

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

André Cordeiro Costa

**DESENVOLVIMENTO DE
REVESTIMENTOS DE CARBONO TIPO-
DIAMANTE HIDROGENADOS
PRODUZIDOS POR PULVERIZAÇÃO
CATÓDICA MAGNETRÃO COM
IMPULSOS DE ALTA POTÊNCIA
(HIPIMS) PARA A INDÚSTRIA
AUTOMÓVEL**

VOLUME 1

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica no ramo de Produção e Projeto orientada pelo Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira e Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2022

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE CARBONO TIPO-DIAMANTE HIDROGENADOS PRODUZIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA MAGNETRÃO COM IMPULSOS DE ALTA POTÊNCIA (HIPIMS) PARA A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE CARBONO TIPO-DIAMANTE HIDROGENADOS PRODUZIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA MAGNETRÃO COM IMPULSOS DE ALTA POTÊNCIA (HIPIMS) PARA A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL

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

**Development of hydrogenated Diamond like-Carbon
deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering
(HiPIMS) to use in the automobile industry**

Autor

André Cordeiro Costa

Orientadores

Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira

Júri

Presidente Professor Doutor Ana Sofia Figueira Ramos
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Orientador Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais Doutor Manuel António Peralta Evaristo
Investigador da Universidade de Coimbra

Coimbra, setembro, 2022

“Never let the future disturb you. You will meet it, if you have to, with the same weapons of reason which today arm you against the present.”

Marcus Aurelius

À minha família e amigos

Agradecimentos

Antes de começar é necessário agradecer às pessoas que me ajudaram e apoiaram na realização desta dissertação.

Em primeiro lugar agradecer aos meus orientadores, Doutor João Carlos Barbas de Oliveira e ao Doutor Fábio Emanuel de Sousa, por toda a ajuda prestada e conhecimento transmitido.

Ao Alireza Vahidi, pela colaboração tanto nas deposições como nas caracterizações, e pela constante disponibilidade em ajudar.

Ao Doutor Ricardo Gil Henriques Serra pela colaboração no perfilómetro e pela ajuda com o software Origin, e também ao Doutor Manuel Peralta Evaristo pela realização da caracterização mecânica das amostras.

A todos os meus amigos que durante estes anos me apoiaram com a sua amizade e carinho, e que sem eles teria sido muito mais difícil a realização deste curso.

E por fim, à minha família, sem a qual eu não teria integrado neste caminho, e que durante os meus 22 anos me ajudaram constantemente a focar nos meus objetivos.

A todos,

Muito Obrigado!

Resumo

Em tempos recentes, a indústria automóvel tem aumentado os esforços para diminuir as emissões dos motores de combustão interna através do aumento da sua eficácia. Para esse efeito, têm sido aplicadas medidas para diminuir as perdas por atrito nos componentes dos motores. Uma das zonas onde essas perdas acontecem é entre os segmentos de pistão e as paredes do cilindro. Esta indústria tem apostado em novas tecnologias que permitam diminuir essas perdas de energia. Uma dessas tecnologias é o revestimento dos segmentos de pistão, nomeadamente, com filmes de carbono amorfo conhecido por DLC (*Diamond Like Carbon*).

Neste estudo, filmes de DLC foram depositados pelo método DOMS, variante do método HiPIMS. Esses filmes foram depositados com conteúdos de hidrogénio cada vez maiores, e as suas características mecânicas, morfológicas e tribológicas foram estudadas. O objetivo consistiu em verificar se esse aumento no teor de hidrogénio é benéfico para o uso dos filmes de DLC nos segmentos de pistão no que se refere a melhorar perdas de energia por atrito. Essa variação no teor de hidrogénio foi conseguida com o aumento da percentagem de metano no plasma de deposição.

Esta variação permitiu a deposição de filmes com durezas superiores a 10 GPa, com coeficientes de atrito inferiores a 0,16 e também taxas de desgaste na ordem dos 10^{-16} mm³/mN. A inserção de maiores quantidades de hidrogénio também mudou a morfologia da superfície dos filmes, bem como aumentou a taxa de deposição em aproximadamente 27%. Este estudo permitiu verificar que um gás de descarga com 10% de metano, permitiu depositar filmes com percentagens atómicas de hidrogénio próximas dos 30%. A dureza deste filmes diminuiu em aproximadamente 50%, o coeficiente de atrito em 30%, enquanto que a taxa de desgaste aumentou para o triplo em relação aos filmes depositado com o menor teor de hidrogénio.

Palavras-chave: [DLC hidrogenado], [HiPIMS], [DOMS], [Tribologia], [Segmentos de Pistão], [Dureza]-

Abstract

In recent years, the automobile industry has increased the efforts to decrease the emissions of its motors, by improving the fuel efficiency. One of the zones where the loss by friction is higher, is in the piston rings surface. So, this industry as made efforts to apply innovative technologies to decrease those losses. One of these technologies are surface coatings, more properly, hard carbon coatings, known by DLC (Diamond Like Carbon).

In this work, DLC films were deposited using the DOMS method, which varied from the HiPIMS method. Those films were deposited with increasingly higher hydrogen content, and then, their mechanical, morphological and tribological properties were studied. All of this to verify if the higher hydrogen content is beneficial for the use in piston rings coatings with the purpose of decreasing friction losses. The variation in the hydrogen content was achieved by increasing the methane percentage inside the deposition chamber during the deposition.

The variation allowed the depositions of films with hardness above 10GPa, friction coefficient lower than 0.16 and specific wear rates in the order of 10^{-16} mm³/mN. The hydrogen content also changed the morphology of the films' surface, as well as increased its deposition rates by 27%. In general, the insertion of 10% methane allowed hydrogen atomic percentages of approximately 30%. Which caused a 50% hardness decrease, a 30% friction coefficient decrease, and the film with the most hydrogen almost tripled the specific wear rate in relation to the film with less of that element.

Keywords: [Hydrogenated DLC], [HiPIMS], [DOMS], [Tribology], [Piston Rings], [Hardness].

Índice

Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas.....	xi
Simbologia e Siglas.....	xiii
Simbologia	xiii
Siglas.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. Estado de arte	3
2.1. Perdas de energia por fricção nos motores de combustão Interna.....	3
2.1.1. Segmentos de pistão	3
2.1.2. Revestimentos de anéis de pistão	4
2.2. DLC	5
2.2.1. Elemento Carbono e seus alótropos	6
2.2.2. Filmes DLC	7
2.2.3. Propriedades dos revestimentos de DLC	9
2.3. Processos de deposição dos filmes de revestimentos	13
2.3.1. Pulverização Catódica	15
2.3.2. Pulverização Catódica por Magnetração	16
2.4. HiPIMS-DOMS	16
2.4.1. Deep Oscillation Magnetron Sputtering.....	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
3.1. Procedimento de deposição	23
3.1.1. Preparação dos substratos.....	23
3.1.2. Câmara de deposição.....	24
3.1.3. Fontes de potência.....	25
3.1.4. Método de deposição.....	26
3.2. Processo de caracterização	29
3.2.1. Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford(RBS) e Espectroscopia de recuo elástico (ERDA)	29
3.2.2. Pino-disco.....	30
3.2.3. Perfilometria.....	31
3.2.4. Nanoindentação	31
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS)	32
4. Discussão de resultados.....	33
4.1. Caracterização Composicional	33
4.2. Caracterização Morfológica	38
4.3. Caracterização Mecânica	42
4.4. Caracterização Tribológica.....	44
5. Conclusões	51

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXO A – Análise SEM/EDS das pistas de desgaste	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Número de artigos sobre revestimentos DLC publicados no período entre 1970 e 2015, segundo a base de dados do Google Scholar ([5]).	5
Figura 2.2. Representação esquemática dos três tipos de hibridização do carbono (adaptado de [5]).	7
Figura 2.3. Nomenclatura dada aos vários tipos de DLC (adaptado de [11]).	8
Figura 2.4. Diagrama de fase ternário ([5]).	9
Figura 2.5. Representação da dureza em relação aos coeficientes de atrito de revestimentos de carbono e de outros tipos de revestimentos duros (adaptado de [8]).	10
Figura 2.6. Variação das propriedades mecânicas dos filmes DLC em função da quantidade de ligações sp ³ . (adaptado [17]).	11
Figura 2.7. Variação do coeficiente de atritos para DLC não hidrogenados, hidrogenados e muito hidrogenado em relação á humidade relativa do ar	13
Figura 2.8. Representação esquemática do circuito elétrico de uma fonte HiPIMS ([27]).	17
Figura 2.9. Impulso de descarga usual no método HiPIMS [adaptado de [25,28]).	18
Figura 2.10. Fração de material ionizado em relação á densidade eletrónica do plasma para vários materiais ([29]).	18
Figura 2.11. -Modelo Esquemático do processo de deposição ([33]), onde as letras G e M significam gás de descarga, e material do alvo (carbono para este estudo), respetivamente.	20
Figura 2.12. -Representação dos valores para a razão das taxas de deposição para os estudos de <i>Samuelsson et al</i> e também <i>Helmersson et al</i> para diferentes materiais (adaptado de [31])	21
Figura 2.13. Curva V-I de um impulso e das suas oscilações para uma descarga em modo DOMS. (figura (b) ampliada para permitir ver as pequenas oscilações (adaptado de [37])	22
Figura 3.1. a) Câmara deposição usada nas deposições; b) Diagrama da câmara de deposição usada na deposição ([37])	25
Figura 3.2. Impulsos de uma descarga DOMS na deposição de uma das amostras.	28
Figura 4.1. Espectro RBS para a séries 01	33
Figura 4.2. Gráfico com as energias do hidrogénio para as várias amostras	35
Figura 4.3. Concentração atómica de Hidrogénio das várias amostras.	36
Figura 4.4. Concentração de árgon (dados do RBS a preto, dados do EDS a vermelho) ...	37

Figura 4.5. Micrografias do SEM dos filmes das várias séries depositadas (à esquerda as micrografias transversais, à direita as micrografias da superfície)	40
Figura 4.6. Taxas de deposição das várias amostras	41
Figura 4.7. Dureza e Módulo de Elasticidade para a carga de (a)5mN; e (b) 10mN	42
Figura 4.8. CoF's instantâneos das várias amostras	44
Figura 4.9. CoF's médios para as várias amostras	46
Figura 4.10. Perfis das pistas de desgaste para cada amostra.....	48
Figura 4.11. Taxas de desgaste específica de cada amostra	49
Figura A.1. Perfis das pistas de desgaste para cada amostra.....	58
Figura A.2. Concentração de Carbono (em cima, linha azul) e Oxigénio (em baixo, linha verde) ao longo da pista de desgaste para a amostra de filme de DLC com 29.6% de hidrogénio na sua constituição.	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades de vários alótropos do Carbono(adaptado de [9]).....	9
Tabela 3.1. Definição dos parâmetros e os seus valores usuais	26
Tabela 3.2. Parâmetros experimentais das séries de deposição.....	29
Tabela 3.3. Parâmetros do teste pino disco	30

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

CrN – Nitreto de Crómio

Cr -- Crómio

CO₂ – Dióxido de Carbono

ta-C -- *tetrahedral amorphous* DLC

a-C – *amorphous* DLC

C₂H₂ – Acetileno

CH₄ – Metano

N₂ – Azoto Gasoso

O₂ – Oxigénio Gasoso

DC – Corrente Direta

RF – Rádio Frequência

V_p – Tensão de pico do impulso DOMS

I_p – Corrente de pico do impulso DOMS

t_{on} – Tempo em que a tensão é aplicada durante a oscilação

D_i – Duração de impulso

T – Período de uma oscilação

F_i – Frequência de um impulso

DC_{int} – Tensão da fonte DC que proporciona os impulsos

He⁺ – Iões Hélio, mais conhecidos por partículas alfa

μ – Coeficiente de atrito

F_t – Força de atrito

F_N – Força normal

K – Taxa de desgaste especifica

Q – Volume de material desgastado

W – Carga normal aplicada

S – Distância percorrida durante o teste tribológico

CoF – Coeficiente de Atrito

Siglas

- DEM – Departamento de Engenharia Mecânica
FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
DLC – Diamond like Carbon
HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering
DOMS – Deep Oscillation Magnetron Sputtering
CEMMPRE – Centre Mechanical Engineering, Materials and Processes
PVD – Physical Vapour Deposition
CVD – Chemical Vapour Deposition
PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition
IPVD – Ionized Physical Vapour Deposition
MSIB – Mass Selected Ion Beam
FCVA – Filtered Cathodic Vacuum Arc
PLD – Pulse Laser Deposition
DCMS – Direct Current Magnetron Sputtering
HPPMS – High Power Pulsed Magnetron Sputtering
RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy
ERDA – Elastic Recoil Detection Analysis
SEM – Scattering Electron Microscopy
EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos a indústria automóvel tem vindo a ser cada vez mais pressionada pela legislação dos vários países no que toca à luta contra a poluição. O que a faz adotar cada vez mais medidas que permitam reduzir as emissões de gases resultantes dos seus motores a combustão. Mas isto tudo consiste num desafio enorme, porque estas têm de manter os clientes satisfeitos, desenvolvendo motores de combustão interna com níveis iguais ou até maiores de potência, enquanto respeitam essas novas normas. Com a tecnologia elétrica a ganhar cada vez mais cota no mercado automóvel, esta luta só ganha mais emergência. Para reduzir as emissões, manter níveis de potências e clientes satisfeitos, estas indústrias têm lutado para melhorar cada vez mais as eficiências dos seus motores. Para isso, tendo em conta que perto de um terço da energia da combustão é perdida por atrito, esta indústria luta continuamente para fazer descer essa percentagem. Grande parte dessas perdas acontece nos componentes dos motores. A procura de formas de melhorar o movimento entre os mesmos, está no centro desta luta. O contacto entre os segmentos de pistão e a parede interna do cilindro é um dos mais importantes movimentos. Por isso, esta tem sido uma área em que têm sido estudadas novas tecnologias que permitem a redução das perdas por atrito. Uma dessas novas tecnologias são revestimentos que permitem diminuir o coeficiente de atrito e também o desgaste, enquanto suportam os esforços cada vez maiores, causados pela continua aposta em turbocompressores por parte da indústria automóvel. Atualmente, filmes cerâmicos já são usados em alguns motores, nomeadamente os de nitreto de cromo, CrN. No entanto, estes não proporcionam as melhores condições tribológicas. Por isso, a investigação científica tem vindo a procurar novos tipos de revestimento. No centro desta investigação estão os filmes de carbono amorfo tipo diamante, mais conhecido por DLC (*Diamond-like carbon*). Este é um material metaestável, constituído por uma mistura de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 . Devido a este facto, este material conjuga as boas propriedades mecânicas do diamante, com as boas propriedades tribológicas da grafite. Este material, tem vindo a ser investigado, não só para a diminuição de perdas de energia nos motores a combustão interna, mas para uns inúmeros outros usos em várias indústrias.

Devido à natureza da hibridização sp^3 do carbono, um filme de DLC rico nessas ligações tem melhores características mecânicas. Mas para criar esse tipo de hibridização,

são necessários processos de deposição que permitam manter altos níveis de energia. A investigação científica também tem lutado para descobrir métodos que façam precisamente isso, que permitam a deposição de filmes cada vez mais capazes mecanicamente. Um dos métodos mais comuns na indústria da deposição de DLC é a pulverização catódica magnetron (*Magnetron Sputtering*), com fonte de corrente contínua ou através de rádio frequência. O método denominado de Pulverização catódica magnetron com impulsos de alta potência, ou HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*), é uma variante da pulverização catódica magnetron que permite depositar filmes com melhores propriedades através da produção de plasmas mais densos. Neste trabalho foi utilizado o método denominado de DOMS (*Deep Oscillation Magnetron Sputtering*), uma das variantes do HiPIMS.

O objetivo deste trabalho consistiu em depositar filmes de DLC com teores crescentes de hidrogénio de forma a estudar a influência da incorporação deste elemento nas propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes. Este estudo enquadra-se numa linha de investigação a ser desenvolvida no CEMMPRE (*Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos*), em que o processo HiPIMS-DOMS foi já previamente utilizado para o desenvolvimento de revestimentos de DLC não hidrogenados.

O segundo capítulo deste trabalho consiste numa revisão bibliográfica do estado da arte na área da deposição de filmes de DLC. Neste capítulo, para além de se apresentarem as principais características dos filmes de DLC e do elemento que os constituem, o carbono, são também apresentados os principais processos de deposição utilizados para a sua síntese. No capítulo seguinte são apresentados os métodos experimentais utilizados neste trabalho quer para a deposição dos filmes de DLC quer para a caracterização das suas propriedades. No quarto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Finalmente, no último capítulo, são apresentadas as conclusões decorrentes do presente estudo.

2. ESTADO DE ARTE

No presente capítulo, é apresentada uma introdução e uma breve explicação dos temas pilares deste trabalho. Para isso, são referenciados alguns textos da literatura científica inseridos nesses mesmos temas que permitem provar a explicação dada. Primeiramente, os segmentos de pistão são introduzidos. Estes representam o local onde se pretende aplicar o filme de revestimento, depois, são seguidos pelo um esclarecimento do tema dos DLC, material com que se vai revestir esses segmentos. Numa última fase deste capítulo, o método de deposição executado neste trabalho é explicado ao detalhe. Logo, este é um capítulo essencial para permitir ao leitor perceber a importância deste projeto para a indústria automóvel, e permite também justificar todas as escolhas nele feitas.

2.1. Perdas de energia por fricção nos motores de combustão Interna

Nos dias de hoje, a indústria automóvel vê-se constantemente deparada com restrições às emissões de CO₂, devido à luta constante contra as alterações climáticas. A este facto vem associada uma constante procura pelo aumento da eficiência dos seus motores a combustão interna. Para aumentar essa eficiência, tem-se lutado para diminuir ao máximo as perdas de energia por atrito, que representam $\frac{1}{3}$ da energia fornecida pela combustão [1]. Uma das grandes causas dessas perdas é o atrito nos componentes do motor. K. Holmberg et al verificaram que 45% das perdas por atrito num motor de combustão interna, ICE (Internal Combustion Engine), acontecem na zona do pistão. É nesta zona que este trabalho se vai debruçar, mais propriamente, no contacto entre os segmentos de pistão e a parede do cilindro [1].

2.1.1. Segmentos de pistão

Os segmentos de pistão têm a função de isolar a câmara de combustão, manter uma lubrificação estável da parede do cilindro, e também, a função de facilitar as trocas de energia para o bloco do motor. Nos motores usados em carros comuns, os segmentos de pistão são constituídos, normalmente, por 3 anéis, que partilham as funções deste conjunto. Normalmente, os dois anéis colocados mais acima são anéis de compressão, ou seja, têm a

função de selar a câmara de combustão, ao impedir que quantidades exageradas de óleo vazem para o interior desta câmara, o que originaria perdas de potência de combustão, e também formar uma superfície de contacto reduzidas entre o cilindro e o pistão. O último anel é o anel controlador de óleo, e tem a função de “raspar” o óleo em excesso da parede interior do cilindro, permitindo, depois, a sua reutilização [2].

Independentemente das suas funções, estes segmentos terão de possuir certas especificações que dependem das condições de funcionamento. O material da qual eles serão feitos depende também destas condições e características. Os anéis do pistão, mais propriamente os de compressão, têm de possuir uma resistência ao desgaste elevada, isto porque este funciona em permanente contacto com a parede do cilindro, resistência à corrosão elevadas, condutividade térmica e também elasticidade[2].

Com o objetivo de diminuir as emissões e também na procura do aumento de performance, as empresas da indústria automóvel têm apostado no uso de componentes cada vez mais exigentes (turbos, intercoolers). Isto faz com os componentes de um motor estejam sujeitos a esforços cada vez maiores, devido ao aumento das temperaturas e das pressões criadas por estes elementos. Portanto é interessante para os fabricantes de motores desta indústria a procura de materiais cada vez mais eficientes e que façam render cada vez mais a energia da combustão. Logo, no que toca à redução constante das perdas por fricção, as propriedades do domínio tribológico, como a resistência ao desgaste e o coeficiente de atrito ganharam bastante importância. Por isso, tem se vindo a desenvolver novos tipos de lubrificantes, novas texturas de superfície e também novos tipos de revestimentos dos anéis, com o intuito de aprimorar as propriedades tribológicas da superfície de contacto entre o cilindro e os segmentos de cilindro.

2.1.2. Revestimentos de anéis de pistão

A indústria automóvel não é estranha ao uso de revestimentos na sua atividade, pois estes, para além de usados nos segmentos de pistão, são também utilizados nas engrenagens, veios, e outras partes do motor [3]. Estes revestimentos consistem em filmes finíssimos (entre 1µm e os 10µm). Os revestimentos são muito usados, porque permitem que a superfície de uma peça possua características bastantes diferentes das do miolo da mesma, e devido à sua espessura mínima, inferior à tolerância da geometria da peça, não alteram as

dimensões do corpo onde estão a ser depositados. Os modos de deposição destes serão explicados mais à frente.

Na indústria automóvel, e mais propriamente para o caso dos segmentos de pistão, são muito usados revestimentos de nitreto de Crómio. Este composto tem uma excelente resistência à corrosão, grande resistência ao desgaste [4]. No entanto, existe uma grande variedade de compostos cerâmicos usados neste caso, por exemplo, o nitreto de titânio, e também os DLC. É neste último que este estudo se vai orientar.

2.2. DLC

Como foi dito no subcapítulo anterior, estes tipos de filmes de revestimentos podem ser utilizados em segmentos de pistão. No entanto, como se comprovará a seguir, ao terem uma gama de propriedades tão grande, este tipo de revestimentos têm sido um grande alvo dos investigadores na área da engenharia das superfícies. Isto fez com que o número de artigos publicados nas últimas cinco décadas tenha aumentado exponencialmente, como pode ser visto na Figura 2.1. Por isso, a bibliografia deste tipo de filmes de revestimentos é relativamente extensa. Mas é, também por isso, muito interessante, contribuir para o estudo de um tipo de revestimento, com tanto potencial em tantas áreas da engenharia.

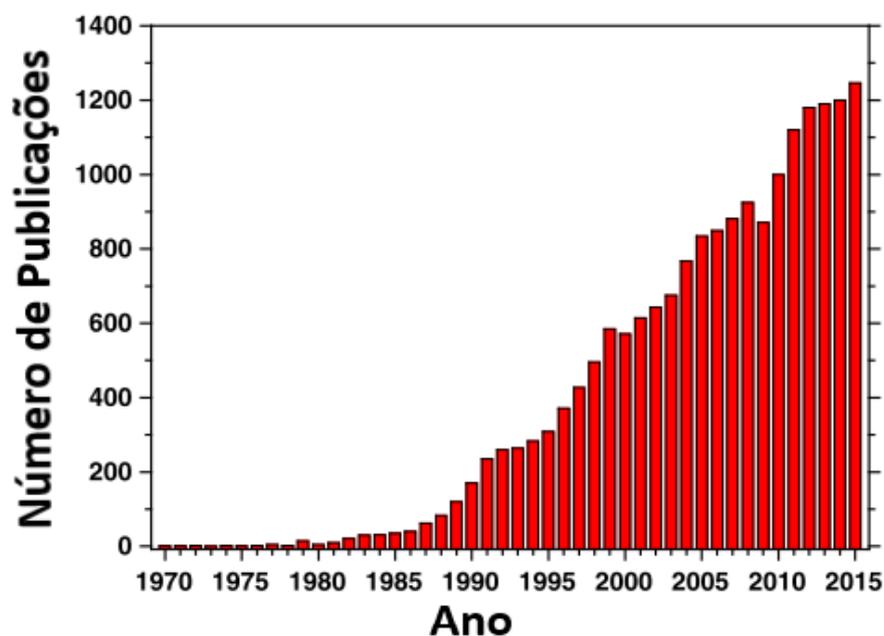


Figura 2.1. Número de artigos sobre revestimentos DLC publicados no período entre 1970 e 2015, segundo a base de dados do Google Scholar ([5]).

2.2.1. Elemento Carbono e seus alótropos

Carbono é o elemento essencial a toda a vida orgânica na Terra, sendo a sua configuração eletrônica neutra $1s^2 2s^2 2p^2$. Este elemento é muito popular por ser o “bloco de construção” de muitos materiais de variadas características, mais conhecidos por alótropos. O diamante e a grafite são os dois melhores exemplos, pois são os mais estáveis. No entanto, as suas propriedades não podiam ser mais diferentes. O diamante é o material mais duro conhecido, péssimo condutor elétrico e transparente, já a grafite é um material macio, com ótimas características elétricas e plenamente opaco. Para além destes, existem mais materiais cujos blocos de construção é o carbono, dentre os quais estão o carbono amorfo, o grafeno, o fulereno, nanotubos, etc...[6].

Isto acontece devido ao processo de hibridização do carbono, que se trata da fusão das órbitas s e p na configuração eletrônica do carbono. Esta combinação pode ser sp, quando apenas uma das orbitais p é hibridizada, sp^2 quando são duas (como na grafite), ou sp^3 quando a hibridização acontece nas três orbitais p (como no diamante). A primeira hibridização não é importante para este trabalho, pois não é frequente em filmes de revestimento.

Para o caso do diamante, todos os átomos de carbono possuem quatro hibridizações sp^3 , o que faz com que todos os elétrons sejam partilhados por ligações covalentes simples, bastante poderosas, designados por sigma (σ). Isto cria a tão famosa estrutura tetraédrica de ângulo 109.35° . É devido a este facto que o diamante é material com o maior módulo de elasticidade de todos os sólidos, o menor coeficiente de expansão térmica, a maior condutividade térmica à temperatura ambiente e ainda a maior densidade atómica [6].

Já no caso das hibridizações sp^2 , apenas 3 elétrons mantêm as orbitais hibridizadas, e por isso, estes elétrons formam ligações sigma, criando uma estrutura triangular de ângulo 120° . O elétron restante, fica orientado perpendicularmente aos restantes. Este liga-se a outro elétron deslocado de outro plano de ligações sigma, originando uma ligação chamada pi, claramente mais fraca. Devido a estas ligações serem muito fracas, os elétrons deslocam-se lateralmente, de uma forma muito fácil, ao contrário dos restantes elétrons com ligações sigma. Devido ao facto de, na grafite, todos os elétrons terem hibridizações sp^2 , este material é anisotrópico [6].

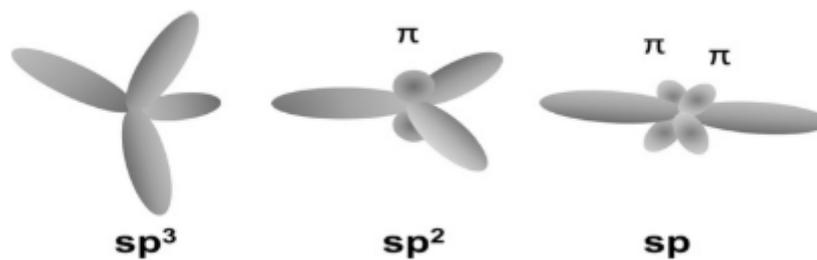


Figura 2.2. Representação esquemática dos três tipos de hibridização do carbono ([5]).

2.2.2. Filmes DLC

Os materiais anteriormente referidos (a grafite, e o diamante) são materiais cristalinos, ou seja, materiais que têm uma célula unitária que é repetida ao longo do material, no entanto, as hibridizações sp^3 e sp^2 podem ocorrer de forma aleatória, que é o caso dos DLC's [5]. O DLC, ou *Diamond like carbon*, é, assim, um composto metaestável de carbono amorfo, constituído por essa mistura aleatória de carbono sp^3 e sp^2 , podendo ser dopado por outros elementos. Logo, dependendo da relação entre o carbono sp^3 e sp^2 , bem como da presença de elementos dopantes, os filmes de DLC possuem uma gama muito grande de propriedades.

O termo DLC foi introduzido em 1971 por *Aisenberg e Chabot* [7], e para alguns autores, este termo apenas inclui os filmes de carbono sp^2 e sp^3 mais duros no espectro de filmes de carbono, no entanto neste trabalho, este termo engloba todos.

Estes podem ser bastante duros, podendo chegar alguns até aos 90 GPa, também permite atingir valores de coeficiente de atrito muito baixos, e as suas propriedades óticas são também muito boas, para além de ser quimicamente inerte e muito bons condutores elétricos [8,9].

Devido ao inúmero tipo de filmes de DLC foi necessário criar uma norma, que estabelecesse uma regra para a nomenclatura de tais filmes. Para isso foi criada a norma internacional ISO 20523:2017. Essa nomenclatura está representada na Figura 2.3. Os revestimentos de DLC distinguem-se de 3 maneiras: primeiro podem ser dopados ou não dopados, quando por exemplo possuem aditivos de metais; segundo, podem ser hidrogenados ou não hidrogenados, quando tem uma percentagem de atômica de hidrogénio superior a 3%, neste caso acrescenta-se “:H” á nomenclatura; por último, estes podem ser ou

tetrahedral amorphous DLC (ta-C), ou apenas *amorphous* DLC(a-C), isto quando a percentagem de carbono sp^3 é superior ou inferior à do sp^2 , respetivamente [10].

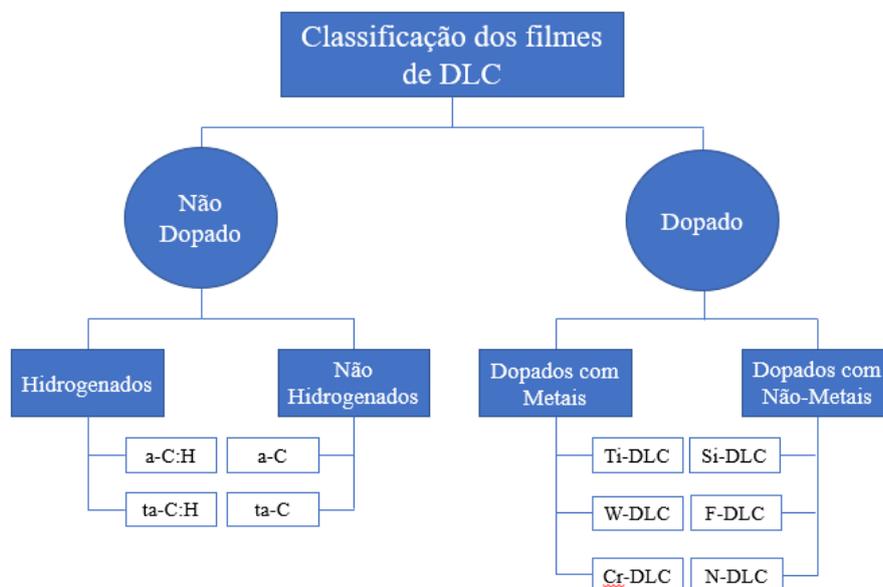


Figura 2.3. Nomenclatura dada aos vários tipos de DLC (adaptado de [11]).

O estudo deste trabalho, apenas se refere aos DLC não dopados. Todos estes tipos de DLC's podem ser vistos na figura seguinte, que representa os DLC's com hidrogénio e com diferentes relações de ligações sp^3 e sp^2 [9]. O diagrama ternário foi assim estabelecido, porque são estas as duas características mais importantes no filme de DLC, a razão entre sp^3 e sp^2 e a concentração de hidrogénio, e que irão definir todas as características desse filme. No canto esquerdo estão inseridos os carbonos com 100% de ligações sp^2 , enquanto que, no canto superior, estão os que apenas possuem ligações de carbono-carbono sp^3 , onde na realidade, apenas se insere o diamante.

O canto direito pretende representar a presença de hidrogénio na matriz de carbono. Como dá para ver na Figura 2.4, mesmo na extremidade direita do diagrama, não é possível a criação de filmes, devido á alta quantidade de hidrogénio.

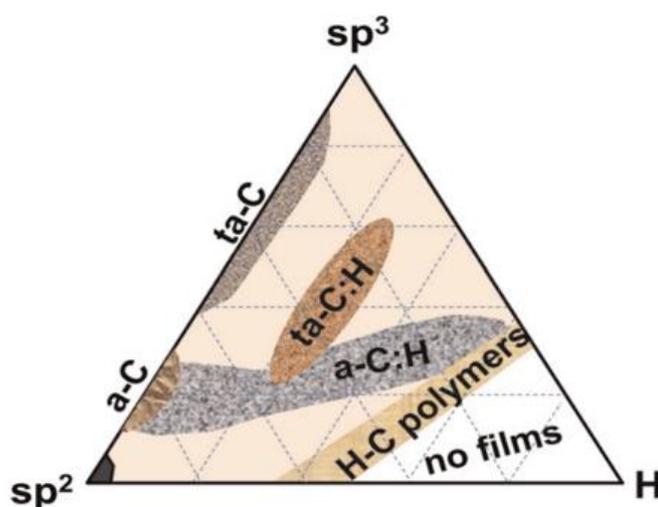


Figura 2.4. Diagrama de fase ternário ([5]).

2.2.3. Propriedades dos revestimentos de DLC

Para ajudar a perceber as vantagens e desvantagens dos filmes é necessário perceber como variam as suas propriedades, dependendo dos diferentes tipos de DLC estudados no subcapítulo anterior. Na Tabela 2.1 estão representados alguns valores dos vários DLC's que estão representados no diagrama ternário da Figura 2.4.

Tabela 2.1. Propriedades de vários alótropos do Carbono (adaptado de [9])

	sp ³ (%)	H (%)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (GPa)
Diamond	100	0	3.515	100
Grafite	0	0	2.267	-
ta-C	80-88	0	3.1	80
a-C:H hard	40	30-40	1.6-2.2	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	<10
ta-C:H	70	30	2.4	50
Polietileno	100	67	0.92	0.01

Na figura anterior é possível ver a variação de várias propriedades de alguns dos alótropos do carbono que se encontram no diagrama ternário apresentado na Figura 2.4. Daqui se pode retirar que, dependendo das percentagens de sp³ e de hidrogénio, as propriedades mudam bruscamente. Devido a esta variação de propriedades, os filmes de revestimento de DLC têm vindo a ver a sua janela de utilização constantemente alargada. São utilizados nas mais variadas indústrias, desde a automóvel, a aeroespacial, até à

biomédica e a indústria da manufatura. Das aplicações mais conhecidas, retira-se revestimento de lâminas de barbear, componentes de motores, todo o tipo de discos magnéticos, e até revestimentos de recipientes de alimentos [3,12].

2.2.3.1. Propriedades tribológicas de filmes de DLC

Mesmo que estes tipos de filmes possuam um grande número de utilidades, as que mais interessam para este trabalho é a capacidade de esses filmes serem úteis no domínio tribológico. Como já foi dito, os filmes de DLC tem características próprias que lhes permite atingir valores muito baixos de CoF e também de resistência ao desgaste, quase impossíveis de atingir noutros tipos de revestimentos. A Figura 2.5 comprova precisamente o que foi dito. Isto faz deles uma excelente escolha no combate às perdas de energia por fricção.

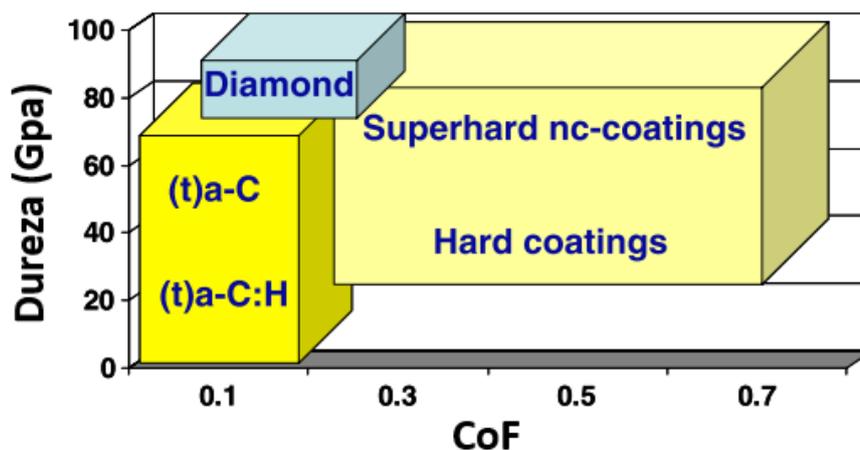


Figura 2.5. Representação da dureza em relação aos coeficientes de atrito de revestimentos de carbono e de outros tipos de revestimentos duros (adaptado de [8]).

Mas, razão dos filmes de DLC (ambos os hidrogenados e não hidrogenados) possuírem valores de coeficientes de atrito tão baixos é devido à formação de uma camada de transferência de grafite [13,14]. Este material é macio e pouco resistente ao corte, sendo muitas vezes usado como lubrificante sólido. Logo, esta barreira permite o fácil movimento entre as superfícies, o que faz diminuir os valores, tanto dos coeficientes de atrito, como das resistências ao desgaste dos filmes de DLC. Segundo alguns autores, esta camada ocorre devido ao recozimento do carbono devido ao atrito originado pelo movimento dessas mesmas superfícies [14–16]

Esta camada de transferência faz com que, não só o coeficiente de atrito seja muito pequeno, como também o filme de DLC não se desgaste muito. Este facto aliado às altas durezas características da maioria dos DLC, permitem obter um material excepcionalmente resistente ao desgaste. Devido a isto, e à posse de CoF's (coeficientes de atrito) muito baixos, este tipo de filmes representam uma boa solução para combater as perdas por atrito.

2.2.3.2. Influência da razão carbono sp^3/sp^2

No que toca à variação das propriedades mecânicas dos filmes, estas variam quase linearmente em relação à percentagem de sp^3 no filme. Ou seja, como dá para ver no gráfico a seguir, o filme é mais denso, mais duro e tem maiores tensões internas de compressão quanto maior for a percentagem de carbono sp^3 na sua constituição. É daqui que vem uma das desvantagens de filmes de DLC muito duros, pois essa dureza é devida à alta percentagem de sp^3 , o que significa tensões de compressão muito altas, limitando, por isso o uso e a espessura do filme duro. A espessura extrema de filmes de DLC duros, leva que essas tensões provoquem a delaminação do filme, o que provoca a catástrofe deste. Isto leva a que seja necessário a deposição de intercadas, com o objetivo de melhorar a adesão dos filmes e contrariar essas tensões de compressão residuais.

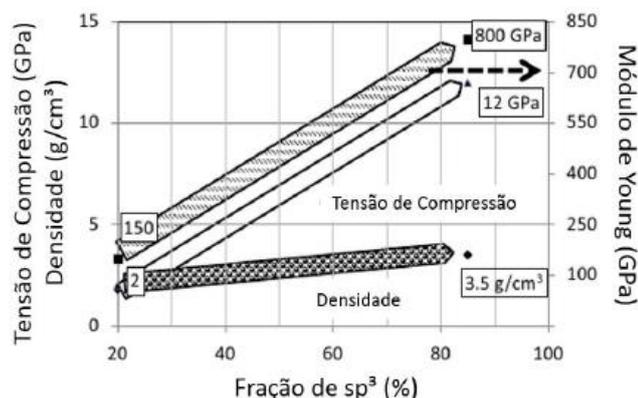


Figura 2.6. Variação das propriedades mecânicas dos filmes DLC em função da quantidade de ligações sp^3 . (adaptado [17]).

Mesmo com essas desvantagens, é muito vantajoso um filme possuir uma considerável porção de sp^3 na sua constituição. O mecanismo que permite a sua formação é a suplantação de iões (*ion subplantation*). Este mecanismo, usado em alguns métodos de deposição, consiste em iões que chegam à superfície a revestir com altas energias, devido à utilização da polarização do substrato. Estes, em vez de se depositarem mesmo na superfície, penetram-

na, criando uma fase densa de carbono sp^3 . Isto significa que quanto maior é a energia desses íons, maior será a percentagem desse carbono sp^3 . No entanto, é também devido a este fenómeno que esses íons altamente ionizados irão induzir ao filme altas tensões residuais [12].

2.2.3.3. Influência do hidrogénio

Como será explicado no subcapítulo seguinte, o hidrogénio, está envolvido na deposição de DLC's, quando são utilizados alguns métodos de deposição. Ou seja, o hidrogénio é um elemento que está muitas vezes presente na matriz do carbono, sendo este um elemento especial quando se fala em DLC's.

Assim, e como se trata do assunto principal deste trabalho, é importante perceber a influência da presença do hidrogénio nos filmes de DLC.

A ligação C-H, ou seja, entre os átomos de hidrogénio e carbono, na matriz do DLC tem a hibridização sp^3 . Isto faz com que, filmes com grandes percentagens de hidrogénio, possuam altas percentagens de ligações sp^3 (como dá para ver na Tabela 2.1), e, no entanto, possuem valores muito baixos de dureza, por isso, estes são muitas vezes chamados “soft a-C:H” ou também (*polymer like carbon*). Isto acontece porque o hidrogénio provoca sempre o fim das redes de carbono sp^3 , o que prejudica as qualidades mecânicas do material. No entanto, se a presença de hidrogénio for moderada, este até pode servir de estabilizador de ligações sp^3 , e, por isso, ajudar à performance mecânica do material, fazendo com que estas propriedades sejam aceitáveis. Como já foi dito, o estudo sobre a matéria dos DLC é bastante extenso, no entanto, é bastante geral a hipótese da descida da dureza e do módulo de Young reduzido devido ao aumento da concentração de hidrogénio na matriz de carbono dos DLC's hidrogenados [9,18].

No que toca às propriedades tribológicas, o estudo da influência do hidrogénio nas mesmas é também muito longo. Nestes, é muitas vezes referido que, as condições da atmosfera em que o contacto entre as superfícies em movimento é feito é muito importante. Nomeadamente a humidade relativa do ar em que o teste foi feito (Figura 2.7). Isto porque a literatura científica diz que a presença de hidrogénio na matriz de carbono beneficia a capacidade tribológica de um filme de DLC em atmosferas secas, ou seja, com humidade

relativa de 0%. Mas, no que toca a atmosferas húmidas, o hidrogénio prejudica essa capacidade tribológica do filme [16].

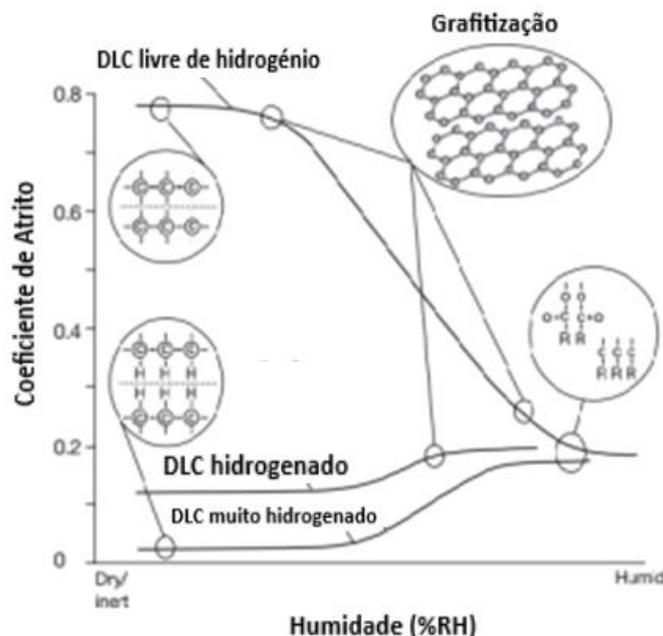


Figura 2.7. Variação do coeficiente de atritos para DLC não hidrogenados, hidrogenados e muito hidrogenado em relação á humidade relativa do ar

2.3. Processos de deposição dos filmes de revestimentos

Para a continuação do relato deste estado de arte é necessário rever ao máximo o processo de deposição que será usado neste estudo. Para isso é necessário, não só rever os seus antecessores, como também as suas alternativas. Esta análise permitirá chegar à conclusão do porquê da utilização deste modo de deposição e não de outro qualquer.

Os principais métodos de deposição de filmes de carbono encontram-se dentro do grupo dos métodos de deposição em fase de vapor (PVD ou *Physical Vapour Deposition*) ou fazem parte dos métodos de deposição química em fase de vapor (CVD ou *Chemical Vapour Deposition*) [17,18].

O primeiro consiste, basicamente, nestes três passos: transformação do material a depositar em vapor, transporte deste até à superfície a revestir, e por último a condensação deste material em camadas atómicas sucessivas, que formam um filme finíssimo que servirá de revestimento. A deposição química em fase de vapor acontece pela reação de reagentes gasosos numa câmara de deposição, que dá origem a produtos sólidos, que originam o filme de revestimento, e também produtos gasosos, que acabam por ser extraídos. Este último tipo de deposição possui as suas vantagens, no entanto, é quase obrigatória a utilização de

temperaturas na ordem dos 1000°C, o que pode ser bastante exigente [19]. No entanto, de modo a resolver esta desvantagem, foi desenvolvido um método, chamado PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), em que um plasma permite que a reação química dos hidrocarbonetos introduzidos ocorra a temperaturas mais baixas. Este é um dos principais métodos de deposição de DLC's, tanto a nível da indústria, como a nível da investigação científica. Mas devido a ter esses hidrocarbonetos como fonte de carbono, este método não permite depositar DLC livres de hidrogénio, o que restringe até certo ponto, a variedade de DLC's que poderão ser depositados. Por isso, neste trabalho, serão tidos em conta apenas os métodos de deposição por PVD, visto que o método utilizado está inserido neste tipo.

Mas, antes de enumerar os tipos de deposições de PVD, é necessário explicar que o movimento partículas neutras é muito mais difícil de controlar do que o movimento de partículas carregadas eletricamente, logo a maioria dos processos PVD, para melhorar a sua eficácia, ionizam o material evaporado. Assim passam a chamar-se de técnicas IPVD (*Ionized Physical Vapour Deposition*), quando mais de metade do material vaporizado a depositar se encontra na forma iónica. Ao ionizar estas espécies o filme terá melhor qualidades, como a adesão e a densidade, isto porque aumenta a energia com que as espécies atingem o filme, aumentando assim a percentagem de carbono sp³, permite decrescer a temperatura de deposição e também guiar o material a depositar para as áreas pretendidas do substrato [17].

Essa ionização é obtida por impacto eletrónico, ou seja, por choque entre os átomos neutros e eletrões. ionizando os primeiros [20].

Como foi dito anteriormente, para obter um filme com melhores propriedades, tanto a nível mecânico, como a nível tribológico, é necessário o filme possuir uma maior percentagem de carbono sp³. Para isso, é necessário que uma grande quantidade das espécies que cheguem ao filme estejam ionizadas. Para saber a energia que maximiza a percentagem de sp³ num filme e processos PVD, foi feito um estudo que prova que a energia de impacto ideal, encontra-se entre os 80 e os 100 eV. Para isso os métodos têm de ser capazes de manter plasmas altamente densos e energéticos, de modo às suas partículas iónicas conseguirem produzir filmes com as excelentes propriedades[21].

Existem inúmeros processos de deposição PVD. No entanto, alguns deles são claramente mais usados do que outros. O método com que *Aisenberg e Chabot* criaram o primeiro filme de DLC foi o feixe de iões, no entanto atualmente esse processo foi aprimorado de modo a obter filmes com melhor qualidade. A esse dá-se o nome de MSIB (*Mass Selected Ion Beam*). Outros dois processos muito usados para criar filmes com extrema dureza (ta-C), são os por arco catódico e por um laser pulsado. O primeiro é mais conhecido por FCVA (*Filtered Cathodic Vacuum Arc*), e o segundo por PLD (*Pulse Laser Deposition*). Nestes, um arco elétrico e um laser, respetivamente, são usados para pulverizar um alvo de grafite para obter as partículas de carbono. Embora estes últimos permitam obter filmes com excelentes razões de carbono sp³, estes não são os processos mais usados pela indústria. O método de deposição mais usado é sim, o de pulverização catódica, ou *sputtering*. A sua versatilidade, a quantidade de materiais que pode pulverizar para dopar o carbono e também a facilidade em aumentar a sua escala, fazem do *sputtering* um excelente método de deposição de filmes de DLC a nível industrial [9].

2.3.1. Pulverização Catódica

A pulverização catódica acontece quando, numa atmosfera rarefeita, um alvo é bombardeado, por iões de um gás de descarga, normalmente um gás inerte (árgon, néon). Estes, se possuírem energia suficiente, pulverizam a superfície do mesmo fazendo com que átomos desse alvo sejam ejetados, e, eventualmente colidem com a superfície do substrato, criando assim os filmes finos após condensação. Este método de deposição remonta ao século XVIII e tem vindo a ser muito desenvolvido ao longo do tempo. A descarga elétrica que ocorre entre o cátodo (alvo) e o ânodo, cria um plasma, à volta desse alvo, maioritariamente constituído por iões de árgon, que serão responsáveis pelo arrancamento de material do alvo. Para manter esse fluxo de pulverização de material, é necessário manter o plasma controlado, logo é necessário manter a ionização do gás de descarga. Para isso podem ser usados 2 tipos de fontes energéticas, ou uma corrente contínua (DC) ou de frequência de rádio (RF). O método da pulverização catódica pode ser também reativa. Isto acontece quando, aliado ao gás inerte, é inserido um gás reativo, por exemplo, C₂H₂, CH₄, N₂ ou O₂. Este pode dissociar-se, criando assim espécies que podem participar na pulverização ou diretamente na deposição do filme [20,22].

No entanto este método, quando usado da maneira mais simples (por dípodo e por tríodo), possui algumas desvantagens. Primeiro possui uma taxa de deposição muito pequena e, devido a um bombardeamento consecutivo do substrato por elétrões, origina o seu sobreaquecimento [19,23].

2.3.2. Pulverização Catódica por Magnetção

Esta variante técnica do processo anterior, é um dos processos de deposição mais importantes de PVD. Mais conhecido por DCMS (*Direct Current Magnetron Sputtering*), quando utiliza uma fonte DC como modo de fornecer energia, esta variante permite resolver os problemas que a pulverização catódica por dípodo e por tríodo possuem. Isto acontece porque ao colocar um íman por detrás do alvo, um campo magnético é criado à volta deste. Assim, os elétrões que bombardearam consecutivamente o alvo serão mantidos no caminho definido pelo campo magnético. E, como os elétrões são influenciados pelo campo magnético, a probabilidade de estes ionizarem as espécies do gás de descarga, aumentam, aumentando assim a taxa de deposição. Como foi dito antes, para melhorar a eficiência da deposição de DLC por pulverização catódica por magnetção, (aumentar a densidade do plasma), aumenta-se a potência da descarga elétrica aplicada ao alvo. No entanto, o aumento desta potência está limitado ao ponto de fusão do alvo, devido à carga térmica aplicada pelos íões que o bombardeiam, o que faz com que este processo esteja algo limitado [18]. Para evitar esta limitação a potência pode ser aplicada em pulsos. Por isso, foi desenvolvido um processo que pretendia resolver este problema, processo esse usado neste trabalho e à qual será reservado o próximo subcapítulo

2.4. HiPIMS-DOMS

O processo de deposição HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*), também conhecido por *High Power Pulsed Magnetron Sputtering* (HPPMS), foi primeiramente utilizada por *Kouznetsov et al* em 1999 e vem resolver os problemas do DCMS [24]. Isto acontece porque ao invés da potência ser entregue de uma forma contínua, esta é entregue em impulsos muito curtos, mas muito intensos, e com uma grande densidade de potência. Isto permite aumentar a potência de cada impulso, mantendo, no entanto, a

potência média, não ocorrendo sobreaquecimento do alvo. Essa potência extrema do impulso permite aumentar a densidade do plasma, aumentando a probabilidade de ionizar o material pulverizado, o que permite a deposição de filmes com melhores propriedades [25].

Para o processo HiPIMS fontes de potência algo diferentes das usadas no DCMS. Estas têm de ser capazes de fornecer pulsos com densidades de potências bastante elevadas (na gama dos kW/cm²) [26,27].

O circuito que permite fornecer os impulsos energéticos distintos do processo de deposição por HiPIMS são normalmente baseadas numa rede artificial de formação de pulsos que consiste num grupo de condensadores e indutâncias, como dá para ver na Figura 2.8. Um circuito de carregamento, constituído por uma fonte de corrente contínua, alimenta um conjunto de condensadores (Capacitor na Figura 2.8) através de um interruptor. A capacidade deste conjunto encontra-se, normalmente, na janela de 1 a 50 μ F.

Os condensadores são depois descarregados através de transístores de grande velocidade. No entanto, para proteger os elementos de variações bruscas de corrente, são usados indutores (L) no circuito [24,27]. A voltagem do circuito de descarga pode chegar aos milhares de V, muito superior ao utilizado no processo de DCMS. Os impulsos por ele criados têm um comprimento entre 50 a 500 μ s, e a sua frequência é normalmente igual a 500Hz.

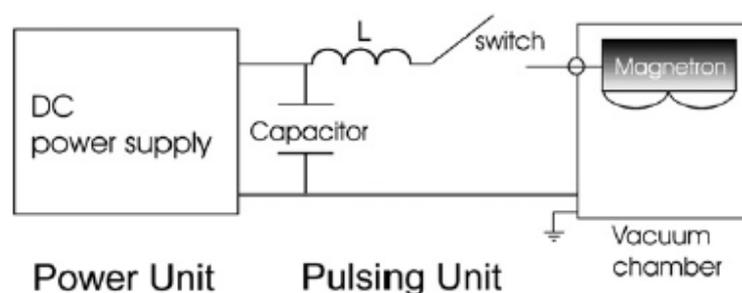


Figura 2.8. Representação esquemática do circuito elétrico de uma fonte HiPIMS ([27]).

Os impulsos criados para o processo de deposição HiPIMS diferem consoante vários fatores. De entre estes estão: a fonte de alimentação DC, da configuração magnética utilizada, o material do qual o alvo é feito, do gás de descarga utilizado, a pressão na câmara, etc... A Figura 2.9 representa a forma de um impulso de descarga usual deste método de deposição.

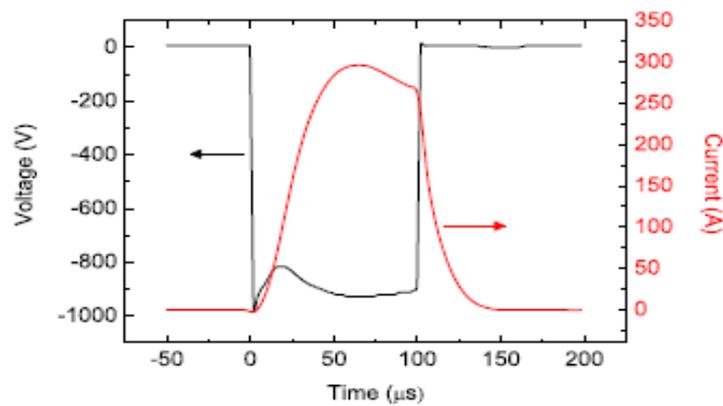


Figura 2.9. Impulso de descarga usual no método HiPIMS [adaptado de [25,28)].

Este método, tem a grande vantagem, de, como já foi dito, aumentar, em quase duas ordens de grandeza, a densidade do plasma em relação ao DCMS. Esta vantagem, faz com que a taxa de ionização do processo mais potente (HiPIMS), também seja muito maior que no processo em que é utilizada corrente contínua (DCMS). No entanto, como é possível reparar no gráfico da Figura 2.10, é possível perceber, que, para o caso da ionização do carbono, essa taxa de ionização não é muito elevada, por muito grande que seja a densidade eletrônica do plasma. Já para outros elementos a taxa de ionização chega mesmo a atingir os 100% para densidades eletrônicas da ordem das densidades características de HiPIMS. Os valores reduzidos para a taxa de ionização de fluxo de carbono podem ser explicados pela alta energia de ionização e uma baixa secção de ionização (ou seja, uma nuvem eletrônica reduzida), isto porque possui um número atômico inferior aos restantes metais [29,30].

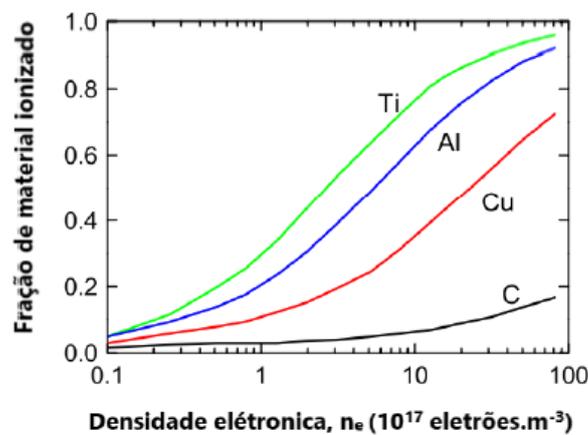


Figura 2.10. Fração de material ionizado em relação á densidade eletrônica do plasma para vários materiais ([29]).

Isto faz com que o método de deposição HiPIMS permita a deposição de filmes com valores superiores de densidade em relação ao DCMS (entre 19 e 30%). Este aumento é devido ao maior impacto dos iões no substrato, que irão suplantar este com maior intensidade. Levando a uma redução da porosidade do filme, aumento da densidade, e por isso, a uma melhoria da dureza dos filmes [20,31].

Para perceber perfeitamente todo o processo de descarga HiPIMS, foi desenvolvido por *Christie et al* [32], um modelo que caracteriza todos os fenómenos que se sucedem neste processo de deposição, desde o gás de descarga, até à pulverização do alvo, acabando na deposição do filme no substrato. Este autor, desenvolveu este modelo para chegar à taxa de ionização do material pulverizado que chega ao substrato, no entanto, aqui, ele é apenas explicado de uma forma simplificada, para ajudar a perceber todo o processo de pulverização, recorrendo para isso à Figura 2.11. Primeiro, neste processo, a pulverização da superfície do alvo acontece devido ao bombardeamento dos iões do gás de descarga, que neste caso será argon, e também dos iões do material do alvo presentes no plasma que tenham já sido pulverizados e ionizados, isto porque ambos serão acelerados pelo seu potencial negativo (processo I e II). Cada um dos tipos de iões irá pulverizar diferentes quantidades de material do alvo diferentes. Essas diferentes quantidades dependem dos diferentes coeficientes de pulverização. Regra geral o coeficiente de pulverização do material do alvo é inferior que o do argon. (processo III). Depois de pulverizado o material do alvo, que neste caso é o carbono, passará para o plasma, onde terá a probabilidade de sofrer o processo de ionização, através, por exemplo, de um choque com um eletrão. (processo IV) Uma fração destes iões puderam regressar ao bombardeamento do alvo, se não possuírem energia cinética suficiente para ultrapassar o plasma (processo V). Aos quais isto não acontece (processo VI), seguem o caminho até ao substrato, onde farão crescer o filme de revestimento (processo VII) ou também pode acontecer perderem-se para as paredes da câmara. As espécies neutras que ainda se encontram no plasma continuam a poder ser ionizadas (processo VIII), podem também ser perdidas para as paredes da câmara, ou também contribuir para o crescimento do filme (processo IX). Há, também, a probabilidade de uma espécie do alvo neutra (carbono) colidir com argon neutro, o que faz com que o gás se expanda e fique menos denso. A este acontecimento dá-se o nome de rarefação gasosa (“*gas rarefaction*”), e pode tornar-se num problema para o HiPIMS. Um percentagem dos iões de argon do gás de descarga não participam no processo de pulverização, apenas

neutralizam-se na superfície do alvo e voltam para o plasma (processo XI), podendo chocar com espécies neutras de carbono e contribuir ainda mais para o fenómeno de rarefação gasosa [33,34].

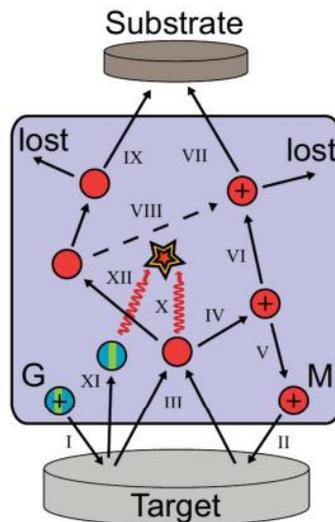


Figura 2.11. -Modelo Esquemático do processo de deposição ([33]), onde as letras G e M significam gás de descarga, e material do alvo (carbono para este estudo), respetivamente.

No entanto, apesar das suas vantagens, o processo de deposição HiPIMS, também tem as suas desvantagens em relação ao processo *Direct Current Magnetron Sputtering*. Nomeadamente o facto de as suas taxas de deposição serem algo inferiores ao DCMS. Alguns autores referem que, para deposições de materiais metálicos, as taxas de deposição do HiPIMS são entre 20% e 80% dos valores absolutos de taxa de deposição do DCMS nas mesmas condições de deposição. Ambos *Samuelsson et al* e também *Helmersson et al*, estudaram a relação entre as taxas de deposição dos dois processos, e para diferentes materiais, chegaram aos valores representados no gráfico da Figura 2.12. Isto pode ser explicado, primeiro pelo processo de auto-pulverização (“*self-sputtering*”), que consiste na atração do material pulverizado e ionizado de volta para o alvo, em vez de se deslocar para o substrato, por não possuir energia suficiente para ultrapassar o plasma denso. Acrescentando a este facto, o coeficiente de pulverização destes é inferior ao dos iões de árgon, como já foi dito, isto faz com que menos espécies sejam pulverizadas e por isso menos serão depositadas [34]. O outro motivo passa pelo facto de através deste método serem criados filmes mais densos, que faz diminuir a taxa de deposição em relação ao processo de

DCMS [26,31]. Por último, uma das causas importantes passa pelo facto de as tensões necessárias para fazer uma descarga por HiPIMS serem superiores às tensões para operar uma em DCMS. Ou seja, o coeficiente de pulverização, para uma gama de energia mais elevada, diminui à medida que essa energia dos iões incidentes aumenta, o que equivale a dizer que à medida que a tensão de descarga aplicada aumenta, o coeficiente de pulverização diminui, o que faz diminuir a quantidade de espécies pulverizadas e por isso taxa de deposição.

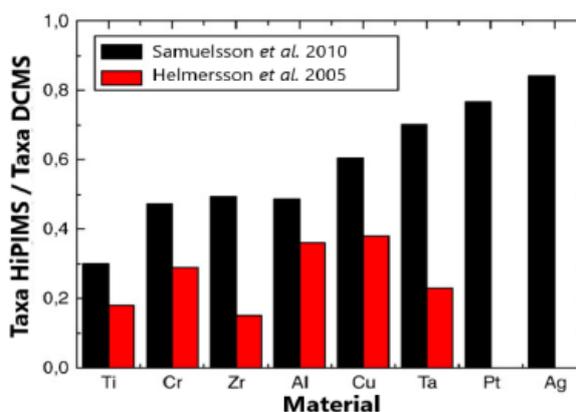


Figura 2.12. -Representação dos valores para a razão das taxas de deposição para os estudos de *Samuelsson et al* e também *Helmersson et al* para diferentes materiais (adaptado de [31])

2.4.1. Deep Oscillation Magnetron Sputtering

Embora o método HiPIMS tenha algumas desvantagens algo importantes, não deixa de ser um método de deposição que, devido à sua capacidade de criar plasma densos e altamente iónicos, cria filmes com características bastante importantes. Nomeadamente, para o caso dos filmes de DLC, este método permite percentagens de ligações sp³ bastante aceitáveis, e que permitem formar filmes com propriedades muito boas. Mas, este método possui um desafio que pode comprometer o desenvolvimento do filme. Este desafio passa pelo facto de durante as descargas HiPIMS ser muito usual o aparecimento de arcos eléctricos no alvo, que reduz o controlo sobre o material pulverizado, e, por isso, pôr em causa a qualidade do filme de revestimento.

Mas, para resolver esse problema, foi desenvolvida, nos Estados Unidos, uma variante do método *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, chamada de DOMS (*Deep Oscillation Magnetron Sputtering*). Os impulsos, nesta variante, são constituídos por um conjunto de oscilações de frequência elevada. Isto faz com que as tensões e as correntes de descarga variem entre os valores máximos (chamados picos, V_p e I_p), e zero de uma forma

menos brusca e que permita cancelar o aparecimento de arcos elétricos indesejados. A forma do impulso depende de vários fatores, desde o tempo de duração do impulso e a frequência a que estes ocorrem, o tempo em que os valores de tensão e corrente sobem até aos valores de pico (a isto dá-se o nome t_{on}), o tempo de duração de uma oscilação, e a tensão aplicada.

Para cada destes parâmetros foi dada uma sigla própria que, no capítulo do procedimento experimental, será explicada. É neste método que este trabalho se foca. Embora seja um método ainda pouco desenvolvido, mas que tem revelado resultados bastante interessantes, e que podem despertar o possível interesse da indústria [35,36].

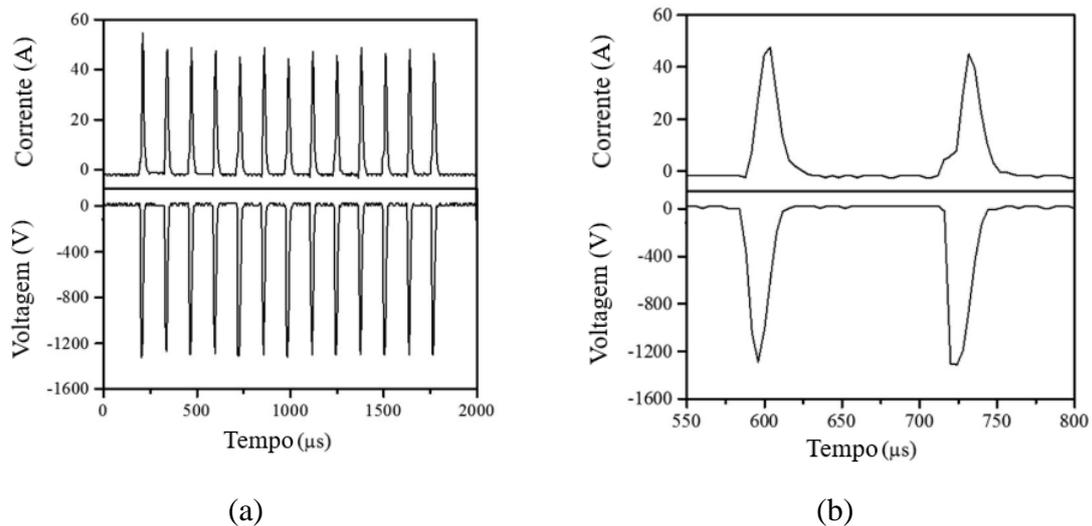


Figura 2.13. Curva V-I de um impulso e das suas oscilações para uma descarga em modo DOMS. (figura (b) ampliada para permitir ver as pequenas oscilações (adaptado de [37])

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos e métodos experimentais utilizados neste trabalho quer para a deposição dos filmes de DLC quer para a caracterização das suas propriedades.

3.1. Procedimento de deposição

3.1.1. Preparação dos substratos

Os filmes de DLC foram depositados sobre dois tipos de substratos, uns de silício e outros de aço, A caracterização química e microestrutural dos filmes foi realizada nos filmes depositados sobre silício enquanto na avaliação das propriedades mecânicas foram testados filmes depositados sobre substratos de aço.

Os substratos metálicos, usados neste trabalho, têm uma forma cilíndrica de 25mm de diâmetro com 8mm de altura, sendo feitos de um aço inoxidável (AISI D2). Estes necessitaram de passar por um processo de polimento anterior á sua limpeza. Este processo de polimento passa por usar um conjunto de lixas de carboneto de silício 320, 600, 800 e 1200, e posteriormente, usar pasta de partículas de diamante de 6 e 3 μm com panos de polimentos próprios, de modo a obter uma superfície espelhada e sem riscos. O outro tipo de substratos não necessita de passar por este tratamento de superfície, pois as bolachas de silício usadas para criar os substratos, já vêm com a sua superfície perfeitamente polida. Para a preparação desses, foi apenas necessário cortar essas bolachas de silício em quadrados com poucos centímetros de tamanho, para permitir a sua colocação no porta substratos.

Antes de serem colocados na câmara de deposição, tanto os substratos de silício, como como os de aços foram limpos em banho de acetona durante 15 minutos, e depois, em etanol durante o mesmo tempo. Este banho é feito numa máquina de ultrassons, permitindo que qualquer impureza seja retirada das superfícies onde se irá depositar o filme.

Com o último passo concluído, foi necessário colocar os substratos no seu suporte de fixação, que será posto no centro da câmara de deposição. Para isso é usada uma cola de prata que permite a condução de corrente elétrica.

3.1.2. Câmara de deposição

A câmara utilizada nas deposições é da marca *HARTEC*, representada na Figura 3.1, localizada no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC). Possui uma geometria cúbica com 400 mm de aresta, em que uma das suas paredes serve de porta, necessária, tanto para a colocação das amostras, como para a troca dos alvos. Nesta parede também está colocada uma janela que permite visualizar o plasma durante as deposições. A câmara é feita de aço inoxidável de alta resistência e foi equipada com dois alvos (cátodos) cada um com o seu sistema de mangueiras móveis para refrigeração e também cada um com a sua fonte de descarga. O cátodo que está ligado à fonte de DOMS, é o de grafite (99.95% de pureza), já o outro cátodo é o de crómio (99.99% de pureza), está ligado a uma fonte DC, e a sua utilização é necessária para a deposição da camada intermédia de Cr e CrN. Os alvos têm uma dimensão de 150x150mm com 10mm de espessura, e ambos possuem ímanes acoplados na sua traseira, visto tratar-se de um processo de pulverização catódica por magnetrão, como foi visto no capítulo 2. O porta-substratos localiza-se no centro da câmara e encontra-se a 8 cm dos alvos. Este está ligado a uma base rotativa, que permite rodar o substrato a 23.5 rpm. Na câmara também foi montada uma placa, chamada de *shutter* que servirá de barreira para a limpeza dos alvos antes da deposição dos revestimentos nos substratos. Como será explicado a seguir, para realizar a deposição é necessário atingir um ponto de alto vácuo, para isso, é necessário um conjunto de duas bombas, uma rotatória que obtém um vácuo primário (*Edwards*, nXDS20i), e outra turbo-molecular que permite atingir alto vácuo (*Pfeiffer*, TMU 521).

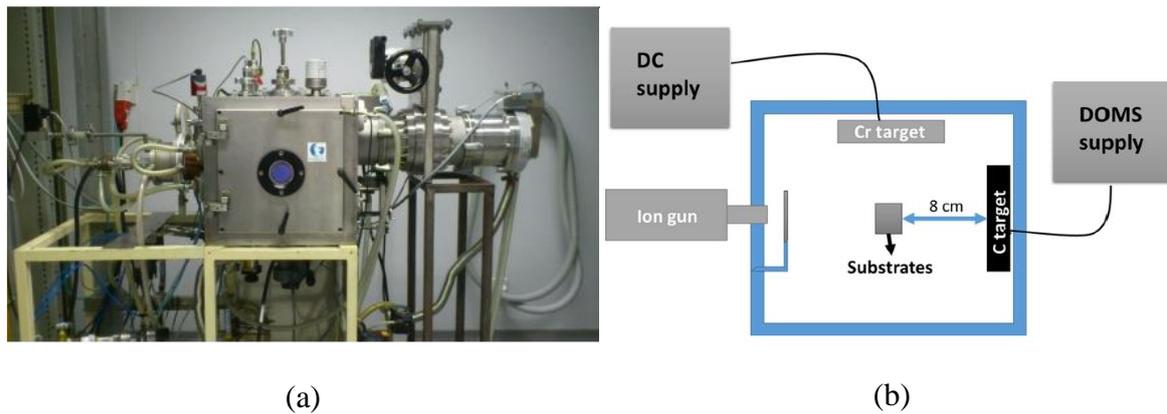


Figura 3.1.a) Câmara deposição usada nas deposições; b) Diagrama da câmara de deposição usada na deposição ([37])

3.1.3. Fontes de potência

Como foi referido no estado de arte, as deposições são feitas pelo processo HiPIMS-DOMS. Para isso é necessária uma fonte própria, que no caso da câmara de deposição do DEM foi a HiPIMS *Zpulsar Cyprium TM Plasma Generator*, tendo sido ligada ao alvo de grafite. A esta fonte esteve também conectado um osciloscópio (*Owon SDS7102*) que permite verificar a forma dos impulsos, bem como os valores de V_p e I_p , e assim verificar o estado do plasma. Para a deposição da intercamada foi usada uma fonte DC normal, a *Huttinger PFG 7500 DC*, e que por isso, esteve ligada ao alvo de crómio. Como também já foi dito, para obter um filme de carbono com boas propriedades, é essencial polarizar os substratos. Então, para o fazer, foi usada uma fonte *Zpulsar Vesta*. Aos substratos também foi ligada uma fonte de corrente pulsada, mas apenas durante o processo de limpeza, precedente ao processo das deposições.

No caso da fonte DOMS usada para as deposições dos filmes DLC, esta possui um número de parâmetros específicos, que permite definir a forma dos impulsos aplicados. Estes parâmetros estão representados na Tabela 3.1. Primeiro, é o tempo que cada impulso demora, representado por D_i , depois é o número de ciclos por segundo, representado por F_i . E, como cada impulso é constituído por oscilações, os parâmetros seguintes são T e t_{on} , em que T representa o período de uma oscilação e o t_{on} é o tempo em que a tensão é aplicada. O parâmetro DC_{int} representa a tensão da fonte DC que carrega os condensadores constituintes da fonte.

Esta fonte possui dois modos de funcionamento, um manual e um modo controlado pela potência. No primeiro, todos os parâmetros são definidos manualmente, e a potência

média era resultado dos valores colocados. No segundo, os parâmetros DC_{int} , D_i , T , t_{on} são também definidos, mas neste caso a potência média é também definida pelo usuário, e o valor de frequência será ajustado pela própria fonte. Neste trabalho, a fonte foi usada no segundo modo, e o valor da frequência para cada deposição será também declarado, juntamente com os valores de tensão e corrente de pico.

Tabela 3.1. Definição dos parâmetros e os seus valores usuais

Símbolo	Parâmetro	Valores Usuais
D_i	Duração do impulso	500 a 3000 μ s
F_i	Frequência dos impulsos	1 a 1400Hz
T	Período das oscilações	6 a 400 μ s
t_{on}	Tempo ON das oscilações	2 a 16 μ s
P_m	Potência média	0,01 a 5 kW
DC_{int}	Voltagem da fonte interna	200 a 400V

3.1.4. Método de deposição

Depois dos substratos estarem devidamente colados ao porta-substratos, e este colocado no centro da câmara, foi necessário criar alto vácuo (entre 10^{-4} e 10^{-3} Pa), que permitiu ter a certeza de não haver contaminações na atmosfera em que foi feita a deposição.

Com o vácuo criado foi necessário limpar os substratos e os alvos dentro da câmara. Para isso foram aplicadas altas tensões nos alvos e nos substratos, que retiraram das superfícies possíveis impurezas, que estes poderiam ter. No alvo de grafite, foram aplicadas descargas, através da fonte DOMS, de 1.3kW durante 5 min. Para o alvo de crómio, o processo de limpeza passou pela aplicação de uma corrente contínua, de 250W durante uma hora. Durante o mesmo tempo, é aplicada nos substratos, uma corrente pulsada de 120kHz, 1616ns, usando para isso a fonte já mencionada.

Ao terminar este processo de limpeza, todas as fontes são desligadas, e é ligada aos substratos, a fonte *Zpulser Vesta* que irá aplicar a polarização aos mesmos.

O próximo passo da metodologia foi depositar a intercamada de crómio. As razões da sua existência foram já justificadas, no entanto esta camada é dividida em duas deposições. Na primeira foi apenas depositado crómio, fazendo a pulverização do alvo desse elemento. Na segunda foi depositado o CrN ao introduzir gradualmente N₂ no gás de descarga. Notar que cada deposição teve a duração de 10 minutos, que foi, como veremos a seguir, bastante inferior ao tempo de deposição da camada de carbono, que possuirá uma espessura semelhante. A potência da fonte usada foi de 1200W a uma pressão de 0.3Pa, e com uma polarização de substrato de -60V

Este método permitiu depositar uma intercamada com aproximadamente 1µm de espessura, que aumentará exponencialmente a adesão do filme de DLC aos substratos.

Com a camada intermédia depositada, passou-se à deposição da camada de carbono pretendida para este estudo. O primeiro parâmetro (DC_{int}) foi aumentado gradualmente, até atingir o valor final de 400V, e depois foi introduzido o árgon e o metano nas concentrações pretendidas até perfazer os 0.8Pa. O metano usado para este trabalho encontrava-se numa garrafa, onde estava misturado com árgon. Essa garrafa era constituída por 90% de árgon e 10% de metano. Foi devido a este facto, que a deposição com a concentração máxima de metano, tinha apenas 10% deste elemento na sua atmosfera.

Os parâmetros do processo HiPIMS-DOMS comuns a todas as séries foram os seguintes: $DC_{int}=400V$, $P_m=1.3kW$, $D_i=1690\mu s$, $t_{on}=6\mu s$, $T=130\mu s$. Nos substratos foi aplicada uma polarização de -80V, todas as deposições tiveram a duração de 60min e a pressão dentro da câmara foi de 0.8Pa. A Figura 3.2 representa os impulsos característicos de uma das deposições feitas neste trabalho. Esta figura foi obtida pelo osciloscópio, e tem a variação da voltagem e da corrente. Nela também estão representados todos os parâmetros DOMS anteriormente definidos.

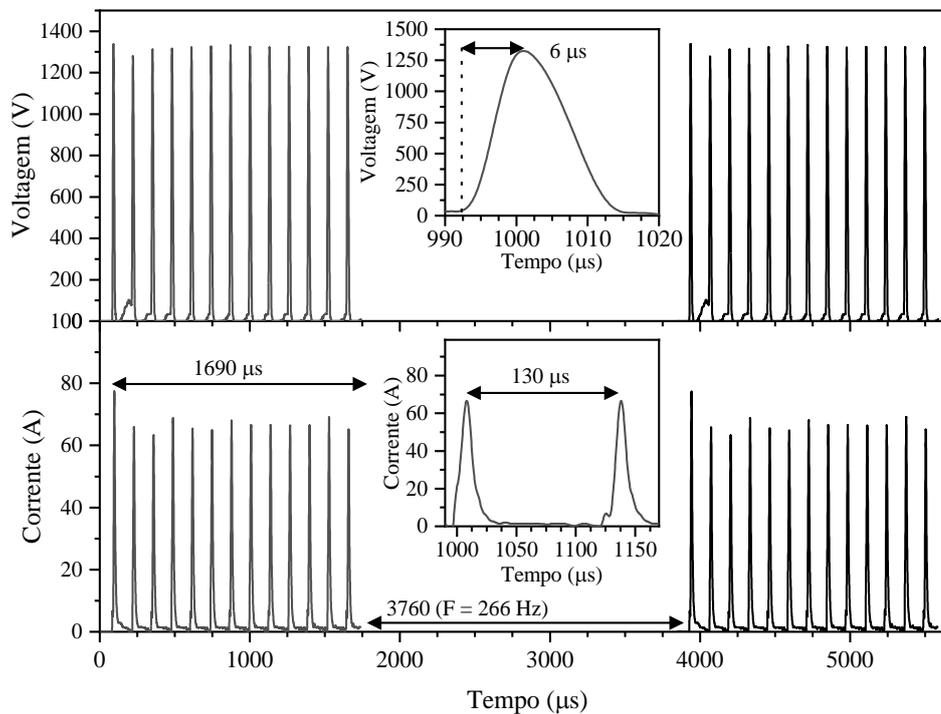


Figura 3.2. Impulsos de uma descarga DOMS na deposição de uma das amostras.

O único parâmetro, que foi variado para as diferentes amostras, foi a concentração de metano, variando de zero (deposição em argon puro), até ao valor máximo de 10% de metano (atmosfera oriunda da garrafa onde se encontrava o metano). Essa variação foi conseguida ao variar a pressão parcial da mistura de Ar-metano e apenas Ar, sempre a perfazer o os 0.8Pa, como dá para ver na terceira coluna da Tabela 3.2

Os valores das concentrações de metano para as diferentes amostras e também da tensão e corrente de pico dos seus impulsos estão representados na Tabela 3.2. Estes permitem certificar-se que a deposição ocorreu dentro do normal, ou se algo se passou com a mesma. Esta também permite verificar algumas diferenças entre as diferentes séries de deposição.

Depois da deposição dos revestimentos, a câmara tem de arrefecer durante 2 horas para ser possível a extração das amostras

Tabela 3.2. Parâmetros experimentais das amostras de deposição

Filme	%CH ₄ (%)	P Ar + CH ₄ (Pa)	V _p (V)	I _p (A)	P _p (kW)	F _i Hz	P _a (kW)
Amostra 00	0	0	1340	96	128.64	263	1.3
Amostra 01	1.27	0.1	1384	80	110.72	250	
Amostra 02	2.56	0.2	1383	81	112.023	256	
Amostra 03	4.58	0.35	1357	87	118.059	258	
Amostra 04	6.67	0.5	1340	90	120.6	266	
Amostra 05	10	0.8	1282	107	137.2	266	

3.2. Processo de caracterização

Para completar o objetivo deste estudo, é necessário caracterizar as amostras dos filmes anteriormente depositados. Para isso, estes passaram por um conjunto de testes. Primeiro realizaram-se testes que permitiram caracterizar o filme e saber a sua composição. Em segundo foram os testes tribológicos, que têm como meta, chegar ao valor do coeficiente de atrito, tão importante para o conteúdo deste trabalho. Depois foram aplicados métodos que permitiram saber a espessura e a morfologia do filme, e por último, foram executados métodos que permitiram caracterizar mecanicamente os filmes depositados.

3.2.1. Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford(RBS) e Espectroscopia de recuo elástico (ERDA)

Com o intuito de estudar e analisar a composição dos filmes de DLC, foram utilizados dois métodos de caracterização, o RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) e o ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*), que permitem identificar e avaliar de forma quantitativa os elementos presentes nos filmes. O ERDA foi utilizado já que, em conjunção com o RBS, permite avaliar o teor em hidrogénio nos filmes.

No RBS as amostras são bombardeadas por iões de hélio (partículas alfa) com energias na ordem dos MeV. Parte desses iões são retro-difundidos ao interagirem com os elementos dos filmes. A partir da medição do número de iões retro-difundidos e da sua energia é possível determinar a composição dos filmes ao longo da espessura do filme. A única desvantagem do RBS passa por este não ser sensível a elementos leves, como por exemplo

o hidrogénio, fulcral para o conteúdo deste trabalho. É devido a este facto que se utiliza o método ERDA complementarmente ao RBS, pois este consegue atingir esse objetivo.

O princípio de funcionamento do ERDA é relativamente semelhante ao do RBS. Os materiais a analisar também são bombardeados com iões de hélio na mesma gama de energia. No entanto, no ERDA o bombardeamento é realizado com um ângulo de incidência rasante de forma que uma parte dos átomos de hidrogénio presentes no filme sejam ejetadas. O teor em hidrogénio é avaliado a partir da medição da quantidade de átomos de hidrogénio ejetados e da sua energia.

No caso deste trabalho, análise por RBS foi feita com partículas alpha (He^+), com 4.3MeV de energia e com ângulo de 0° , já a análise por ERDA foi realizada no mesmo equipamento, usando um feixe de iões de hélio com 2.3 MeV e num ângulo de incidência de 70° em relação à normal da superfície da amostra.

3.2.2. Pino-disco

O método pino-disco é o método mais usado para medir o coeficiente de atrito entre superfícies em contacto. Este consiste na colocação de uma bola de aço (AISI 52100) com 10 mm de diâmetro, na extremidade de um braço rígido. Esta bola é colocada depois em contacto com a amostra de filme (neste caso usa-se filmes depositados no substrato de aço), estando essa amostra colada numa plataforma com uma determinada velocidade de rotação, criando assim, atrito entre as duas superfícies. Na outra extremidade do braço, encontra-se um sensor, que permite obter a força de atrito (F_t), e, como no topo da bola está colocado a carga normal (F_N), é possível chegar ao coeficiente de atrito através da equação seguinte:

$$\mu = \frac{F_t}{F_N}, \quad (3.1)$$

Tabela 3.3. Parâmetros do teste pino disco

Carga (N)	Velocidade linear (m/s)	Raio de Rotação (mm)	Número de ciclos	Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Velocidade de Rotação (rpm)
5	0.1	5	160000	25	40	191.1

3.2.3. Perfilometria

Para além do coeficiente de atrito, é muito importante saber a taxa de desgaste de uma determinada superfície. Para chegar a esta, foi aplicada a seguinte equação, que permitiu chegar a essa taxa [38]:

$$K = \frac{Q}{W.S}, \quad (3.2)$$

Esta equação relaciona a taxa de desgaste ao volume de material retirado pelo desgaste (Q), à carga aplicada (W) e à distância percorrida durante o teste tribológico (S). As duas últimas, são obtidas através dos parâmetros do teste pino-disco, mas para obter o volume de teste obtido foi necessário executar um método adicional. Esse método é o da Perfilometria, e neste foram recolhidos 4 perfis das pistas de desgaste para cada amostra. O equipamento (*RituToyo Surf test SV-500*) está localizado no DEM, e usa um indentador de diamante muito sensível, e que permitiu obter esses perfis das pistas de desgaste ao longo de 3mm. A partir dessas imagens é possível obter área da secção que representa o material desgastado durante o teste. Para isso foram usadas as ferramentas numéricas do programa de software Origin 2021.

3.2.4. Nanoindentação

A dureza e o módulo de elasticidade (Young) reduzido foram obtidos pelo método da nano-indentação. Este funciona com recurso a um indentador com uma geometria muito bem definida. Neste método, este diamante é pressionado contra o filme com uma carga ascendente. Isto cria uma deformação elástica e plástica no filme. Esta última deixa uma indentação na amostra do filme. Através dessa indentação, a dureza e o módulo de elasticidade reduzido são calculados. Para que este método seja assertivo, é necessário que a geometria do indentador esteja perfeitamente definida, podendo, qualquer deformação deste, criar erros significativos.

O equipamento usado nesta medição é da *MicroMaterials Nanotester* com recurso a um indentador de diamante Berkovich. Já as cargas máximas aplicadas foram de 5 mN e de 10 mN, com tempo de ascensão de 30 segundos. Em cada amostra foram feitos 15 testes.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS)

O SEM permite obter imagens extremamente ampliadas, até resoluções de 0,6 nm, dos materiais estudados. Este tipo de equipamentos funciona através da emissão de elétrons energéticos em alto vácuo que são focados na superfície da amostra. As imagens são construídas por varrimento do feixe eletrônico na superfície da amostra e detecção, em cada ponto, dos elétrons emitidos pela amostra (elétrons secundários ou retrodifundidos)

O equipamento utilizado nesta caracterização foi o *Zeiss Merlin* com a coluna *Gemini 2*, que se encontra no IPN (Instituto Pedro Nunes), e nos testes são usadas as amostras depositadas no substrato de silício. Foram adquiridos dois tipos de imagens. As superficiais, para estudar morfologias da superfície do filme, e também transversais, para obter a sua espessura. Para o primeiro tipo de imagens, foram utilizadas as ampliações de 50000X e 30000X, enquanto para as segundas, foram usadas ampliações de 30000X e 15000X, para permitir ver a secção do filme na sua totalidade.

A composição química dos filmes foi também avaliada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*) utilizando um detetor próprio acoplado ao equipamento de SEM. Este método permite obter a composição química dos filmes, tendo em conta apenas os elementos com massa superior à do Boro. Uma das consequências do bombardeamento de uma amostra com elétrons energéticos é a emissão de raios X característicos dos átomos presentes no material. O EDS baseia-se na análise por dispersão de energia dos raios X característicos para identificar e quantificar cada um dos elementos do material. No entanto este método tem a desvantagem de não conseguir detetar a presença de elementos muito leves, como o Hidrogénio, o que é uma debilidade bastante importante em relação ao RBS/ERDA.

O SEM também foi usado para capturar imagens das pistas de desgaste, criadas pelos testes tribológicos, com o intuito de verificar o seu tamanho e a formação de detritos. Para isso foi utilizado o SEM que se localiza no DEM. Foram capturadas imagens sem inclinação da amostra com uma ampliação de 600X e imagens com inclinação de 10° e com uma ampliação de 400X. Nesta análise foi também aplicado o método EDS ao longo das mesmas pistas.

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

No decorrer deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho quer na deposição quer na caracterização dos filmes de DLC.

4.1. Caracterização Composicional

No gráfico da Figura 4.1 está representado um exemplo de um espectro do RBS obtido neste trabalho. O espectro nesta figura corresponde à amostra 01, ou seja, a amostra que foi depositada numa atmosfera com 1,27 % de metano. Tendo em conta a complexidade associada à análise dos dados produzidos por RBS e ERDA, nesta secção é somente apresentada uma análise qualitativa dos espectros de RBS, já que analisar mais detalhadamente este espectro está para além do âmbito deste trabalho.

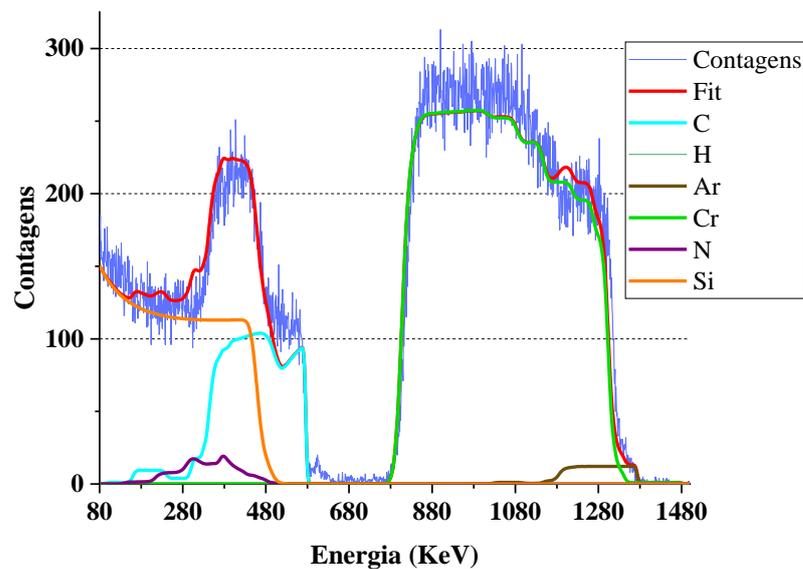


Figura 4.1. Espectro RBS para a séries 01

Na Figura 4.1, o espectro RBS (linha azul-escura) corresponde à contagem dos iões retrodifundidos detetados, em função da sua energia. As outras linhas representam os resultados obtidos após ajuste de um modelo de composição química do filme em função da profundidade em simultâneo ao espectro de RBS e ao espectro de ERDA da amostra.

Enquanto a linha vermelha representa o ajuste final teórico tendo em conta todos os elementos identificados, as restantes linhas representam o ajuste final para cada um desses elementos.

Como foi dito no capítulo do procedimento experimental, o RBS baseia-se na análise das partículas retro difundidas em consequência de um bombardeamento de iões de hélio. Desta forma, o sinal correspondente à retrodifusão por elementos de maior massa encontra-se a energia mais elevadas em comparação com o de elementos mais leves. Para além de perderem energia no processo de retrodifusão, as partículas alfa também perdem energia durante o seu percurso dentro da amostra. Assim, para cada uma das curvas elementares, o intervalo de energias em que um determinado elemento é detetado está relacionado com a sua distribuição em profundidade no filme.

A curva correspondente ao Cr (verde-claro) aparece no gráfico da Figura 4.1 na região de energias mais elevadas já que este é um dos elementos com maior massa presentes nas amostras. Nesta curva é possível identificar um patamar do lado das menores energias que corresponde à intercamada de Cr depositada para aumentar a adesão dos filmes de DLC ao substrato. Por outro lado, o patamar situado do lado das maiores energias corresponde à deposição da intercamada de suporte mecânico de CrN. O número de partículas alfa detetadas em média neste patamar é inferior ao precedente já que neste caso são depositados dois elementos (Cr e N) em simultâneo e, portanto, a concentração de Cr é menor. O gradiente entre os dois patamares no sinal do Cr corresponde ao aumento gradual de N₂ introduzido na câmara durante o processo de deposição. Note-se ainda a presença de Ar na região de energias do Cr correspondente à deposição da intercamada de CrN. A incorporação de Ar nos filmes nesta etapa é devida á aplicação de uma polarização elevada ao substrato que induz a subplantação de parte dos iões de Ar que bombardeiam o filme em crescimento.

As curvas de ajuste dos elementos mais leves (H, C, Si e N) situam-se do lado das menores energias no espectro RBS. Apesar do Si possuir uma massa mais elevada, a curva do Si (cor-de-laranja) inicia-se a menores energias do que a do carbono (azul-claro). Por outro lado, a curva do Si estende-se até ao limite das baixas energias no espectro RBS. Assim, é possível concluir que o Si se localiza a uma profundidade maior que o carbono e que a camada de silício é a última camada, pois o bombardeamento de iões não deixou de detetar silício até ao alcance de profundidade de análise. A curva do azoto (linha roxa)

apresenta menores contagens nas energias mais baixas, o que corresponde a introdução de N_2 na camara de deposição, e contagens mais elevadas durante o processo de deposição da intercamada de CrN. Já a análise do carbono é muito simples, visto que este vem quase do zero (vestígios de carbono na intercamada, aos 150 keV apresenta aproximadamente 15 contagens), mas depois vê as suas contagens subirem, com o aumento da espessura, ou seja, aparecimento de carbono na camada de DLC (aos 580 keV tem 100 contagens). A ligeira quebra na linha do carbono na zona dos 500 keV corresponde a um ajuste menos bom da curva teórica (a vermelho) ao espectro RBS. Note-se ainda que a curva do hidrogénio apresenta valores muito baixos em toda a sua extensão. Este resultado deve-se a ineficiência de processo de retrodifusão das partículas alfa pelo hidrogénio, que torna impossível a quantificação deste elemento pelo método de RBS.

A técnica de caracterização ERDA, tal como foi dito anteriormente, permite detetar o hidrogénio presente na amostra e medir o teor deste elemento. Mais uma vez, pelas mesmas razões mencionadas para o caso do RBS, nesta secção só é realizada uma análise qualitativa dos espectros de ERDA. No gráfico da Figura 4.2 estão apresentados os espectros de ERDA obtidos para as amostras depositadas neste trabalho. Cada espectro mostra o número de iões de hidrogénio detetados em função da sua energia. Já que os iões de hidrogénio ejetados das amostras perdem energia durante o percurso desde a posição em que são ejetados até à superfície da amostra, os iões detetados a maiores energias correspondem a iões inicialmente localizados mais perto da superfície e vice-versa.

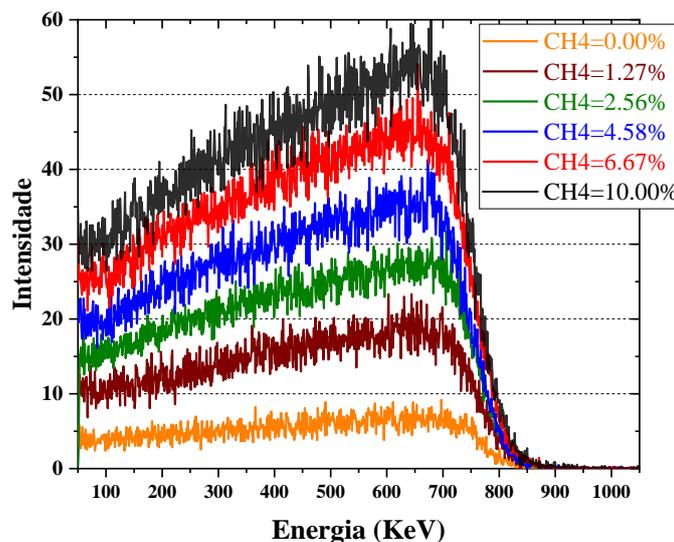


Figura 4.2. Gráfico com as energias do hidrogénio para as várias amostras

Em comum para todas as séries de deposições, a quantidade de hidrogénio detetado é maior, junto à superfície (zona entre os 700 e 800keV). Este resultado pode ser em parte devido ao facto de os filmes estarem em contacto com a atmosfera ambiente no período entre a sua deposição e a sua caracterização por ERDA. No entanto, uma vez que a probabilidade de escape do hidrogénio diminui com o aumento da profundidade de ejeção, não é possível concluir que existe um gradiente de hidrogénio ao longo da secção dos filmes de DLC somente a partir de uma análise qualitativa dos espetros de ERDA.

Através do tratamento dos dados obtidos por RBS e ERDA, é possível determinar a composição dos filmes de DLC. No gráfico da Figura 4.3 estão representados os valores das percentagens atómicas de hidrogénio nos filmes.

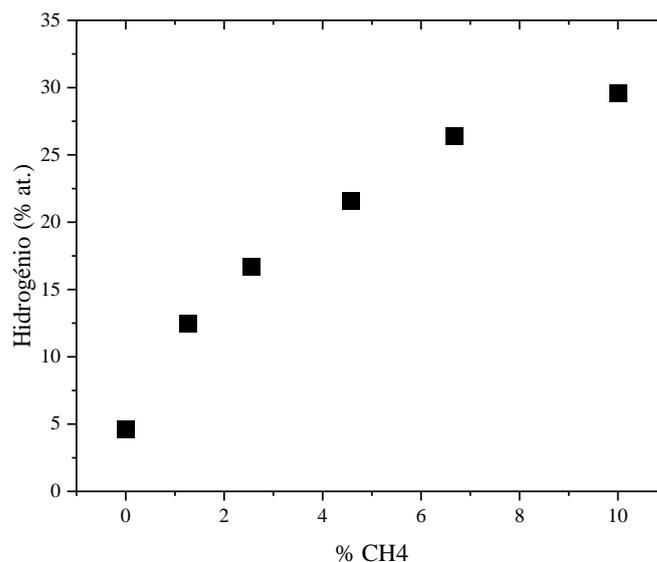


Figura 4.3. Concentração atómica de hidrogénio das várias amostras

O filme depositado sem metano no gás de descarga apresenta mesmo assim uma percentagem de 4,6 % at. de hidrogénio. A incorporação de hidrogénio neste filme pode ter ocorrido durante o processo de deposição, já que haverá sempre pequenas quantidades deste elemento no gás de descarga ou pode decorrer da incorporação após a deposição, já que as amostras estão em contacto com a atmosfera ambiente. O conteúdo de hidrogénio nos filmes de carbono aumenta monotonicamente à medida que a percentagem de metano no gás de descarga aumenta. No entanto este aumento não é linear, a taxa de incorporação do

hidrogénio nos filmes diminui cada vez mais com o aumento de CH₄ no gás de descarga. Este resultado indicia uma menor eficiência da incorporação de hidrogénio nos filmes à medida que a quantidade de CH₄ no gás de descarga aumenta. O valor mais elevado de hidrogénio nos filmes depositados neste trabalho foi de 29,6 % at. no caso do filme depositados com 10 % de CH₄ no gás de descarga.

Tal como foi referido anteriormente, durante a deposição dos filmes de DLC foi utilizada uma polarização do substrato de – 80 V de forma a conseguir a subplantação dos iões de carbono e assim aumentar a quantidade de átomos de carbono hibridizados em configuração sp³. No entanto, a aplicação de uma polarização elevada ao substrato acarreta também a subplantação de iões de árgon extraídos do gás de descarga, que podem afetar as propriedades dos filmes. Na Figura 4.4 são apresentados os teores atómicos de Ar medidos nos filmes de DLC por RBS e EDS.

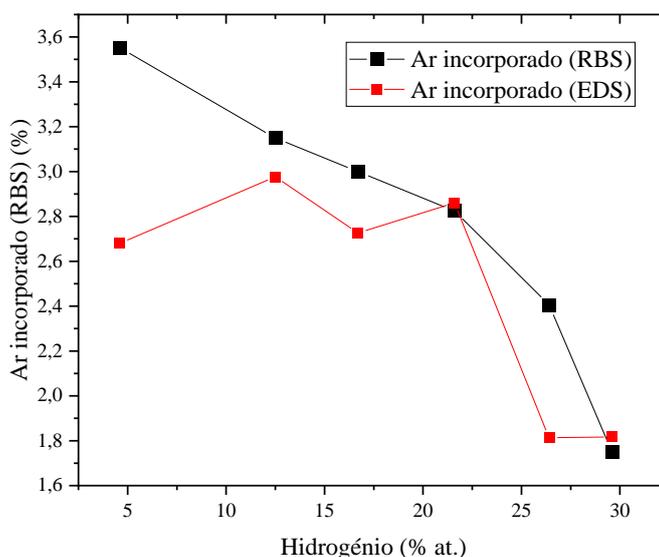


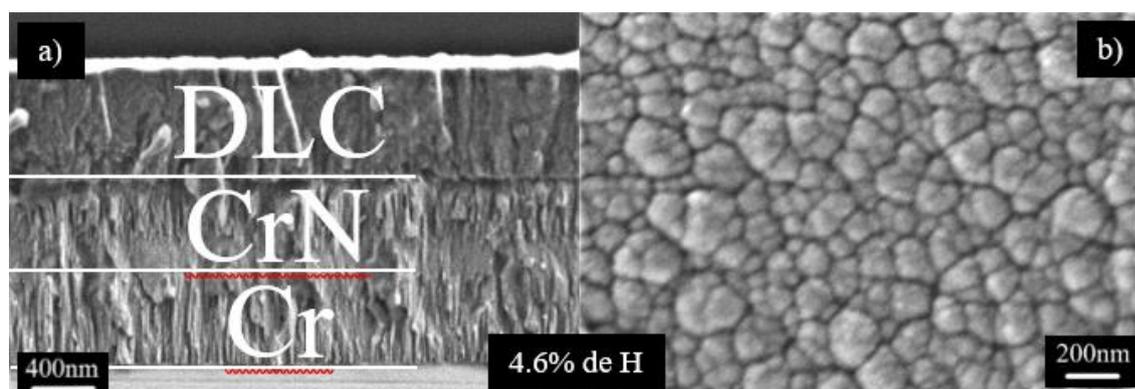
Figura 4.4. Concentração de árgon (dados do RBS a preto, dados do EDS a vermelho)

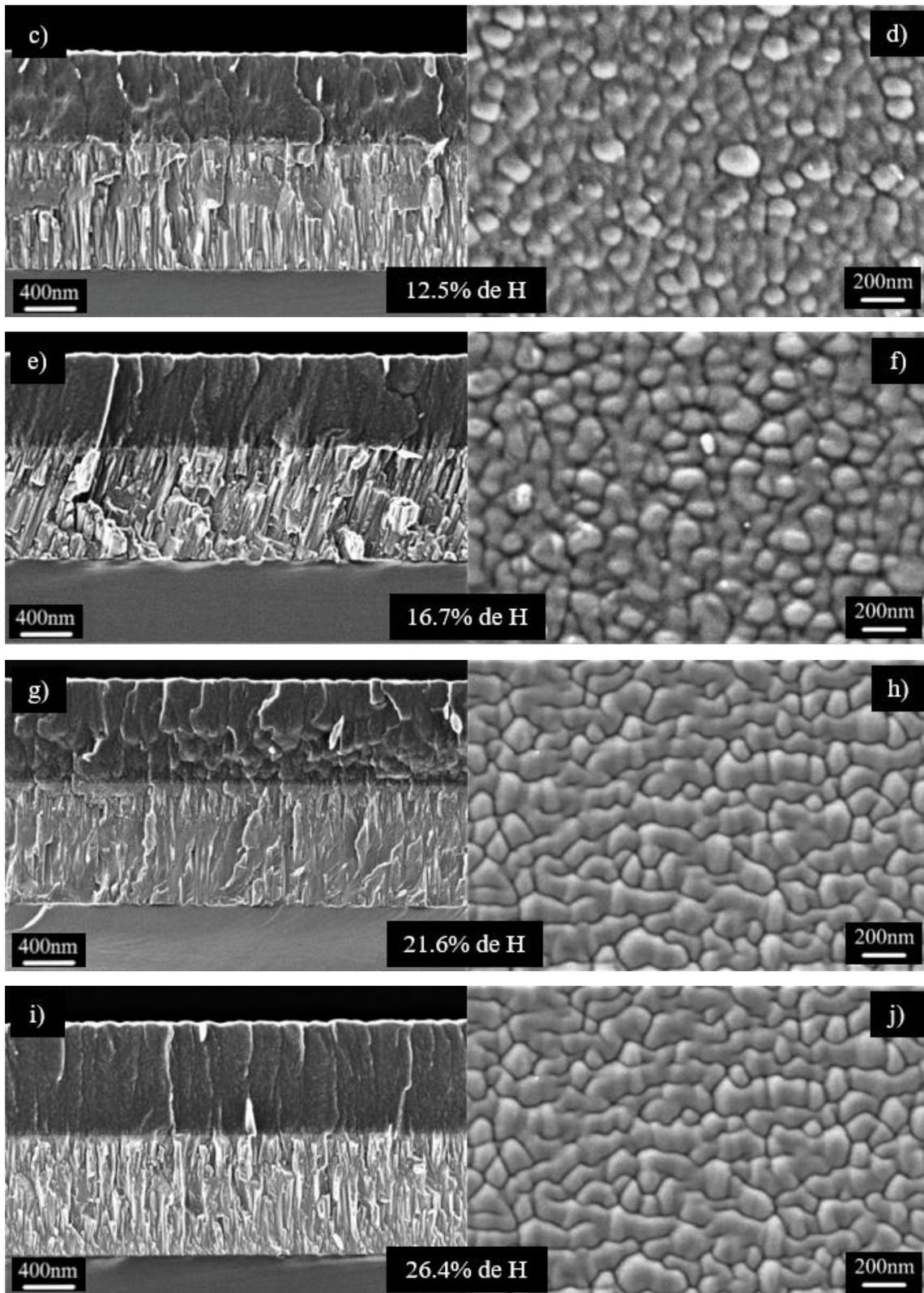
À exceção do filme depositado só com Ar no gás de descarga, os teores em Ar medidos por RBS e EDS apresentam valores semelhantes. Ambas as técnicas mostram que ocorre uma diminuição da quantidade de Ar incorporado nos filmes à medida que é adicionado CH₄ ao gás de descarga. No caso do RBS, a percentagem de árgon presente na matriz de carbono diminui de 3,5 para 1,7 % at.. A introdução de CH₄ no gás de descarga resulta numa

diminuição da pressão parcial de Ar e, portanto, seria de esperar uma diminuição da quantidade de Ar retida nos filmes. No entanto, a mera inclusão de 10% de metano na câmara de deposição, reduz a concentração de árgon para aproximadamente metade do seu valor (de 3,5 para 1,7 % at.). Uma possível explicação para estes resultado é a dissociação do metano durante o processo de pulverização catódica. A dissociação do hidrocarboneto pode resultar numa diminuição considerável da pressão parcial de Ar já que a pressão total é mantida constante durante todo o processo de deposição. Assim, a dissociação do metano pode acarretar numa diminuição significativa da densidade de iões de Ar no plasma e, conseqüentemente, contribuir para a diminuição dos átomos de Ar incorporados nos filmes de DLC.

4.2. Caracterização Morfológica

Na Figura 4.5 são apresentadas micrografias de SEM da superfície e da secção transversal dos filmes de DLC depositados neste trabalho. À esquerda estão as micrografias transversais (ampliações de 30000X) a partir das quais é possível medir a espessura dos filmes bem como caracterizar a sua microestrutura. Do lado direito são apresentadas as micrografias da superfície (ampliações 50000X), que permitem caracterizar a morfologia superficial dos filmes.





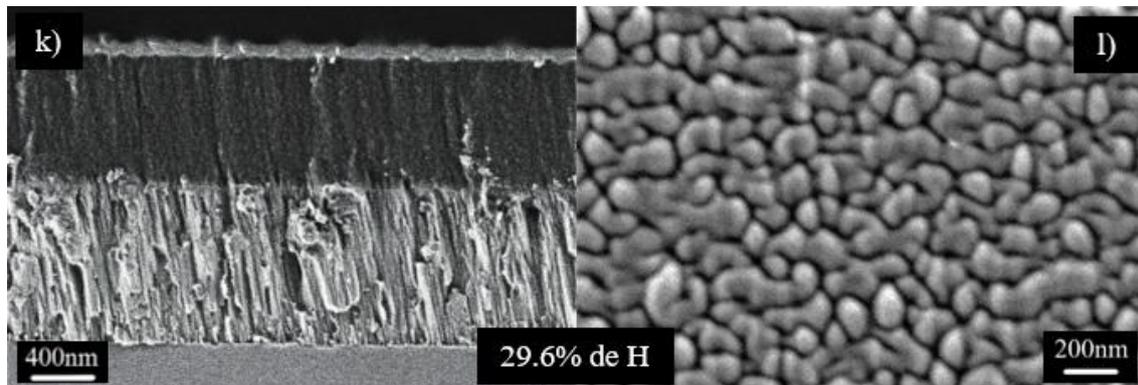


Figura 4.5. Micrografias do SEM dos filmes das várias séries depositadas (à esquerda as micrografias transversais, à direita as micrografias da superfície)

Nas micrografias transversais de todos os filmes (imagens a, c, e, g, i, k) é possível observar as camadas intermédias de crómio e nitreto de crómio, bem como a microestrutura colunar características das mesmas. Na micrografia a) da Figura 4.5 estão identificadas todas as camadas deste filme, onde primeiro se encontra a camada de crómio seguido de um gradiente de azoto, como foi feito na deposição, e depois a camada de nitreto de crómio.

Apesar de se poderem observar estruturas verticais na secção transversal dos filmes de DLC, estas não parecem indicar de forma clara a deposição de uma microestrutura colunar, tal como foi concluído para a intercamada. As estruturas verticais parecem resultar do próprio processo de corte dos filmes, por quebra dos substratos de silício, que pode originar fracturação nas direções das colunas da intercamada. Assim podemos concluir que os filmes de DLC possuem uma microestrutura densa que é característica de filmes de DLC depositados com elevada polarização de substrato.

A morfologia superficial dos filmes de DLC varia significativamente com o teor em hidrogénio nos filmes. Na amostra depositada em atmosfera de árgon puro (micrografia b), a morfologia da superfície é constituída por protuberâncias compostas por grãos de menores dimensões, o que resulta numa morfologia do tipo couve-flor. Esta morfologia superficial é característica de filmes depositados por pulverização catódica por magnetão [39] em condições de difusão limitada. A introdução de quantidades crescentes de hidrogénio nos filmes de DLC altera significativamente a morfologia da sua superfície. Primeiro, as protuberâncias deixam de apresentar uma estrutura interna granular e, assim, apresentam uma superfície muito mais lisa que resulta num aspeto globular (micrografias d) e f)). De

seguida as protuberâncias superficiais passam a apresentar uma forma alongada segundo uma direção preferencial, que parece resultar da junção de várias protuberâncias globulares (micrografias h), j) e l)). É possível verificar também que o espaço entre as protuberâncias diminui com o aumento do teor em hidrogénio nos filmes, o que indicia a deposição de filmes mais densos. No caso da deposição de filmes de DLC por DOMS, a passagem de uma morfologia superficial do tipo couve-flor para uma morfologia com protuberâncias globulares pode ser obtida através do aumento da polarização do substrato [37,39]. Neste caso esta transformação é explicada pelo aumento do bombardeamento iónico durante o crescimento do filme. No entanto, tal como foi referido anteriormente, a adição de CH_4 ao gás de descarga resulta numa diminuição da quantidade de Ar retida nos filmes depositados neste trabalho e, assim, parece indicar uma diminuição do bombardeamento iónico durante o crescimento do filme. Uma possível explicação para a evolução da morfologia dos filmes de DLC com o aumento do seu teor em hidrogénio é o aumento da difusão superficial dos átomos na superfície dos filmes em crescimento devido à presença de hidrogénio [37,39].

A espessura dos filmes de DLC foi medida a partir das suas micrografias de secção transversal. Como todas as deposições feitas neste trabalho tiveram a duração de uma hora, as taxas de deposição representadas na Figura 4.6 são diretamente proporcionais às espessuras dos filmes.

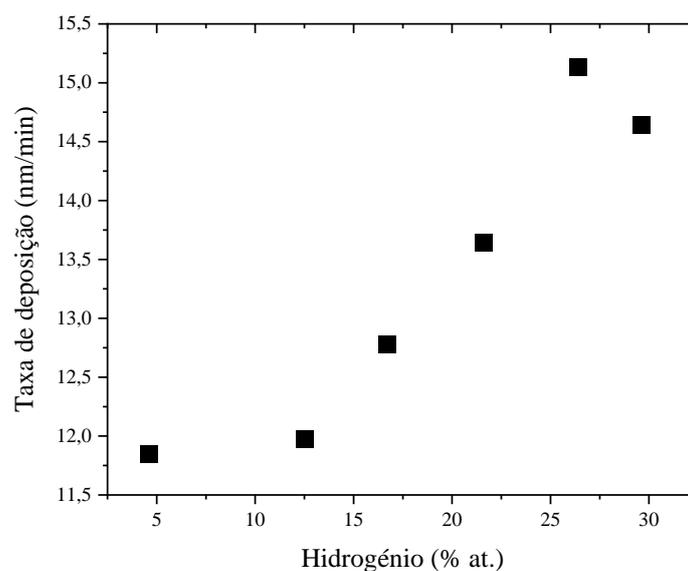


Figura 4.6. Taxas de deposição das várias amostras

De uma forma geral, a taxa de deposição aumenta com o teor em hidrogénio nos filmes de DLC. O filme depositado por DOMS em plasma de Ar puro apresenta uma taxa de deposição de 11,8 nm/min, comparável com os valores obtidos noutros trabalhos em condições semelhantes de deposição [20,39]. A taxa de deposição dos filmes depositados com os maiores teores de hidrogénio situa-se perto dos 15 nm/min, o que representa um aumento aproximado de 27 %. A explicação mais plausível para o aumento da taxa de deposição é a dissociação das espécies carbónicas no gás de descarga [40]. Os átomos de carbono resultantes desta dissociação em vez de participarem na pulverização do alvo, deslocam-se para o substrato e participam diretamente no crescimento do filme, aumentando assim a sua taxa de deposição.

4.3. Caracterização Mecânica

Para a caracterização mecânica, foi utilizado o método de nanoindentação com um indentador de diamante, como foi dito no capítulo anterior. Este método permite obter os valores do módulo de Elasticidade (também conhecido por módulo de Young) reduzido, bem como, aos valores da dureza do filme. Nos gráficos da Figura 4.7 estão representados os desse mesmo método para as cargas de indentação de 5 mN (esquerda) e de 10 mN (direita).

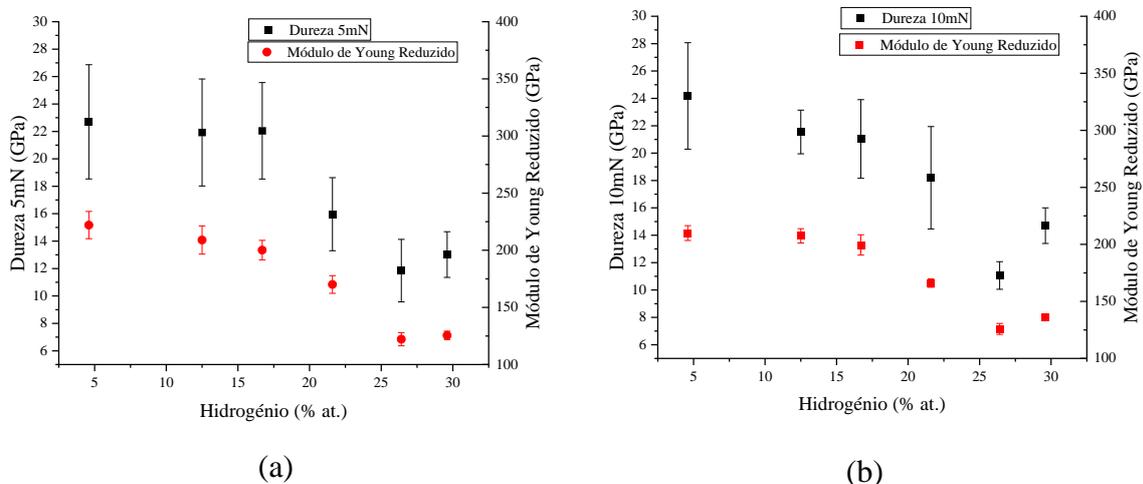


Figura 4.7. Dureza e Módulo de Elasticidade para a carga de (a)5mN; e (b) 10mN

Analisando os dados para ambas as cargas, verifica-se que a variação das propriedades mecânicas é idêntica. Os valores de dureza encontram-se entre os 11 e os 24 GPa, já os do módulo de elasticidade reduzido rondam os 120GPa e os 220GPa, tanto para a carga de 5 mN como para a de 10 mN. No entanto há uma ligeira diferença entre os gráficos para as duas cargas. Isto pode significar uma ligeira influencia da intercamada e do substrato. A razão deste acontecimento pode ser a indentação ultrapassar os 10% da espessura do filme, que é, normalmente, o valor máximo para não haver tal influência. Logo estes dados podem ser algo dúbios, no entanto, irão ser analisadas na mesma.

Começando pela primeira amostra que foi depositada numa atmosfera livre de metano (amostra com 4,6% at. de hidrogénio), esta possui uma dureza entre os 22,7 GPa e 24,2 GPa, para 5 mN e 10 mN, respetivamente. A série com 12,5% at. de hidrogénio tem uma dureza aproximadamente igual a 21,5 GPa para ambas as cargas. O mesmo acontece para a série de 16,7% at. de hidrogénio. Mas devido às janelas de erro serem tão grandes, não é possível retirar qualquer conclusão sobre a variação dos valores das propriedades mecânicas nestas três primeiras amostras.

No entanto, o valor da amostra com 21,6% at. de hidrogénio vê a sua dureza diminuir, em relação às amostras anteriores, para a carga de 5 mN. O seu valor, para essa carga foi de 15,9 GPa, mas para a outra, este foi de 18,2 GPa, o que não permite confirmar essa descida devido às grandes janelas de erro.

Mas essa a tendência descendente de dureza com o aumento do teor de hidrogénio é confirmada pelos valores para a amostra com 26,4% at. de hidrogénio. Isto porque, tanto a dureza, como o módulo de elasticidade descem em ambas as cargas. Para a carga de 5 mN, a dureza do filme foi de 11,8 GPa, para 10 mN, o valor foi de 11,06 GPa.

Ao contrário da tendência decrescente na amostra anterior, a dureza para a última amostra aumentou. Esse aumento é claro para o caso da carga de 10mN, e mais dúbio para a outra carga. Para os 10mN, a dureza aumentou para os 14,1 GPa. Isto pode ter acontecido devido a alguma anormalidade no processo de deposição, como por exemplo, o alvo estar mais desgastado.

Portanto, uma análise completa dos dados da nanoindentação, permite verificar uma tendência descendente dos valores de dureza, e também de módulo de elasticidade reduzido, em relação ao aumento da concentração do hidrogénio na matriz de carbono. No entanto,

essa tendência não pode ser confirmada no que toca aos dados das primeiras amostras devido às pequenas variações e altas janelas de erro.

Como foi visto no capítulo do estado de arte, um dos aspetos que influencia as propriedades mecânicas de um filme de DLC é a percentagem de carbono sp^3 em relação ao sp^2 . O facto de a dureza diminuir com presenças de hidrogénio superiores a aproximadamente 20%, pode ter a ver com este facto. Isto porque, mais hidrogénio, aumenta as ligações C-H e diminui as ligações C-C sp^3 . O que faz diminuir as propriedades mecânicas do filme de carbono. No entanto, todas as amostras, mesmo as menos duras, podem ser consideradas como revestimentos duros, visto a sua dureza ser superior a 10 GPa.

4.4. Caracterização Tribológica

Como foi explicitado no capítulo anterior, tanto o coeficiente de atrito como as taxas de desgaste foram determinadas com recurso à técnica de pino-disco. O gráfico da Figura 4.8 representa os coeficientes de atrito medidos ao longo destes testes. Como foi dito no capítulo anterior, estes tiveram a duração de 160000 ciclos (aproximadamente 2,5km de distância percorrida), significando que, para os parâmetros utilizados, tiveram a duração de aproximadamente 14 horas para cada amostra.

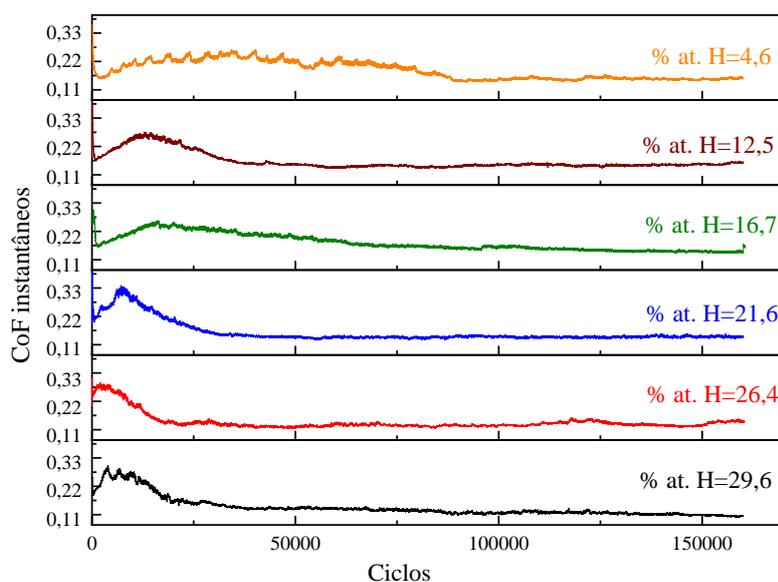


Figura 4.8. CoF's instantâneos das várias amostras

Os valores dos coeficientes instantâneos para estes tipo de métodos possuem um comportamento característico. Esse comportamento é constituído por duas fases. A primeira, normalmente chamada de *running in period*, ou fase de rodagem, que é caracterizada por valores mais altos. Mas, eventualmente, a linha dos valores do CoF tendem a convergir para uma linha horizontal, que representa a segunda fase, a fase estável. Neste regime, as superfícies em movimento já estão adaptadas uma à outra, e, portanto, os valores dos coeficientes tendem a ficar constantes. Os valores obtidos para todas as amostras, embora possuam algumas diferenças, têm as duas fases claramente representadas. A amostra depositada em argon puro demorou muito tempo a atingir o regime de estável, bem como a amostra com a percentagem de hidrogénio igual a 16,7% at.. Este facto pode ser devido à presença de detritos na pista de escorregamento, o que influencia os valores dos coeficientes. Os valores para as restantes amostras, embora não sejam exatamente iguais, todos possuem as duas fases (rodagem, regime estável) claramente representadas. É importante notar que alguns dos gráficos mostrados na figura anterior apresentam algumas interferências durante o regime estável, por exemplo, no do filme com 26,4% at. de hidrogénio. Isto pode ter acontecido devido a impurezas microscópicas que tenham caído na pista de desgaste.

Em seguida, estão representados no gráfico da Figura 4.9, foram obtidos os valores do CoF médio, a partir da média aritmética dos últimos 20000 ciclos dos CoF instantâneos, isto para captar os valores da fase estável do teste pino-disco.

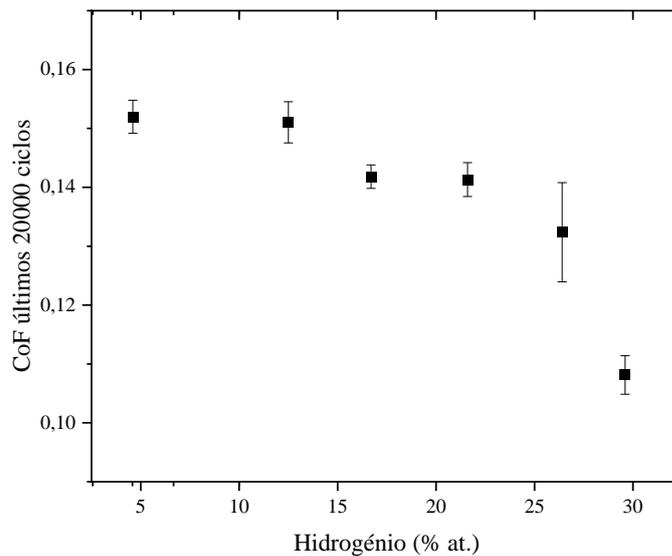


Figura 4.9. CoF's médios para as várias amostras

A primeira amostra é a que representa o valor de coeficiente de atrito mais elevado, sendo este de 0,15, no entanto a amostra seguinte vê o seu valor muito próximo do primeiro. O CoF para a amostra com 16,7% at. de hidrogênio é igual a 0,14, que representa uma queda em relação às duas séries anteriores, no entanto, para a série seguinte o valor do coeficiente médio mantém-se nos 0,14. Mas nas últimas duas séries, é onde esta propriedade tribológica vê os seus valores diminuírem mais significativamente, sendo que para os 26,4% e 29,6 % at. de hidrogênio, os valores de CoF são 0,13 e 0,11, respetivamente. Através da análise destes valores, é possível notar uma tendência descendente dos valores do coeficiente médio em relação ao aumento da concentração de hidrogênio no filme de DLC. Esta tendência pode ser muito promissora, pois pode significar que a mera presença de hidrogênio na matriz de carbono pode ajudar a combater as perdas de energia por atrito em situações de movimento entre duas superfícies. No geral, da primeira para a última série houve uma descida de 30% do valor inicial do CoF.

É importante notar que todos os valores se encontram na janela dos 0,16 e 0,10, o que significa que mesmo o valor do coeficiente de atrito mais alto (0,152) continua a ser um valor bastante inferior, no que toca a outros tipos de revestimentos cerâmicos usados, nomeadamente os de CrN [41].

A explicação para os valores reduzidos de coeficiente de atrito dos DLC é dada pela formação de uma camada de grafite, devido ao recozimento do carbono com o calor gerado

pelo atrito durante o movimento relativo das superfícies. Esta camada de carbono impede o contacto direto entre a superfície de DLC e a superfície de aço do pino, e devido à baixa resistência ao corte da grafite, permite que a superfície do DLC deslize sem grande atrito.

O facto de estes valores irem descendo, como já foi dito, à medida, que o teor de hidrogénio do filme aumenta, pode estar relacionado com a morfologia da superfície, já referida anteriormente. No entanto, como Erdemir et al estudou, em ambientes húmidos os coeficientes de atrito de DLC hidrogenados e não hidrogenados são muito mais próximos. O que não acontece em ambientes secos, onde os não hidrogenados tem coeficientes muito maiores. O mesmo autor conclui: filmes de DLC depositados com percursos cada vez mais ricos em hidrogénio possuíam coeficientes de atrito cada vez mais baixos. Isto corrobora os resultados obtidos neste estudo. Ou seja, filmes cada vez mais ricos em hidrogénio, possuem coeficientes de atrito cada vez menores [42,43]

No que toca a propriedades tribológicas, embora o coeficiente de atrito seja bastante útil para conhecer o comportamento tribológico de uma superfície, este não é suficiente. Ou seja, o CoF tem de ser complementado com outra propriedade que permitirá perceber se o material se desgasta muito ou não. Para isso aplicou-se um conjunto de métodos que têm como fim chegar às taxas de desgaste. Estas permitirão comparar os filmes das diferentes séries em relação à sua capacidade de deslizar sem se desgastar.

O primeiro passo aplicado foi, com recurso às amostras de filmes usadas nos testes de pino-disco, colocá-los no perfilómetro, localizado no laboratório de Construções Mecânicas do DEM, e obter as secções das pistas de desgaste. Essas secções são representadas no gráfico da Figura 4.10.

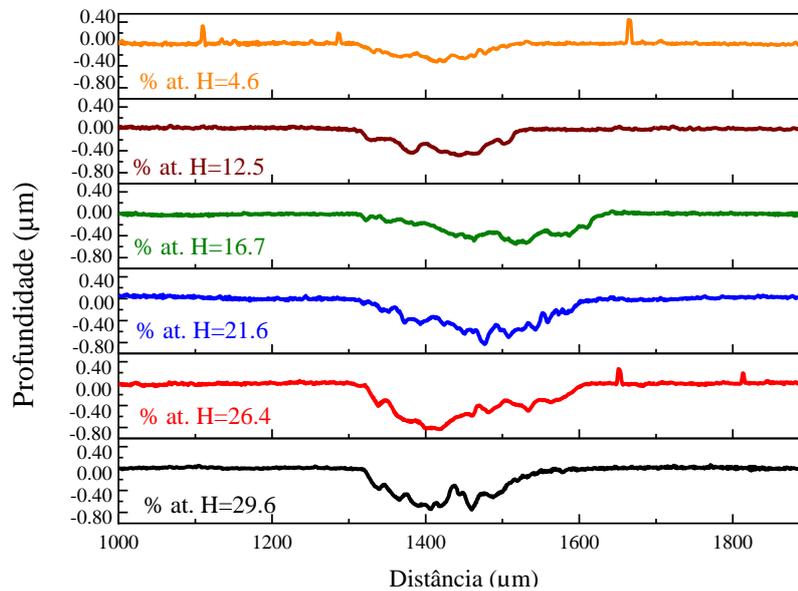


Figura 4.10. Perfis das pistas de desgaste para cada amostra

Ao analisar as pistas representadas na figura anterior, é possível criar algumas hipóteses, antes da análise das taxas de desgaste. Nesta figura, é claramente visível o aumento da área que representa o material desgastado. Daqui, é possível concluir que, provavelmente, a taxa de desgaste aumentará com o aumento do teor de hidrogênio no filme de carbono.

Como foi detalhado no subcapítulo 3.2.3, a partir do cálculo da área das pistas anteriormente analisadas é possível chegar aos valores das taxas de desgaste, valores esses que estão representados no gráfico da Figura 4.11.

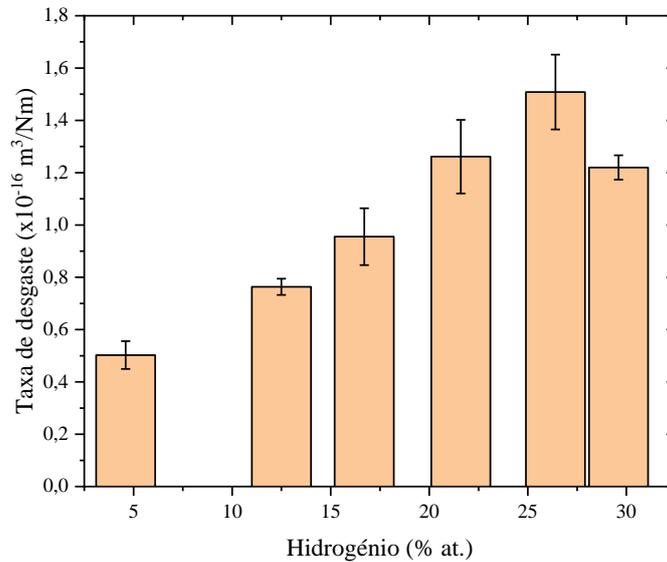


Figura 4.11. Taxas de desgaste específica de cada amostra

O valor mínimo da taxa de desgaste é obtido para a amostra depositada em argon puro, em que o valor calculado foi $0,50 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{mN}$, que vai de acordo com a literatura para os filmes de DLC não hidrogenados [39]. Para as séries de 12,5%, 16,7% e 21,6% de hidrogénio, o valor de taxa de desgaste específica vai aumentando incrementalmente, passando pelos valores de 0,76, 0,96 e $1,26 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{mN}$. O ponto onde a taxa de desgaste vê o seu ponto máximo, é nos 26,4% onde chega ao valor de $1,51 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{mN}$, e depois, para a última série, a taxa desce, acabando nos $1,21 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{mN}$.

Analisando os valores no geral, é fácil notar a tendência ascendente da taxa de desgaste em relação ao aumento da percentagem de hidrogénio. Isto confirma a hipótese criada aquando da pré-análise das pistas de desgaste e da sua forma. No entanto, esta tendência não inclui a diminuição do valor da taxa na última série.

É interessante notar, a relação que os dados da taxa de desgaste possuem comparativamente aos obtidos através da nanoindentação. Isto porque parece haver uma relação inversa entre as duas propriedades para os filmes depositados neste trabalho. Ou seja, esta relação inversa significa que, quanto maior for a dureza de um filme menor é sua taxa de desgaste. A confirmação desta hipótese pode ser dada pela tendência descendente da dureza nas primeiras 5 séries aliada a tendência ascendente da taxa de desgaste nessas mesmas séries. E também pelo facto de para a última série a dureza aumentar e a taxa de desgaste diminuir. Portanto, embora não seja muito claro, parece haver uma ligação entre a

dureza e a taxa de desgaste de filmes de DLC. Esta relação vai de encontro com a equação de *Archard's*, que diz que a taxa de desgaste de uma superfície é inversamente proporcional à sua dureza [9].

Para confirmar o aumento do volume desgastado em relação ao aumento do hidrogénio, foram tiradas micrografias SEM às pistas de desgaste e também feita uma análise de EDS às mesmas. A análise das micrografias e também dos dados de EDS é feita no anexo A.

5. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho é avaliação da incorporação de hidrogénio em filmes de DLC depositados por DOMS, uma variante do HiPIMS. Neste foram depositados filmes de carbono com concentrações atómicas de hidrogénio crescentes desde 4,6 até 29,6 % at..

A incorporação de teores crescentes de hidrogénio nos filmes resultou na alteração da sua morfologia superficial. Enquanto o filme depositado com o menor teor de hidrogénio apresenta uma morfologia do tipo couve-flor, os filmes depositados com maiores teores de hidrogénio apresentam uma morfologia globular que se torna anisotrópica para os maiores teores em hidrogénio.

Apesar da incorporação de hidrogénio nos filmes resultar na deposição de microestruturas mais densas, o teor de árgon retido nos filmes diminuiu, o que parece indicar uma diminuição do bombardeamento iónico durante o crescimento dos filmes. Estes resultados algo contraditórios foram explicados pela dissociação do metano no gás de descarga durante o processo de deposição.

A taxa de deposição dos filmes de DLC aumenta com a introdução de maiores quantidades de hidrogénio, registando-se um aumento de 27 % para o caso dos filmes depositados com maiores teores de hidrogénio. Este resultado foi também explicado com base na dissociação dos CH_4 no plasma já que os átomos de C resultantes desse processo contribuem diretamente para o aumento da taxa de deposição,

Tanto a dureza como o módulo de Young reduzido dos filmes de DLC diminuíram com a incorporação de quantidades crescentes de hidrogénio nos filmes. A dureza diminuiu de 24 para 11 GPa, o que corresponde a uma diminuição de perto de 54 %. Já o módulo de Young reduzido diminuiu para metade, desde 220 até 120 GPa. No entanto todos os filmes podem ser considerados como revestimentos duros, pois todos possuem durezas maiores de 10 GPa.

A coeficiente de atrito dos filmes de DLC diminui em quase 30% com a introdução de hidrogénio nos filmes, desde 0,15 até 0,11. Pelo contrário, devido à descida da dureza dos filmes com o aumento de seu teor em hidrogénio, a taxa de desgaste específica aumentou desde valores perto de $0,5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{mN}$ até valores perto de $1,5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{mN}$. Logo, embora os filmes com maior teor de hidrogénio possuam melhores coeficientes de atrito, permitindo reduzir perdas de energia por fricção, estes também se desgastam mais rapidamente.

Tendo em vista a aplicação proposta para os filmes de DLC produzidos neste trabalho, os filmes com nível de hidrogénio intermédio (12,5, 16,7 e 21,6 % at. de hidrogénio) são os que apresentam características mais satisfatórias. Isto porque apresentam durezas relativamente elevadas (a rondar os 22GPa) complementadas por coeficientes de atrito e taxas de desgaste mais baixos (aproximadamente 0,14 e $1 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{mN}$, respetivamente) do que o filme depositado somente com Ar no gás de descarga.

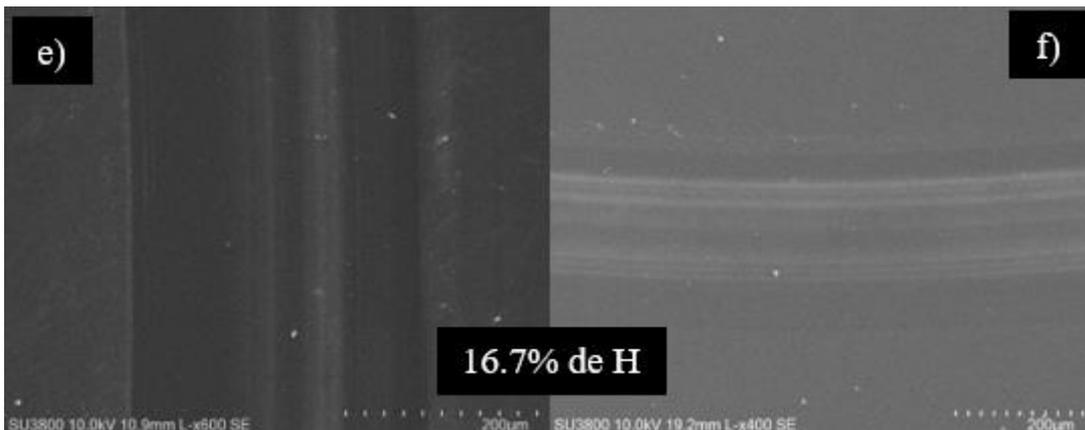
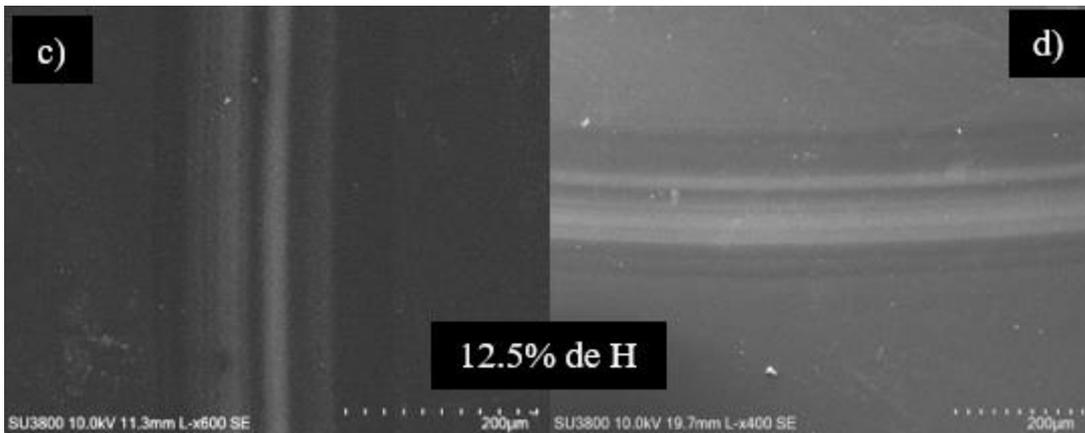
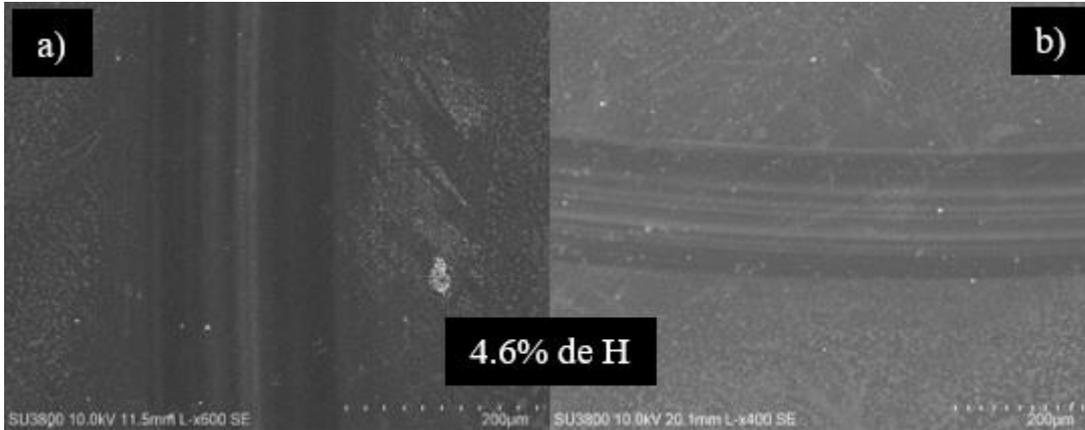
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribol Int.* 47 (2012) 221–234. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>.
- [2] P. Andersson, J. Tamminen, C.E. Sandström, Piston ring tribology: A literature survey, *VTT Tiedotteita - Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus.* (2002) 3–105.
- [3] A.W. Zia, M. Birkett, Deposition of diamond-like carbon coatings: Conventional to non-conventional approaches for emerging markets, *Ceram Int.* 47 (2021) 28075–28085. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.005>.
- [4] R. Ferreira, Ó. Carvalho, L. Sobral, S. Carvalho, F. Silva, Influence of morphology and microstructure on the tribological behavior of arc deposited CrN coatings for the automotive industry, *Surf Coat Technol.* 397 (2020) 126047. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126047>.
- [5] E. Broitman, L. Hultman, Advanced Carbon-Based Coatings, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. (2016) 1–25. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.09211-0>.
- [6] H.O. Pierson, Graphite Structure and Properties, Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes. (1993) 43–69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1339-1.50008-6>.
- [7] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon, *J Appl Phys.* 42 (1971) 2953–2958. <https://doi.org/10.1063/1.1660654>.
- [8] A. Erdemir, C. Donnet, Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects, *J Phys D Appl Phys.* 39 (2006). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/18/R01>.
- [9] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 37 (2002) 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
- [10] B. Schultrich, Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I: Basics, Structure and Preparation, Springer, 2018.
- [11] D.K. Rajak, A. Kumar, A. Behera, P.L. Menezes, Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings : Classification , Properties , and Applications, (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/app11104445>.
- [12] J. Robertson, Plasma deposition of diamond-like carbon, *Jpn J Appl Phys.* 50 (2011). <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.01AF01>.
- [13] A. Erdemir, J.M. Martin, Superior wear resistance of diamond and DLC coatings, *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 22 (2018) 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.11.003>.
- [14] J. Koskinen, A. Anttila, M. Trkula, Tribological characteristics of diamond-like films deposited with an arc-discharge method, *J Mater Res.* 5 (1990) 2524–2530. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2524>.
- [15] D.H. CHO, Y.Z. LEE, Evaluation of ring surfaces with several coatings for friction, wear and scuffing life, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition).* 19 (2009) 992–996. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60393-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60393-3).
- [16] Y. Liu, A. Erdemir, E.I. Meletis, A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films, *Surf Coat Technol.* 82 (1996) 48–56. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02623-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02623-1).

- [17] J. Vetter, 60years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications, *Surf Coat Technol.* 257 (2014) 213–240. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.017>.
- [18] A. Grill, Diamond-like carbon : state of the art, 8 (1999) 428–434.
- [19] M.T.V. A. Cavaleiro, “PVD,” *Engenharia de superfícies e degradação e proteção de superfícies*, (1995) 6–34.
- [20] Resende, T. (2019). “Efeito da pressão de deposição nas propriedades dos revestimentos compostos de carbono produzidos por DOMS para a indústria automóvel”. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica. Departamento de Engenharia Mecânica. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra.
- [21] H. Hofsäass, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning, Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 66 (1998) 153–181. <https://doi.org/10.1007/s003390050652>.
- [22] M. Raza, Synthesis of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films by HiPIMS-based processes, Linköpings University, 2012.
- [23] R.P.C. da S. Martinho, Revestimentos PVD mono e multicamada para moldes utilizados na injeção de plásticos reforçados, (2009) 175.
- [24] V. Kouznetsov, K. MacÁk, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities, *Surf Coat Technol.* 122 (1999) 290–293. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00292-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00292-3).
- [25] A.P. Ehiasarian, R. New, W.D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov, Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas, *Vacuum.* 65 (2002) 147–154. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00475-4](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00475-4).
- [26] J. Böhlmark, Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering, Linköping University, 2012. <http://liu.diva-portal.org/smash/get/diva2:22370/FULLTEXT01>.
- [27] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, *Surf Coat Technol.* 204 (2010) 1661–1684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>.
- [28] J. Leitão, Estudo preliminar da deposição de carbono por DOMS, Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, 2016.
- [29] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin Solid Films.* 513 (2006) 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.033>.
- [30] D. Lundin, K. Sarakinos, An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering, *J Mater Res.* 27 (2012) 780–792. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.8>.
- [31] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson, U. Helmersson, On the film density using high power impulse magnetron

- sputtering, *Surf Coat Technol.* 205 (2010) 591–596.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.041>.
- [32] D.J. Christie, Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 23 (2005) 330–335. <https://doi.org/10.1116/1.1865133>.
- [33] D. Lundin, *The HiPIMS Process*, Linköping University, 2010.
- [34] Ferreira, F. (2017), “Process-properties relations in deep oscillation magnetron sputtering” Doctoral Thesis in Mechanical Engineering, Surface Engineering, Mechanical Engineering Department of the Faculty of Sciences and Technology of the University of Coimbra, Coimbra.
- [35] J. Lin, W.D. Sproul, R. Wei, R. Chistyakov, Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses, *Surf Coat Technol.* 258 (2014) 1212–1222. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.061>.
- [36] J. Lin, B. Wang, W.D. Sproul, Y. Ou, I. Dahan, Anatase and rutile TiO₂ films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering, *J Phys D Appl Phys.* 46 (2013). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/8/084008>.
- [37] F. Ferreira, A. Aijaz, T. Kubart, A. Cavaleiro, J. Oliveira, Hard and dense diamond like carbon coatings deposited by deep oscillations magnetron sputtering, *Surf Coat Technol.* 336 (2018) 92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.055>.
- [38] J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *J Appl Phys.* 24 (1953) 981–988. <https://doi.org/10.1063/1.1721448>.
- [39] F. Ferreira, R. Serra, A. Cavaleiro, J. Oliveira, Diamond-like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering in Ar-Ne discharges, *Diam Relat Mater.* 98 (2019) 107521. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107521>.
- [40] J. Lin, X. Zhang, P. Lee, R. Wei, Thick diamond like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering, *Surf Coat Technol.* 315 (2017) 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.044>.
- [41] J. Lin, W.D. Sproul, J.J. Moore, Surface & Coatings Technology Tribological behavior of thick CrN coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering, *Surf Coat Technol.* 206 (2012) 2474–2483.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.053>.
- [42] A. Erdemir, The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films, *Surf Coat Technol.* 146–147 (2001) 292–297.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01417-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01417-7).
- [43] K.A.H. al Mahmud, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, H.M. Mobarak, N.W.M. Zulkifli, An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 40 (2015) 90–118.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2014.940441>.

ANEXO A – ANÁLISE SEM/EDS DAS PISTAS DE DESGASTE



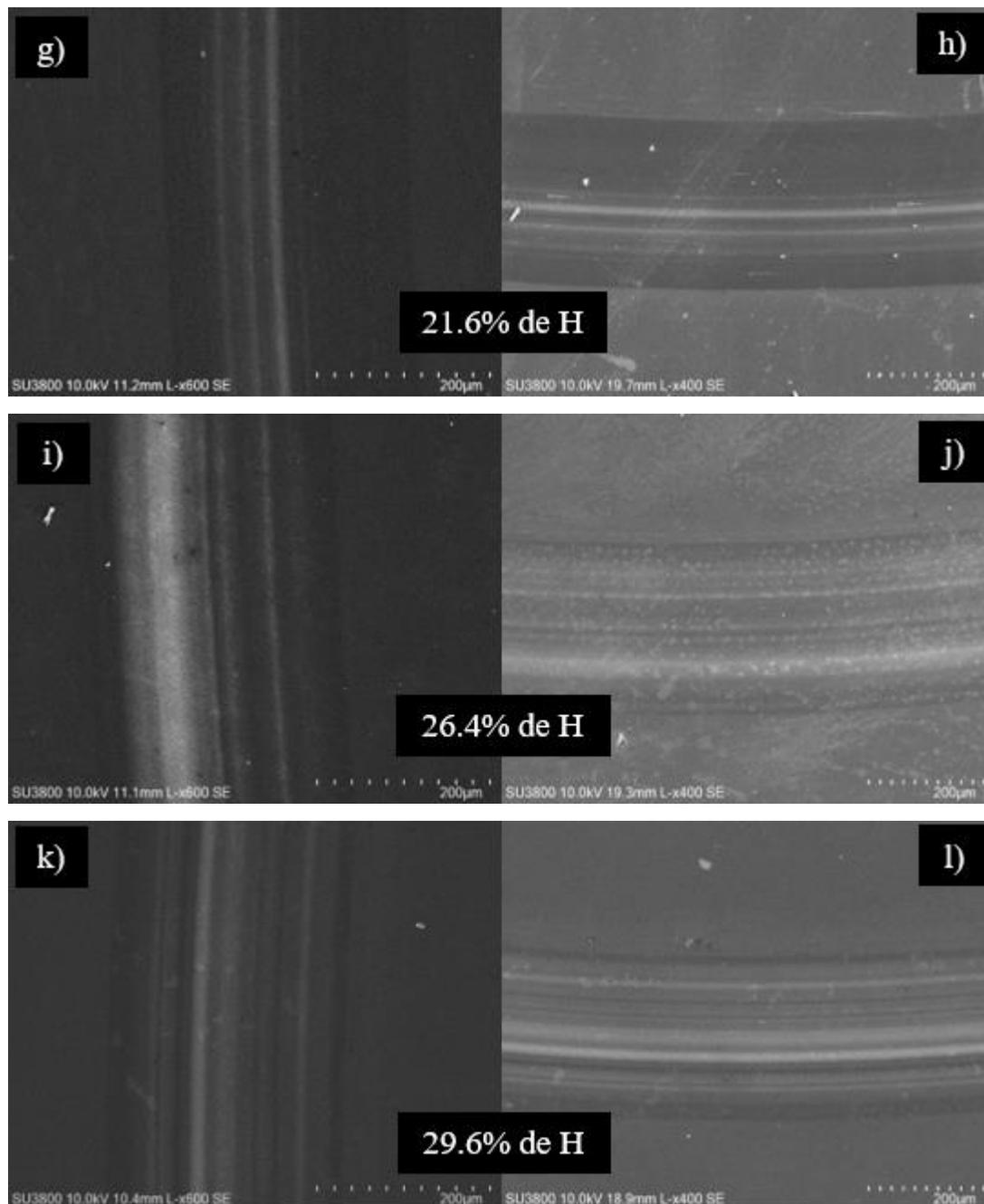


Figura A.1. Perfis das pistas de desgaste para cada amostra

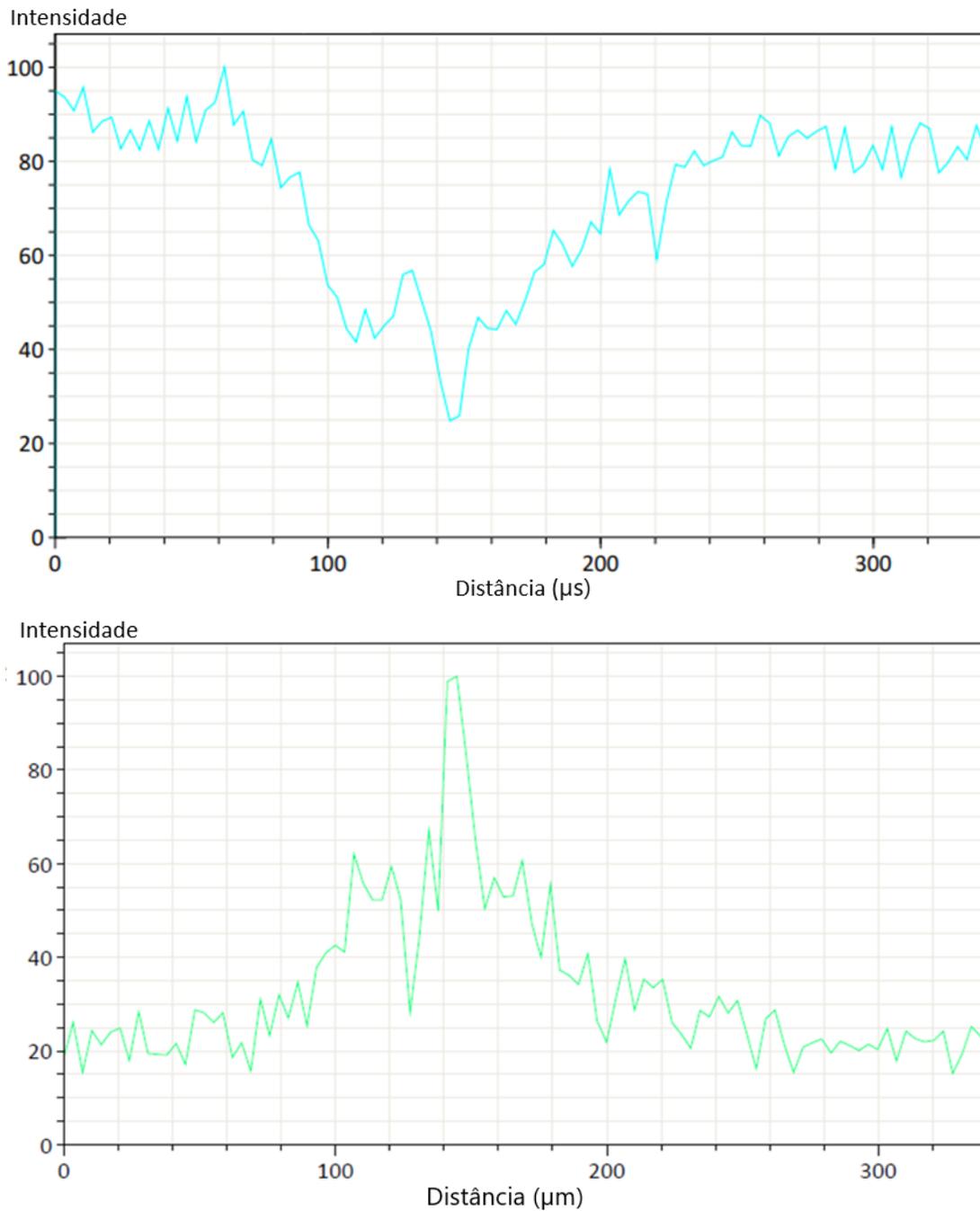


Figura A.2. Concentração de Carbono (em cima, linha azul) e Oxigênio (em baixo, linha verde) ao longo da pista de desgaste para a amostra de filme de DLC com 29.6% de hidrogênio na sua constituição.

Ainda para avaliar as pistas e o desgaste delas, foi utilizada a técnica SEM. As micrografias capturadas por estas, estão representadas na Figura A.1. Estas figuras foram capturadas pelo SEM localizado no DEM, e não apresentam a mesma ampliação das do SEM utilizado para retirar a espessura e a morfologia superficial do filme. Nesta figura as da

esquerda são ampliações de 600X e foram capturadas sem inclinação do porta substratos. As da direita, com o intuito de melhor verificar o relevo interno das pistas, foram capturadas com 10° de inclinação das amostras, com uma ampliação de 400X. Embora algumas imagens estejam algo contaminadas por algumas manchas, é possível verificar uma clara tendência. Esta consiste no aumento das pistas de desgaste à medida que o hidrogénio no filme aumenta. Portanto, as imagens capturadas no SEM vêm corroborar a teoria de que à medida que o filme vê o seu conteúdo de hidrogénio aumentar, este fica cada vez menos resistente ao desgaste.

A análise por SEM das pistas foi novamente complementada por uma análise de EDS, de todas as pistas de desgaste de todas as amostras. Nesta análise houve um elemento comum a estas. Foi que a concentração de oxigénio nas pistas de desgaste é maior do que em relação ao resto do filme, como dá para ver na Figura A.2, que representa a concentração de oxigénio ao longo da pista de desgaste da amostra com mais hidrogénio. Este facto pode ter a ver com a camada de transferência (camada de grafite) capturar oxigénio aumentando a concentração desse na zona onde ela se situa, pistas de desagaste.