

Estudo do Comportamento Tribológico de filmes DLC dopados com Ag

Fábio Ricardo Vieira Ribeiro

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica na Especialidade de Sistemas de Produção

Júri

Presidente: Professora Doutora Marta Cristina Cardoso de Oliveira
Orientadores: Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho
Investigadora Noora Kristiina Alves de Sousa Manninen
Vogal: Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho

Julho, 2012

Aos meus pais, à minha irmã e à Ana

Agradecimentos

A realização do trabalho apresentado só foi possível devido ao apoio e colaboração de um conjunto de pessoas, que muito fizeram por mim ao longo desta etapa.

Em primeiro lugar, aos meus pais e irmã por todo o apoio, incentivo, carinho, motivação, pois foram imprescindíveis para a concretização de todas as etapas ao longo da minha vida.

À Ana, pelo apoio, carinho e pela paciência nestes últimos meses.

Ao Prof. Doutor Albano Cavaleiro, por me ter aceite como orientando, pelo conhecimento transmitido, por ter estado sempre presente, pelas orientações, sugestões que de muito serviram para a concretização deste projeto.

À Noora e à Ana Escudeiro por toda a orientação, discussão sobre o tema e por toda a transmissão de conhecimento que de muito serviu para a perceção sobre o tema.

A todos os colegas do laboratório pela amizade, paciência, ajuda na realização de ensaios e pela boa disposição e bom ambiente que vivi todos os dias. Ao IPN e colaboradores pela disponibilização de equipamentos imprescindíveis para a concretização deste trabalho.

A todos os amigos que fiz nesta cidade por todos os momentos passados ao longo destes anos, momentos que marcaram e ficam para sempre. Por fim aos amigos que, apesar de encontros escassos aos fins de semana foram importantes para descomprimir.

A todos, Muito Obrigado,

Fábio Ribeiro

Resumo

A evolução tecnológica conduz à necessidade de utilização, em diversas aplicações, de revestimentos auto-lubrificantes, devido à impossibilidade de empregar um lubrificante líquido. O carbono tipo diamante (DLC: *Diamond-like Carbon*) é comumente conhecido pelo seu baixo coeficiente de atrito e taxa de desgaste e, por mais, tem despertado interesse devido à diversidade de características aquando da sua dopagem. Quando se emprega um revestimento DLC num componente, este forma uma camada de transferência, melhorando o contacto entre as superfícies, e desta forma aumenta o tempo de vida útil do equipamento. Devido à aplicação destinada para os revestimentos foram realizados ensaios tribológicos a seco, de forma a simular a sua utilização como revestimento auto-lubrificante.

Os revestimentos foram produzidos por pulverização catódica em magnetrão, com diferentes teores de prata, por forma a avaliar a sua influência quando dopada na matriz do DLC. Foram avaliadas as propriedades estruturais, mecânicas e adesivas, por fim, realizaram-se ensaios tribológicos em ambiente não lubrificado, esperando com isso, compreender os fenómenos de atrito e desgaste a que os revestimentos estão sujeitos.

Verificou-se que a prata introduzida nos revestimentos até concentrações de 6 %at. não induz variações estruturais no DLC, pelo contrário a adição de 13 %at. promoveu a formação de nanocristais de prata e da organização do carbono em anéis aromáticos. A dopagem do DLC com 13 %at. Ag incutiu a diminuição tanto das tensões residuais como da dureza, e melhorou a adesão dos revestimentos ao substrato. Observou-se a diminuição das pressões de contacto com a adição de prata, e uma redução do desgaste do elemento antagonista para teores de 6%at.e 13 %at. de Ag. Desta forma é possível concluir que a dopagem dos revestimentos com teores até 13 %at. de Ag não alteram significativamente as propriedades do DLC, no entanto é possível tirar proveito da sua dopagem para melhorar a adesão e diminuir as tensões residuais dos revestimentos.

Palavras-chave: Revestimentos auto-lubrificantes, Revestimentos DLC, Prata, Tribologia.

Abstract

With the technological developments the need for use the self-lubricating coating, in various applications, increase due to the impossibility of employing a liquid lubricant. The DLC is commonly known for its low coefficient of friction and low wear rate, and more, has attracted attention because of the different characteristics when they are doped. When employing a DLC coating on a component it forms a transfer layer, improving the contact between the surfaces, thereby increasing the useful life of the equipment. Due to the application intended for tribological coating the tests were performed at dry, to simulate their use as self-lubricating coating.

The coatings were produced by magnetron sputtering, with different amounts of silver, in order to evaluate the influence of the silver when doped in the DLC. The work consists in evaluate the structural, mechanical and adhesive proprieties. Finally, the tribological tests were performed at dry lubricant, hoping to comprise the phenomena of friction and wear to which the coatings are subject.

It was found that the silver introduced into the coating up to concentrations of 6 %at. doesn't induce structural changes in the DLC, however the addition of 13 %at. promoted the formation of nanocrystals of silver and organization of carbon in aromatic rings. The addition of Ag (13 %at.) promotes the decrease of the residual stresses, hardness and improves the adhesion of coatings to the substrate. There was a decrease in contact pressure with the addition of silver and a reduction in the wear of counterpart. In this sense, coatings doped with Ag concentrations up to 13 %at. improve the adhesive properties of the DLC, and the wear of the counter body, making it possible to take advantage of Ag bactericidal properties without affecting the coating characteristics.

Keywords Self-lubricants, DLC Coatings, Silver, Tribology.

Índice

Introdução.....	1
1. Revisão bibliográfica.....	3
1.1. Tribologia.....	3
1.1.1. Atrito.....	4
1.1.2. Desgaste.....	4
1.1.3. Lubrificação.....	5
1.2. Revestimentos auto-lubrificantes.....	6
1.3. Diamond-like Carbon (DLC).....	7
1.3.1. Propriedades mecânicas e tribológicas.....	10
2. Materiais e Métodos.....	13
2.1. Materiais.....	13
2.1.1. Alvos e Gases.....	13
2.1.2. Substratos.....	14
2.2. Deposição.....	15
2.2.1. Procedimento de deposição.....	16
2.3. Métodos de Caracterização Básica.....	18
2.3.1. Espessura.....	19
2.3.2. Composição química.....	20
2.3.3. Estrutura e tamanho de grão.....	21
2.3.4. Estrutura molecular.....	22
2.3.5. Dureza e módulo de elasticidade.....	22
2.3.6. Tensões Residuais.....	23
2.3.7. Adesão.....	24
2.4. Caracterização tribológica.....	24
3. Análise e discussão de resultados.....	28
3.1. Introdução.....	28
3.2. Caracterização básica.....	29
3.2.1. Composição química.....	29
3.2.1. Estrutura e tamanho de grão.....	30
3.3. Propriedades mecânicas.....	34
3.3.1. Dureza e módulo de elasticidade.....	34
3.3.2. Tensões residuais.....	36
3.3.3. Adesão.....	37
3.3.4. Caracterização tribológica.....	41
4. Conclusões.....	48
Referências Bibliográficas.....	50

Índice de Figuras

Figura 1.1. Modos de desgaste: (a) adesivo, (b) abrasivo, (c) fadiga, (d) corrosivo. (Adaptado [8])	5
Figura 1.2. Propriedades tribológicas dos revestimentos DLC	7
Figura 1.3. Diagrama de fases ternário das ligações presentes nos DLC (Adaptado [11])... 8	
Figura 1.4. Diagrama representativo do contacto tribológico (Adaptado [19])	12
Figura 2.1. Câmara de deposição, a), e respetivo interior, b), com os alvos de carbono, titânio e porta substratos.....	15
Figura 2.2. Alvo de carbono com pastilhas de prata.	16
Figura 2.3. Ilustração esquemática do modelo esfera-plano para a determinação da espessura do revestimento [28].	20
Figura 3.1. Representação esquemática da intercamada realizada no processo de deposição.	28
Figura 3.2. Evolução do teor de prata e da taxa de deposição com o aumento da razão das áreas de erosão.....	30
Figura 3.3. Difractogramas de raios-X do DLC e dos filmes dopados com prata, com a identificação dos picos de TiN, TiCN e Ag.	31
Figura 3.4. Espectros <i>Raman</i> dos filmes.	33
Figura 3.5. Evolução da dureza com a adição de elementos dopantes (Ag e Ti) na matriz DLC.	36
Figura 3.6. Evolução da dureza e tensões residuais com o teor de prata.....	37
Figura 3.7. Micrografias óticas das pistas de indentação deslizante e respetivas cargas críticas Lc2 e final das indentações para os filmes depositados.....	39
Figura 3.8. Evolução da carga crítica, Lc ₂ , em função do aumento da quantidade do teor de prata nos revestimentos.	40
Figura 3.9. Micrografias óticas das indentações e respetiva caracterização.	41
Figura 3.10. Evolução das pressões de contacto médias.	42
Figura 3.11. Evolução do coeficiente de atrito com a distância percorrida e coeficiente de atrito das amostras em estudo.....	43
Figura 3.12. Micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste.....	44
Figura 3.13. Coeficientes de desgaste do contra-corpo.	45
Figura 3.14. Pistas de desgaste obtidas por perfilometria 3D e respetivos perfis do ensaio pino-disco do substrato e do revestimento 13 AG.	46

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Substratos / Técnicas de Caracterização.....	14
Tabela 2.2. Parâmetros de deposição na produção da intercamada de adesão.....	17
Tabela 2.3. Parâmetros utilizados na deposição dos revestimentos de DLC-Ag.....	18
Tabela 2.4. Propriedades avaliadas e respectivas técnicas de caracterização.....	19
Tabela 3.1. Composição química em função dos parâmetros de deposição.....	29
Tabela 3.2. Posição dos picos D e G e razão de intensidades dos picos.....	33
Tabela 3.3. Propriedades mecânicas em função da concentração de Ag.....	34

INTRODUÇÃO

O aumento das restrições ambientais sobre o uso de lubrificantes assim como dos custos associados com o seu tratamento residual tem conduzido a uma diminuição significativa da sua utilização pela indústria. A tendência atual em tribologia moderna é a de limitar ou reduzir o uso de lubrificantes líquidos, tanto quanto possível, principalmente no que concerne a questões ambientais, o que resulta no aumento da utilização de revestimentos com propriedades auto-lubrificantes.

Há cerca de uma década que se tem notado um incremento na utilização de revestimentos auto-lubrificantes para aplicações específicas, como as indústrias aeroespacial, alimentar ou têxtil, aplicações biológicas, bombas químicas, discos rígidos, nas quais o uso de lubrificantes líquidos é impraticável [1, 2][2]. Por exemplo, é cada vez mais frequente a existência de equipamentos na indústria de processamento de alimentos com características que impedem o uso de lubrificantes líquidos, devido ao risco de contaminação dos próprios alimentos. Como já foi referido, os aspetos de conformidade ambiental induzem, também eles, a diminuição da utilização de lubrificantes.

Nas aplicações na indústria Metalomecânica tem sido sistematicamente exigida a diminuição concomitante do coeficiente de atrito e do desgaste. Em algumas aplicações, tais como ferramentas de corte, o desafio consiste em aumentar a resistência ao desgaste, para, assim, estender o tempo de vida dos componentes; em outras aplicações, a redução do coeficiente de atrito é crucial na hora de economizar energia. Pelo anteriormente exposto, facilmente se afere que a diminuição do consumo de energia e o aumento do tempo de vida dos equipamentos possibilitam uma redução no custo final dos produtos e, conseqüentemente, uma maior competitividade das empresas no mercado.

Contudo, os revestimentos auto-lubrificantes apresentam problemas como a vida útil limitada, a dificuldade de reposição, a oxidação associada ao envelhecimento e a sua degradação [2]. Assim o DLC tem sido um dos revestimentos mais promissores devido à sua fiabilidade e adaptação para uma série de aplicações. Para além disso, a sua dopagem tem vindo a ser estudada tendo em linha de conta a melhoria das suas propriedades,

nomeadamente no comportamento tribológico. A dopagem de metais nobres na matriz do DLC trata-se de um processo ainda em desenvolvimento.

O principal objetivo desta investigação passa por estudar o comportamento tribológico de filmes DLC, dopados com concentrações variáveis de prata (Ag), de modo a que se possa avaliar a sua utilização como revestimento auto-lubrificante. O método de deposição utilizado para a produção dos filmes é a deposição por pulverização catódica por magnetron em ambiente não reativo. Para melhorar a adesão ao substrato foi depositada uma intercamada complexa à base de Ti. Com a alteração do número de pastilhas de prata inseridas no alvo de carbono é possível obter filmes com diferentes teores de Ag. Este elemento foi utilizado como dopante, devido à sua ductilidade e ao facto de não formar carbonetos. A dopagem do DLC com metais nobres, como o cobre, a prata ou o ouro não tem sido explorada.

Esta dissertação está dividida em três capítulos principais, após esta breve introdução. O primeiro capítulo contempla uma revisão bibliográfica sumária, onde é referido o motivo da utilização de revestimentos auto-lubrificantes, bem como é feita uma breve contextualização dos DLC e a importância da sua dopagem. O segundo capítulo diz respeito à obtenção dos revestimentos e as técnicas utilizadas para a sua caracterização. O capítulo, análise e discussão de resultados, aborda as características básicas dos revestimentos, bem como as suas propriedades mecânicas e tribológicas. Por fim, mas não menos importante, são apresentadas as conclusões num resumo sucinto das principais características verificadas com a incorporação da prata no DLC.

1. REVISÃO BIBLOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão da investigação desenvolvida em torno dos revestimentos auto-lubrificantes, sendo dada uma maior ênfase aos revestimentos de DLC.

1.1. Tribologia

A tribologia, do grego “*tribos*” (=esfregar, deslizar), é a ciência responsável pelo estudo da interação entre superfícies, em movimento relativo. O termo surgiu na década de 60 do século XX, com a finalidade de definir a combinação interdisciplinar entre os campos de lubrificação, atrito e desgaste [3], que serão analisados mais à frente neste trabalho.

Na atualidade, as perdas económicas associadas ao atrito e desgaste representam cerca de 4% do produto interno bruto (PIB) em países industrializados [4], pelo que melhorias na prática de engenharia, que permitam uma melhor compreensão dos problemas de contacto mecânico levariam à possibilidade de diminuição de perdas nos processos industriais mecânicos e, portanto, a poupanças económicas significativas [3].

1.1.1. Atrito

O atrito pode ser definido como a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies [5]. O coeficiente de atrito, μ , é proporcional à carga normal entre os corpos, N , e independente da área das superfícies deslizantes [3]. Assim a força de atrito, F , é determinada pela equação que segue [5, 6]:

$$F = \mu \times N \quad (1.1)$$

O coeficiente de atrito é variável e depende de parâmetros operacionais (como a humidade, temperatura, velocidade e pressão de contacto), do lubrificante e das propriedades dos materiais que formam o par tribológico [4]. Este parâmetro permite-nos retirar informação sobre a energia consumida no movimento de dois corpos [7].

1.1.2. Desgaste

O desgaste é a perda progressiva de material a partir do movimento relativo de duas superfícies sólidas em contacto. Em sistemas tribológicos, a remoção do material é geralmente um processo, apesar de lento, contínuo e estável. Logo o desgaste passa a interferir com o funcionamento adequado dos equipamentos [5].

A Figura 1.1 ilustra os principais tipos de desgaste, sendo estes: o desgaste adesivo, abrasivo, corrosivo e à fadiga.

- a) *Desgaste adesivo* (Figura 1.1 (a)) ocorre em materiais em que as asperidades das duas superfícies estão em contacto. Estas podem fragmentar e serem transferidas de superfície para superfície, aumentando a sua área, e causando dano nas faces em contacto [5]. A perda de material pode-se verificar sob a forma de partículas de desgaste [8].
- b) *Desgaste abrasivo* (Figura 1.1 (b)) ocorre quando uma superfície dura desliza sobre uma superfície de igual ou menor dureza. O processo abrasivo pode ser dividido em desgaste a dois corpos, em que o elemento abrasivo é a superfície mais dura, e desgaste a três corpos, onde se forma um terceiro corpo (partículas soltas abrasivas ou partículas de desgaste). Este último geralmente começa como adesivo,

gerando partículas de desgaste abrasivas que permanecem na interface [5].

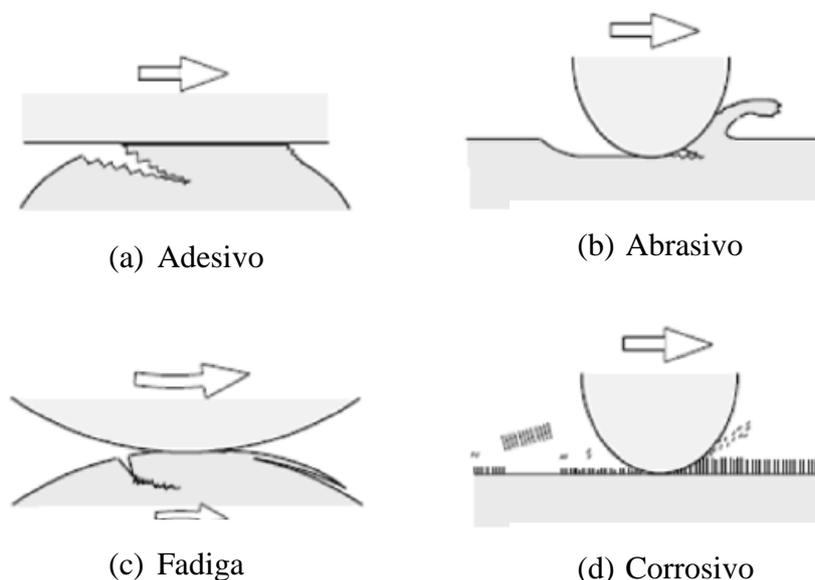


Figura 1.1. Modos de desgaste: (a) adesivo, (b) abrasivo, (c) fadiga, (d) corrosivo. (Adaptado [8])

c) *Desgaste à fadiga* (Figura 1.1 (c)) é observado em materiais que estão sujeitos a esforços cíclicos. O desgaste é provocado pela propagação de fissuras, que levam à formação de fragmentos. Neste tipo de desgaste é relevante o número de ciclos e o tempo decorrido até se verificar a falha à fadiga, ao invés da quantidade de material removido [5].

d) *Desgaste corrosivo* (Figura 1.1 (d)) é causado por uma reação química ou eletroquímica da interface com o meio ambiente [5].

1.1.3. Lubrificação

A lubrificação consiste na introdução/formação de um terceiro corpo entre as duas superfícies que se encontram em movimento, com a finalidade de reduzir o atrito e o desgaste. Os lubrificantes utilizados podem ser líquidos, gasosos ou sólidos [2], ficando os lubrificantes líquidos com a predominância de utilizações. Contudo, em muitas aplicações, tais como processamento de alimentos, bombas de químicos, tecnologia espacial e discos rígidos, a interposição de lubrificantes nem sempre é possível [7]. A utilização de revestimentos denominados como auto-lubrificantes tem vindo a ser cada vez mais uma

forma de garantir bons níveis de desempenho e durabilidade dos equipamentos, permitindo uma redução de atrito e desgaste.

1.2. Revestimentos auto-lubrificantes

Os componentes mecânicos atualmente utilizados funcionam por vezes em condições de lubrificação limite (o que promove a ocorrência de desgaste tribológico elevado) sendo que, nalgumas situações, a utilização de lubrificantes líquidos se torna totalmente inviável do ponto de vista tecnológico. O desenvolvimento de materiais com elevada resistência ao desgaste e baixo atrito é fundamental para garantir o bom desempenho e durabilidade destes componentes em condições extremas. A utilização de revestimentos auto-lubrificantes/lubrificantes sólidos surgem como uma solução eficaz na melhoria do desempenho de diversos componentes mecânicos, sujeitos a condições de desgaste. Estes revestimentos podem ser agrupados em duas categorias distintas: revestimentos macios e revestimentos duros.

A ideia original no uso de "revestimentos macios", para reduzir o atrito entre superfícies deslizantes não lubrificadas, foi proposta por Bowden e Tabor na década de 50, século XX. Uma vasta gama de metais (prata, chumbo e cobre) foi estudada e observou-se que o atrito era controlado principalmente por fenómenos adesivos resultantes da formação de micro-junções entre as faces de deslizamento [9]. Foi na década de 80 que se tornaram disponíveis no mercado os chamados revestimentos auto-lubrificantes de baixo atrito, entre os quais se encontra o sulfureto de molibdénio (MoS_2), depositado por deposição física em fase vapor (PVD¹), e o carbono (ex. a-C e a-C:H) depositados por PVD e deposição química em fase de vapor (CVD²) [7]. Por sua vez, os revestimentos com elevada resistência ao desgaste são baseados essencialmente em materiais duros ($H > 10$ GPa), tais como nitretos, carbonetos e óxidos metálicos, nomeadamente TiN, TiC, CrN, Al_2O_3 , WC, entre outros. Na maioria dos contactos tribológicos é difícil associar baixo coeficiente de atrito entre as superfícies e elevada resistência ao desgaste [9]. No entanto, os revestimentos DLC têm despertado interesse comercial em peças e componentes mecânicos devido às suas propriedades auto-lubrificantes, eficazes na diminuição do desgaste e atrito [10], apresentando um coeficiente de atrito em contactos DLC-aço a seco

¹ Do inglês "Physical vapour deposition"

² Do inglês "Chemical vapor deposition"

semelhante aos contactos aço-aço em ambiente lubrificado [11]. Estes revestimentos permitem aliar as propriedades dos sólidos lubrificantes com a elevada resistência ao desgaste Figura 1.1, característica dos revestimentos duros, o que lhes confere propriedades tribológicas excepcionais.

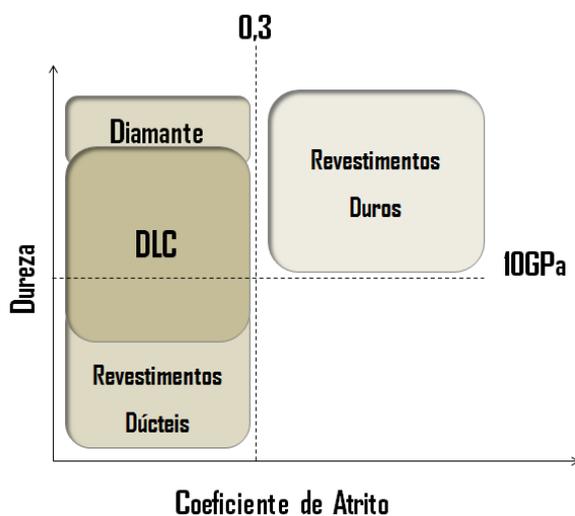


Figura 1.2. Propriedades tribológicas dos revestimentos DLC (Adaptada [11])

1.3. Diamond-like Carbon (DLC)

Os filmes DLC têm vindo a ser estudados devido ao conjunto de propriedades que apresentam, entre as quais se destacam o seu baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e elevada resistência ao desgaste [12]. É sabido que o carbono tem a capacidade de adotar diferentes estruturas, devido à sua aptidão para se hibridizar e ligar fortemente com muitos outros átomos [3, 13] Os materiais à base de carbono podem ser encontrados na natureza sobre a forma amorfa ou cristalina, sendo que estes podem formar diferentes ligações baseadas em estados de hibridização distintos, sp^1 , sp^2 e sp^3 [11, 12]. As configurações sp^3 são características do diamante, e formam quatro orbitais híbridas, do tipo sp^3 , dispostas tetraedricamente sendo que as ligações estabelecidas nestas orbitais são ligações covalentes fortes (do tipo σ). Já a grafite é constituída por três orbitais híbridas sp^2 as quais apresentam configurações triangulares planas, onde se formam ligações sigma, apenas, no plano. A quarta orbital é uma orbital do tipo p, sendo que as ligações estabelecidas entre as orbitais não híbridas (p), são do tipo π , as quais apresentam uma energia de ligação consideravelmente mais baixa, quando comparada com as ligações sigma. Assim as ligações são fortes entre átomos no mesmo plano, onde se estabelecem as

ligações σ e fracas entre átomos em planos adjacentes [11, 14]. Tipicamente, o diamante é conhecido por apresentar uma elevada dureza (cerca de 100 GPa) e um elevado módulo de elasticidade, sendo que, por sua vez a grafite é conhecida pela capacidade lubrificante, associada ao seu baixo coeficiente de atrito [11].

Os revestimentos de DLC são comumente descritos como uma forma meta-estável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 [11]. Neste sentido, as propriedades dos DLC's resultam da combinação das propriedades características do diamante e da grafite e dependem da razão das ligações sp^2/sp^3 . Para além disso, os DLC's consistem numa estrutura de carbono amorfo (a-C) onde é possível incorporar diferentes elementos, nomeadamente o hidrogénio (a-C:H). Robertson, em 2002 [11], propôs um diagrama de fases ternário onde foi possível dividir os DLC's em três grupos, dependendo da quantidade de hidrogénio e do tipo de ligação química (Figura 1.3).

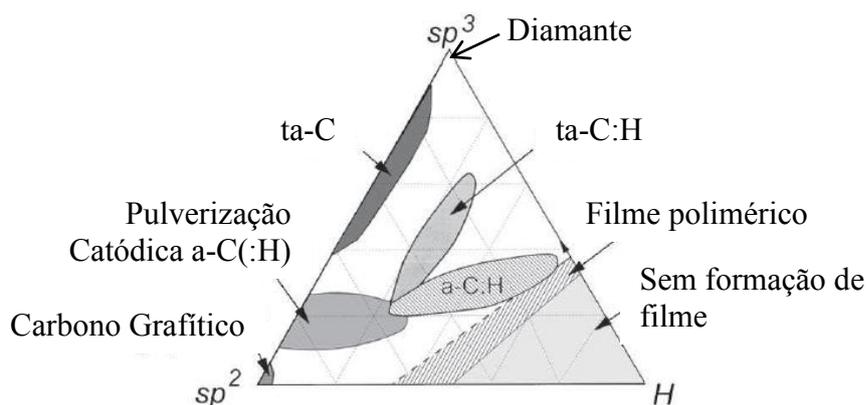


Figura 1.3. Diagrama de fases ternário das ligações presentes nos DLC (Adaptado [11]).

No canto inferior esquerdo, identificam-se filmes de carbono amorfo (a-C) com ligações sp^2 e estrutura desordenada, sendo exemplos deste tipo a fuligem, carvões, carbono vítreo e revestimentos a-C [12]. À medida que nos deslocamos na aresta do diagrama em direção ao vértice superior o conteúdo de ligações sp^3 aumenta dando origem aos revestimentos DLC, geralmente obtidos por pulverização catódica. Neste caso se a quantidade de ligações sp^3 aumentar significativamente, o carbono amorfo (a-C) passa a ser denominado de carbono amorfo tetraédrico (ta-C). O vértice superior do diagrama é dominado pelas ligações sp^3 características do diamante. No canto inferior direito, o conteúdo de hidrogénio é tão elevado que apenas é possível ter moléculas de gás, no entanto, a região próxima é caracterizada por polímeros, de propriedades mecânicas

reduzidas, como por exemplo polietilenos $(CH_2)_n$ no eixo sp^2 -H e poliacetilenos $(CH)_n$ no eixo sp^3 -H. No interior do diagrama está localizada a terceira fase onde é possível obter a-C:H e, dependendo do número de ligações sp^3 , ta-C:H. Os diversos teores de ligações sp^2 , sp^3 são obtidos consoante a técnica de deposição utilizada para produzir os revestimentos. A escolha da técnica de produção, bem como a incorporação de elementos na matriz de DLC irão ditar as propriedades mecânicas dos revestimentos [12, 15].

Os primeiros filmes DLC foram produzidos por Aiserber e Chabot utilizando a técnica de pulverização por feixe de iões, contudo atualmente é possível obter filmes DLC utilizando diversos métodos de deposição baseados em técnicas de deposição física em fase de vapor e técnicas de deposição química em fase de vapor, [11]. Em todos os métodos o filme de DLC é condensado sobre o substrato que se pretende revestir, a partir de alvos de carbono ou através de um gás que contenha este elemento na sua composição.

A pulverização catódica (*sputtering*) enquadra-se na deposição física em fase de vapor (PVD) sendo este o processo mais usado a nível industrial, onde se utiliza um plasma de árgon (Ar) para pulverizar, em modo de descarga contínua (DC) ou radio frequência (RF), um elétrodo de grafite. Uma das desvantagens é a baixa taxa de deposição daí a utilização da pulverização catódica em magnetrão. Neste caso, os magnetes, que estão localizados atrás do alvo, provocam um movimento em espiral nos eletrões aumentando e confinando o seu movimento na zona próxima do alvo. Desta forma provoca-se um incremento do grau de ionização do plasma junto do alvo o que permite aumentar a sua pulverização [4, 11, 16].

A quantidade de ligações sp^3 presentes no revestimento depende da energia com que os iões de carbono atingem o filme em crescimento. Esta ligação, que caracteriza os revestimentos DLC, resulta do processo de subplantação que depende principalmente da energia iónica, pois o impacto dos iões no filme em crescimento induz o aparecimento dessas ligações. Quando os átomos de carbono ou iões pouco energéticos atingem a superfície, estes irão difundir sobre a mesma até encontrarem uma posição energeticamente favorável [11, 15].

1.3.1. Propriedades mecânicas e tribológicas

O DLC tem sido estudado extensivamente como um revestimento tribológico, como descrito nos artigos de revisão por Grill *et al.* [17], Donnet *et al.* [18], Gangopadhyay *et al.* [19] e Holmberg *et al.* [20] e, para além disso, já se encontra estabelecido em ambiente industrial. O uso destes revestimentos, que têm uma natureza gráfica, leva a que algumas partículas sejam transferidas para a superfície do contra corpo formando assim uma camada de transferência. O DLC, em seguida, desliza sobre essa camada de transferência que protege o material mais macio do desgaste, ao mesmo tempo que preserva a superfície do material mais duro. Garante-se assim uma taxa de desgaste inferior, resultando num bom lubrificante sólido. A acumulação e especialmente a adesão da camada de transferência dependem da condição química da superfície do contra corpo, das condições tribológicas e das condições ambientais, nomeadamente da humidade relativa do ambiente [7].

Apesar das propriedades anteriormente descritas, os revestimentos DLC apresentam valores elevados de tensões internas que afetam sobretudo a sua adesão ao substrato. Esta limitação pode, contudo ser melhorada através da limpeza dos substratos antes da deposição, da dopagem da matriz com elementos metálicos (Me-DLC) ou pela interposição de uma intercamada metálica, que melhora a transição entre o filme e o substrato [21]. A dopagem permite aumentar a resistência ao desgaste dos revestimentos, mantendo os coeficientes de atrito [22].

A incorporação de elementos formadores de carbonetos, tais como Ti, W e Cr conduzem a uma diminuição das tensões residuais e a um aumento da dureza dos revestimentos [23 – 28]. As propriedades dos revestimentos de DLC dopados com metais de transição capazes de formar carbonetos, tem sido largamente estudada ao longo dos últimos anos. No entanto, a incorporação destes metais acima de 30 – 40% pode ser problemática, pois o aumento excessivo da dureza torna os filmes frágeis. Recentemente alguns autores têm proposto a incorporação de metais nobres na matriz de DLC, com a premissa de melhorar as propriedades tribológicas dos revestimentos [29, 30].

A prata como elemento dúctil quando embebido na matriz de carbono amorfo pode melhorar as propriedades tribológicas do material, diminuindo as tensões internas e

umentando a sua tenacidade [29]. Tal como foi anteriormente mencionado, a Ag apresenta um baixo coeficiente de atrito, sendo considerado um material lubrificante.

Neste sentido, a incorporação da prata pode ser uma solução eficaz na redução do coeficiente de atrito do DLC e simultaneamente na melhoria da adesão dos revestimentos ao substrato. Choi, *et al*, [31], publicou um estudo em que a incorporação da prata reduz tanto a dureza como as tensões residuais. Wang, *et al*, [32], e Yu, *et al*, [33], publicaram estudos onde obtiveram resultados de melhorias da adesão do DLC com a dopagem da prata.

A incorporação de prata em revestimentos de diferente natureza (nomeadamente DLC, [34, 35] TiN, [36], TaN, [37]) tem sido apontada como uma solução eficaz na melhoria do desempenho de revestimentos aplicados em biomateriais, devido ao carácter bactericida da Ag. A maioria dos estudos efetuados em revestimentos de DLC-Ag estão associados a aplicações no ramo biomédico, sendo que estes estudos focam a análise do comportamento biológico destes revestimentos. Contudo, o número de publicações associadas ao estudo do comportamento tribológico da Ag em matrizes de DLC é ainda escasso, apesar dos resultados promissores apontados por Yu, *et al*, [29]. Este autor publicou um estudo onde refere a formação de uma camada de transferência, devido aos materiais que são transferidos para a superfície do contra-corpo. Para além disso refere que a diminuição do coeficiente de atrito para amostras DLC-Ag é devido à presença de nano partículas de prata na interface e à formação da camada de transferência. Na Figura 1.4 está uma imagem representativa da camada de transferência formada durante o ensaio e os seus principais constituintes, tal como proposto por Yu *et al*. [29]. A camada de transferência é formada devido à grafitização da camada superior do revestimento quando em contato com o contra-corpo. Os constituintes são ferro e cromo provenientes do contra corpo, prata e carbono provenientes do revestimento.

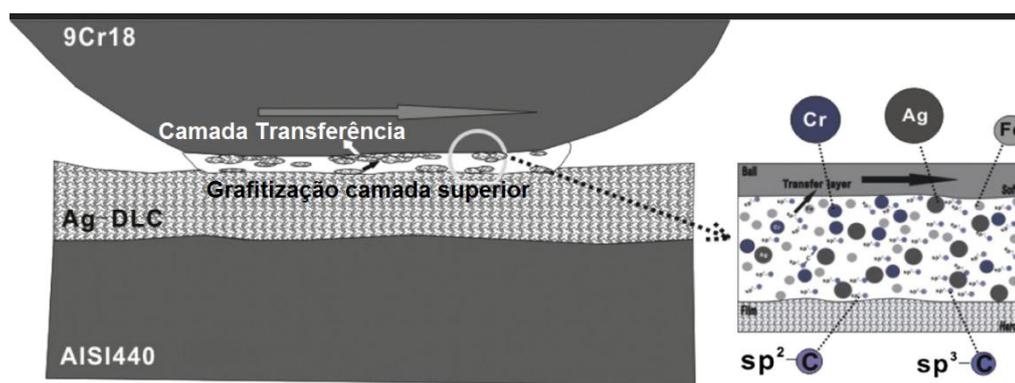


Figura 1.4. Diagrama representativo do contacto tribológico (Adaptado [29])

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e os métodos experimentais utilizados para a produção dos revestimentos. Apresentam-se também os métodos utilizados na caracterização dos revestimentos depositados.

2.1. Materiais

O alvo segundo a técnica de deposição por pulverização catódica por magnetron é o componente constituído pelo material que se quer depositar, sendo o substrato o material base onde irá ocorrer a deposição, ou seja o material sobre o qual se irá formar o revestimento.

2.1.1. Alvos e Gases

A câmara de deposição possui dois eléctrodos sobre os quais são colocados os alvos: um de carbono, com pureza de 99,99 %, onde foram inseridas pastilhas de prata, e outro de titânio com pureza de 99,99 %. Ambos os alvos apresentam uma dimensão de 100 mm × 200 mm e uma espessura de 10 mm. Desta forma foi possível efetuar a deposição das intercamadas de adesão de Ti, TiN e TiCN, bem como dos revestimentos de DLC dopados com prata. A deposição das intercamadas de adesão foi efetuada em atmosfera

reativa, sendo os gases utilizados (N_2 ; CH_4 e Ar) com uma pureza de 99,99 %. A produção do revestimento de Ag-DLC foi efetuada em atmosfera inerte, sendo utilizado apenas o gás de trabalho (árgon).

2.1.2. Substratos

Foram utilizados diferentes substratos em função da técnica necessária a cada caracterização específica (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Substratos / Técnicas de Caraterização.

Substrato	Técnica(s) de Caracaterização
Silício	Caracterização Estrutural (Espectroscopia Raman e DRX); Química (Micro-sonda eletrónica) e Nanoidentação
Aço 100Cr6	Caracterização Tribológica (Pino Disco)
Aço Rápido M2	Avaliação das Propriedades Adesivas e Coesivas (Indentação Deslizante e Teste <i>Mercedes</i>)
Aço Inox	Tensões Residuais (Método da Curvatura)

Os substratos antes de serem utilizados para deposição foram polidos mecanicamente com lixas de carboneto de silício com granulometrias que variam entre os 320 e 1200 *mesh*, e finalmente com suspensão líquida de pó de diamante de 6 e 3 μm . Após o polimento do aço, visto que o silício utilizado já tinha a superfície polida, todas as amostras foram limpas por ultra-sons em banhos de acetona e, posteriormente, de álcool, durante 15 minutos em cada um deles. As amostras foram fixas ao porta-substratos com cola de prata devido ao facto de esta ser condutora.

2.2. Deposição

Os revestimentos de Ag-DLC foram depositados nos laboratórios do Instituto Pedro Nunes em Coimbra. A técnica de deposição utilizada é a pulverização catódica em magnetrão com fonte de corrente contínua. O processo de pulverização consiste no “bombardeamento” do alvo com partículas energéticas (iões). Este “bombardeamento” resulta na remoção de átomos do alvo que se vão depositar no substrato originando o revestimento ou filme fino [21].

O equipamento onde se efetuaram os revestimentos é um, equipamento de pulverização catódica por magnetrão não-balanceado com dois cátodos/alvos paralelos. O equipamento é constituído por uma câmara de deposição, sistema de vácuo, fontes de tensão DC e equipamentos auxiliares (medidores de pressão; sistema de refrigeração; controladores do fluxo de gases e fonte de polarização do porta-substratos). Nas Figura 2.1 a) e b) são apresentadas a câmara de deposição e interior da mesma, respetivamente.

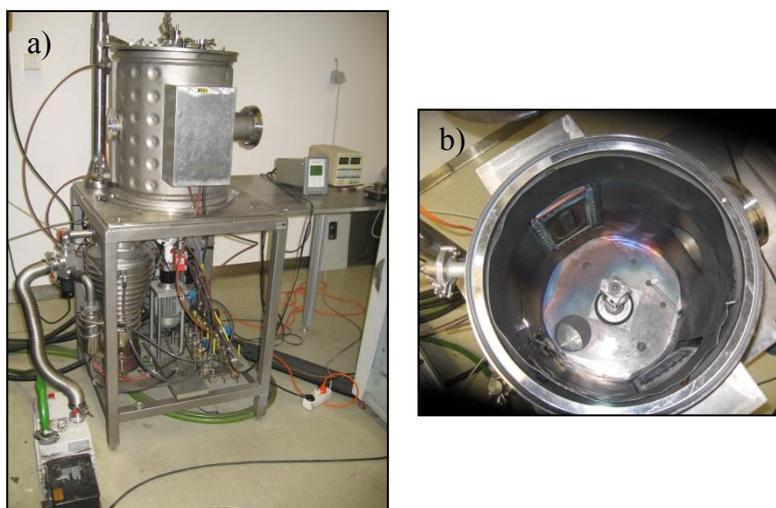


Figura 2.1. Câmara de deposição, a), e respetivo interior, b), com os alvos de carbono, titânio e porta substratos.

O sistema de vácuo é constituído por duas bombas: uma bomba rotatória, responsável pelo vácuo primário e uma bomba difusora, que permite atingir pressões de deposição na ordem dos 10^{-4} Pa. A câmara de deposição contém um porta-substratos o qual pode funcionar em modo estático ou rotativo, (sendo que no presente trabalho o mesmo se encontrava em rotação a uma velocidade de 15 rpm) e dois alvos, um de carbono onde foram inseridas as pastilhas de prata (Figura 2.2) e um outro de titânio. O sistema está

ainda equipado com fontes de corrente contínua associadas aos cátodos e uma fonte de corrente pulsada ligada ao porta-substratos.

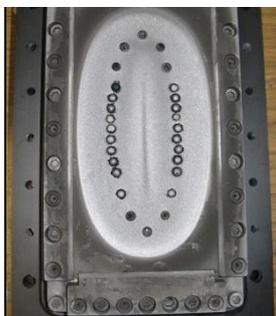


Figura 2.2. Alvo de carbono com pastilhas de prata.

2.2.1. Procedimento de deposição

O processo de deposição apresenta três etapas fundamentais, descritas ao longo do presente subcapítulo:

- **Limpeza dos Alvos e Substratos.** Esta etapa permite eliminar a contaminação dos alvos, em particular o oxigénio adsorvido na sua superfície, bem como tornar a superfície dos substratos mais reativa melhorando assim a adesão do revestimento;
- **Deposição da Intercamada.** No sentido de melhorar a adesão dos revestimentos de DLC-Ag aos substratos, foi depositada uma intercamada, que é constituída por três subcamadas: Ti; TiN e TiCN. Tal como foi anteriormente mencionado, a presença da intercamada de adesão em gradiente permite assegurar uma boa adesão do DLC aos substratos de aço, sendo este um requisito fundamental para que se consiga garantir um bom desempenho final dos revestimentos;
- **Deposição dos Revestimentos de DLC-Ag.** No presente trabalho foram produzidas amostras de DLC-Ag com diferentes teores de prata, assim como uma amostra de DLC puro.

2.2.1.1. Limpeza dos Alvos e Substratos

Após o fecho da câmara de deposição procedeu-se à sua evacuação até uma pressão de base na ordem dos $1,5 \times 10^{-3}$ Pa. De seguida foi realizada a limpeza dos alvos e dos substratos (processo de *etching*). Esta fase teve a duração de 1 hora; durante este processo os *shutters* encontravam-se entre os alvos e o porta-substrato para garantir que não existia deposição de material. Foi aplicada uma densidade de potência de $1,75 \text{ W/cm}^2$ no

alvo de carbono e $2,5 \text{ W/cm}^2$ no alvo de Ti, estando o porta-substratos polarizado com uma tensão de 650 V.

2.2.1.2. Deposição da Intercamada

A intercamada de adesão foi produzida em três passos consecutivos, correspondentes à deposição das camadas de Ti, TiN e TiCN. Os parâmetros utilizados na deposição de cada camada são apresentados na Tabela 2.2. Como se pode verificar na deposição da intercamada de TiCN os alvos de carbono e de titânio foram submetidos a densidades de potência variáveis, de modo a garantir uma transição gradual do TiN para o DLC. Para além disso na produção dos revestimentos dopados, esta intercamada contém prata, devido às pastilhas inseridas no alvo.

Tabela 2.2. Parâmetros de deposição na produção da intercamada de adesão.

Características Intercamada	Intercamada Ti	Intercamada TiN	Intercamada TiCN
Densidade de potência no alvo de Ti [W/cm ²]	10	10	10 → 0
Densidade de potência no alvo de C [W/cm ²]	0	0	0 → 7,5
Tempo [min.]	5	15	5
Fluxo de árgon [sccm]	35	35	35
Fluxo de N ₂ [sccm]	0	14,2	14,2
Polarização no porta-substratos [V]	50	50	50

2.2.1.3. Deposição dos Revestimentos de DLC-Ag

Na produção dos revestimentos foi utilizado um alvo de carbono dopado com pastilhas de Ag cilíndricas, com um diâmetro de 5 mm e altura de 7 mm. No sentido de

obter diferentes teores de Ag, o número de pastilhas foi variado entre 0 (para a amostra de DLC puro) e 11, o que resultou em áreas de erosão relativas de Ag/C entre 0 e $3,62 \times 10^{-2}$. Para cada amostra foi efetuada uma deposição experimental que permitiu determinar a taxa de deposição para os diferentes teores de Ag, e desta forma proceder à deposição de revestimentos finais com espessuras semelhantes (aproximadamente $1,4 \mu\text{m}$). O tempo de deposição diminuiu gradualmente (de 3 horas para 1,5 horas) com o aumento do número de pastilhas de Ag incorporadas no alvo. A Tabela 2.3 resume as condições de deposição utilizadas.

Tabela 2.3. Parâmetros utilizados na deposição dos revestimentos de DLC-Ag.

Densidade de potência no alvo de C [W/cm^2]	7,5
Área de Erosão Relativa [Ag/C]	$0 - 3,62 \times 10^{-2}$
Tempo [horas]	1,5-3
Fluxo de árgon [sccm]	45
Polarização do porta – substratos [V]	50
Velocidade de rotação do porta – substratos [rpm]	15
Distância ente alvo e porta-substratos [cm]	17
Temperatura de deposição [$^{\circ}\text{C}$]	Sem aquecimento intencional

2.3. Métodos de Caracterização Básica

Para a análise dos revestimentos foram utilizadas diversas técnicas de caracterização de forma a avaliar e compreender as suas propriedades de acordo com a Tabela 2.4. Propriedades avaliadas e respetivas técnicas de caracterização.

Tabela 2.4. Propriedades avaliadas e respectivas técnicas de caracterização.

Propriedade Avaliada	Técnica de Caracterização
Espessura	Erosão por esfera
Composição química	Microsonda eletrônica
Estrutura	Difração por raios X
	Espectroscopia <i>Raman</i>
Dureza	Nanoindentação
Tensões Residuais	Método da curvatura
Adesão	Indentação deslizante, teste <i>Mercedes</i>
Caracterização Tribológica	Pino-disco

2.3.1. Espessura

As espessuras dos revestimentos em determinadas inicialmente por perimetria onde é medido o desnível de um degrau criado artificialmente com uma máscara entre o revestimento e o substrato. Esta análise mais rápida da espessura serviu para ajustar o tempo de deposição à espessura desejada. Posteriormente, recorreu-se ao teste de calote (em inglês *ball cratering*), para efetuar a medição final dos revestimentos. O equipamento utilizado foi um CSM Calotest 3-192 da CSM Instruments. As crateras foram efetuadas com uma esfera de aço (AISI 52100m) com 15 mm de diâmetro e uma solução abrasiva constituída por pasta de diamante de 1 μm . A velocidade utilizada foi de 350 rpm durante um período de 50 s. Na figura que se segue está uma representação esquemática do processo erosão por esfera e a respetiva cratera obtida.

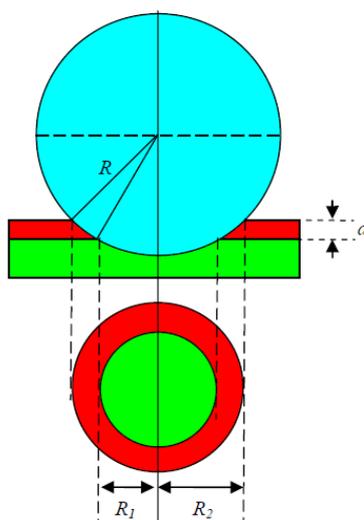


Figura 2.3. Ilustração esquemática do modelo esfera-plano para a determinação da espessura do revestimento [38].

Através da análise microscópica e pela observação da cratera produzida pela esfera, é possível determinar a espessura do filme, onde de acordo com a Figura 2.3, d , é a espessura do filme, R_1 , representa o raio interno ou seja a delimitação entre o substrato e o filme, R_2 , o raio externo e, R , o raio da esfera utilizada para efetuar a cratera.

Deste modo a espessura do filme pode ser determinada pelas seguintes equações [38]:

$$d = \sqrt{R^2 - R_1^2} - \sqrt{R^2 - R_2^2} \quad (2.1)$$

$$d = \frac{(R_1 + R_2) \times (R_2 - R_1)}{2 \times R} \quad (2.2)$$

2.3.2. Composição química

A composição química dos revestimentos foi avaliada pelo processo de microanálise por sonda eletrônica (EPMA³) num equipamento CAMECA, modelo Camebax SX 50. Este tipo de análise é uma técnica não destrutiva, que permite obter uma caracterização química qualitativa e quantitativa, detetando todos os elementos químicos desde o boro ao urânio. Esta técnica faz incidir um feixe de elétrons que é acelerado e focado sobre a amostra e analisa posteriormente os raios-X emitidos pela amostra (através

³ Do inglês “Electron Probe Micro Analysis”

de um detetor de comprimentos de onda WDS⁴), identificando e quantificando os diferentes elementos químicos presentes [39].

Foram efetuadas 5 medições pontuais e aleatórias na superfície das amostras a partir das quais foi determinada a composição química. A tensão aplicada foi de 10keV, a qual resulta numa profundidade de análise de aproximadamente 1µm.

2.3.3. Estrutura e tamanho de grão

A difração de raios-X (XRD⁵) foi a técnica utilizada para avaliar as estruturas cristalinas. Com esta técnica é possível a identificação das fases cristalinas sem a destruição do revestimento. Os raios-X são gerados por bombardeamento de um alvo metálico (anticátodo) com um feixe de elétrons de elevada energia. Da interação dos raios-X com o material a analisar, alguma da radiação que é difundida apresenta-se de forma coerente representando um cristal. Estes domínios coerentes de difração caracterizam um empilhamento regular de átomos e planos cristalinos, que são identificados através dos índices de Miller e caracterizados por uma distância interplanar.

Quando a radiação incidente é da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares das estruturas cristalinas, o material cristalino é capaz de difractar essa radiação. Este fenómeno, pode ser analisado através da Lei de *Bragg*,

$$2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (2.3)$$

Esta lei relaciona o ângulo de difração (θ), o comprimento de onda dos raios-X, (λ), a distância interplanar dos cristais (d_{hkl}) e um número inteiro (n) que define a ordem de reflexão [40].

Os ensaios de difração de raios-X foram efetuados num difractómetro da Philips, modelo X'Pert, a uma tensão de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA. Sendo o ângulo de incidência, 2θ , em modo rasante, num intervalo de difração de 20° a 120°, com um passo de 0,03° e 1s de aquisição por canal. Os dados obtidos foram tratados num software de análise, onde se procedeu à desconvolução dos picos com o auxílio de

⁴ Do inglês “Wavelength Dispersive Spectroscopy”

⁵ Do inglês “X-Ray Diffraction”

uma função mista do tipo *Voigt*. A identificação das fases presentes nos filmes e dos picos obtidos foi realizada em comparação com as tabelas das fichas ICDD⁶

A largura a meia altura dos picos ($FWHM^7$) dos picos difratados pode fornecer informações acerca das características das fases presentes nos materiais bem como o tamanho médio de grão (D), recorrendo à equação de *Scherrer* [41]:

$$D = 0,9 \times \frac{\lambda}{\cos \theta \times FWHM_{pico}} \quad (2.4)$$

onde, 0,9 é a constante de *Scherrer* e $FWHM_{pico}$ é introduzida em radianos. Esta equação tira partido do facto de o comprimento de onda dos raios-X ser comparável ao tamanho dos átomos [8].

2.3.4. Estrutura molecular

A microscopia *Raman* foi o método utilizado para a caracterização da estrutura molecular. Esta técnica estuda as frequências vibracionais e rotacionais. É um método não destrutivo não necessitando as amostras de nenhuma preparação especial [42]. O efeito *Raman* ocorre devido à vibração dos átomos do material em análise. Essa vibração provoca dispersão do raio laser incidente e modifica a sua frequência, que sendo posteriormente analisada, é possível obter as frequências de vibração características dos átomos e determinar a composição estrutural.

Aos espectros obtidos foram realizadas desconvoluções, tal como nos espectros de difração de raios-X, com recurso a uma função Gaussiana.

2.3.5. Dureza e módulo de elasticidade

A dureza dos revestimentos foi avaliada num equipamento *MicroMaterials Nanotest*, que permite a aquisição, registo e tratamento de dados. Este ensaio consiste na aplicação de uma carga, através de um indentador. A dureza (H) é determinada pela razão entre o valor da carga máxima aplicada durante o ensaio ($P_{m\acute{a}x}$) e a área projetada na superfície da amostra (A_c) que resulta da área deformada plasticamente na amostra após a indentação [43].

⁶ Do inglês “International Center for Diffraction Data”

⁷ Do inglês “Full Width at Half Maximum”

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_c} \quad (2.5)$$

No total foram realizadas 32 indentações por cada ensaio com um indentador *Berkovich* com uma carga máxima de 5 mN. A aplicação desta carga é efetuada de modo progressivo iniciando-se nos 0,04 mN até aos 5 mN em que posteriormente os deslocamentos do indentador foram medidos para cada carga aplicada. O sensor utilizado é do tipo capacitivo de resolução 0,1 nm.

A recuperação elástica na indentação está diretamente relacionada com o módulo de elasticidade (E) dos revestimentos, sendo possível a sua determinação através do módulo de elasticidade reduzido (E_r):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (2.6)$$

onde E_i representa o módulo de elasticidade do indentador, ν e ν_i são os coeficientes de *Poisson* da amostra e do indentador respetivamente [43].

O módulo de elasticidade foi determinado considerando o coeficiente de *Poisson* do revestimento e do indentador de 0,3 [5] e 0,07, respetivamente, e o módulo de elasticidade do indentador de 1140 GPa [44].

2.3.6. Tensões Residuais

As tensões residuais foram avaliadas através da deflexão de uma chapa de aço Inox circular, diâmetro de 25 mm e 0,5 mm de espessura, induzida pela deposição. A deflexão do substrato foi medida antes e após a deposição recorrendo a um perfilómetro, modelo *Perthometer S4P* com uma cabeça óptica (*Mahr Perthen - Focodyn*), que faz o varrimento da superfície. Pela aplicação da equação de *Stoney* é possível determinar as tensões residuais internas dos revestimentos [45],[46]:

$$\sigma = -\frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \times \frac{t_s^2}{t_f} \times (r_f^{-1} - r_i^{-1}) \quad (2.7)$$

Em que, E_s , representa o módulo de elasticidade do substrato, t_s e t_f representam, respetivamente, as espessuras do substrato e revestimento, ν_s , o coeficiente de *Poisson* e por fim r_f e r_i são os raios de curvatura inicial e final da chapa.

2.3.7. Adesão

A técnica de indentação deslizante (*Scratch Test*) e o teste *Mercedes* (*Rockwell C*) foram os métodos utilizados para a avaliação da adesão dos filmes ao substrato. A indentação deslizante consiste no deslizamento de uma ponta de diamante sobre a superfície revestida. A ponta de diamante utilizada em ambos os testes apresenta as seguintes características: uma forma cónica com ângulo de 120° e um raio de curvatura da extremidade de 200 μm

O equipamento utilizado para a realização dos testes de indentação deslizante é da marca *CSEM REVETEST*. Durante o ensaio foi aplicada uma velocidade de deslizamento de 10 mm/min e uma taxa de aplicação da carga de 100 N/min. Em cada amostra foram realizados 3 a 5 testes, com uma força progressiva compreendida entre os 2 N e 50 N. As pistas de deslizamento foram posteriormente observadas num microscópio ótico onde foi possível localizar e medir os valores das cargas críticas. As falhas foram classificadas de acordo com a norma prEN 1071-3. Assim foram consideradas três falhas: o primeiro dano coesivo é caracterizado como falha Lc_1 , já as cargas críticas Lc_2 e Lc_3 foram classificadas como o primeiro dano visível e a falha completa do revestimento [47].

O teste *Mercedes* consiste numa indentação vertical, tendo sido realizado num equipamento da marca *Karl Frank* com o penetrador *Rockwell*. A carga máxima aplicada foi de 1471 N e as indentações foram posteriormente observadas num microscópio ótico e classificadas de acordo com a norma VDI-3198. Este ensaio permite efetuar uma análise qualitativa da adesão e coesão dos revestimentos.

2.4. Caracterização tribológica

O comportamento ao desgaste dos revestimentos foi analisado através de testes pino-disco, em que o contra corpo foi uma esfera de aço 100Cr6 com 10 mm de diâmetro. Os discos revestidos bem como as esferas de aço foram limpos previamente sendo realizados dois ensaios em cada amostra. No total realizaram-se 10.000 ciclos sem o uso de

lubrificante, com carga aplicada de 10 N a uma frequência média de 160 rpm e 190 rpm, de modo a garantir uma velocidade linear constante de 0,1 m/s. Antes de cada ensaio o equipamento foi devidamente calibrado para garantir que a amostra se encontrava nivelada e que a carga aplicada continha apenas direção vertical. Visto que para cada amostra foram realizados dois ensaios os resultados apresentados tratam-se de médias aritméticas.

As pressões de contacto foram determinadas com recurso à teoria de contacto Hertziana entre esferas, em que se considera que uma esfera tem raio infinito [48]. A pressão máxima de contacto, P_0 , e a pressão média de contacto, P_m , podem ser determinadas com recurso às equações [48]:

$$P_0 = \frac{3P}{2\pi \times a^2} \quad (2.8)$$

e

$$P_m = \frac{P}{\pi \times a^2} \quad (2.9)$$

P , é a força aplicada no ensaio tribológico e, a , o raio da zona de contato determinado por:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3 \times P \times R}{4 \times E^*}} \quad (2.10)$$

sendo R o raio do contra-corpo, E^* o módulo de elasticidade de contacto, determinado com recurso á equação:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (2.11)$$

onde E_1 e E_2 representam o módulo de elasticidade do contra corpo e do filme, respetivamente, e ν_1 e ν_2 , são os coeficientes de *Poisson* do contra corpo e do filme. Aplicando o critério de *Tresca* é possível determinar a profundidade máxima em que as tensões afetam o sistema [48]:

$$Z = 0,48 \times a \quad (2.12)$$

Assim como as tensões máximas:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = 1,6 \times P_0 \quad (2.13)$$

A tensão limite elástico, σ_{ced} , que depende da dureza do substrato, H_{Subt} , foi determinada pelo mesmo critério [5]:

$$\sigma_{ced} = \frac{H_{Subt}}{3} \quad (2.14)$$

O coeficiente de atrito é determinado pela força tangencial aplicada numa célula de carga. As pistas de desgaste foram observadas em perfilometria e a calote da esfera em fotografia de microscopia ótica. Após a realização dos ensaios pino-disco a pista de desgaste e a cratera na esfera foram analisados determinando-se em seguida os volumes de desgaste e as taxas de desgaste tanto no contra corpo como no filme. Relativamente ao desgaste da esfera foi observada uma camada de transferência, permitindo no entanto a determinação do diâmetro da calote de acordo com as normas ASTM⁸,[49]. Assim, o volume de desgaste da calote é determinado pela expressão:

$$V = \frac{\pi \times h}{6} \times \left(\frac{3}{4} \times d^2 + h^2 \right) \quad (2.15)$$

em que

$$h = R_{esf} - \sqrt{\left(R_{esf}^2 - \frac{d^2}{4} \right)} \quad (2.16)$$

R_{esf} é o raio da esfera, d o diâmetro da calote e h a altura da calote, isto é, a altura de material removido da esfera.

Como referido anteriormente recorrendo a um Perfilómetro foram obtidos os perfis de desgaste das pistas. Desta forma o volume de desgaste do disco é dado pela expressão que se segue, em que, ϕ_p , representa o diâmetro médio da pista de desgaste:

$$V = A \times \pi \times \phi_p \quad (2.17)$$

⁸ Do inglês “American Society for Testing and Materials”

Para além dos volumes de desgaste é também possível determinar o coeficiente de desgaste, k , parâmetro normalizado à carga normal aplicada [50]:

$$k = \frac{A}{N \times L'} \quad (2.18)$$

sendo, A a área da secção transversal do sulco de desgaste (m^2), N o número de ciclos percorridos no ensaio e L' a carga normal aplicada (N).

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais que incluem: caracterização química, estrutural, mecânica e tribológica.

3.1. Introdução

Tal como referido no Capítulo 2, os filmes DLC-Ag foram depositados por pulverização catódica por magnetrão, com diferentes teores de prata variando o número de pastilhas de Ag inseridas no alvo. A Figura 3.1 esquematiza a estrutura do revestimento.

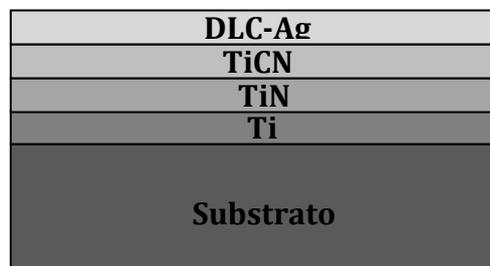


Figura 3.1. Representação esquemática da intercamada realizada no processo de deposição.

A deposição da intercamada permite obter uma variação gradual das propriedades entre o substrato e o filme e, para além disso, possibilita a diminuição das

tensões induzidas pelos diferentes coeficientes de expansão térmica [45]. Tal como mencionado no capítulo 1 – Revisão bibliográfica, uma das maiores limitações dos revestimentos de DLC prende-se com a má adesão destes revestimentos a substratos de aço, facto que limita a sua utilização em aplicações tribológicas. Voevodin *et al.*, [51], propuseram uma intercâmara em gradiente Ti – TiN – TiCN – TiC – DLC como forma de melhorar a adesão. A ideia consiste essencialmente em produzir uma variação gradual de composição química, coeficiente de expansão térmica e propriedades mecânicas (módulo de elasticidade), o que evita a formação de interfaces bruscas que dariam origem à iniciação de fissuras.

3.2. Caracterização básica

3.2.1. Composição química

As composições químicas dos revestimentos foram medidas pela técnica de EPMA e as espessuras pela técnica de erosão por esfera tal como referido no capítulo anterior (Tabela 3.1). O índice na coluna filme é referente à concentração atómica de prata nos revestimentos DLC-Ag, sendo que os revestimentos serão referidos ao longo do trabalho com esta designação.

Tabela 3.1. Composição química em função dos parâmetros de deposição.

Filme	Ag %at.	C %at.	Ar %at.	Ti %at.	N %at.	O %at.	Espessura [μm]	Área erosão Ag/Área erosão C [%]	Taxa de deposição [$\mu\text{m}/\text{h}$]
DLC	-	93,5	3,2	0,1	1,9	1,3	1,7 \pm 0,01	0	0,56
1 Ag	1,3	92,7	2,4	0,5	1,0	2,1	1,5 \pm 0,03	0,3	0,60
4 Ag	3,7	91,9	2,0	0,3	0,9	1,2	1,6 \pm 0,04	0,9	0,68
6 Ag	6,1	89,4	2,9	0,5	0,8	0,3	1,4 \pm 0,02	1,9	0,70
13 Ag	13,1	83,3	1,4	0,3	1,1	0,8	1,4 \pm 0,07	3,6	0,93

Pela análise da tabela anterior verifica-se que os teores de prata variam de 1,3 %at. até um máximo de 13,1 %at., já os teores de carbono estão compreendidos entre os 83,3 %at. e os 92,7 %at.. Em todos os revestimentos verifica-se a presença de argon em teores entre 1,4 %at. a 3,2 %at. que está associada ao método de produção dos revestimentos. O oxigénio surge como resultado das contaminações presentes na câmara de deposição, variando o seu teor entre os 0,3 %at. e 2,1 %at.. A presença de titânio e azoto é

justificada pelo facto de, tal como foi referido anteriormente, a análise da composição química ser efetuada até uma profundidade de 1 μm . Como a espessura do DLC é de aproximadamente 800 nm, será possível detetar elementos da intercamada.

O aumento do número de pastilhas de prata promove um aumento na razão da área de erosão da Ag em relação à área de erosão do carbono. Consequentemente, o teor de Ag aumenta, tal como se pode verificar na Figura 3.2, havendo simultaneamente uma redução do teor de carbono. Este aumento resulta também num aumento da taxa de deposição, de 0,56 $\mu\text{m/h}$ para 0,93 $\mu\text{m/h}$ (Figura 3.2), que está relacionado com as diferenças no rendimento de pulverização (razão entre o número de átomos removidos e o número de iões incidentes [52]) da Ag (3,12) e do C (0,12) (bombardeamento com argon a 500 eV).

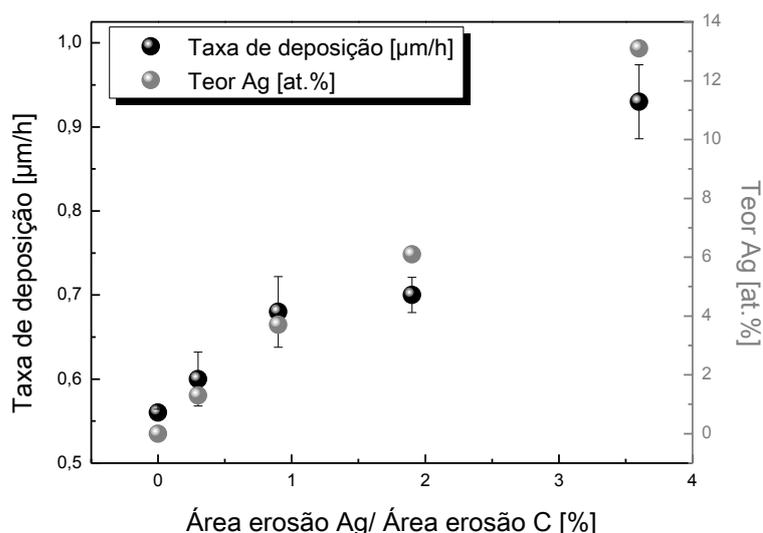


Figura 3.2. Evolução do teor de prata e da taxa de deposição com o aumento da razão das áreas de erosão.

3.2.1. Estrutura e tamanho de grão

Pela análise dos difratogramas de raio-X é possível detetar alterações nas estruturas cristalinas, que surgem devido à dopagem do DLC com a prata. Na Figura 3.3 estão representados os difratogramas dos filmes, acompanhados da indexação dos planos cristalinos. Não foram detetados picos correspondentes aos filmes de DLC que apresentam uma estrutura amorfa. Os picos da intercamada localizados a $2\theta \approx 42,7$ e $2\theta \approx 49,8$, podem ser indexados como a fase cúbica de TiCN (ICDD N76-2484), pertencentes aos planos

(111) e (200), respetivamente. O aumento da concentração de prata dá origem a uma indefinição progressiva dos picos da intercamada, que diminuem de intensidade. Simultaneamente é observado o aparecimento de bossas, sugerindo a precipitação de uma fase nanocristalina nos revestimentos [21].

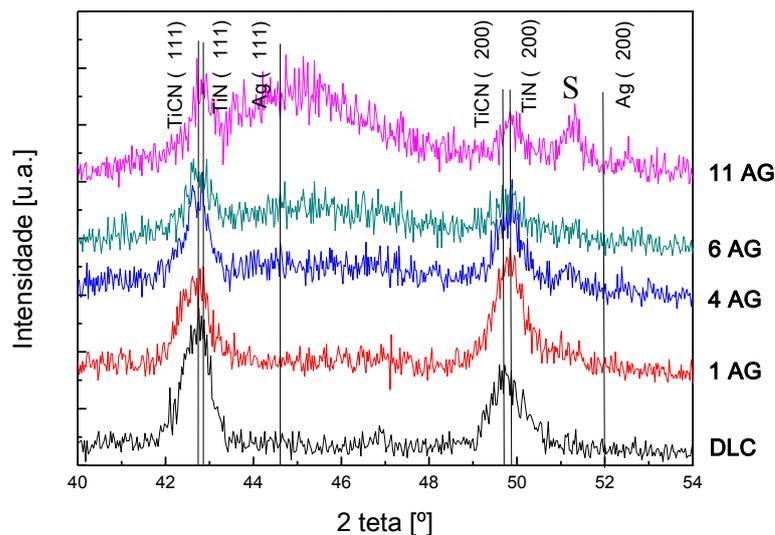


Figura 3.3. Difratogramas de raios-X do DLC e dos filmes dopados com prata, com a identificação dos picos de TiN, TiCN e Ag.

Para a identificação dessa fase nanocristalina foi efetuada uma desconvolução na região dos picos alargados, para os dois revestimentos com maiores concentrações de Ag, usando uma função mista do tipo Voigt, que corresponde à convolução das funções Cauchy ou Lorentziana (traduz a influência do tamanho das cristalites) e Gaussiana (traduz a influência das microtensões) [21]. No filme com concentração de 6 % at. (6 AG), para além da presença dos picos representativos da intercamada é possível associar uma pequena bossa, localizada em $2\theta \approx 45,3^\circ$, valor correspondente ao plano (111) da fase cúbica da prata (ICDD N87-0718). No revestimento 13 AG a presença da referida bossa torna-se mais acentuada ($2\theta \approx 45,2^\circ$). Globalmente, foi notado um desvio generalizado dos picos para valores de 2θ mais elevados, em relação aos das fichas ICDD, sendo esse facto indicador da existência de tensões internas [53].

Em conclusão, nos revestimentos com maior teor em Ag pode-se considerar a presença de uma fase nanocristalina de prata embebida numa matriz amorfa de carbono. A partir da desconvolução dos picos do filme com maior teor em prata (13 AG), foi ainda

possível prever, com recurso à fórmula de *Scherrer*, um tamanho de grão da prata de aproximadamente 2-3 nm. O aumento da concentração de prata permite uma melhor definição do pico de difração correspondente a um aumento do tamanho de grão, sendo este fenómeno observado em diversos estudos publicados [16, 31 – 33, 54]. O aumento do tamanho de grão é devido à minimização da energia superficial e à facilidade de difusão da prata na matriz amorfa, proporcionando a coalescência dos grãos pequenos para grãos maiores [21]. No entanto Wang, *et al.*, [32], e Xiang, *et al.*, [33], divulgam tamanhos de grão superiores para concentrações semelhantes de prata.

A espectroscopia *Raman* é a melhor forma de obter informação acerca das ligações estruturais do carbono. Para isso existem modos de vibração ativos característicos: o pico característico do diamante, situa-se a 1332 cm^{-1} , já a grafite é caracterizada pela presença de um pico situado em torno de $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, denominado pico G, e o pico característico do carbono grafítico desordenado (pico D), localizado a 1350 cm^{-1} . Os espectros *Raman* do DLC são denominados pela presença destes dois picos (D e G) que estão associados a ligações π (correspondem à sobreposição das orbitais p, presentes apenas em átomos de carbono que apresentem orbitais híbridas sp^2 ou sp^1 , tal como referido no Capítulo 1). A predominância das ligações π em detrimento das ligações σ , deve-se ao facto destas apresentarem menor energia de ligação, o que as torna mais polarizáveis fazendo com que sejam mais facilmente detetadas em espectroscopia *Raman*. Assim sendo esta técnica apenas permite inferir sobre a ordem das ligações sp^2 [11, [35]. Os espectros obtidos por espectroscopia *Raman* estão representados na Figura 3.4.

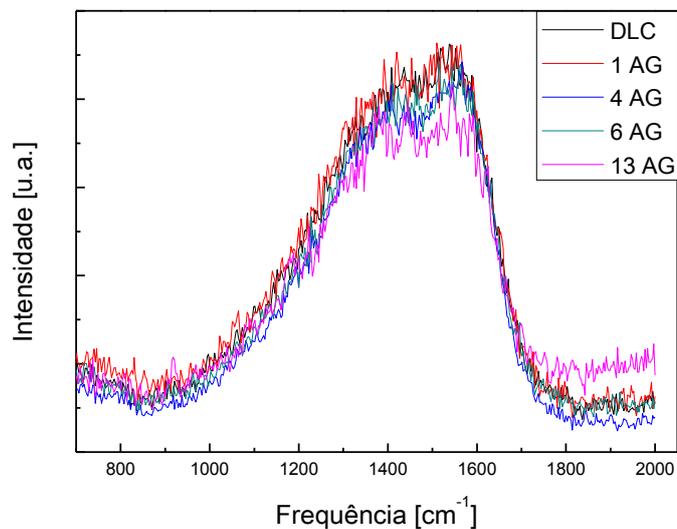


Figura 3.4. Espectros *Raman* dos filmes.

Para tirar partido desta técnica foi efetuada a desconvolução dos picos utilizando a função Gaussiana. A tabela resume os dados calculados onde se pode verificar o aumento tanto da posição do pico G como da razão de intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) com o aumento de teor em Ag.

Tabela 3.2. Posição dos picos D e G e razão de intensidades dos picos.

Amostra	Pico D [cm ⁻¹]	Pico G [cm ⁻¹]	I_D/I_G
DLC	1378	1545	1,5
1 AG	1366	1548	1,4
4 AG	1385	1547	1,6
6 AG	1384	1549	1,6
13 AG	1396	1553	2,0

Segundo Robertson, *et al.*, [11], o aumento da razão de intensidades entre os picos I_D e I_G assim como o desvio da posição do pico G para valores superiores, expressa um incremento no grau de ordem estrutural da grafite, o que implica um aumento das ligações sp^2 organizadas em anéis. A incorporação de prata até teores na ordem dos 6% at. não induz variações significativas na matriz de carbono, no entanto para a concentração de 13% at. Ag., é possível a organização de *clusters* de grafite [15].

As variações referidas na posição do pico G e na razão I_D/I_G foi observada por diversos autores,[35, 55], que indicam um aumento dos anéis aromáticos na matriz de carbono amorfo resultantes da incorporação da prata.

3.3. Propriedades mecânicas

Este item contempla todas as propriedades mecânicas estudadas que permitem uma melhor compreensão do comportamento tribológico dos revestimentos. Na Tabela 3.3 estão apresentados de forma sucinta os valores analisados das propriedades mecânicas em função do teor de prata.

Tabela 3.3. Propriedades mecânicas em função da concentração de Ag.

Filme	Ag	C	Dureza	Módulo de Elasticidade	Carga Crítica (Lc_2)	Tensões Residuais à compressão
	% at	% at	[GPa]	[GPa]	[N]	[GPa]
DLC	-	93,6	12,9 ± 0,8	141 ± 4,8	35 ± 1,2	2,3 ± 0,22
1 Ag	1,3	92,8	13,0 ± 0,8	135 ± 5,0	42 ± 0,4	2,4 ± 0,03
4 Ag	3,7	91,9	12,9 ± 0,9	138 ± 4,5	45 ± 1,1	-
6 Ag	6,1	89,4	12,0 ± 0,8	132 ± 4,1	37 ± 2,5	2,2 ± 0,18
13 Ag	13,1	83,3	9,3 ± 0,5	115 ± 3,6	41 ± 2,6	1,4 ± 0,08

As tensões residuais para a amostra 3 AG não foram determinadas devido a falhas adesivas do filme, provavelmente associadas à má limpeza do substrato.

De uma forma geral pode-se atestar que a dureza, o módulo de elasticidade e as tensões residuais de compressão são estatisticamente iguais à exceção do revestimento 13 Ag, onde se verifica uma redução destas propriedades.

3.3.1. Dureza e módulo de elasticidade

Devido à espessura dos revestimentos a dureza e o módulo de elasticidade foram determinados por nanoindentação, para que o substrato não tivesse influência sobre os valores, sendo a profundidade máxima da indentação cerca de 1/10 da espessura total do revestimento. Na realização do ensaio os resultados são automaticamente tratados num programa de aquisição e tratamento de dados.

Analisando a Tabela 3.3 averigua-se que não existem variações significativas de dureza nos revestimentos de DLC a 6 AG os quais apresentam valores entre 12 - 13 GPa. Com o aumento da Ag para teores de 13 % at. de prata a dureza diminui para os 9,3 GPa, sendo este comportamento semelhante para o módulo de elasticidade. Relativamente aos valores do módulo de elasticidade estes rondam os 130 – 140 GPa para as amostras DLC a 6 AG havendo uma redução para 115 GPa na amostra 13 AG.

A dureza de revestimentos de DLC é principalmente influenciada pelo tipo de ligação química (razão sp^2/sp^3), pela morfologia e pela presença/ausência de elementos dopantes na matriz carbonada [21]. Charitidis, [13], afirma que a dureza dos revestimentos de DLC é essencialmente controlada pela energia das ligações estabelecidas entre os átomos de carbono, a qual aumenta com a razão sp^3/sp^2 , sendo o aumento da densidade dos revestimentos outro fator que contribui para o aumento desta grandeza. Tal como foi constatado nas análises de *Raman* a adição de Ag até teores de 6% at. não promove variações na estrutura do DLC, tendo este comportamento sido observado nos estudos de Choi, *et al.*, [31]. A prata é um metal de baixa dureza que exhibe elevada ductilidade, [54], pelo que a redução da dureza com a incorporação deste metal na matriz de DLC era espectável, tal como se verifica na amostra 13Ag.

A Figura 3.5 exhibe a evolução da dureza de revestimentos DLC dopados com prata e com titânio, [21], onde é possível observar o comportamento inverso resultante da dopagem com estes dois elementos. Nos estudos efetuados por Escudeiro, [21], foi constatado que o titânio forma fases cristalinas de TiC, as quais são caracterizadas por apresentarem uma elevada dureza. Assim, a dopagem com elementos nobres, como a prata, induzem uma redução da dureza contrariamente ao que acontece com os metais que tendem a formar carbonetos.

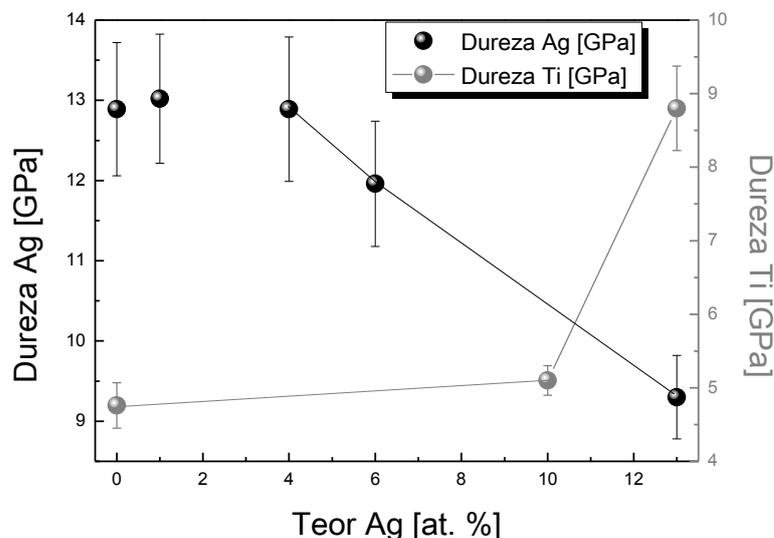


Figura 3.5. Evolução da dureza com a adição de elementos dopantes (Ag e Ti) na matriz DLC.

3.3.2. Tensões residuais

Nos filmes de DLC é frequente haver um excesso de tensões residuais de compressão durante o crescimento do filme, que influenciam os valores das cargas críticas medidas por indentação deslizante. Com efeito, as tensões existentes adicionam-se às criadas pelo deslocamento do indentedor, permitindo atingir mais facilmente as tensões limites responsáveis pela fissuração / descolamento do filme. As tensões residuais resultam não só das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica característicos do filme e do substrato, mas também das tensões intrínsecas atribuídas a efeitos de crescimento, incorporação de átomos promovida pelo bombardeamento iónico, durante a deposição do filme [45]. A Figura 3.6 representa graficamente os resultados das tensões residuais compressivas juntamente com os resultados de dureza em função dos teores de prata.

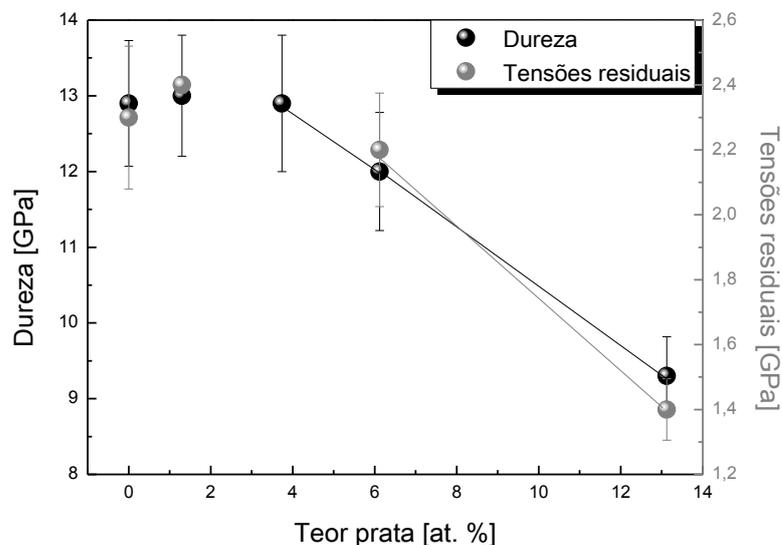


Figura 3.6. Evolução da dureza e tensões residuais com o teor de prata.

Pela análise do gráfico anterior verifica-se que para concentrações de prata até 6% at. não existem alterações significativas, no entanto a incorporação de 13% at. de prata promove a redução das tensões residuais de 2,2 - 1,4 GPa. É possível ainda verificar correlação na variação da dureza com as tensões residuais.

Um estudo de Cavaleiro *et al.*, [56], refere que as tensões residuais apresentam um papel predominante na dureza de filmes finos depositados pela técnica de pulverização catódica e que globalmente revestimentos com maiores tensões residuais de compressão apresentam durezas mais elevadas. Uma das soluções apontadas por diversos autores [22], [27], [45] para a redução de tensões residuais de revestimentos DLC passa pela sua dopagem. Assim, a incorporação da prata produz o efeito de diminuição das tensões residuais, pois promove um relaxamento de tensões da matriz à base de C.

3.3.3. Adesão

A adesão é extremamente importante para realização dos testes tribológicos, visto estes só serem viáveis de se realizar caso os filmes tenham boa adesão ao substrato. As tensões responsáveis pelas falhas nos revestimentos, σ_f , resultam da combinação da tensão residual do revestimento à temperatura ambiente, σ_R , com as tensões introduzidas pelo indentador durante a realização do ensaio, σ_s , assim [57]:

$$\sigma_f = \sigma_R + \sigma_s \quad (3.1)$$

Na Figura 3.7 estão apresentadas imagens observadas ao microscópio ótico das pistas obtidas pelos testes de indentação deslizante bem como pormenores das respetivas falhas e do fim das pistas para cada amostra. As primeiras falhas coesivas (L_{c1}) estão presentes logo para valores baixos de carga aplicada, sendo caracterizadas como ranhuras *chevron* nas bordas da pista que, com o aumento da carga, evoluem para ranhuras de tração hertzianas [prEN 1071-3]. Ambas são provocadas pelas tensões de tração que se verificam atrás do movimento da ponta de diamante [59]. O aumento da carga promove o aparecimento de fragmentos/lascas na pista de desgaste, especialmente nos filmes DLC puro. Estas podem ser consideradas como falhas do tipo *buckling*, formadas devido às tensões de compressão, [57], presentes no filme. No entanto, em nenhum dos revestimentos foi verificada a ocorrência de delaminação do filme com exposição total do substrato, que caracteriza a carga crítica, L_{c3} . Os valores das cargas críticas, L_{c2} , estão apresentados na Figura 3.8.

De um modo geral os revestimentos de DLC puro apresentam um valor de carga crítica, L_{c2} , (35 N), inferior aos revestimentos dopados (~40 N). A incorporação da prata tende a melhorar a coesão e adesão dos revestimentos, não só devido ao aumento da carga crítica, mas sobretudo, devido à redução do número de fragmentos presentes na pista bem como devido ao desaparecimento das falhas por *buckling*, tal como se pode observar nas imagens das pistas de indentação. A ausência destas falhas indica que a presença da Ag permite reduzir também a propagação de fissuras. Tal como foi mencionado no subcapítulo de caracterização estrutural dos revestimentos, a prata tende a formar nanocristais na matriz amorfa de DLC. A presença de nanocristais dúcteis na matriz de DLC pode resultar na formação de pontes dúcteis no interior da matriz DLC, as quais impedem a propagação de fissuras através da absorção da energia a estas associadas. É de salientar que a amostra 6 AG apresenta um comportamento distinto das demais amostras dopadas, com um valor L_{c2} semelhante à amostra DLC, e com descolamentos mais evidentes do filme nalgumas zonas (ver figura 3.7). Tal facto poderá estar relacionado com uma limpeza deficiente do substrato [60].

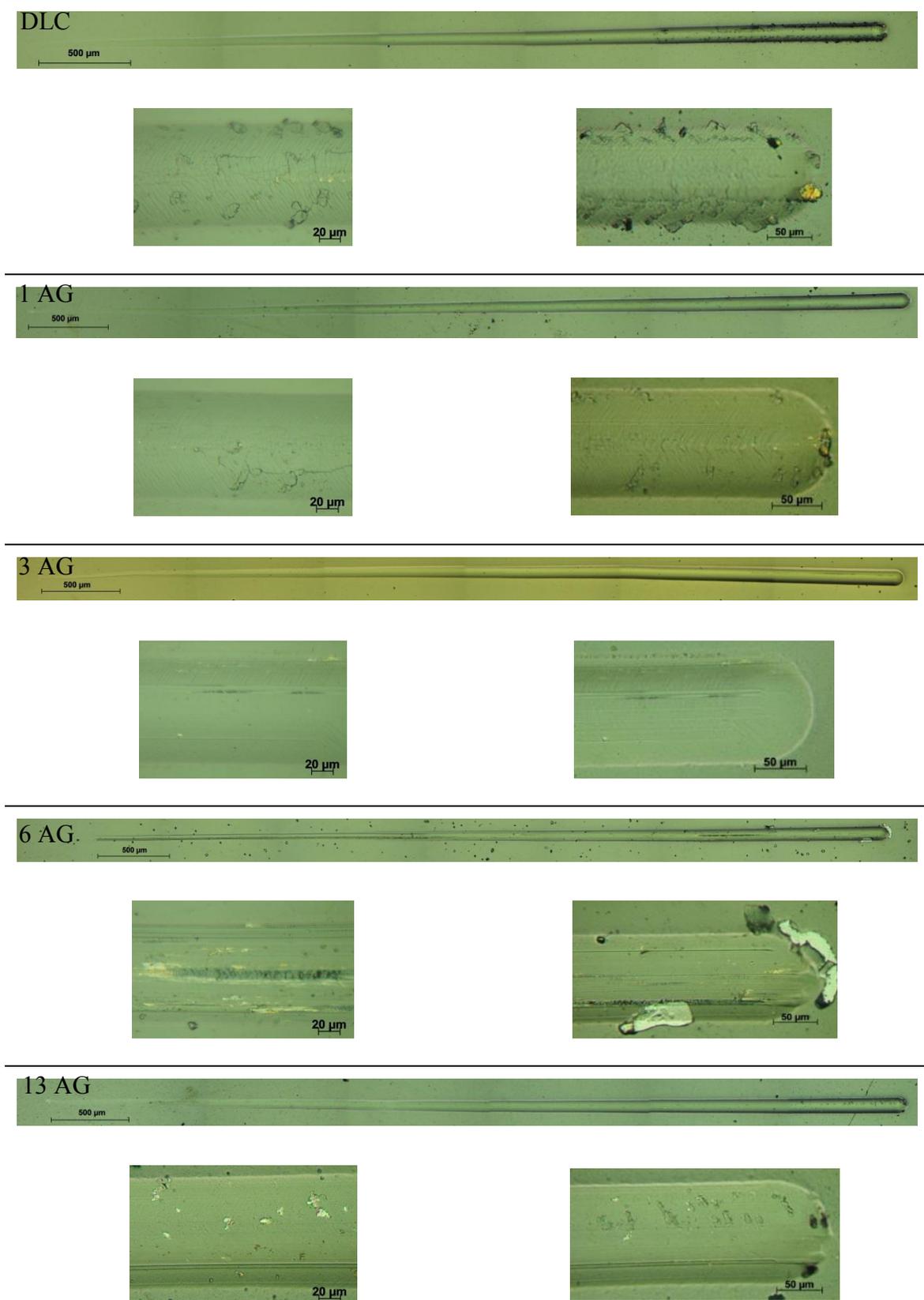


Figura 3.7. Micrografias óticas das pistas de indentação deslizante e respectivas cargas críticas Lc2 e final das indentações para os filmes depositados.

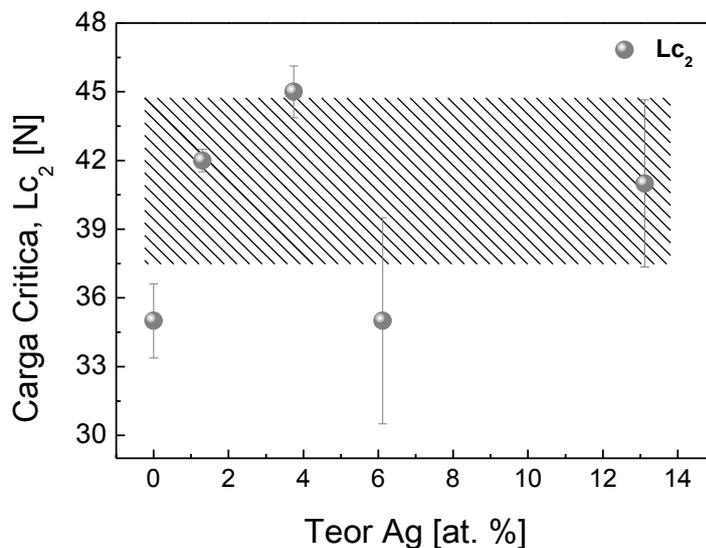


Figura 3.8. Evolução da carga crítica, L_{c_2} , em função do aumento da quantidade do teor de prata nos revestimentos.

No sentido de complementar o estudo do comportamento adesivo dos revestimentos foi utilizado um outro teste de avaliação do comportamento mecânico de amostras revestidas, muito utilizado industrialmente, o teste *Mercedes*. Na Figura 3.9 está apresentada a norma VDI 3198 – 1991 assim com as respectivas classificações.

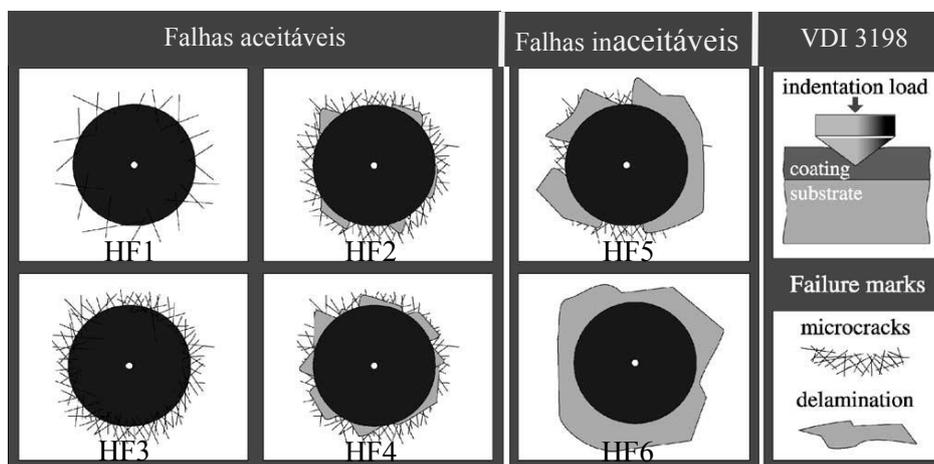


Figura 3.9. Classificação das indentações de acordo com a norma VDI 3198.

Na Figura 3.10 estão apresentadas as imagens das diferentes indentações e a respectiva classificação de acordo com a norma anteriormente exposta

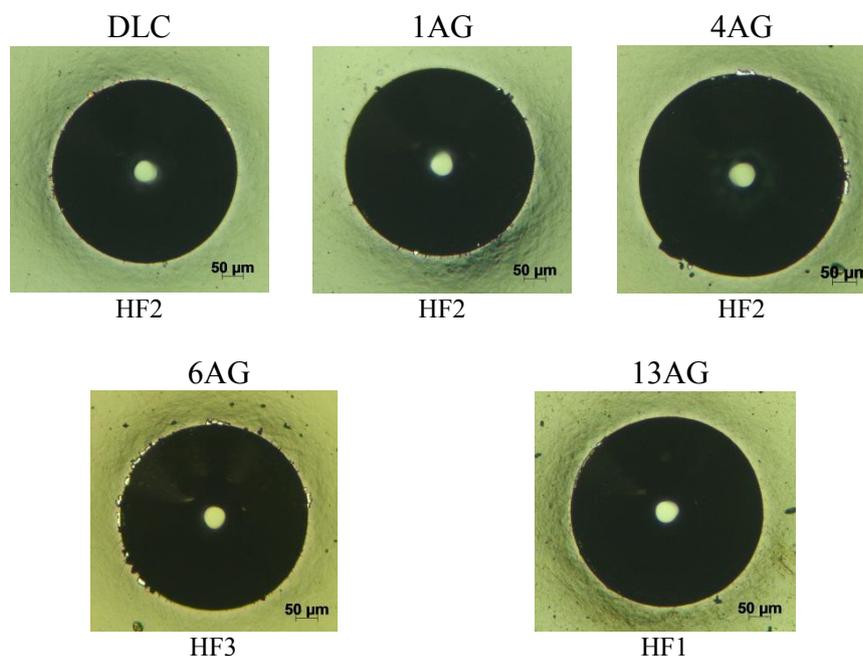


Figura 3.10. Micrografias óticas das indentações e respectiva caracterização.

Pela análise das micrografias conclui-se que as amostras apresentam comportamento similar, à exceção da amostra com onze pastilhas de prata, que é a que para este teste apresenta um melhor comportamento. É possível observar que todos os filmes apresentam pequenas delaminações, à exceção do 13 AG. Em nenhum dos revestimentos é observada a presença de fissuras. Tal como no ensaio de indentação deslizante, a amostra 6 AG é a que apresenta pior adesão comparativamente com as restantes amostras. O comportamento da amostra 13 AG deve estar associado à diminuição das tensões internas e à maior ductilidade desta amostra. Estudos publicados, anteriormente [32],[33], [60] concluem também que a incorporação de prata na matriz de DLC melhora a adesão dos revestimentos.

Dos resultados dos testes de avaliação da integridade mecânica das amostras revestidas, de uma forma geral pode concluir-se que todos os revestimentos produzidos podem permitir a realização de ensaios tribológicos.

3.3.4. Caracterização tribológica

Os ensaios pino-disco foram realizados com o intuito de avaliar o comportamento tribológico dos revestimentos, em ambientes não lubrificados. Os contra-corpos utilizados, como referenciado no capítulo anterior, foram esferas de aço 100Cr6 com 10 mm de diâmetro. A realização dos ensaios decorreu à temperatura ambiente, a uma

velocidade linear de 0,1 m/s, com carga normal aplicada de 10 N e um total de 10.000 ciclos por ensaio. As pressões de contacto foram determinadas com base na teoria Hertziana, considerando uma pressão pontual entre esfera e disco, e estão apresentadas na Figura 3.11. Pela análise do gráfico verifica-se que no ensaio de pino disco do substrato a tensão de contacto média máxima, é de 653 MPa. Considerando os revestimentos, as pressões de contacto diminuem com o aumento do teor de prata, variando entre 581 e 534 MPa.

Segundo o critério de *Tresca* foi possível determinar a profundidade à qual as tensões de corte são máximas, que é da ordem de 36 μm , ou seja, ocorrem sempre dentro do substrato. Para além disso a tensão máxima à tração, 800 MPa, não ultrapassa a tensão de limite elástico do substrato, 900 MPa. Desta forma é possível concluir que não ocorreu deformação plástica durante a realização dos ensaios tribológicos.

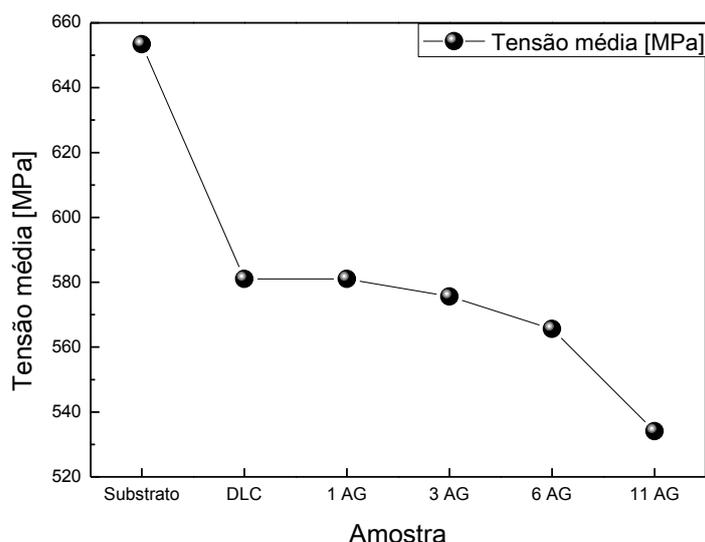


Figura 3.11. Evolução das pressões de contacto médias.

Os coeficientes de atrito foram determinados, com recurso a uma célula de carga, que permite relacionar a voltagem com a carga tangencial aplicada. Na Figura 3.12 estão representadas as curvas de coeficiente de atrito, para todas as amostras, bem como a média dos dois ensaios realizados e o respetivo desvio padrão.

Em todos os ensaios temos um período “*running in*”, até à distância de 25 m, valor que pode ser influenciado pela rugosidade da superfície [50]. Após este período os

coeficientes de atrito estabilizam. Quando se revestem as amostras o coeficiente de atrito diminui, passando de 0,54 para cerca de 0,22. É importante salientar a o valor elevado do desvio padrão no revestimento de DLC, que se deve à discrepância entre os resultados dos testes realizados para esta amostra. Logo apesar de se constatar que o coeficiente de atrito diminui com a dopagem, de 0,22 para 0,2, em termos estatísticos deve ser considerado que todos os revestimentos apresentam um valor de μ semelhante.

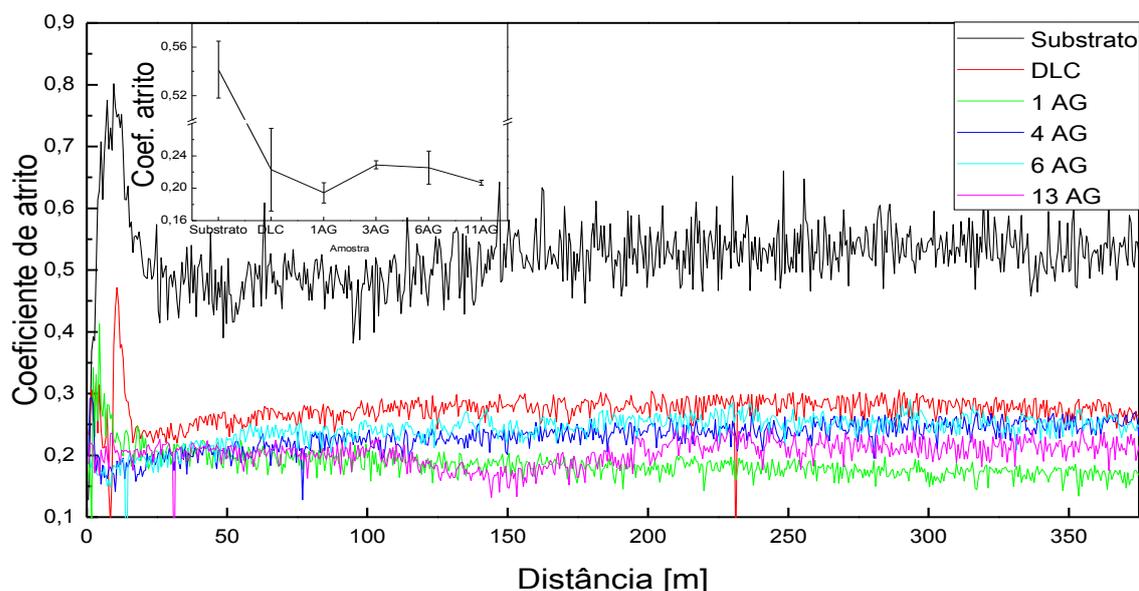


Figura 3.12. Evolução do coeficiente de atrito com a distância percorrida e coeficiente de atrito das amostras em estudo.

Na Figura 3.13 estão apresentadas imagens de micrografias óticas do desgaste dos elementos antagonistas para cada revestimento, onde as setas são indicativas do sentido da velocidade de deslizamento, e as circunferências indicam a calote de desgaste na esfera.

Pela análise das micografias óticas verifica-se que ocorreu arrastamento/acumulação de material, notória pela presença de manchas pretas localizadas na frente de deslizamento e fora da calote. As diferentes colorações na calote da esfera indicam a formação de óxidos e detritos de desgaste, dando origem à formação de uma camada de transferência. Tal fenómeno não é observado no substrato. No sentido de complementar o estudo seria importante, em trabalhos futuros, efetuar uma análise dos detritos formados.

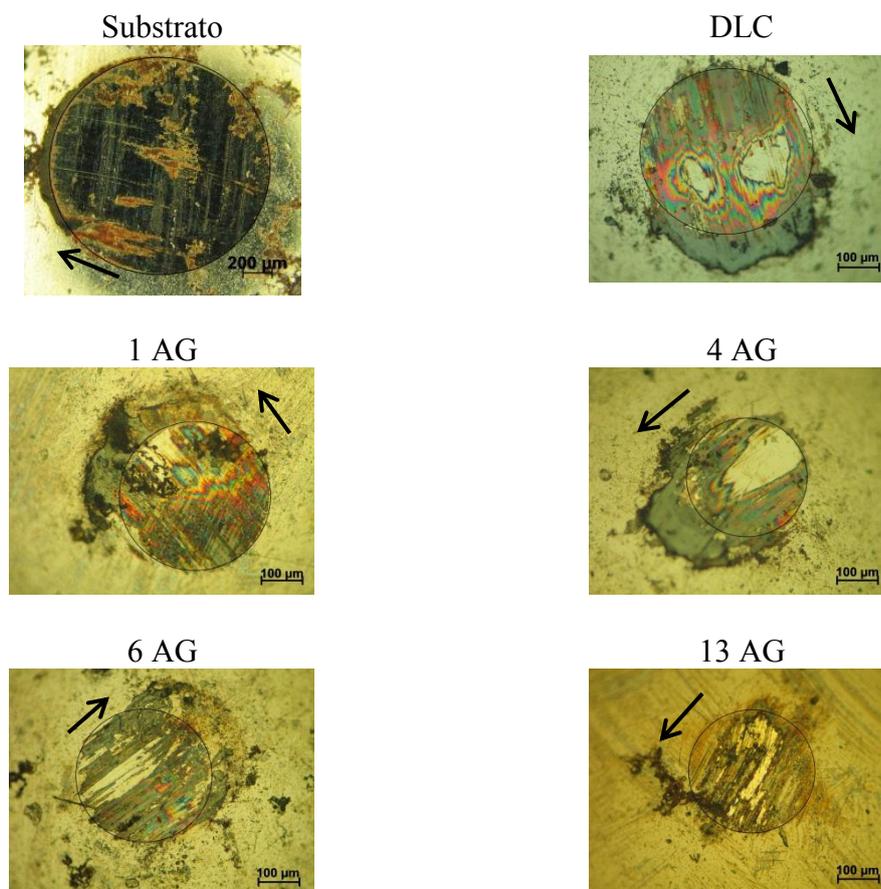


Figura 3.13. Micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste.

A utilização da técnica de espectroscopia *Raman* será, com certeza, uma ajuda fundamental que poderá esclarecer estas dúvidas. Os coeficientes de desgaste da calote da esfera estão apresentados no gráfico da Figura 3.14.

Analisando o gráfico existe uma diminuição brusca do desgaste da esfera quando se reveste o substrato, diminuindo o coeficiente de $6,9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para $6,3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ (DLC). A dopagem de DLC com prata promove depois uma redução progressiva do coeficiente de desgaste até valores na ordem de $1,5 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. No estudo de revestimentos DLC dopados com titânio efetuados por Escudeiro, [23], para uma concentração de 13 %at. Ti foi determinado um coeficiente de desgaste da esfera de $9 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, valor superior aos valores determinados com a dopagem da mesma concentração de prata. Assim, tudo parece indicar a vantagem da prata como elemento dopante relativamente ao titânio no que concerne os valores dos coeficientes de desgaste da esfera.

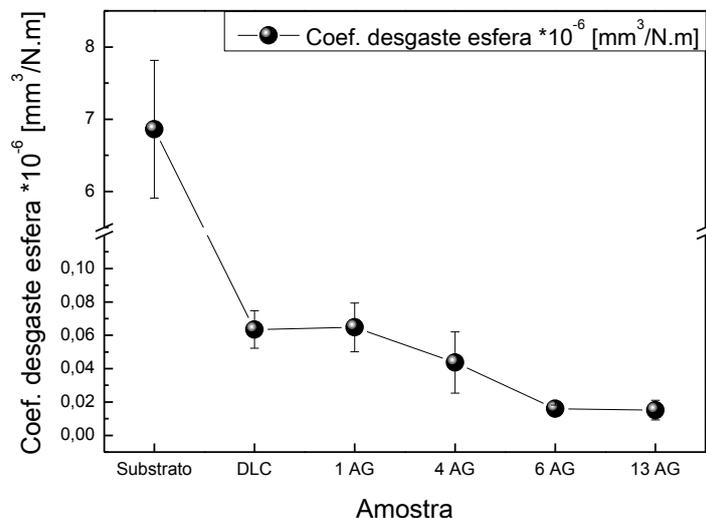


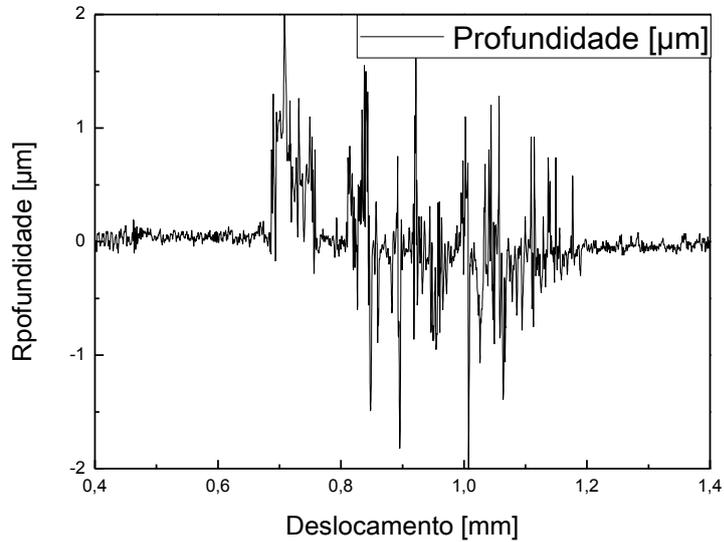
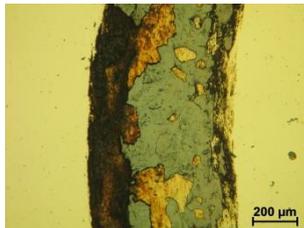
Figura 3.14. Coeficientes de desgaste do contra-corpo.

A diminuição da taxa de desgaste com o aumento do teor de Ag, principalmente para concentrações superiores a 6 %at. Ag, deve-se à formação de uma camada de transferência e também pela diminuição da dureza dos revestimentos. Segundo Holm e Archard, [50], o volume de desgaste do contra corpo é inversamente proporcional à dureza do filme, logo uma diminuição na dureza do revestimento implica menor desgaste no componente de menor dureza (contra-corpo: 8,5 GPa).

O desgaste nas pistas foi analisado, como referido anteriormente, com recurso a perfilometria. A Figura 3.15 apresenta dois perfis, correspondentes ao substrato e à amostra 13 AG.

Na pista de desgaste do substrato é evidente a ocorrência de fenómenos de adesão ao longo de toda a pista, em que a adesão máxima ocorre na borda exterior da pista onde se forma uma camada com cerca de 1 μm de espessura, no entanto, esta também poderá ter sido formada por detritos. A simples observação da pista de desgaste após o ensaio permite notar a presença de uma cor típica de óxido de ferro. O perfil descrito pelo perfilmetro tem desvios superiores na zona da pista de desgaste, indicador de fenómenos de adesão e desgaste.

Substrato



13 AG

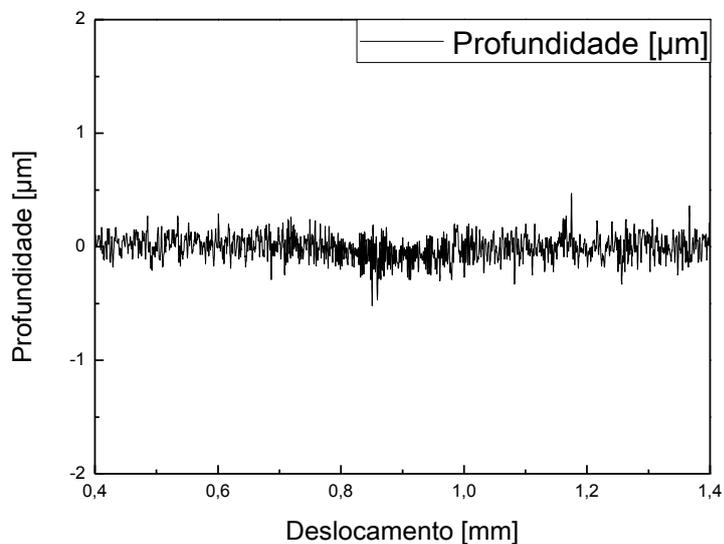
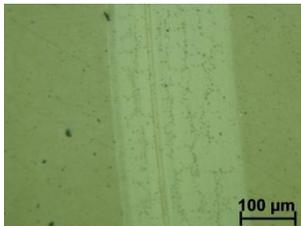


Figura 3.15. Micografias das pistas de desgaste e respectivos perfis, para o substrato e o revestimento 13 AG.

No que concerne à amostra 13 AG é possível verificar que não ocorreu desgaste tribológico pois a profundidade não é afetada quando na análise da pista comparativamente à superfície do filme. A rugosidade média para o filme dopado com 13 %at. Ag é de 70 nm e esta não foi alterada com a realização do ensaio tribológico. No entanto pela imagem obtida por microscopia ótica a passagem do contra corpo provocou

alterações na superfície dos revestimentos. Para algumas amostras revestidas foi verificado uma diminuição do ruído no perfilómetro, indicador de diminuição da rugosidade da superfície do filme.

Relativamente às taxas de desgaste da pista, consideram-se nulas para as amostras revestidas, pois o perfil não é alterado ou observa-se apenas uma diminuição do ruído na análise por perfilometria, considera-se que a esfera provocou um alisamento da superfície da pista. No substrato este não possível de ser determinado, no entanto o perfil na pista foi alterado sendo mais evidente a presença de fenómenos adesivos do que fenómenos de desgaste.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho consistiu na avaliação do comportamento tribológico de revestimentos DLC, dopados com diversos teores de prata (1 %at., 4 %at. 6 %at., 13 %at.), em ambiente não lubrificado. Primeiramente foi efetuada a análise da composição química e da estrutura dos revestimentos DLC; seguidamente, foram avaliadas as suas propriedades mecânicas e por fim o comportamento tribológico.

Os revestimentos foram produzidos por pulverização catódica em magnetrão. Com a inserção de pastilhas de Ag no alvo de carbono foi possível incorporar diferentes teores de prata nos filmes de DLC.

De acordo com a caracterização estrutural efetuada foi possível constatar que a Ag surge sob a forma de nanocristais embebidos na matriz amorfa de DLC para valores superiores a 6 %at. Ag, havendo um aumento do tamanho de grão com o aumento do teor de Ag. A amostra 13 AG apresenta grão de Ag com dimensão na ordem dos 3 nm. A análise de *Raman* permitiu constatar que a dopagem da prata não induziu alterações na matriz de DLC até concentrações de 6% at.. No caso da amostra 13 AG o incremento tanto da posição do pico D como da razão I_D/I_G comprova o aumento da organização de anéis aromáticos.

A dureza e tensões residuais apresentam uma correlação direta. Todos os revestimentos têm dureza aproximadamente constante à volta de 12,5 GPa e tensões de 2,3 GPa, valores que são em ambos os casos reduzidos, para o filme 13 Ag. De acordo com o teste de indentação deslizante a dopagem do DLC melhora as suas propriedades de integridade mecânica; contudo na amostra com 6 % at. de Ag foram observados alguns defeitos atribuídos a uma má limpeza do substrato. No teste *Mercedes* todas as amostras apresentam o mesmo comportamento, à exceção da amostra 13 AG para a qual não foi detetada qualquer falha após a realização do teste.

A avaliação do desempenho tribológico dos revestimentos DLC-Ag permitiu concluir que:

- As pressões de contacto diminuem com a adição de prata; a tensão de corte máxima é atingida a uma profundidade de 36 μm , ou seja, no substrato, o que implica que a zona da interface com o revestimento está fora dessa zona.
- Todos os revestimentos apresentam uma diminuição significativa do coeficiente de atrito relativamente ao aço não revestido; no entanto, não parece haver grandes diferenças com a dopagem do DLC com Ag.
- O coeficiente de desgaste de esfera tende a diminuir com incorporação da prata, principalmente para concentrações superiores a 4 % at. de Ag.
- O deslizamento da esfera após 10.000 ciclos sobre as amostras revestidas apenas provocou uma diminuição da rugosidade na zona das pistas de desgaste, à exceção do substrato.

Como conclusão final deste trabalho pode ser afirmado que o desempenho do DLC como revestimento auto-lubrificante não é alterado com a dopagem com a prata, isto é, não há benefícios evidentes nos coeficientes de atrito e de desgaste do revestimento. Contudo, a adição deste elemento pode assumir um papel importante já que sem alterar o comportamento tribológico do DLC permite tirar partido das suas características bactericidas constituindo uma boa alternativa no ramo dos biomateriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Donnet, C., Erdemir, A., (2004) “*Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings*” *Surface and Coatings Technology* **180-181** 76-84
- [2] Donnet, C. and Erdemir, A. (2004) “*Solid lubricant coatings: recent developments and future trends*”, *Tribology Letters* **17** 387-397
- [3] Tichy, J., Meyer, D. (2000) “*Review of solid mechanics in tribology*” *International Journal of Solids and Structures* **37** 391-400
- [4] Costa, R. (2010) “*Estudo de lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica*” Dissertação de doutoramento. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Paulo.
- [5] Bhushan, B. (2000) “*Tribology: Friction, Wear, and Lubrification*” em: Drof RC (ed.) *The Engineering Handbook*, RCR Press LLC
- [6] Bushan, B. (1999) “*Principles and applications of tribology*”, John Wiley & Sons, inc, New York
- [7] Hauert, R: (2004) “*An overview on the tribological behavior of Diamond-like carbon in technical and medical applications*” *Tribology International* **37** 991-1003
- [8] Rosado, M. (2011) “*A influência do contra-corpo no comportamento tribológico em ambientes biológicos de filmes DLC.*” Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [9] Fontaine, J., Donnet, C., Erdemir, A. (2008) “*Fundamental of the Tribology of DLC Coatings*”, Em: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 139-134
- [10] Miyoshi, K. (2001) “*Durability evaluation of selected solid lubricating films*” *Wear* **252** 1061-1067
- [11] Robertson, J. (2002) “*Diamond-like amorphous carbon*”, *Materials Science and Engineering R* **37** 129-281

[12] Sedlacek, M., Podgornik, B., Vizintin, J. (2008) “*Tribological proprieties of DLC coatings and comparison with test results: Development of a database*”, Material Characterization **59** 151-161

[13] Charitidis, C.A. (2010) “*Nanomechanical and nanotribological proprieties of carbon-based thin films: A review*”, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials **28** 51-70

[14] Smith, W. (1998) “*Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*”, 3ª Ed., Mc Graw Hill. 19-28

[15] Robertson, J. (2008) “*Classification of Diamond-like Carbons*”, In: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 13-24

[16] Kuijlaars, K., Kleijn, C., Akker, H. (1995) “*Multi-component diffusion phenomena in multiple-wafer chemical vapour deposition reactors*” The Chemical Engineering Journal **57** 127-136

[17] Grill, A. (1993) “*Review of the tribology of Diamond-like carbon*” Wear **168** 143-153

[18] Donnet, C. (1998) “*Recent progress on the tribology of doped Diamond-like and carbon alloy coatings: a review*” Surface and coatings Technology **100-101** 180-186

[19] Gangopadhyay, A. K., Willermet, P. A., Vassell, W. C., Tamor, M. A., (1997) “*Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications II. Films deposited on aluminium alloys and steel*” Tribology International **30** 19-31

[20] Holmberg, K., Ronkain, H., Laukkanen, A., Wallin, K., (2007) “*Friction and wear of coated surfaces – scales, modelling and simulation of tribomechanisms*” Surface & Coatings technology **202** 1034-1049

[21] Escudeiro, A. (2010) “*Estudo do Comportamento Tribológico em Ambientes Biológicos de Revestimentos DLC Dopados com Ti*” Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

[22] Sánchez-López, J.C. and Fernández, A. (2008) “*Doping and Alloying Effects on DLC Coatings*”, In: C. Donnet, A. Erdemir (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 311-338.

[23] Escudeiro, A., Polcar, T., Cavaleiro, A. (2011) “*Tribological behaviour a-C and a-C:H films doped with Ti in biological solutions*” *Vacuum* **85** 1144-1148

[24] Ma, G., Gong, S., Lin, G., Zhang, L., Sun, G., (2012) “*A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation*” *Applied Surface Science* **258** 3045-3050

[25] Dai, W., Ke, P., Wang, A., (2011) “*Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposition by a hybrid beam technique*” *Vacuum* **85** 792-797

[26] Dai, W., Wu, G., Wang, A., (2010) “*Preparation, characterization and properties of Cr-incorporated DLC films on magnesium alloy*” *Diamond & Related Materials* **19** 1307-1315

[27] Dai, W., Zheng, H., Wu, G., Wang, A., (2010) “*Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique*” *Vacuum* **85** 231-235

[28] Silva, C., Branco, J., Cavaleiro, A., (2009) “*How can H influence the tribological behavior of W-containing DLC coatings*” *Solid State Sciences* **11** 1778-1782

[29] Yu, X. Qin, Y., Yang, Y., Ma, X. (2011) “*Effects of nanocrystalline silver incorporation on sliding tribological properties of Ag-containing diamond-like carbon films in multi-ion beam assisted deposition*”, *Vacuum* (2011), doi:10.1016/j.vacuum.2011.11.007

[30] Balestra, R., Castro, A., Evaristo, M., Escudeiro, M., Mutafov, P., Polcar, T., Cavaleiro, A. (2011) *Surface & Coatings Technology* **205** S79-S83

[31] Choi, H., Choi, J., Kwang-Ryeol, L., Ahn, J., Oh, K. (2007) “*Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by hybrid ion beam deposition system*”, *Thin Solid Films* **516** 248-251

[32] Wang, C., Yu, X., Hua, M. (2009) “*Microstructure and mechanical properties of Ag-containing Diamond-like carbon films in mid-frequency dual-magnetron sputtering*”, Applied Surface Science **256** 1431-1435

[33] Xiang, Yu, Cheng-biao, W., Zhi-jian, P. (2010) “*Improving Ag-DLC Film Adherence on High-Speed Steel by Varying Ag Contents in A Mid-Frequency Dual-Magnetron Sputtering*”, Key Engineering Materials **434-435** 462-465.

[34] Chekan, N., Beliauski, N., Akulich, V., Pozdniak, L., Sergeeva, E., Chernov, A., Kazbanov, V., Kulchitsky, V., (2009) “*Biological activity of silver-doped DLC films*” Diamond & Related Materials **18** 1006-1009

[35] Choi, H., Dauskardt, R., Lee, S., Lee, K., Oh, K. (2008) “*Characteristic of silver doped DLC films on surfasse properties and protein adsorption*”, Diamond & Related Materials **17** 252-257

[36] Kelly, P., Li, H., Benson, P., Whitehead, K., Verran, J., Arnell, R., Iordanova, I. (2010) “*Comparison of the tribological and antimicrobial proprieties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings*” Surface & Coatings Technology **205** 1606-1610

[37] Huang, H., Chang, Y., Lai, M., Lin, C., Lai, C., Shieh, T. (2010) “*Antibacterial TaN-Ag coatings on titanium dental implants*” Surface & Coatings Technologi **205** 1636-1641

[38] Huang, J.G. et al (2011) “*Improving Measurement Repeatability of Ball Crater Method by Using Image Processing Techniques*”, Porcedings IMECS, March 16 – 18, Hong Kong

[39] Qualitative and Quantitative Elemental Micro-Analysis. Acedido a 27 de Abril de 2012, no web site da CAMECA, em: <http://www.imago.com/instruments-for-research/epma.aspx>

[40] Pecharsky, V., Zavalij, P. (2005) “*Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*”, Springer. 147-148

[41] Gusev, A., Rempel, A. (2004) “*Nanocrystalline Materials*”, Cambridge International Science Publishing 137-140

[42] Ferrari, A., (2008) “*Non-destructive Characterization of Carbon Films*”, In: C. Donnet, A. Erdemir (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 25-82.

[43] Lemoine P., Quinn, J., Maguire, P., McLaughlin, J. (2008) “*Mechanical Characterisation and Properties of DLC Films*”, In: C. Donnet, A. Erdemir (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 83-101.

[44] Oliver, W. and Pharr, G. (1992) “*An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*”, *Journal of Materials Research* **7** 1564-1583

[45] Wang, P., Wang, X., Xu, T., Liu, W., Zhang, J. (2007) “*Comparing internal stress in Diamond-like carbon films with diferente structure*”, *Thin Solid Films* **515** 6899-6903

[46] Pureza, J., Lacerda, M., Oliveira, A., Fragalli, J., Zanon, R. (2009) “*Enhancing accuracy to Stoney equation*”, *Applied Surface Science* **255** 6426-6428

[47] Zaidi, H., Djarnai, A., Chin, K., Mathia, T. (2006) “*Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing*”, *Tribology Internacional* **39** 124-128

[48] Williams, J., Dwyer-Joyce, R. “*Contact Between Solid Surfaces*” (Ed.), *Modern Tribology Handbook, II*, CRC Press, 2001, 115-156

[49] Norma ASTM G 99-04 (2004) “*Standard Test Method for Wear Testing with Pin-on-Disc Apparatus*”.

[50] Holmberg, K. and Matthews, A. (2009) “*Coating Tribology: contact mechanisms, deposition techniques and application*”, 2^a ed, Elsevier.

[51] Voevodin, A., Zabinski, J., Muratone, C. (2005) “*Recent advances in Hard, Tough, and Low Friction Nanocomposite Coatings*”, *Tsinghua Science and Technology* **10** 665-679

[52] Yeldose, B., Ramamoorthy, B. (2008) “*Characterization of DC magnetron sputtered Diamond-like carbon (DLC) nano coating*”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **38** 705-717

[53] Fonseca, P. (2011) “*Filmes finos para sensores de pressão em próteses de membros inferiores*”, Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

[54] Zhang, H., Endrino, J., Anders, A. (2008) “*Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite Diamond-like carbon thin films doped by silver*”, Applied Surface Science” **255** 2551-2556

[55] Endrino, J., Galindo, R., Zhang, H., Allen, M., Gago, R., Espinosa, A., Anders, A. (2008) “*Structure and properties of silver-containing a-C(H) films deposited by plasma immersion ion implantation*” Surface & Coatings Technology **202** 3675-3782

[56] Cavaleiro, A., Marque, A., Fernandes, J., Carvalho, N., e Hosson, D. (2005) “*Evolution of the microstructure, residual stresses, and mechanical properties of W-Si-N coatings after thermal annealing*” Journal Material Research **5** 1356-1368

[57] Bull, S. (1997) “*Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*”, Tribology International **30** 491-498

[58] Koehler, J., (1970) “*Attempt to design a strong solid*”, Physical Review B **2** 547-551

[59] Berg, G., Friedrich, C., Berger, C. (1997) “*Scratch test measurement of tribological hard coatings in practice*”, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **358** 281-285

[60] Bull, S., Berasetegui, E. (2006) “*An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*”, Tribology International **39** 99-11