 75 evidencia a delaminação para a região A (em detalhe).

A Figura 76, no entanto, mostra uma foto de microscopia eletrônica de varredura do mesmo revestimento DLC 1 depositado sobre o substrato Pol + Nitr + Pol onde não aparecem as delaminações que ocorreram nas Figuras 74 e 75. Pode-se atribuir esse comportamento primeiramente ao fato de que uma melhor sustentação de carga é obtida em uma amostra previamente nitretada a plasma e, ao mesmo tempo, as maiores tensões

residuais compressivas formadas. Uma vez que mesmo o filme que apresentou uma adesão totalmente insatisfatória (HF 6) sobre um substrato não nitretado (DLC 1), conforme mostrado em 5.2.4, pôde-se seguramente afirmar que a melhoria do substrato conduz a resultados mais significativos para a adesão do que alterações no filme em si. Esses resultados concordam com os recentes estudos de Ge et al (77) e atentam para o fato de que a norma VDI 3198 pode ser aplicada quando se deseja a determinação da coesão do filme, não sendo porém, da mesma forma indicada para a avaliação da adesão em sua abordagem prática uma vez que o padrão de comparação classifica a condição explicita na Figura 74 e na Figura 75, como HF 2 (adequado).

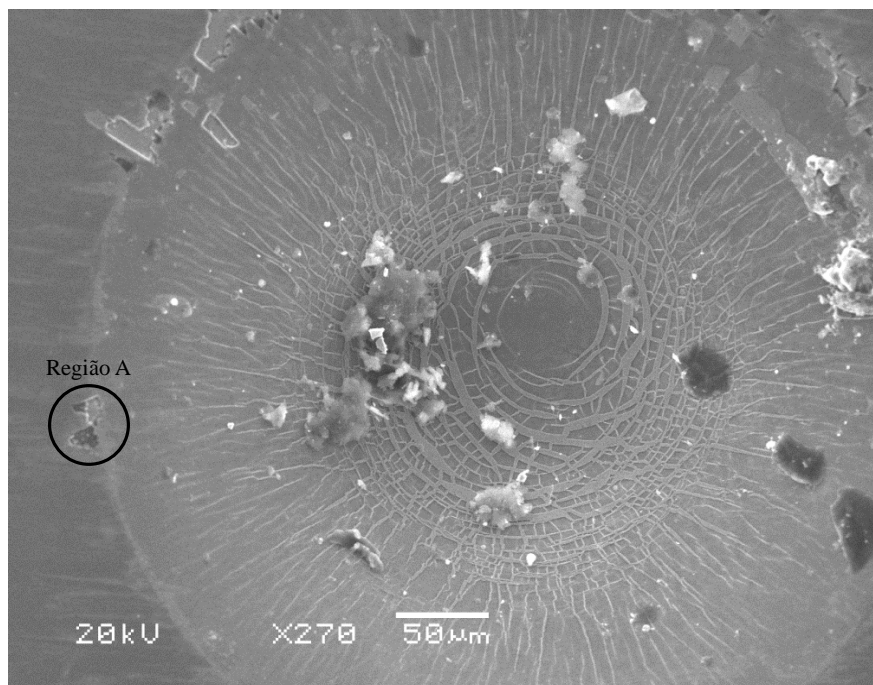


Figura 74. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pol + DLC 2.

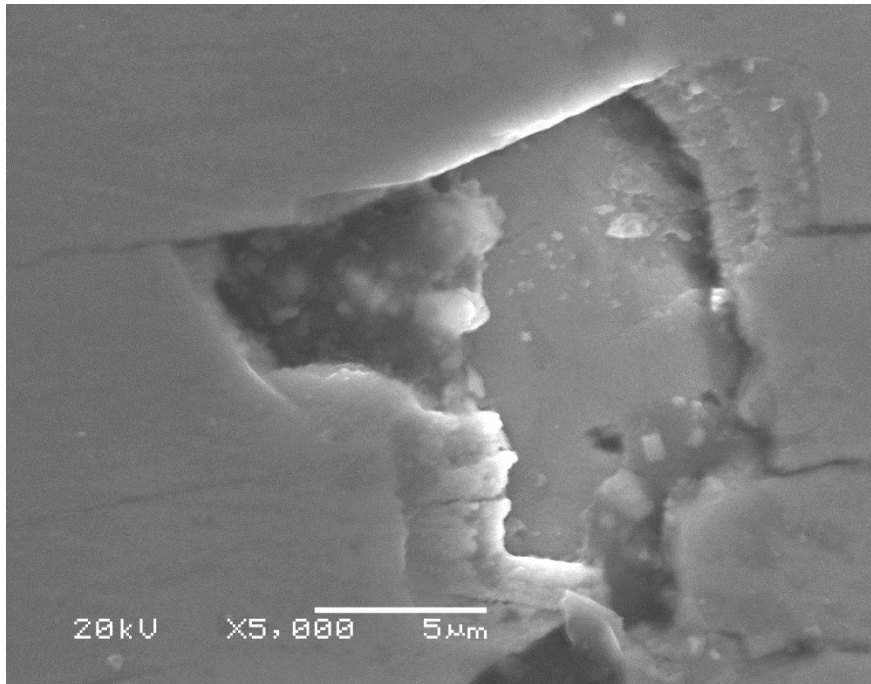


Figura 75. Detalhe da região A da amostra Pol + DLC 2.



Figura 76. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pol + Nitr + Pol +
DLC 1.

6.2.2. Análise do Desgaste das Superfícies Duplex

Com relação ao ensaio esfera-sobre disco, uma análise mais completa do desgaste foi realizada. Analisando-se as trilhas resultantes do teste, evidenciam-se diferenças importantes a respeito do comportamento dos filmes devido aos diferentes substratos.

Fazendo-se uma comparação direta dos dados, observa-se que os filmes que foram depositados sobre os substratos “Pol+Nitr” (sem polimento antes da deposição) obtiveram pelo menos 2 vezes mais volume desgastado. Deve-se, no entanto considerar o fato de que, a partir dos resultados de Microscopia de Força Atômica apresentados em 5.2.3, alguns picos de rugosidade oriundos do processo de nitretação a plasma e remanescentes mesmo após as deposições de DLC são maiores que a magnitude do perfil desgastado. Dessa forma o desgaste para as condições superficiais “Pol+Nitr+DLC 1” deve ser analisado de maneira mais detalhada.

Uma vez que a área de contato da esfera é diretamente proporcional à tensão aplicada e ao raio da esfera, conforme Hutchings (5) e Gåhlin (97), ter-se-á uma maior concentração de tensões nos picos da amostra “Pol+Nitr+DLC 1”. Faz-se a seguinte relação: uma maior concentração de tensões promove a ruptura de parte dos picos que se tornam partículas de segunda ordem, acelerando o desgaste tanto da superfície quanto da esfera, o que faz com que uma trilha com espessura maior seja formada. O presente trabalho apresenta, dessa forma, o desgaste quantificado das condições mencionadas com essas ressalvas, uma vez que é difícil avaliar trilhas em superfícies muito rugosas.

Fica evidente, dessa forma, o surgimento de pontos de desgaste iniciais que ocorrem devido à adesão localizada nas protuberâncias que surgem durante a nitretação e que não são removidas (pela inexistência do subsequente polimento). Uma vez que filmes de DLC possuem tensões intrínsecas consideravelmente elevadas, o aparecimento desses pontos de desgaste pode ser considerado como critério de falha do filme uma vez que a partir deles ocorrerão possíveis delaminações de áreas maiores do recobrimento de forma não previsível.

É importante ressaltar que o não polimento posterior teria uma implicação produtiva interessante no processamento de filmes duplex uma vez que se poderia realizar o chamado processo integrado em câmaras que realizam ambos os processos de

maneira sequencial: nitretação a plasma e deposição de filmes assistido a plasma. Forsich et al (50), por exemplo, concluiu recentemente que o coeficiente de atrito mantém-se baixo independentemente das asperezas superficiais formadas durante a nitretação. Para os fins a que se destina aplicar as superfícies, no entanto, o polimento realizado posteriormente à nitretação (antes da deposição do filme) é de fundamental importância uma vez que tanto o DLC 1 como o DLC 2 apresentaram pontos de falhas quando o mesmo não foi realizado.

Dessa forma, evidencia-se que a escolha correta dos parâmetros utilizados nos processos preliminares, determina de maneira significativa o desempenho do filme em serviço. Optou-se pela escolha da condição “Pol+Nitr+Pol + DLC 2” para a realização dos testes de compressão do anel, devido à maior carga crítica obtida pelo filme no teste do risco, pela mais alta dureza e melhor desempenho de atrito, conforme pode ser visto na Tabela 7.

6.2.3. Testes de Compressão Axial do Anel

A partir desses resultados é possível que se faça uma análise associada à influência da pressão de contato no coeficiente de atrito. Para o caso do teste de compressão do anel do presente trabalho, em que não existe um lubrificante líquido entre as interfaces, ocorre um aumento das tensões necessárias para que a deformação prossiga a partir de 20 % de deformação do corpo de prova. Isto poderia ser explicado pelo fato de que, na ausência de um lubrificante líquido, as bolsas de lubrificantes não existirão e um metal como o alumínio irá se deformar preenchendo os espaços entre os vales e os picos das asperezas. Ocorrerá, dessa forma, adesão entre o alumínio e a superfície das matrizes fazendo com que uma maior força seja necessária para fazer o material continuar se deformando. Obviamente é necessário considerar fatores metalúrgicos como o encruamento da liga de alumínio para o aumento das tensões. No entanto, fica claro o efeito do filme de DLC no sentido de reduzir a adesão, diminuindo assim, ao mesmo tempo a força necessária para a conformação e, por conseguinte, a energia de processo.

Fazendo-se uma análise mais aprofundada dos dados obtidos a partir do teste de compressão do anel, pode-se verificar que o efeito de lubrificação do DLC, e

consequente da redução do consumo de energia, torna-se maior à medida que maiores deformações são impostas ao conjunto matrizes/corpos de prova. A Figura 77, obtida atribuindo-se valores de deslocamento de prensa à Equação 16 apresentada em 5.2.7, demonstra os ganhos obtidos em termos de redução de energia com o aumento do avanço de prensa.

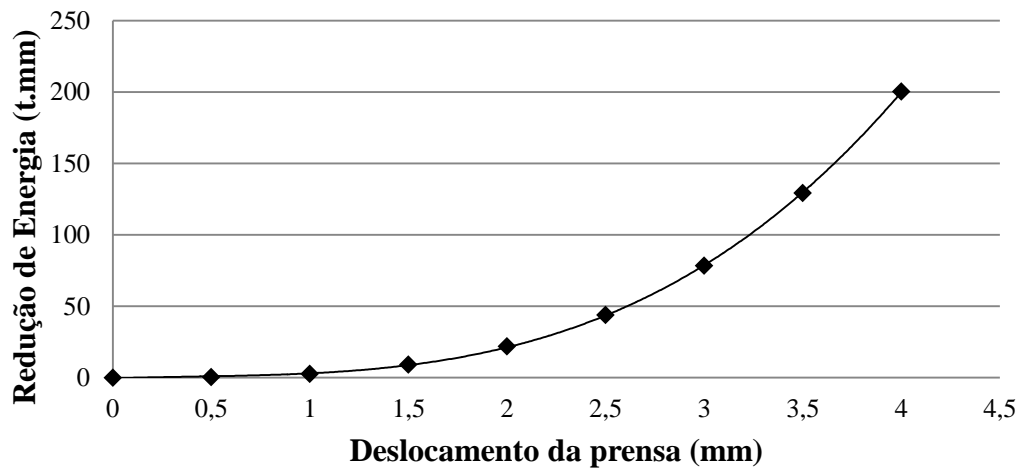


Figura 77. Redução de energia durante o processo de conformação mecânica devido ao DLC em função do avanço de prensa.

7. CONCLUSÕES

Foi possível determinar que as variações da tensão bias durante o processo de *magnetron sputtering*, bem como a inserção de Si como elemento dopante, alteram significativamente as propriedades dos filmes de *diamond-like carbono*. Melhores resultados em termos de adesão, durezas mais elevadas e coeficientes de atrito menores foram obtidos a partir da dopagem do DLC com quantidades de Si de aproximadamente 4% em massa. Possibilita-se, deste modo, o aumento das tensões de bias durante o processo de *magnetron sputtering*, o que conduz a maiores durezas do filme ao mesmo tempo em que é melhorada significativamente a adesão ao substrato.

Através da obtenção de um filme com alta dureza depositado sobre um substrato de aço nitretado a plasma, uma combinação superficial de alta dureza, baixo coeficiente de atrito e excelente adesão ao substrato foi conseguida. Foi possível mostrar também através da análise das trilhas obtidas nos testes de esfera sobre disco que a etapa de polimento após a nitretação é fundamental para que a integridade do filme se mantenha durante operações que envolvem contato mecânico entre superfície metálica, como por exemplo, conformação a frio de alumínio. No que tange a adesão do filme ao substrato de aço, conclui-se que a influência do Pré-Tratamento (nitretação a plasma) produz resultados mais significativos do que o desenvolvimento do filme em si.

Por fim, testou-se uma configuração superficial que obteve uma redução de 29% de energia de prensa em um processo de forjamento de anéis de alumínio sem que qualquer lubrificante tenha sido utilizado. Foi proposta, a partir do estudo realizado, uma metodologia de processos para obtenção de superfícies a base de DLC e com tratamento duplex aplicáveis em aços ferramenta, com a finalidade melhorar o desempenho destes materiais frente a processos que exijam resistência mecânica em altas cargas, como por exemplo, conformação mecânica de alumínio.

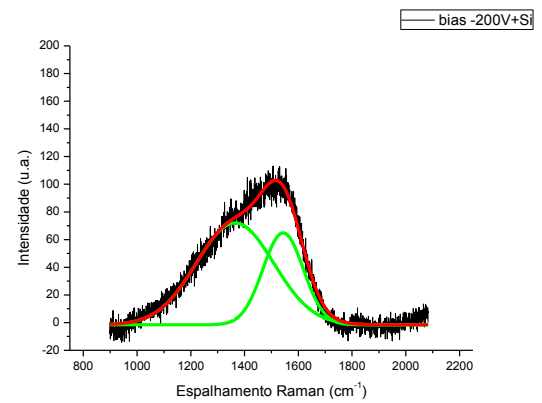
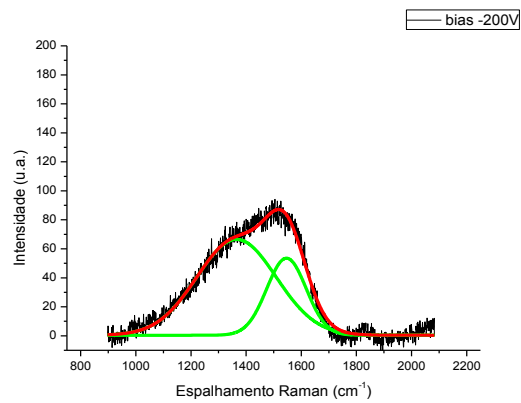
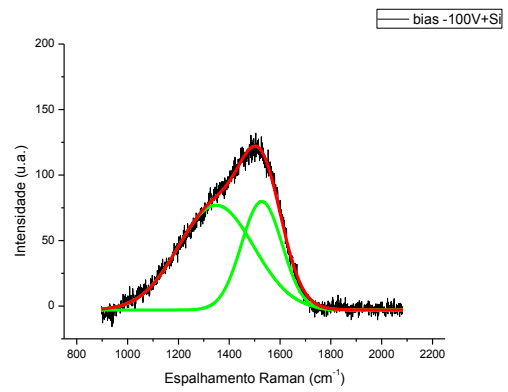
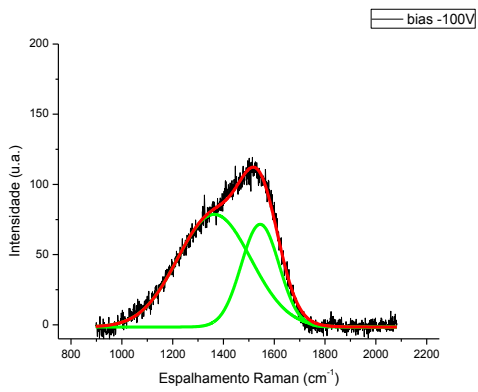
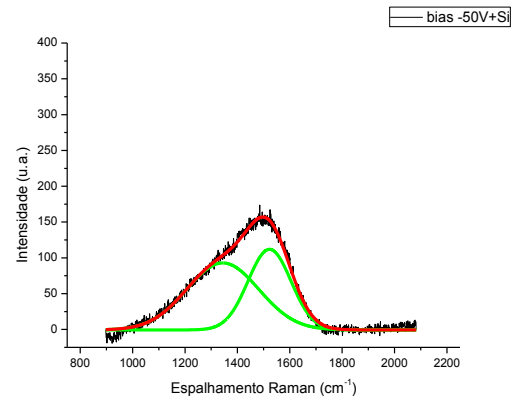
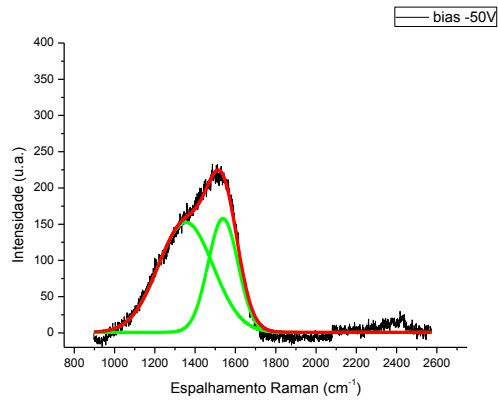
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

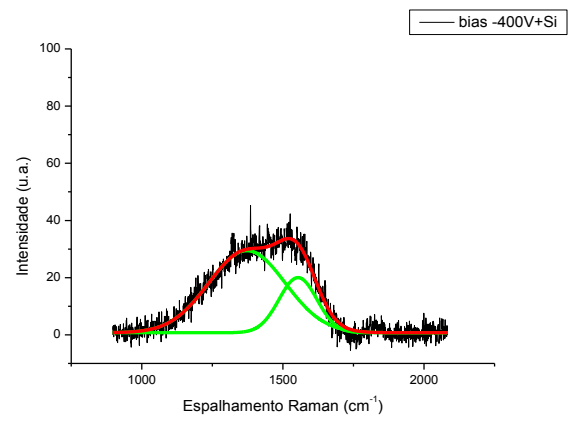
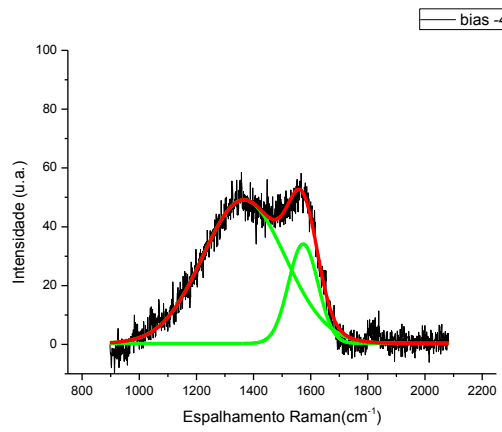
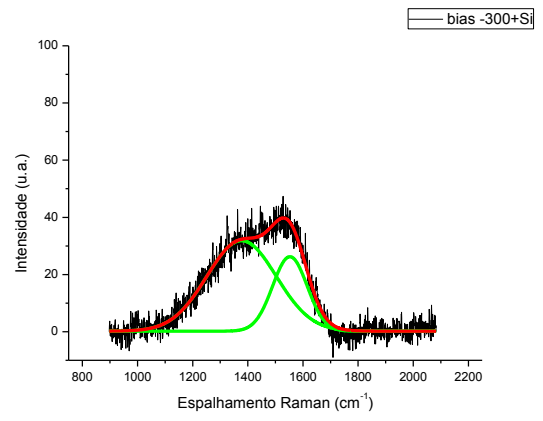
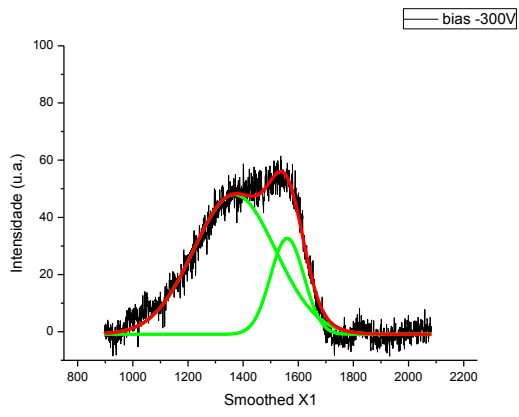
Uma vez que foi observado que a utilização de diferentes tensões bias durante o processo de *magnetron sputtering* provocam variações nas quantidades de Si em peso atômico nos filmes de DLC, não foi possível correlacionar neste trabalho a quantidade de Si com as propriedades do filme. Dessa forma sugere-se que novos trabalhos sejam realizados a fim de aperfeiçoar este parâmetro de processo, por exemplo, alterando-se a oferta deste material nos alvos de carbono ao mesmo tempo em que se mantêm as demais variáveis de processo constantes. Outra variável que pode ser investigada é a quantidade de hidrogênio no filme através de, por exemplo, utilização de diferentes quantidades de gás acetileno durante o processo.

Demais pesquisas podem ser realizadas no sentido de se encontrar novas aplicações para as superfícies desenvolvidas durante este trabalho como, por exemplo, estampagem incremental de chapas de aço e extrusão a frio de aços carbono. Peças da indústria automotiva que se utilizam deposições de outros filmes finos até então, poderiam ter seus desempenhos testados com a utilização de DLC com alta adesão uma vez que pode-se ter ganhos significativos em termos de redução de atrito ao se utilizar esse revestimento.

9. ANEXOS

9.1. Espectroscopias Raman dos filmes desenvolvidos na primeira etapa do trabalho





9.2. Microscopias Eletrônicas de Varredura e Microscopias de Força Atômica dos filmes desenvolvidos na primeira etapa do trabalho

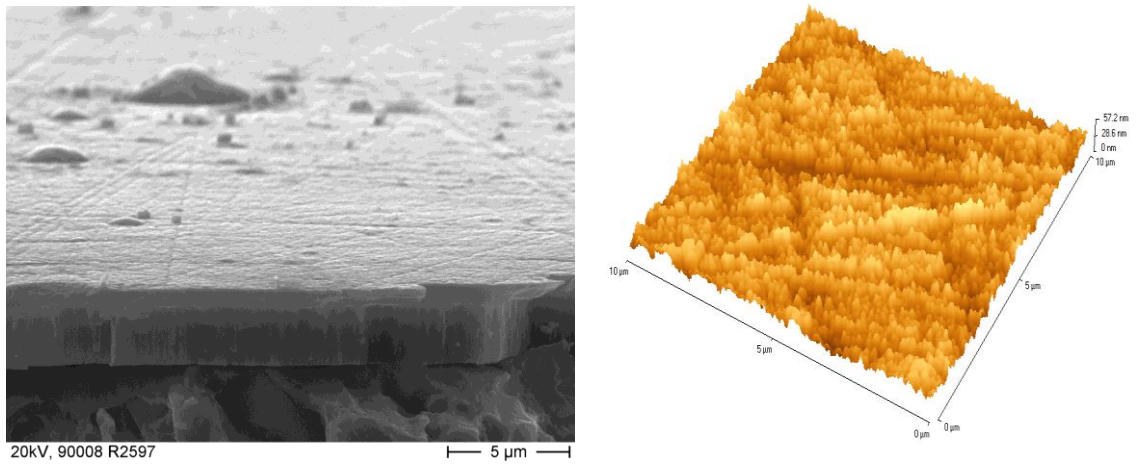


Figura 78. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -50V

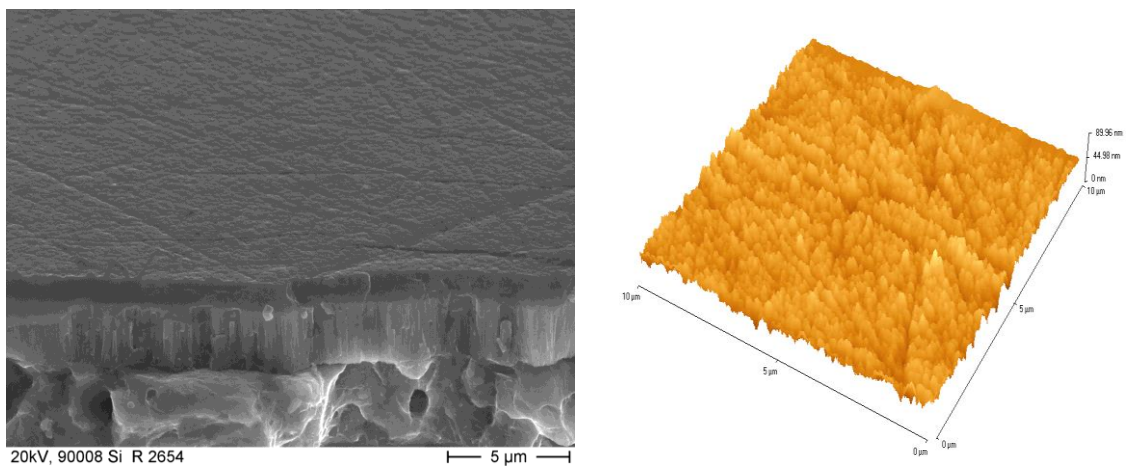


Figura 79. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição -50V + Si

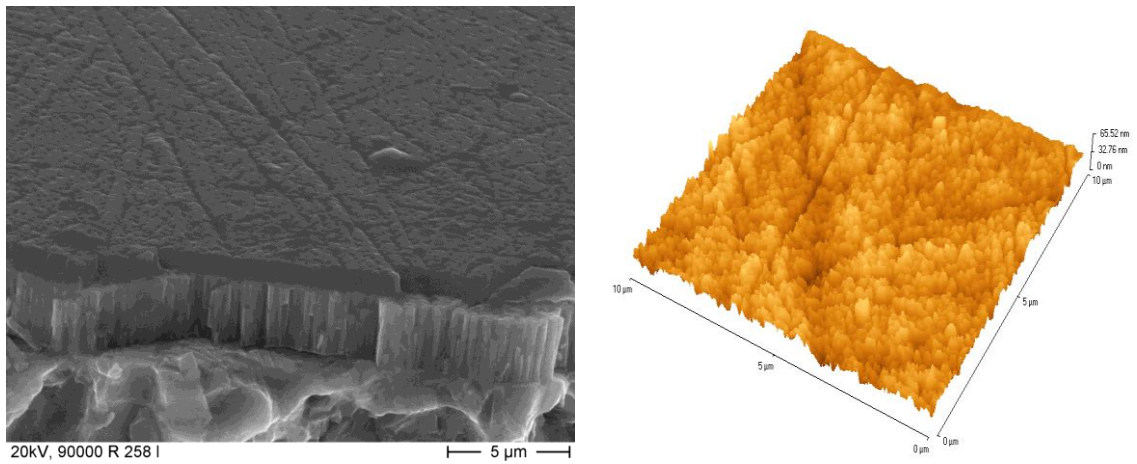


Figura 80. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -100V

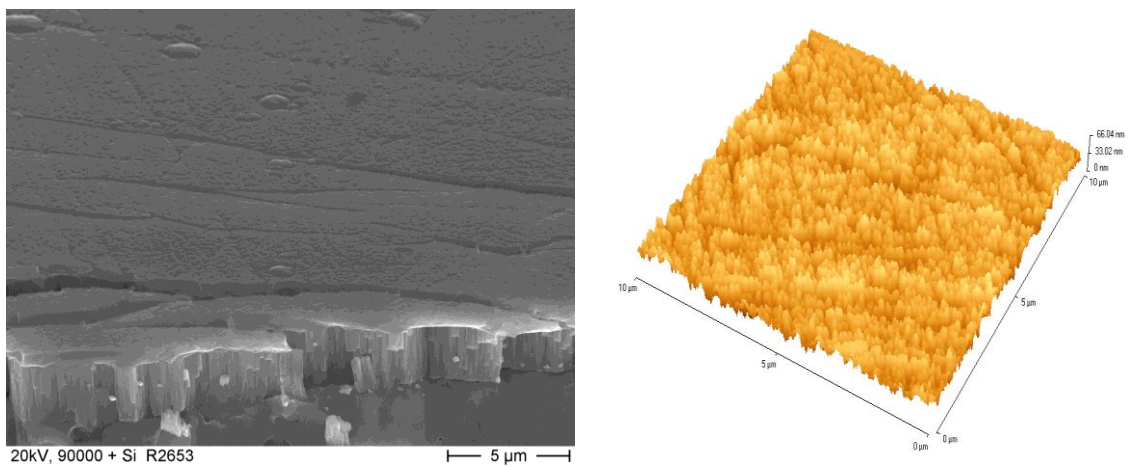


Figura 81. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -100V + Si

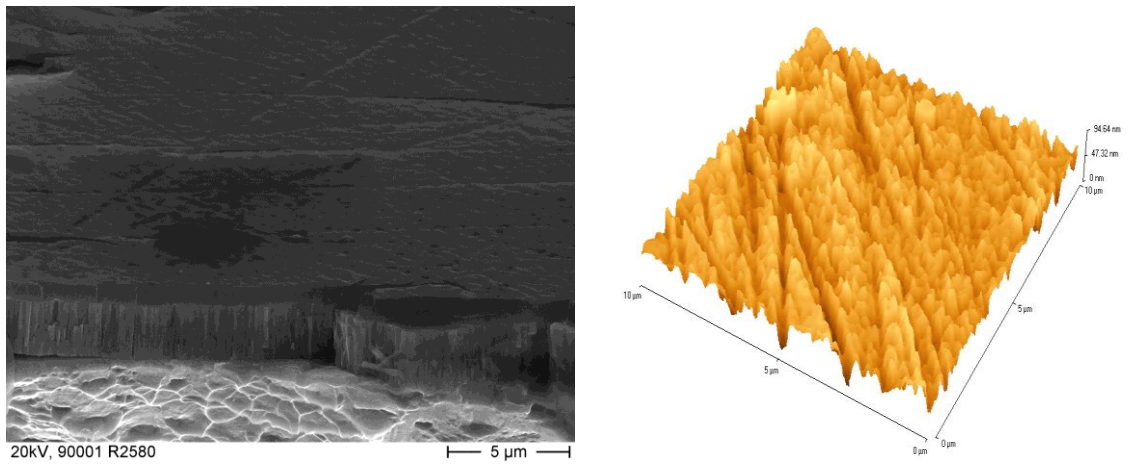


Figura 82. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -200V

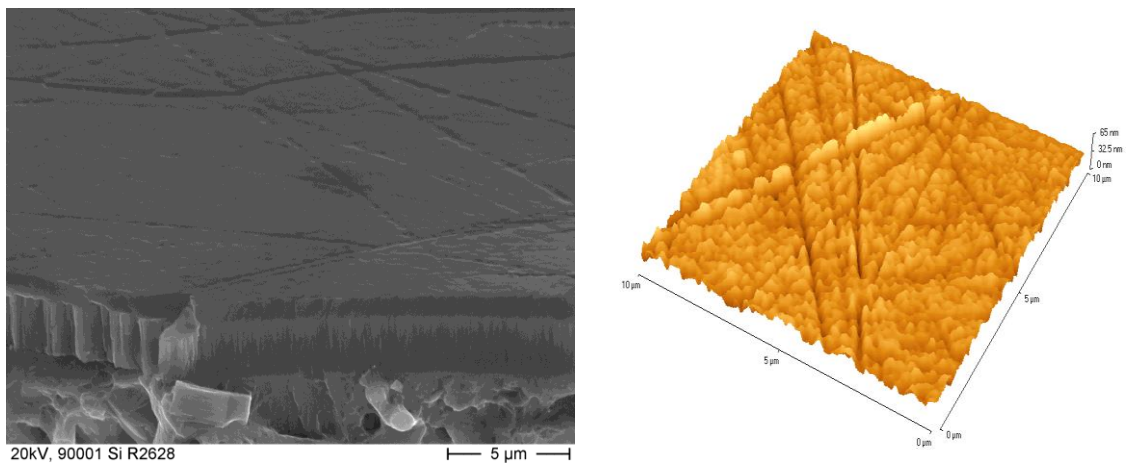


Figura 83. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -200V + Si

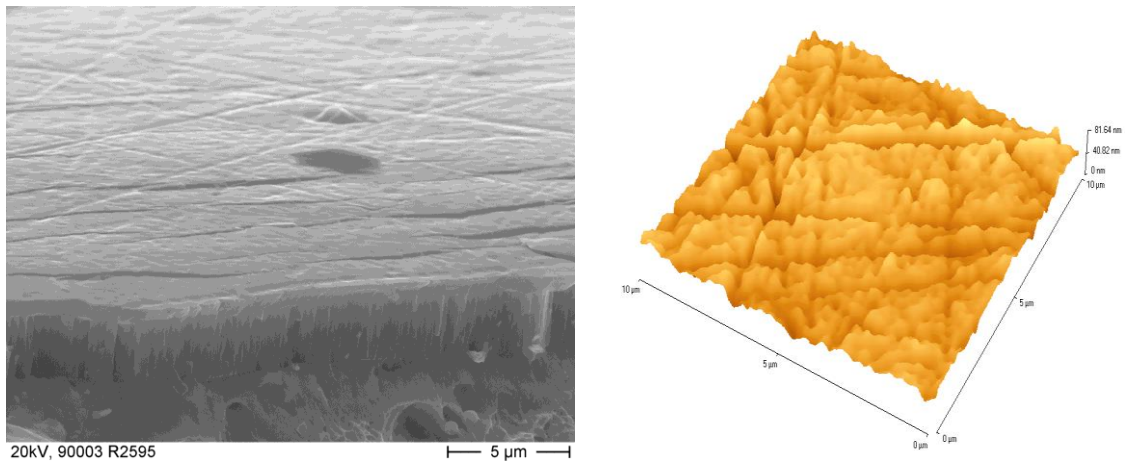


Figura 84. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -300V

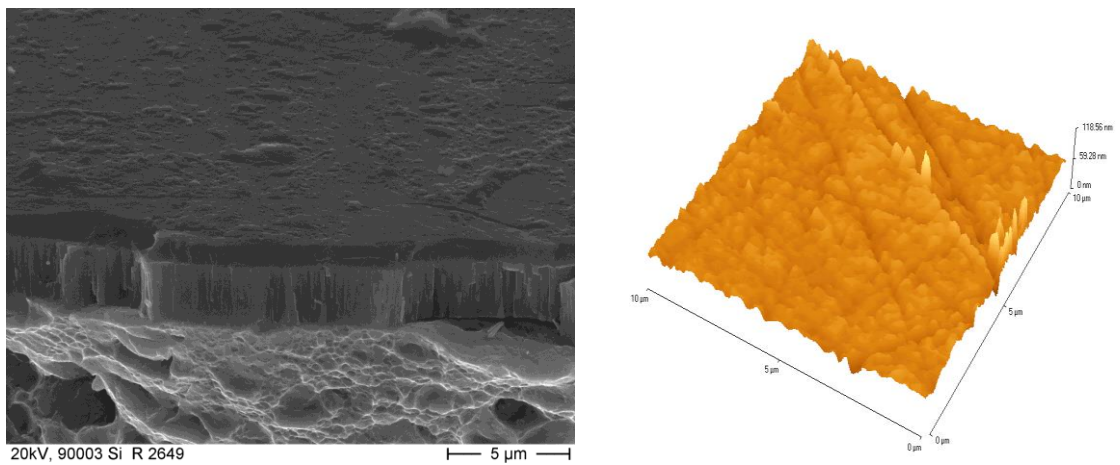


Figura 85. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -300V + Si

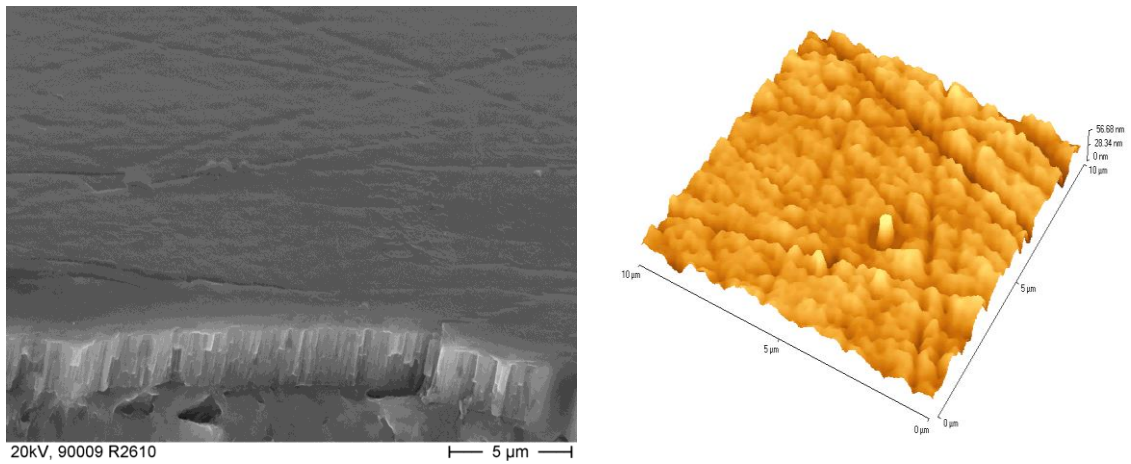


Figura 86. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -400V

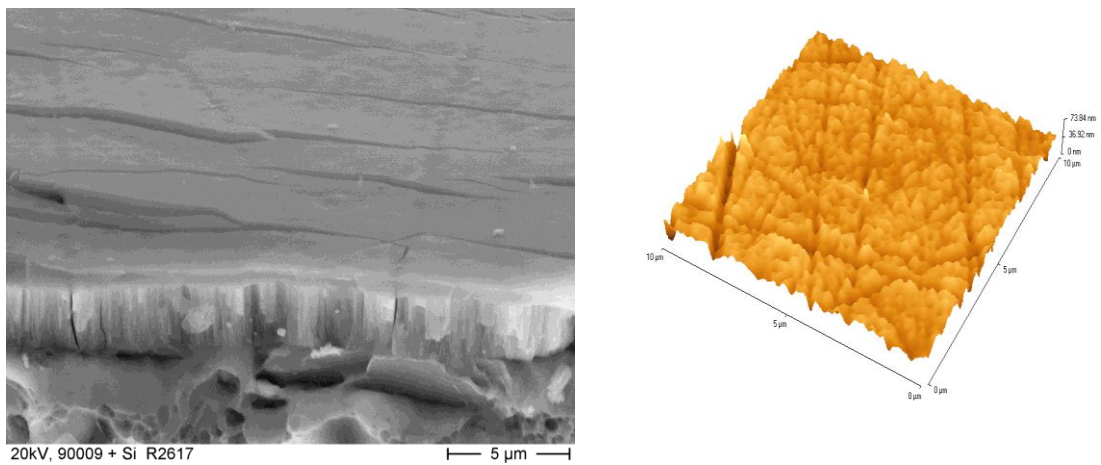


Figura 87. Microscopia Eletrônica de Varredura (esquerda) e de Força Atômica (direita) para a condição Bias -400 V+Si

REFERÊNCIAS

1. **Altan, Taylan, Oh, Soo-Ik e Gegel, Harold L.** *Metal Forming "Fundamentals and Applications"*. Metals Park, OH : American Society for Metals, 1983.
2. **Schaffer, L.** *Forjamento "Introdução ao Processo"*. Porto Alegre : Imprensa Livre, 2001.
3. **Vazques, V, Hannan, D e Altan, T.** *Die Life Improvement for Cold Heading Insert*. Porto Alegre : Anais da II Conferência Internacional de Forjamento, 1998.
4. **Novotny, K.** *Evaluation of friction by hot forging* . Porto Alegre : Anais da II Conferência Internacional de Forjamento, 1998.
5. **Hutchings, Ian M e Arnold, Edward.** *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*. Londres : Butterworth-Heinemann, 1992.
6. **Fu, M W, Lu, J e Chan, W L.** Fatigue life improvement through the rational design of metal-forming system. *Journal of materials processing technology*. 2009, pp. 1074-1084.
7. **Both, G B.** *Caracterização e avaliação tribológica de superfícies resistentes ao desgaste para aplicação em matrizes de conformação a frio*. Porto Alegre : Dissertação de Mestrado, 2011.
8. **Budinski, K G.** *Surface Engineering for Wear Resitance*. s.l. : Prentice Hall, 1988.
9. **ASM International.** *Friction and Wear Technology (Vol 18)*. s.l. : ASM Handbook, 1992.
10. **Rodrigues, J e Martins, P.** *Tecnologia Mecânica*. Lisboa : Escolar Editora, 2005.
11. **Baptista, D L.** *Novas Fases Amorfas de Carbono Produzidas por Irradiação Iônica de Filmes de C60, a-C e a-C:H*. Porto Alegre : Tese de Doutorado, 2003.
12. **Callister, William D.** *Ciência e Engenharia de Materiais*. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2008.
13. **Jornada, F H.** *Propriedade Elásticas de Redes Contínuas Aleatórias de Carbono Geradas por Simulated Annealing*. Porto Alegre : Dissertação de Mestrado, 2010.

14. **Galvão, J R.** *Estudo das Modificações Microestruturais e Mecânicas de Filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H Irrradiados com Íons de N⁺ e Xe⁺⁺.* Porto Alegre : Tese de Doutorado, 2007.
15. **dos Santos, A P M.** *Desenvolvimento e Aplicação de Processos com Plasmas de Alta Densidade para Aplicação de Filmes de Carbono.* São Paulo : Tese de Doutorado, 2005.
16. **Bergmann, C P e de Andrade, M J.** *Nanostructured Materials for Engineering Applications.* Porto Alegre : Springer, 2011. ISBN 9783642191305.
17. **Takeo, T; Miki, H; Sugawara, T; Hoshi, Y; Takagi, T.** *A DLC/W-DLC multilayered structure for strain sensing applications.* 2008, *Diamond and Related Materials*, pp. 713-716.
18. **Deachana, A, Boonyawan, D e Yodsombat, B.** *A self-DLC coated cathode plasma source.* 2009, *Surface and Coatings Technology*, pp. 2743-2746.
19. **Takeo, T; Sugawara, T; Miki, H; Takagi, T.** *Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel and its tribological properties.* *Diamond and Related Materials* 2009, pp. 1023-1027.
20. **Hauert, R; Falub, C; Thorwarth, G; Thorwarth, K; Affolter, Ch; Stiefel, M; Podleska, L; Taeger, G.** *Retrospective lifetime estimation of failed and expanded diamond-like carbon coated hip joint balls.* 2012, *Acta Biomaterialia*, pp. 3170-3176.
21. **Asakawa, R; Nagashima, S; Nakamura, Y; Hasebe, T; Suzuki, T; Hotta, A.** *Combining polymers with diamond-like carbon (DLC) for highly functionalized materials.* 2011, *Surface and Coatings Technology*, pp. 676-685.
22. **Nakahigashi, T, et al., et al.** Properties of flexible DLC film deposited by amplitude-modulated RF P-CVD. *Tribology International*. 2004, pp. 907-912.
23. **Ferrari, A C.** Non-destructive Characterization of Carbon Films. [A. do livro] Christophe Donnet e Ali Erdemir. *Tribology of Diamond-Like Carbon Thin Films*. Nova Iorque : Springer, 2008, pp. 25-30.
24. **Robertson, J.** *Diamond-like amorphous carbon.* 2002, *Reports: A Review Journal*, pp. 129-281.

25. **Vandavelde, T C S, Vandierendonck, K; Stappen, M V; Mong, W D; Perremans, P.** *Cutting application of DLC, hard carbon and diamond films.* 1999, Surface and Coatings Technology, pp. 80-85.
26. **Lee, K-R, et al., et al.** Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels. *Thin Solid Films.* 2000, pp. 261-268.
27. **Pauleau, Y.** Residual Stress in DLC Films and Adhesion to Various Substrates. [A. do livro] C Donnet e A Erdemir. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films.* Nova Iorque : Springer, 2008.
28. **Davis, C A.** A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. *Thin Solid Films.* 1993, pp. 30-34.
29. **Narayan, R J.** Laser processing of diamond-like carbon-metal composites. *Applied Surface Science.* 2005, pp. 420-430.
30. **dos Santos, G R.** *Caracterização de filme de DLC e avaliação dos esforços de usinagem em incertos revestidos no torneamento de ligas Al-Si.* Curitiba : Dissertação de Mestrado, 2007.
31. **Donnet, C e Grill, A.** Friction control of diamond-like carbon coatings. *Surface and Coatings Technology.* 1997, pp. 456-462.
32. **Diesselberg, M, Stock, H-R e Mayr, P.** Friction and wear behaviour of PVD chromium nitride supported carbon coatings. *Surface and Coatings Technology.* 2004, pp. 612-616.
33. **Sung, J c, Kan, M-C; Sung, M.** Fluorinated DLC for tribological applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2009, pp. 421-426.
34. **Barnat, Edward V. e Toh-Ming, Lu.** *Pulsed and Pulsed Bias Sputtering "Principles and Applications".* Norwell : Kluwer Academic Publishers, 2003.
35. **Smith, Donald L.** *Thin-film deposition.* Nova Iorque : McGraw-Hill, 1995.
36. **Gou, W; Li, G; Chu, X; Zhong, B.** *Effect of negative self-bias voltage on microstructure and properties of DLC films deposited by RF glow discharge.* Surface and Coatings Technology, 2006, pp. 5043-5045.

37. **Dai, W; Zheng, H; Wu, G; Wang, A.** *Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique.* Vacuum, 2010, pp. 231-235.
38. **Bui, X L, Pei, Y T e De Hosson, J Th.** *Magnetron reactive sputtered Ti-DLC coatings on HNBR rubber: The influence of substrate bias.* Surface and Coatings Technology, 2008, pp. 4939-4944.
39. **Navaneetha Pandiyaraj, K, Selvarajan, V; Heeg, J; Junge, F; Lampka, A; Barfels, T; Wienecke, M; Rhee, Y H; Kim, H W.** *Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surface using PECVD and its blood compatibility.* Diamond and Related Materials, 2010, pp. 1085-1092.
40. **Iwasaki, Y, Minamisawa, S; Takikawa, H; Sakakibara, T; Hasegawa, H.** *Influence of duct bias on deposition rate of DLC film in T-shape filtered arc deposition.* Vacuum, 2006, pp. 1266-1271.
41. **Smietana, M; Bock, W J; Szmids, J; Grabarczyk, J.** Substrate effect on the optical properties and thickness of diamond-like carbon films deposited by the RF PACVD method. *Diamond & Related Materials.* 2010, pp. 1461-1465.
42. **Yu, S J; Ding, Z F; Xu, J; Zhang, J L; Ma, T C.** CVD of hard DLC films in a radio frequency inductively coupled plasma source. *Thin Solid Films.* 2001, pp. 98-103.
43. **Wang, Y; Ye, Y; Li, H; Ji, L; Chen, J; Zhou, H.** A magnetron sputtering technique to prepare a-C:H films: Effect of substrate bias. *Applied Surface Science.* 2011, pp. 1990-1995.
44. **Sánchez-López, J C e Fernández, A.** Doping and Alloying Effects on DLC Coatings. [A. do livro] Christophe Donnet e Ali Erdemir. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films.* Nova Iorque : Springer, 2008.
45. **Pandey, B; Pal, P P; Bera, S; Ray, S K; Kar, A K.** *Effect ok nickel incorporation on microstructural and optical properties of eletrodeposited diamond like carbon (DLC) thin films.* Applied Surface Science, 2012, pp. 789-799.
46. **Mori, H e Tachikawa, H.** Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties. *Surface and Coatings Technology.* 2002, pp. 225-230.

47. **Nakanishi, K; Mori, H; Itou, K; Fujioka, M; Funaki, Y.** Investigation of DLC-Si Coatings in large-scale production using DC-PACVD equipment. *Surface and Coatings Technology*. 2006, pp. 4277-4281.
48. **Michler, T; Grischke, M; Bewilogua, K; Hieke, A.** Continuously deposited duplex coatings of plasma nitriding and a-C:H:Si deposition. *Surface and Coatings Technology*. 1999, pp. 41-45.
49. **Varma, A, Palshin, V e Meletis, E I.** Structure-property relationship of Si-DLC films. *Surface and Coatings Technology*. 2001, pp. 305-314.
50. **Forsich, C, Heim, D e Thomas, M.** Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrided and postoxidized steel deposited by DC-PACVD. *Surface and Coatings Technology*. 2008, pp. 521-525.
51. **Meneve, J; Dekempeneer, E; Wegener, W; Smeets, J.** Low friction and wear resistant a-C:H/a-Si_{1-x}C_xH multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1996, pp. 617-621.
52. **Ikeyama, M; Nakao, S; Miyagawa, Y; Miyagawa, S.** Effects of Si content in DLC films on their friction and wear properties. *Surface and Coatings Technology*. 2004, pp. 38-42.
53. **Minn, M e Sinha, S K.** DLC and UHMWPE as hard/soft composite film on Si for improved tribological performance. *Surface and Coatings Technology*. 2008, pp. 3698-3708.
54. **Ramos, F D.** *Influência das Tensoes Residuais sobre a Difusao de Nitrogênio no Processo Nitretacao a Plasma*. Porto Alegre : Dissertacao de Mestrado, 2003.
55. **O'Brien, J M e Goodman, D.** Plasma (Ion) Nitriding. [A. do livro] ASM International Handbook Committee (Eds). *ASM Handbook: Heat Treating vol. 4*. Utah : International Library Service, 1991, pp. 420-424.
56. **Dossett, J L e Boyer, H E.** *Practical Heat Treating-Second Edition*. Materials Park : s.n., 2006.
57. **Pye, D.** *ASM American Society for Metals – Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. 2003. pp. 1-256.

58. **Pye, D.** Nitriding Techniques, Ferritic Nitrocarburizing, and Austenitic Nitrocarburizing Techniques and Methods. [A. do livro] G E Totten. *Steel Heat Treating: Metallurgy and Technologies*. Portland : CRC Press, 2007, pp. 474-538.
59. **Nolan, D, Leskovsek, V e Jenko, M.** *Estimation of fracture toughness of nitride compound layers on tool steel by application of the Vickers indentation method*. Surface and Coatings Technology, 2006, pp. 182-188.
60. **Bell, T.** Gaseous and Plasma Nitrocarburizing. [A. do livro] ASM International Handbook Committee (Eds). *ASM Handbook: Heat Treating*. Utah : International Library Service, 1991, pp. 425-436.
61. **Skonieski, A.** *Influência da Mistura Gasosa nos Processos de Nitretação e Nitrocarbonetação a Plasma do Aço AISI 4140*. Porto Alegre : Dissertação de mestrado, 2008.
62. **Skonieski, A; Lima, E S; Hirsch, T; Rocha, A S.** *Influência da Mistura Gasosa em Processos de Nitretação e Nitrocarbonetação a Plasma*. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2008, pp. 175-182.
63. **Rocha, A S.** *Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do Aço ABNT M2*. Porto Alegre : Tese de Doutorado, 2000.
64. **Tier, M D.** *Avaliação da Resistência ao Desgaste do Aço AISI M2 Nitretado a Plasma*. Porto Alegre : Tese de Doutorado, 1998.
65. **Contijo, L, et al., et al.** Caracterização de Filmes Finos Formados na Superfície de Ferro Nitretado a Plasma. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 2001, pp. 31-36.
66. **Slycke, J, Sproge, L e Agren, J.** Nitrocarburizing and ternary Fe-N-C phase diagram. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1988.
67. **Hirsch, T, Clarke, T R e Rocha, A S.** In-situ study of plasma nitriding . *Surface and Coatings Technology*. 2007. pp. 6380-6386.
68. **Edenhofer, B e Bewley, T J.** Low temperature ion nitriding: nitriding at temperatures below 500°C for tools and precision machine parts. *Heat Treatments*. 1976.
69. **Podgornik, B, Vizintin, J e Leskovsek, V.** Tribological properties of plasma nitrided AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*. 1998. pp. 454-460.

70. **Karakan, M, Alsarar, A e Çelik, A.** Effect of process time on structural and tribological properties of ferritic plasma nitrocarburized AISI 4140 steel. *Materials Desing.* 2004. pp. 349–353.
71. **Alsarar, A.** Determination of tribological properties of ion-nitrided AISI 5140 steel. *Materials Characterization.* 2002.
72. **Holmberg, K, Ronkainen, H e Matthews, A.** *Thin films in tribology, Tribology series.* Amsterdam : Elsevier, 1993.
73. **Froehlich, A R.** *Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 Para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio.* Porto Alegre : Tese de Doutorado, 2003.
74. **Weirather, T; Fian, A; Sartory, B; Caliskanoglu, D; Koelker, W; Mitterer, C.** Duplex processing for increased adhesion of sputter deposited Ti1-xAlxN coatings on Fe-25%Co-15%Mo tool material. *Surface and Coatings Technology*, 2012, pp. 3601-3606.
75. **Podgornik, B, et al., et al.** Wear and friction behavior of duplex-treated AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology.* 1999. pp. 502-508.
76. **Kaestner, P; Olfe, J; He, J -W; Rie, K -T.** Improvement in the load-bearing capacity and adhesion of TiC coatings on TiAl6V4 by duplex treatment. *Surface and Coatings Technology*, 2001, pp. 928-933.
77. **Ge, P L; Bao, M D; Zhang, H J; You, K; Liu, X P.** Effect of plasma nitriding on adhesion strength of CrTiAlN coatings on H13 steels by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. 2012, *Surface and Coatings Technology*, p. artigo em impressão.
78. **Diesselberg, M.** *Herstellung von reibungsarmen amorphen Kohlenstoffschichten mittels reaktiven Magnetron Sputtern und Analyse deren tribologischer Eigenschaften.* Bremen : Tese de Doutorado, 2007.
79. **Senna, L F; Achete, C A; Hirsch, T; Freire Jr., F L.** Structura, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology.* 1997. pp. 390-397.
80. **Senna, L F.** *Produção e caracterização de filmes duros de carboneto de titânio.* Porto Alegre : Tese de Doutorado, 1998.

81. **Antunes, J M; Cavaleiro, A; Menezes, L F; Simões, M I; Fernandes, J V.** Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter. *Surface and Coatings Technology*. 2002. pp. 27-35.
82. **Graça, S, Colaço, R e Vilar, R.** Indentation size effect in nickel and cobalt laser clad coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007, pp. 538-548.
83. **Dias, A M.** *Análise Numérica do Processo de Fratura no Ensaio de Indentação Vickers em uma Liga de*. Belo Horizonte : Tese de Doutorado, 2004.
84. **Ingenieure, Verein Deutscher.** *Beschitten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung CVD- und PVD-Verfahren*. s.l. : VDI-Richtlinien, 1992.
85. **Martins, C.** *Comparação entre as Técnicas de Análise de Tensões em Anéis para Rolamentos*. Porto Alegre : Dissertação de Mestrado, 2004.
86. **De Souza, T F.** *Simulações Computacionais para Análise e Minimizações das Tensões Residuais no Processo de Trefilação*. Porto Alegre : Dissertação de Mestrado, 2011.
87. **Geier, M.** *Considerações sobre o Atrito para Processos de Forjamento a Frio através do Ensaio de Compressão do Anel*. Porto Alegre : Dissertação de Mestrado, 2007.
88. **Salvadori, M C, Martins, D R e Cattani, M.** DLC coating roughness as a function of film thickness. *Surface and Coatings Technology*. 2005, pp. 5119-5122.
89. **Paul, R; Dalui, S; Das, S N; Bhar, R; Pal, A K.** *Hydrophobicity in DLC films prepared by electrodeposition technique*. *Applied Surface Science*, 2008, pp. 1705-1711.
90. **Ferrari, A C e Robertson, J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000.
91. **Figueiredo, M R; Neidhardt, J; Kaindl, R; Reiter, A; Tessadri, R; Mitterer, C.** *Formation mechanisms of low-friction tribo-layers on arc-evaporated TiC_{1-x}N_x hard coatings*. *Wear*, 2008, pp. 525-532.
92. **Choi, J, Nakao, S; Miyagawa, S; Ikeyama, M; Miy, Y.** The effects of Si incorporation on the thermal and tribological properties of DLC films deposited by PBII&D with bipolar pulses. *Surface and Coatings Technology*. 2007, pp. 8357-8361.

93. **Bremond, F, Fournier, P e Platon, F.** Test temperature effect on the tribological behavior of DLC-coated 100C6-steel couples in dry friction. *Wear*. 2003, pp. 774-783.
94. **Damasceno, J C, Camargo Jr., S S; Freire Jr., F L; Carius, R.** Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates. *Surface and Coating Technology*. 2000, pp. 247-252.
95. **Marques, F C, Lacerda, R G; de Lima Jr.; M M; Vilcarromero J.** Hard a-C:H films deposited at high deposition rates. *Thin Solid Films*. 1999, pp. 343-344.
96. **Lacerda, R G e Marques, F C.** Hard hydrogenated carbon films with low stress. *Applied Physics Letters*. 1998, pp. 617- 619 .
97. **Gahlin, R, Larsson, M e Hedenqvist, P.** *ME-C:H coatings in motor vehicles*. *Wear*, 2001, pp. 302-309.