



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Pedro Miguel Rolo Pereira

**DESENVOLVIMENTO DE
REVESTIMENTOS DLC PARA A
INDÚSTRIA AUTOMÓVEL PARA
MELHORAR A PERFORMANCE DE
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA**

VOLUME 1

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Mecânica no ramo de Produção e Projeto orientada pelo Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira e Professor Doutor Ricardo Gil Henriques Serra e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Julho de 2023

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DLC PARA A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL PARA MELHORAR A PERFORMANCE DE MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

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

**Development of coatings DLC for the automotive industry to
improve the performance of Internal Combustion Engines**

Autor

Pedro Miguel Rolo Pereira

Orientadores

Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Doutor Ricardo Gil Henriques Serra

Júri

Presidente	Professor Doutor Ana Sofia Figueira Ramos Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
Orientador	Doutor Ricardo Gil Henriques Serra Investigador da Universidade de Coimbra
Vogais	Doutor Diogo Albano Cavaleiro Ventura de Carvalho Investigador da Universidade de Coimbra

Coimbra, Julho, 2023

Agradecimentos

Este trabalho é fruto da colaboração e apoio de diversas pessoas às quais não posso deixar de agradecer.

Aos meus orientadores, Professor Doutor Ricardo Serra e Professor Doutor João Oliveira, por toda a paciência e prestabilidade. Desde a passagem de conhecimento, aos ensaios experimentais, e à revisão deste trabalho.

Ao Professor Doutor Manuel Evaristo por toda a ajuda fornecida nos ensaios experimentais de dureza e no SEM. Ao Investigador Diogo Carvalho pela ajuda fornecida no teste de indentação deslizante e no SEM.

Aos meus amigos, por toda a distração e suporte neste trajeto.

Aos meus pais e irmão por toda a paciência e curiosidade com que lidaram com este trabalho e também por todo o apoio incansável ao longo deste trajeto.

À Carla, por ser a companhia de todas as horas.

Resumo

O combate ao aumento crescente da poluição a nível global tem vindo a intensificar-se, com a União Europeia (EU) e outros países a estabelecerem políticas de ação ambiental. Muitas destas políticas estão focadas na redução da emissão de gases poluentes, como é o exemplo do carbono.

A indústria automóvel, sendo uma das principais poluidoras no mundo inteiro, viu-se na obrigação de cumprir as políticas supramencionadas, apresentou deste modo soluções, tais como as energias renováveis, o desenvolvimento de revestimentos avançados, que são capazes de diminuir o coeficiente de atrito e de desgaste do material revestido, suportando maiores esforços e temperaturas mais elevadas.

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de revestimentos DLC (*Diamond-like carbon*) com elevada durabilidade e dureza, de modo a revestir segmentos de pistão nos motores de combustão interna. Deste modo, utilizámos revestimentos DLC amorfo, produzidos através da Pulverização Catódica Magnetrão com Impulsos de Alta Frequência (HiPIMS - High Power Pulsed Magnetron Sputtering) com o método Deep Oscillation Magnetron Sputtering (DOMS).

Inicialmente, efetuou-se a análise do fluxo de iões e, posteriormente, foram testadas duas variações: o efeito da pressão na deposição, de 0.4 Pa a 1.6 Pa, e o efeito do período das oscilações na deposição, de 20 μ s a 60 μ s. Estes valores só foram possíveis devido a melhorias realizadas na câmara de deposição, com a introdução uma proteção de teflon no cátodo. No que concerne à variação da pressão, conforme o seu aumento verificaram-se valores mais elevados da taxa de deposição, da profundidade máxima de indentação, do coeficiente de atrito e do desgaste. Por outro lado, a dureza, o módulo de Young e as tensões residuais de compressão diminuíram. A variação do período das oscilações demonstra menor efeito nas propriedades, havendo apenas a amostra D20P08 que sobressai negativamente, apresentando em geral piores propriedades. Para os restantes revestimentos as propriedades obtidas são semelhantes às obtidas para a amostra D30P08. Há ainda a reportar uma ligeira melhoria do comportamento tribológico para o período de 50 μ s.

Palavras-chave: [DLC], [HiPIMS], [DOMS], [Tribologia], [Sputtering], [Efeito da pressão], [Efeito do período].

Abstract

The fight against the growing increase in pollution at a global level has been increasing with the European Union (EU) and other countries establishing environmental action policies. Many of these policies are focused on reducing the emission of polluting gases, such as carbon.

The automotive industry, being one of the main polluters in the world, found itself obliged to comply with the policies. In this way, presented solutions such as, use of renewable energies and the development of advanced coatings capable of reducing the friction and wear of the coated material, supporting greater efforts and higher working temperatures, could help with the aforementioned policies.

In this work, the objective was the development of DLC (diamond-like amorphous carbon) coating with high stability and high hardness for piston ring coating in combustion motors. We have produced coatings of DLC, through High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HiPIMS), utilizing the HiPIMS variation of Deep Oscillation Magnetron Sputtering (DOMS).

Initially we started with the ion flux analysis and then two variations of the deposition parameters: the pressure effect on deposition, from 0.4 Pa to 1.6 Pa, and the oscillations period effect on deposition, from 20 μ s to 60 μ s. These parameters were possible after modifications and improvements of the deposition chamber, namely with introduction of new cathode protection. The effect of pressure in the deposition shows that higher pressure leads to higher values of deposition rate, maximum hardness penetration depth, higher coefficient of friction and higher specific wear were verified. While hardness, Young modulus, and compressive residual stress decrease. The period variation of the oscillations shows smaller influence on the properties. Exception for the sample D20P08 that stands out negatively, presenting in general worse values than the others. In the remaining coatings, the properties are like those obtained for the D30P08 sample, and the tribological behaviour shows a slight improvement for the period of 50 μ s.

Keywords: [DLC], [HiPIMS], [DOMS], [Tribology], [Sputtering], [Pressure effect], [Period effect].

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Simbologia e Siglas	1
Simbologia.....	1
Siglas	2
1. Introdução.....	1
2. Estado de Arte	5
2.1. Perdas de Energia por fricção nos motores de combustão interna	5
2.1.1. Segmentos de Pistão	5
2.1.2. Revestimentos de segmentos de pistão.....	6
2.2. <i>Diamond-like carbon</i>	6
2.2.1. Elementos Carbono e seus alótropos	7
2.2.2. Filmes DLC	8
2.2.3. Propriedades dos revestimentos de DLC.....	9
2.3. Processos de deposição dos revestimentos	10
2.3.1. Pulverização Catódica	13
2.3.2. Pulverização Catódica por Magnetron.....	14
2.4. HiPIMS-DOMS	15
2.4.1. High Power Impulse Magnetron Sputtering.....	15
2.4.2. Deep Oscillation Magnetron Sputtering	16
3. Procedimento Experimental	17
3.1. Procedimentos de deposição	17
3.1.1. Preparação dos substratos.....	17
3.1.2. Câmara de Deposição	17
3.1.3. Sonda	18
3.1.4. Condições de Deposição.....	19
3.2. Técnicas de caracterização.....	21
3.2.1. Caracterização Morfológica e Química.....	21
3.2.2. Caracterização Mecânica.....	22
3.2.3. Caracterização Tribológica.....	23
4. Apresentação e Discussão de Resultados	25
4.1. Análise do fluxo de iões.....	25
4.1.1. Saturação da corrente iónica.....	25
4.1.2. Efeito da pressão de deposição	27
4.1.3. Efeito do período das oscilações	30
4.2. Efeito da pressão nas propriedades dos revestimentos DLC	34
4.2.1. Caracterização Morfológica e Química.....	34
4.2.2. Caracterização Mecânica.....	36
4.2.3. Caracterização Tribológica.....	40
4.2.4. Caracterização dos Mecanismos de Desgaste	43
4.3. Efeito do período das oscilações nas propriedades dos revestimentos DLC	45

4.3.1. Caracterização Morfológica e Química.....	45
4.3.2. Caracterização Mecânica.....	48
4.3.3. Caracterização Tribológica	51
4.3.4. Caracterização dos Mecanismos de Desgaste	54
4.4. Discussão.....	56
5. Conclusões	59
Referências Bibliográficas	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Possíveis hibridizações do carbono [14].....	7
Figura 2.2 - Diagrama ternário das ligações no carbono [14]	9
Figura 2.3 - Diferentes métodos de deposição [21].....	13
Figura 2.4 - Modelo de funcionamento da pulverização catódica.....	14
Figura 3.1 - Câmara de deposição HARTEC	18
Figura 3.2 - Sonda na câmara de deposição	19
Figura 4.1 - Variação do número de iões na sonda.	26
Figura 4.2 - Valor máximo do número de iões medidos com a sonda de corrente para os valores de polarização indicados.	26
Figura 4.3 - Variação da tensão no alvo para vários períodos das oscilações.	27
Figura 4.4 - Variação dos valores da corrente no alvo para vários valores de período das oscilações.....	28
Figura 4.5 - Variação dos valores da corrente na sonda para vários valores de período das oscilações.....	29
Figura 4.6 - Tensão no alvo	31
Figura 4.7 - Corrente no alvo.....	32
Figura 4.8 - Corrente na sonda	33
Figura 4.9 - Variação da taxa de deposição com a pressão	34
Figura 4.10 – Efeito da pressão nas micrografias dos filmes DLC.	35
Figura 4.11 – Efeito da pressão na dureza e do módulo de young.....	37
Figura 4.12 – Efeito da pressão na variação das tensões residuais.....	39
Figura 4.13 – Efeito da pressão nos ensaios de indentação deslizante.....	40
Figura 4.14 – Efeito da pressão na variação do Coeficiente de Atritos das várias amostras	41
Figura 4.15 – Efeito da pressão na taxa de desgaste específico dos filmes.....	42
Figura 4.16 – Efeito da pressão na taxa de desgaste específico das esferas.....	43
Figura 4.17 – Efeito da pressão na morfologia e composição das pistas de desgaste dos revestimentos DLC.....	44
Figura 4.18 – Efeito da pressão na morfologia e composição da zona de contacto das esferas	45
Figura 4.19 – Efeito do período na taxa de deposição.....	46
Figura 4.20 – Efeito do período na micrografia dos filmes DLC.....	47
Figura 4.21 – Efeito do período na dureza e módulo de young.....	49

Figura 4.22 – Efeito do período nas tensões residuais	50
Figura 4.23 – Efeito do período nos ensaios de indentação deslizante	50
Figura 4.24 – Efeito do período no Coeficiente de Atrito das várias amostras.....	52
Figura 4.25 – Efeito do período na taxa de desgaste específico do filme	53
Figura 4.26 – Efeito do período na taxa de desgaste específico das esferas	53
Figura 4.27 – Efeito do período na morfologia e composição das pistas de desgaste dos revestimentos DLC após os ensaios de pino disco	54
Figura 4.28 – Efeito do período na morfologia e composição da zona de contacto das esferas utilizadas nos ensaios de pino disco.....	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Condições analisadas com a sonda de corrente posicionada no local dos substratos. Potência média 1300 W.....	19
Tabela 3.2 - Condições de deposição dos revestimentos DLC.	20
Tabela 3.3 - Composição química AISI 52100	24
Tabela 4.1 - Valores medidos com a sonda de corrente colocada na zona do substrato com a variação da pressão.	29
Tabela 4.2 - Valores medidos com a sonda de corrente colocada na zona do substrato com a variação do período.	30
Tabela 4.3 – Variação da Composição atômica dos revestimentos DLC com a pressão	36
Tabela 4.4 – Efeito da pressão na profundidade de indentação máxima atingida nos ensaios de nanodureza.....	37
Tabela 4.5 – Efeito da pressão nos valores de carga crítica (N) resultantes dos ensaios de indentação deslizante.....	40
Tabela 4.6 – Efeito da pressão na média do Coeficiente de Atrito para os 2000 metros	41
Tabela 4.7 – Efeito do período na composição atômica.....	48
Tabela 4.8 – Efeito do período na profundidade de indentação máxima atingida nos ensaios de nanodureza.....	48
Tabela 4.9 – Efeito do período nos valores de carga crítica (N) resultantes dos ensaios de indentação deslizante.....	51
Tabela 4.10 – Efeito do período na média do coeficiente de atrito para os últimos 2000 metros dos testes de pino-disco.	52

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

CrN – Nitreto de Crómio
Cr – Crómio
a-C – amorphous DLC
CH_{2n} – Hidrocarboneto polietileno
CH₄ – Metano
N₂ – Azoto Gasoso
Ti – Titânio
Al – Alumínio
AISID2 – Aço inoxidável
mm – milímetros
rpm – rotações por minuto
Pa – Pascal
cm – centímetros
V_p – Tensão de pico do impulso DOMS
I_p – Corrente de pico do impulso DOMS
Ar – Árgon
E_s – Módulo de Young
d_c – Espessura do filme
v_s – Coeficiente de Poisson
d_s – Espessura do Silício
K – Taxa de desgaste
Q – Volume retirado pelo desgaste
W – Carga aplicada
S – Distância percorrida
AISII 52100 – Tipo de Aço
F_t – Força de atrito
F_N – Força sujeita

Siglas

EU – União Europeia

COP26 – Conferência das Nações Unidas para as Alterações Climáticas

DLC – Diamond-like Carbon

DCMS – Pulverização Catódica por Magnetron

HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering

DOMS – Deep Oscillation Magnetron Sputtering

CEMPRE – Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

PVD – Deposição em fase vapor

CVD – Deposição química em fase vapor

PACVD – Plasma Assisted Chemycl Vapour Deposition

MSB – Mass Selected Ion Beam

IBAD – Ion Bean Assisted Deposition

FCVA – Filtered Cathodic Vaccum Arc

PSII – Plasma Source Ion Implantation

RF – Rádio Frequência

DC – Corrente Contínua

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

EDS – Espectroscopia de Raio X por Dispersão de Energia

COF – Coeficiente de atrito

ICS – Ionic Current Saturation

1. INTRODUÇÃO

A União Europeia (EU) estabeleceu políticas de ação ambiental com o objetivo de tentar combater o aumento crescente da poluição. Estas medidas foram definidas no encontro *2030 Climate Target Plan of the European Union* e consistem, sobretudo, na redução da emissão de gases poluentes, tais como o carbono em 55%. Em 2021, na Conferência das Nações Unidas para as Alterações Climáticas (COP26) cerca de 200 países, investidores privados e construtoras automóveis assinaram uma declaração em que se comprometem a acelerar a transição de automóveis a combustíveis fósseis para automóveis 100% livres de emissões até 2040.

A indústria automóvel, sendo uma das principais poluidoras no mundo inteiro, viu-se na obrigação de cumprir as políticas supramencionadas, ficando sujeita ao pagamento de taxas aplicadas aos combustíveis fósseis, caso estas não fossem cumpridas[1]–[3].

De forma a dar resposta aos problemas acima apresentados, esta indústria viu-se obrigada a apresentar soluções, das quais se destaca o aparecimento dos motores start-stop, a redução do tamanho dos motores, a utilização de energias renováveis nas fábricas de produção e o desenvolvimento da tecnologia elétrica. A compra e utilização de automóveis elétricos tem vindo a aumentar nos últimos anos, estimando-se que 13% das compras automóveis em 2022 corresponderam a automóveis elétricos.

Contudo, a expectativa num futuro próximo é que o motor de combustão interna continue a ser a principal fonte de propulsão automóvel. É ainda importante salientar a utilização de combustíveis sintéticos neste tipo de motores como possível solução, uma vez que esta hipótese é estudada há vários anos, mas, apresenta em contrapartida custos elevados, falta de infraestruturas e complexos desafios tecnológicos [3]–[6].

A melhoria dos motores de combustão interna passa pelo aumento da sua eficiência, diminuindo as perdas, uma vez que um terço da energia da combustão é perdida por atrito, transmissão, pneus e travões. Nas perdas por atrito, 35% são perdas nos componentes dos motores que acontecem principalmente no contacto entre os segmentos de pistão e a parede interna do cilindro, 45% são perdas nos rolamentos e na selagem 30%. Comparativamente aos automóveis de combustão interna, os automóveis elétricos apresentam cerca de metade das perdas por atrito totais [7].

Através de novas tecnologias as perdas anteriormente mencionadas podem ser reduzidas em 61% a longo termo (15 a 25 anos). De modo a diminuir as perdas de energia e a aumentar a eficiência do combustível utilizam-se revestimentos avançados, tecnologia de alteração de textura na interior do motor, baixa viscosidade e novos *designs* de pneus.[7]

Avanços recentes na área dos revestimentos, diminuem o coeficiente de atrito e de desgaste do material revestido, suportando maiores esforços e temperaturas mais elevadas. Os revestimentos são amplamente utilizados para modificar as propriedades superficiais de um produto, como é o exemplo da cor, das propriedades mecânicas, tribológicas e funcionais. O aumento da temperatura de trabalho nos motores leva à diminuição da viscosidade do óleo, reduzindo assim o seu transporte para a câmara de combustão, havendo por isso um decréscimo da sua evaporação, diminuindo, conseqüentemente, as emissões [4], [7].

Atualmente são utilizados, em alguns componentes, filmes cerâmicos, nomeadamente de nitreto de crómio (CrN), característicos por terem uma elevada resistência à oxidação e ao stress, não obstante, continuam a apresentar alguns problemas, acabando por não influenciar a eficiência do combustível.

Deste modo, a investigação científica tem vindo a estudar novos tipos de revestimentos, tomando-se por exemplo os revestimentos de filmes de carbono amorfo tipo diamante, denominado DLC (*Diamond-like carbon*). Estes revestimentos são amplamente utilizados pela sua boa resistência mecânica e pelo seu coeficiente de atrito baixo. Os revestimentos DLC podem ter diferente composição, estrutura e propriedades físicas e químicas, através do controlo do processo de deposição. Verificou-se que, em alguns casos, o aço com revestimento DLC consegue reduzir a fricção em 30%, comparativamente ao aço sem revestimento [7], [8].

Num filme de DLC é possível conjugar as propriedades mecânicas do diamante com as excelentes propriedades tribológicas da grafite. A produção deste revestimento implica a utilização dum método de deposição que mantenha altos níveis de energia. Um método recente, mas com resultados promissores é a Pulverização Catódica Magnetron (DCMS) com Impulsos de Alta Frequência ou HiPIMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering). Uma variante do processo HiPIMS, o método Deep Oscillation Magnetron Sputtering (DOMS), permitiu desenvolver ainda mais o processo devido à sua maior capacidade de ionizar o material ejetado, ao usar pacotes de oscilações com elevada tensão [7].

Assim, o objetivo desta dissertação passa pelo desenvolvimento de revestimentos DLC com elevada estabilidade térmica e com elevada dureza, testando o efeito da pressão e do período na sua deposição. Desta maneira consegue-se obter uma melhor compreensão dos parâmetros de deposição a utilizar capazes da produção de melhores revestimentos DLC a utilizar em segmentos de pistão. Este trabalho continua o trabalho desenvolvido em anteriores investigações desenvolvidas pelo Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos (CEMMPRE), que comprovaram a eficácia dos revestimentos DLC [9], [10].

Em suma, esta dissertação irá dividir-se em cinco capítulos. O primeiro capítulo consiste numa introdução e enquadramento ao trabalho desenvolvido. O segundo capítulo consiste numa revisão bibliográfica do estado de arte da deposição de filmes DLC onde se descrevem as principais características destes filmes e, também, do carbono. De seguida, no terceiro capítulo serão descritos os métodos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, desde a deposição do carbono à caracterização mecânica e tribológica. No capítulo subsequente discutir-se-ão os resultados experimentais, encontrando-se estes divididos em duas séries, a primeira referente à variação da pressão de deposição e a segunda à variação do período das oscilações. Por fim, serão apresentadas as conclusões obtidas neste estudo.

2. ESTADO DE ARTE

Neste capítulo apresentar-se-á uma breve revisão dos temas que constituem os pilares deste trabalho. Começando pelos segmentos de pistão, onde se irão aplicar os revestimentos, passando pela análise dos filmes DLC e pelos constituintes do revestimento e, por último, o método de deposição aplicado. Pretende-se, desta forma, explicar, basear e justificar todas as escolhas efetuadas neste trabalho.

2.1. Perdas de Energia por fricção nos motores de combustão interna

2.1.1. Segmentos de Pistão

No início da era dos motores de combustão interna não existiam segmentos de pistão, devido às reduzidas temperaturas e ao reduzido desgaste sofridos pelos pistões. A inovação tanto dos motores como dos materiais que os constituem levou ao aumento da potência dos primeiros, aumentando, assim, as temperaturas de trabalho. Estas temperaturas levaram à expansão do material do pistão, sendo, por isso, necessários os segmentos de pistão.[11]

Os segmentos de pistão são uma parte essencial dos motores de combustão interna, uma vez que permitem isolar a câmara de combustão, reduzir o consumo de óleo e a perda de energia. Estes encontram-se localizados num pequeno espaço entre o pistão e o cilindro, de modo a diminuir a fricção.[11] São constituídos por 3 partes: compressão, intermédio e controlo de óleo. O primeiro segmento encontra-se instalado no topo do pistão, de modo a isolar a câmara de combustão e a ajudar na dissipação de calor. O segmento intermédio, localizado posteriormente ao de compressão, tem por função remover o excesso de lubrificação da parede do cilindro. Por último, o segmento de controlo de óleo controla a quantidade de óleo presente na câmara. Existe um contacto direto entre estes segmentos de pistão, o pistão e o cilindro, razão pela qual existe desgaste e deterioração, que leva, consequentemente, à perda de energia.[11]

As propriedades tribológicas, como o desgaste, a lubrificação e o atrito, apresentam uma grande influência na eficiência e vida útil das máquinas. Os principais pontos chaves

do desenvolvimento de motores modernos passam por evitar perdas de energia e melhorar a eficiência de combustível. Neste sentido, surgiu assim o melhoramento dos lubrificantes e avanços nos revestimentos, bem como em partes específicas dos motores, tomando-se por exemplo os segmentos de pistão e as camisas dos cilindros.[4], [7], [11]–[13]

2.1.2. Revestimentos em segmentos de pistão

Existem principalmente dois grupos de tratamentos de superfície: os revestimentos, que consistem na deposição de um material sobre o outro, e os obtidos por difusão de um elemento no interior do substrato alterando assim as suas propriedades. Neste trabalho iremos abordar apenas os revestimentos.

Os revestimentos são amplamente utilizados para modificar as propriedades finais de um produto, como é o exemplo da cor, das propriedades mecânicas, tribológicas e funcionais. A formação de um revestimento só é possível quando existe a produção de espécies químicas a depositar, o transporte das espécies para o interior do substrato e a deposição no material e posterior crescimento do filme, com propriedades diferentes do material base. Os revestimentos de segmentos de pistão são escolhidos de modo a cumprir as condições de trabalho, que são, habitualmente, elevadas condições de temperatura e cargas de trabalho agressivas.[4], [12]

Atualmente são utilizados diversos revestimentos que conferem variadas composições ao material, através de diferentes técnicas. No entanto, a indústria carece do desenvolvimento destes e da introdução de novos grupos de revestimentos.

2.2. *Diamond-like carbon*

Como explanado anteriormente, existem diversos revestimentos que podem ser utilizados para os segmentos de pistão, tais como os revestimentos de nitreto de cromo, de nitreto de titânio e os DLC. Os DLC começaram por ser utilizados em 1800, sendo que a partir do século XX, a sua utilização foi intensificada. Estes são caracterizados pelas suas vastas propriedades, tais como elevada dureza, boa condutividade térmica e densidade e valores reduzidos de tensões internas.[14]–[16]

2.2.1. Elementos Carbono e seus alótropos

O DLC tem como base o carbono, deste modo, torna-se imperativo conhecer melhor este elemento. O carbono é um elemento abundante e essencial para todos os compostos orgânicos do meio ambiente e possui uma grande capacidade de ligação com outros elementos. Na tabela periódica apresenta-se com o símbolo “C” e localiza-se no sexto lugar, no grupo dos não metálicos.[17]

O carbono tem uma ampla importância nos alótropos. Os alótropos diferenciam-se entre eles, essencialmente, pela sua forma, sendo que as suas principais formas são a grafite e o diamante. Uma diferente forma estrutural leva a diferentes propriedades. A grafite é um material macio, com boas propriedades elétricas e opaco, enquanto, o diamante é o material mais duro conhecido dentro dos materiais covalentes, é um mau condutor elétrico, é transparente e possui uma baixa deformabilidade. A grafite é geralmente utilizada como um material refratário e, por outro lado, o diamante é largamente utilizado como condutor térmico.[17]–[20]

A configuração eletrônica do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$, tendo um total de 6 elétrons. Por norma, os átomos dos diferentes elementos ligam-se entre si através da partilha de elétrons, que se encontram no mesmo tipo de orbital. No carbono as ligações funcionam de uma maneira diferente, uma vez que os átomos podem ligar-se através de ligações hibridizadas, utilizando os quatro elétrons de valência: 2 elétrons da orbital 2s e 2 elétrons da orbital 2p. A hibridização pode assumir três tipos de orbitais diferentes, as denominadas orbitais híbridas sp^1 , sp^2 ou sp^3 . Quando existe apenas uma orbital p hibridizada denomina-se sp^1 , quando são duas denominam-se sp^2 e quando são 3 denominam-se sp^3 . Através da Figura 2.1, consegue visualizar-se o referido anteriormente.[14], [17], [19]

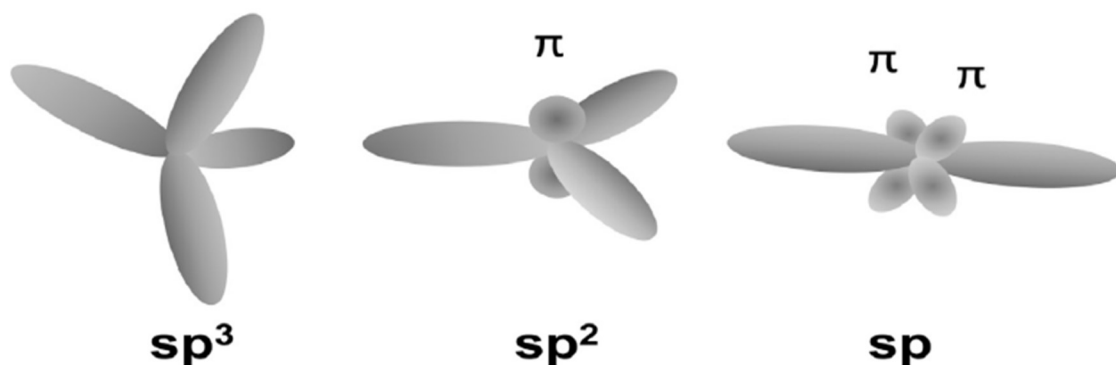


Figura 2.1 -Possíveis hibridizações do carbono [14]

A hibridização sp^1 é constituída por dois eletrões que formam uma ligação covalente, e outros dois que formam uma ligação secundária. Desta maneira, a estrutura toma uma forma com dois planos perpendiculares.

No caso da grafite trata-se da hibridização sp^2 , onde 3 eletrões formam ligações covalentes num arranjo triangular e, o eletrão sobranete noutra plano formando uma ligação secundária mais fraca. Assume uma forma peculiar que resulta numa anisotropia do material, ou seja, consoante a direção das ligações as propriedades do material alteram-se.[14], [21]

O diamante é composto por orbitais sp^3 , constituídas por ligações covalentes entre os 4 eletrões de valência e os outros 4 eletrões dos 4 átomos seguintes. Cria-se assim uma forma tetraédrica, com um ângulo de $109,28^\circ$ entre as ligações. Esta forma confere-lhe uma elevada densidade atómica, o que conduz a propriedades mecânicas de elevada qualidade. O diamante é um material isotrópico.[14], [21]–[23]

Tanto a grafite como o diamante contêm estruturas cristalinas, ou seja, existe a repetição da célula ao longo da estrutura. Por outro lado, com o DLC isto já não se verifica.[14]

2.2.2. Filmes DLC

Os filmes desenvolvidos neste trabalho encontram-se na categoria dos *Diamond-like amorphous carbon* (DLC amorfo), ou também conhecidos pela simbologia a-C (*amorphous carbon*). Obtém-se DLC através da deposição de filmes isotrópicos amorfos, constituídos por uma mistura aleatória de carbono sp^2 e sp^3 , formando-se, deste modo, um composto metaestável de carbono amorfo.[15], [18], [22] Assim, as propriedades do DLC, tais como dureza, coeficiente de atrito e as propriedades elétricas, podem variar substancialmente consoante a sua deposição e a sua dopagem.[17]

Os filmes de DLC podem-se diferenciar em 3 categorias: os dopados, os hidrogenados e os amorfos. Quando existe adição de metais consideram-se dopados, quando apresentam uma percentagem atómica de hidrogénio superior a 10% denominam-se hidrogenados e acrescenta-se o H à sua simbologia. Os DLC dopados, geralmente, apresentam melhor desempenho em situações de lubrificação enquanto, os DLC hidrogenados são melhores em condições em que não existe lubrificação. No entanto, neste trabalho apenas se irão abordar os DLC amorfos.[21], [24], [25]

O diagrama ternário de fases apresentado na Figura 2.2, representa as composições das diferentes formas do carbono amorfo.[14]

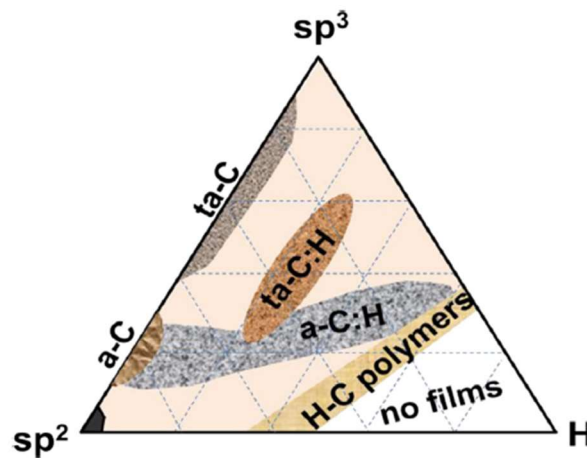


Figura 2.2 - Diagrama ternário das ligações no carbono [14]

É possível observar-se no vértice inferior esquerdo do diagrama os elementos compostos essencialmente por ligações sp^2 , tais como a grafite cristalina, o carvão e o carbono vítreo. No canto inferior direito, localizam-se os polímeros de hidrocarbonetos polietileno $(CH_2)_n$ e o polietileno $(CH)_n$, nos quais as ligações C-H formam-se em maior quantidade. No vértice superior do diagrama, encontram-se somente as ligações sp^3 , isto é, o diamante. A forma de produção define a localização do filme DLC neste diagrama.[14], [21], [25], [26]

2.2.3. Propriedades dos revestimentos de DLC

Tal como referido anteriormente, o que distingue a grafite do diamante é a sua forma estrutural, causada pela hibridização do carbono, ou seja, da fusão das órbitas s e p na configuração eletrónica deste elemento. Alterando sinteticamente as ligações atómicas dentro da estrutura é possível observarem-se numerosas combinações, o que leva a uma estrutura e a propriedades diferentes. Estas ligações dependem de condições tais como a pressão e a temperatura, uma vez que consoante a variação destas as moléculas respondem de maneira diferente.[24], [26]

Com a variação das percentagens de sp^3 , as propriedades variam também de forma acentuada. Uma maior percentagem de sp^3 leva a um filme mais denso, mais duro e com maiores tensões internas de compressão. Apesar de filmes muito duros apresentarem risco de delaminação, é necessário que exista um filme com uma grande percentagem de sp^3 .

Através da deposição de uma intercamada combatem-se as tensões internas e melhora-se a adesão.[11]

2.3. Processos de deposição dos revestimentos

Uma vez compreendidos o carbono e o DLC, é imperativo aprofundar o conhecimento relacionado com a forma como o carbono será utilizado e como o DLC será produzido neste trabalho.

Como referido anteriormente, uma maior percentagem de sp^3 produz filmes com propriedades mais semelhantes às do diamante, originando revestimentos DLC com melhores propriedades. A obtenção desta hibridização é facilitada com ionização do material evaporado. A ionização, para os processos de criação de iões provenientes de um alvo, é gerada a partir de colisões entre eletrões e átomos neutros. Estas colisões concebem a saída dos eletrões de órbita, adulterando a sua carga e, assim, átomos neutros passam a ser iões. A colisão dos iões no revestimento durante o seu crescimento promove a formação de ligações sp^3 e, conseqüentemente melhor adesão e densidade.[11]

A hibridização do material necessita de energia de impacto, sendo que os valores ideais para este bombardeamento se encontram compreendidos entre 80 e 100 eV. Este intervalo permite a existência de um maior embate e profundidade atingida pelos iões no filme, levando a um estado de tensão que produz picos térmicos. Estes picos, num primeiro momento, produzem fusão dos iões com o filme e, posteriormente, um arrefecimento brusco, favorecendo assim a formação da hibridização sp^3 . Valores inferiores de energia produzem um embate não tão profundo gerando menos ligações sp^3 , enquanto, valores muito elevados aumentam a temperatura, provocando um arrefecimento lento, o que leva a uma maior liberdade dos iões, originando-se, deste modo, um relaxamento de tensões no filme que leva à formação de ligações sp^2 , logo com propriedades inferiores.[11]

Neste subcapítulo iremos abordar algumas técnicas de revestimentos usadas para os segmentos de pistão, como são a projeção, a galvanização, o *surface nitriding* e os métodos de vácuo.[11]

A projeção consiste na construção do revestimento através de um pó, que é fundido e, posteriormente, bombardeado para a superfície do segmento de pistão. Esta projeção pode ser em plasma, por chama ou por detonação. Existem diversos pós estudados para este efeito, tais como molibdénio, ferro e carbono (Fe-C), crómio e compósitos cerâmicos.[11]

Na galvanização, o revestimento é formado pela deposição de iões. O material é introduzido num eletrólito de um sal iónico, onde este se dissolve numa solução aquosa. Aplicando um campo elétrico e utilizando o substrato como cátodo, consegue-se melhorar o processo de deposição. Nesta técnica utiliza-se o cromo e o cobre.[11]

O *surface nitriding* consiste no endurecimento de um revestimento de modo a produzir uma estrutura de nitreto de ferro no segmento de pistão. Posteriormente, são aplicados revestimentos macios para que se reduza a fricção.[11]

Os métodos de vácuo serão aqueles com principal enfoque neste trabalho. Estes consistem na ejeção de átomos para a amostra que vai ser revestida. Estes dividem-se em dois grupos principais: a deposição física em fase vapor (PVD) e deposição química em fase vapor (CVD). [11], [13], [27], [28]

O PVD baseia-se no princípio de transporte vaporizado em vácuo a alta temperatura da fonte até ao substrato. Durante o processo, o meio que contém as espécies vaporizadas é bombardeado e condensado sobre a superfície do substrato, formando sucessivas camadas finas. O PVD divide-se principalmente em pulverização catódica e em evaporação. Neste trabalho, irá focar-se sobretudo na pulverização catódica.[15], [28]

O CVD aplica reações químicas de forma a estabilizar as ligações atómicas durante o crescimento do filme de revestimento, com o intuito de gerar filmes finos. Não obstante, para isto acontecer é necessária uma temperatura de cerca de 1000° C, o que pode ser bastante exigente.[15], [28]

De modo a combater este problema, surgiu o método *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* (PACVD), utilizado amplamente na indústria e na deposição de DLC. Este consiste em reações químicas afastadas do substrato ou perto da sua superfície com intervalos de tempo curto, não existindo assim aquecimento. A energia utilizada para ativar as reações químicas é a energia cinética dos eletrões. No caso deste trabalho, esta técnica não se torna viável, uma vez que existe a possibilidade de produção de DLC hidrogenado.[25]

A Figura 2.3 demonstra as diversas técnicas para deposição de filmes DLC. De seguida irá efetuar-se uma abordagem superficial de algumas destas. A técnica primordial foi o feixe de iões (Figura 2.3a), que consiste no embate do plasma num alvo de grafite, que faz com que ocorra uma produção de iões de carbono, provocando a pulverização do carbono.

Posteriormente, de modo a obter deposições controladas, utilizou-se a técnica *Mass Selected Ion Beam* (MSIB), na qual a distribuição de energia varia entre o intervalo de 1 a 10 eV.

De seguida, na Figura 2.3b, temos a técnica *Ion Bean Assisted Deposition* (IBAD), reconhecida por promover a nucleação e a densificação do filme através de uma fonte de árgon independente, que produz um feixe de iões direcionado para o alvo de grafite, de modo a que se forme carbono.[21], [25], [29].

A técnica presente na Figura 2.3c denominada Pulverização Catódica (*Sputtering*), pertencente ao PVD, irá ser abordada posteriormente no subcapítulo 2.3.2.

Uma das técnicas muito utilizada pela indústria, especialmente na deposição de materiais duros, é o Arco Catódico (Figura 2.3d). Este consiste na formação de um arco elétrico em alto vácuo através do toque de um eletrodo de carbono no alvo de grafite. As partículas pertencentes ao plasma formado pelo toque referido podem ser filtradas, neste caso estamos na presença do *Filtered Cathodic Vacuum Arc* (FCVA), que permite um aumento da ionização do plasma.[21], [22], [24]

A deposição por plasma (*Plasma Source Ion Implantation*) (PSII), referida na Figura 2.3e, consiste na colocação do substrato na fonte de plasma, sendo depois este ionizado. Esta técnica permite revestimentos de estruturas complexas.[26]

Por último, na Figura 2.3f, encontra-se a técnica de laser pulsado, que tem por base uma fonte laser que produz pulsos de energia intensos, que ajuda a vaporizar o material e forma um intenso plasma, que por sua vez é expandido e depositado sobre o substrato. A duração do impulso do arco é determinada pela energia armazenada entre pulsos. A versatilidade e a variabilidade de materiais para deposição constituem uma colossal vantagem desta técnica.[21], [22]

Antes de se proceder ao aprofundamento das técnicas utilizadas neste trabalho, é imperativo referir a influência da pressão de deposição nestas, no carbono e no DLC. Antes da deposição, é necessário um alto vácuo, tal como referido no subcapítulo 3.1.2, de modo a diminuir a presença de contaminantes no filme após a deposição. Durante as deposições, a pressão é um parâmetro fundamental, apresentando uma influência direta com a quantidade de matéria gasosa presente. Desta forma a quantidade de átomos dispersos será menor quanto menor for a pressão de deposição, existindo uma redução da densidade do plasma. Neste caso, o deslocamento de iões será feito livremente sem que existam colisões nem perdas de energia.[30]

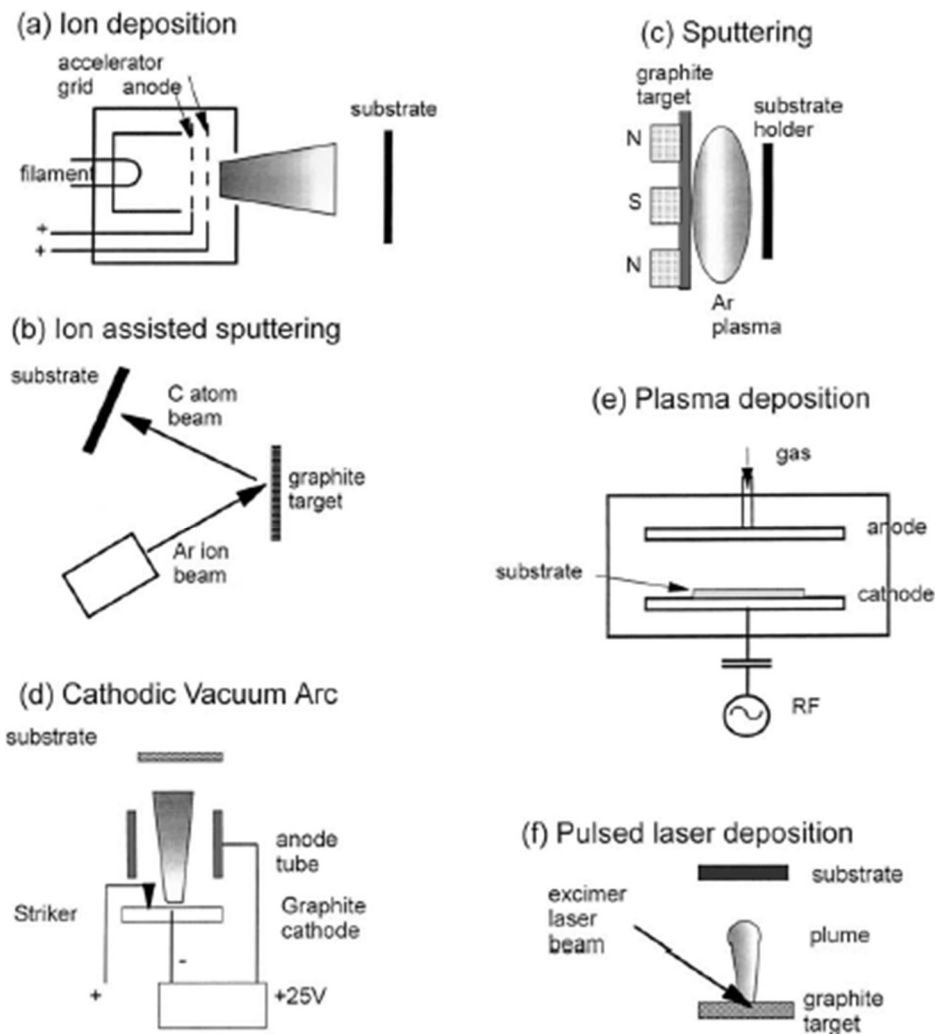


Figura 2.3 - Diferentes métodos de deposição [21]

2.3.1. Pulverização Catódica

Uma das técnicas PVD é a pulverização catódica (*Sputtering*) que consiste no bombardeamento do alvo através de íons de um gás inerte, por meio do plasma. Com a utilização deste processo os íons são condensados na superfície, constituindo uma película fina. Conseqüentemente, os elétrons secundários são também removidos do alvo, sendo alguns deles depositados no substrato e outros permanecem no plasma. Os íons e os elétrons secundários encontram-se num espaço confinado, o que propicia que exista um maior número de colisões. Este bombardeamento de íons ionizados influencia o crescimento e a formação do filme, uma vez que existe energia suficiente para movimentar os átomos no

filme.[25], [29], [31] Na Figura 2.4 encontra-se representado o funcionamento descrito anteriormente.

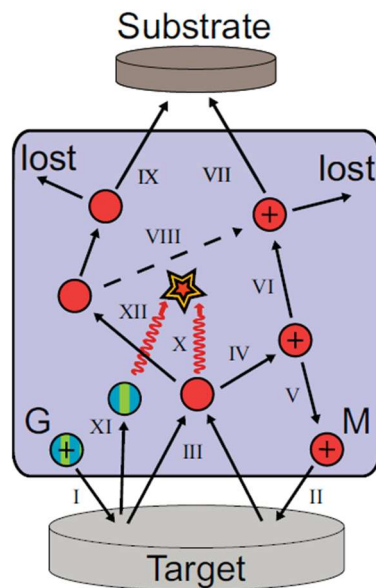


Figura 2.4 - Modelo de funcionamento da pulverização catódica

Uma das desvantagens deste método é a sua baixa taxa de deposição, devido à existência de um número elevado de íons secundários removidos do alvo. Desta maneira, desenvolveu-se a pulverização catódica por magnetrão, tema que irá ser aprofundado de seguida.[31]

2.3.2. Pulverização Catódica por Magnetrão

A pulverização catódica por magnetrão (DCMS) tem por base a pulverização catódica, sendo que esta se torna mais vantajosa através da adição de íons artificiais no cátodo. Estes criam um campo magnético que confina de forma linear os elétrons secundários e que se encontram dispersos no plasma na superfície do alvo, aumentando desta forma a probabilidade de colisão entre os elétrons e átomos.[31]

O gás utilizado é geralmente inerte, não obstante pode de igual forma ser um gás rico, tal como o CH_4 ou o N_2 , constituindo este um processo reativo.[31]

Torna-se imperativo que o plasma esteja controlado, sendo assim necessário uma ionização constante dos elétrons. Desta forma, utilizam-se 2 tipos de energia: a rádio frequência (RF) ou a corrente contínua (DC). É possível a utilização simultânea destas duas formas, combinando-se assim as vantagens da DC, nomeadamente a regulação da energia

do iões, e as vantagens da RF, ou seja, uma melhor migração de iões para a superfície.[16], [31]

Tal como referido anteriormente a forma de deposição influencia o crescimento do filme e, conseqüentemente, as propriedades tribológicas e mecânicas do material. Os DLC produzidos através deste método apresentam um acabamento de superfície excelente, elevada capacidade de trabalho, elevada densidade e valores menores de stress interno, quando comparados com outros métodos de deposição.[16]

2.4. HiPIMS-DOMS

2.4.1. High Power Impulse Magnetron Sputtering

High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) é uma técnica baseada na DCMS, que já foi supra explicada. A HiPIMS foi descrita e patenteada em 1999. Esta técnica surgiu de forma a combater o facto da densidade da potência do plasma não ser elevada o suficiente. O aumento da densidade da potência do plasma por si só provoca dois efeitos, por um lado o aumento da densidade do plasma levando à ionização de um maior número de átomos e, por outro, a um sobreaquecimento do alvo provocando um possível derretimento. Deste modo, a aplicação de impulsos curtos, mas de elevada potência (kW/cm^2), faz com que a média da potência temporal seja baixa o suficiente para que o sistema de arrefecimento arrefeça o alvo, mantendo-o numa temperatura inferior à da temperatura de fusão.[32], [33]

A energia do impulso, normalmente, é gerada através de um grupo de condensadores e de indutâncias, alimentados por uma fonte de corrente contínua. O impulso é determinado pela carga, pela descarga gerada no dispositivo de pulverização e depende da configuração magnética do material do alvo, da estrutura, do gás e da pressão.[34]

Em relação à energia de ionização adquirida pelo iões formados durante o processo HiPIMS, a média dos metais necessita de uma energia de 20 eV, enquanto que, os iões de argon necessitam de valores inferiores (10 eV ou menos).[35]

O HiPIMS apresenta diversas vantagens, tais como a facilidade de montagem a partir da DCMS, a capacidade de ionizar um grande número de átomos e a capacidade de em alguns metais (Ti e Al) existir auto pulverização. A sua montagem é facilitada pela alteração

da fonte de potência, de modo a conseguir pulsos mais potentes. Quando comparado à DCMS, é capaz de ionizar desde 10% até 90% dos átomos, aumentando assim o número de iões.[30], [32], [35], [36]

Uma das principais desvantagens do HiPIMS, quando comparado com a DCMS, é a baixa taxa de deposição. Isto pode acontecer devido a vários fatores, tais como a condutividade do plasma que afeta o número de iões que chegam ao alvo, o coeficiente magnético e a atração de iões de metal de volta para o alvo. Já no caso do processo HiPIMS em modo reativo, como o N₂ ou como o O₂, pode haver reversão desta situação, apresentando boas taxas de deposição. Estes são gases com uma elevada energia de ionização e provocam, simultaneamente, a estabilização do processo.[32], [34], [37]

2.4.2. Deep Oscillation Magnetron Sputtering

Neste trabalho, de forma a aumentar as ligações sp³, utilizou-se uma variante do HiPIMS denominada de *Deep Oscillation Magnetron Sputtering* (DOMS). Esta variante consiste na utilização de impulsos de elevada voltagem compostos por pacotes de oscilações individuais, cada uma capaz de atingir picos elevados de corrente e tensão. Os impulsos têm a duração típica entre 50 e 3000 μs, e as oscilações têm entre 2 e 16 μs para períodos de 20 a 130 μs. Uma vez que temos tempo entre oscilações reduzido, não existe completa descarga do pulso anterior antes de começar o novo pulso, desta maneira o material é mantido sempre a valores elevados.

A quantidade de ligações sp³ é variável consoante a energia dos iões ionizados que chegam ao substrato, quanto maior esta energia maior a quantidade de ligações sp³. [30], [38]

Esta técnica permite uma deposição sem arcos através do controlo e modificação da duração das oscilações e dos impulsos, assim como da voltagem máxima atingida.[38]

Comparativamente a técnicas de deposição, a DOMS demonstrou resultados promissores em termos de adesão, espessura, dureza e propriedades tribológicas. Revestimentos DLC depositado através de DOMS demonstraram uma superfície lisa em condições de deposição controladas.[39] Uma das vantagens da DOMS é a capacidade de gerar filmes de maior espessura no substrato e de maior dureza.[30]

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais efetuados durante a elaboração deste trabalho, desde a preparação das amostras, até aos preparativos para a deposição e métodos de caracterização estrutural, composição, mecânica e tribológica.

3.1. Procedimentos de deposição

3.1.1. Preparação dos substratos

No processo de deposição foram usados substratos metálicos e substratos de silício. Como substratos metálicos foi usado aço inoxidável (AISI D2) de forma cilíndrica com 25 mm de diâmetro e 8 mm de altura. Os substratos de silício apresentam as dimensões de quadrados com 20 x 20 mm.

Os substratos metálicos, antes das deposições, foram polidos, utilizando um conjunto de lixas de carboneto de silício com granulometria desde 120 até 1200. Posteriormente, procedeu-se ao polimento final com pasta de partícula de diamante de 6 μm e 3 μm . Antes de serem colocados no porta substratos, todos os substratos foram submetidos a um banho consecutivo de acetona e etanol, durante 15 minutos para cada passo. A fixação no porta substratos foi realizada com recurso a cola de prata (condutora térmica e elétrica), sendo posteriormente colocados na câmara de deposição.

3.1.2. Câmara de Deposição

A câmara de deposição utilizada neste trabalho encontra-se no laboratório de Materiais e Engenharia das Superfícies do DEM, estando representada na Figura 3.1.

Esta foi fabricada pela marca HARTEC, é composta por aço inoxidável de alta resistência com geometria cúbica com 400 mm de aresta. Uma das paredes apresenta uma porta onde é possível realizar-se a colocação de amostras e, também, a observação da câmara de deposição quando a porta se encontra fechada. O porta substratos foi inserido no centro

da câmara de deposição numa base rotativa, com velocidade de 23.5 rotações por minuto (rpm). Esta base encontrava-se a 80 mm dos alvos.



Figura 3.1 - Câmara de deposição HARTEC

Para as deposições foram utilizados dois cátodos, ambos com um sistema de refrigeração. O alvo de grafite, com dimensão de 150x150 mm e com 8 mm de espessura, encontra-se ligado à fonte DOMS e o alvo de crómio, com dimensão de 150x150 mm e com 8 mm de espessura, a uma fonte DCMS. O alvo de crómio foi utilizado para depositar uma intercâmara (Cr) e uma camada de suporte (CrN) de modo a melhorar a adesão e comportamento tribológico do sistema.

Antes das deposições, as amostras ficaram em vácuo, sendo obtido um vácuo base de pelo menos 6.8×10^{-4} Pa, utilizando um sistema de vácuo constituído por uma bomba primária, da marca *Edwards* modelo Nxds20i, e uma bomba turbo-molecular, da marca *Pfeiffer* modelo TMU 521.

3.1.3. Sonda

De modo a estudar os parâmetros do plasma e os parâmetros de deposição adequados, utilizou-se uma sonda planar representada na Figura 3.2. A sonda, de fabrico laboratorial, consiste numa placa de aço com 1 cm de diâmetro, posicionada no lugar do porta substratos, a 80 mm dos cátodos.



Figura 3.2 - Sonda na câmara de deposição

Durante a utilização da sonda, foram analisados vários parâmetros, tais como a polarização do substrato, a pressão e o período das oscilações. Relativamente à pressão, estudou-se o intervalo de valores desde 0.4 Pa até 2.4 Pa, com incrementos de 0.4 Pa, como se pode verificar na Tabela 3.1. No que concerne ao período, obteve-se uma variação de 20 até 60 μs , com incremento de 10 μs , como se pode verificar na Tabela 3.1 .

Tabela 3.1 - Condições analisadas com a sonda de corrente posicionada no local dos substratos. Potência média 1300 W.

Nome	Período (μs)	Pressão (Pa)	Tensão (V)	Corrente (A)	Frequência (Hz)
D30P04	30	0.4	1366	79	235
D20P08	20	0.8	1142	101	248
D30P08	30		1308	111	246
D40P08	40		1310	79	240
D50P08	50		1193	67	242
D60P08	60		1165	66	245
D30P12	30		1.2	1273	123
D30P16	30	1.6	1321	119	260
D30P20	30	2.0	1271	126	266
D30P24	30	2.4	1224	128	266

3.1.4. Condições de Deposição

Antes das deposições procedeu-se a várias etapas de limpeza dos substratos e dos alvos. O primeiro passo consistiu na limpeza do alvo de carbono durante 5 minutos, através da fonte DOMS, *Zpulsar Cyprium TM Plasma Generator*, aplicando uma descarga de 1.3 kW mantendo a pressão e o fluxo de árgon (Ar) constantes a 0.8 Pa e 21.9 sccm. Utilizando

um osciloscópio *Owon SD7102*, é possível controlar a forma do impulso e os respetivos valores de tensão (V_p) e de corrente (I_p) máximos.

Num segundo passo, efetuou-se a limpeza dos substratos, usando uma fonte pulsada programada para -350 V com 120 kHz e 1616 ns de tempo on, com a duração de 60 minutos, sendo aplicado em simultâneo no alvo de crómio com uma fonte DCMS programada para 250W.

O passo seguinte consistiu na deposição duma intercamada de Cr, à pressão a 0.3 Pa, polarização do substrato de -60 V e uma potência de 1200 W durante 10 minutos. Seguidamente, foi introduzido um aumento progressivo de Azoto (N) na câmara de deposição desde 0 % até 100 %, até atingir a estequiometria, compensando a quantidade de Ar (atingindo 0.4 Pa para cada gás), prosseguindo com a deposição duma camada de suporte de CrN durante 5 minutos, mantendo-se o valor de potência nos 1200 W e -60 V de polarização do substrato. O passo final antes de iniciar a deposição do filme DLC consistiu numa camada gradiente de C e CrN, aumentando a carga da fonte DOMS de 320 V para 400 V. A deposição dos revestimentos DLC iniciou-se após desligar o N e o alvo de Cr, ajuste da polarização do substrato para -80 V e da pressão pretendida, decorrendo durante 60 minutos. O processo de deposição na sua totalidade demorou perto de 3 horas (limpeza, intercamada, camada de suporte e filme DLC).

Na Tabela 3.2 apresenta-se os valores dos parâmetros utilizados para a deposição dos vários revestimentos DLC preparados para este trabalho.

Tabela 3.2 - Condições de deposição dos revestimentos DLC.

Nome	Período (µs)	Pressão (Pa)	Tensão (V)	Corrente (A)	Frequência (Hz)	Espessura (nm)
D30P04	30	0.4	1338	54	235	527.0
D20P08	20	0.8	1142	101	248	656.5
D30P08	30		1262	83	262	647.2
D40P08	40		1310	79	240	634.2
D50P08	50		1193	67	242	661.0
D60P08	60		1165	66	245	723.5
D30P12	30		1.2	1202	97	254
D30P16	30	1.6	1159	102	260	835.1

Para facilitar a leitura do documento e respetiva facilidade na identificação dos vários revestimentos produzidos, foi criado um sistema simples de etiquetas para cada

revestimento, composto pelo tempo do período das oscilações DOMS seguido do valor da pressão usada nesse revestimento. Por exemplo, D30P04 corresponde à deposição dum revestimento DLC com 30 μ s de período (D30) a 0.4 Pa de pressão (P04).

3.2. Técnicas de caracterização

O estudo dos filmes obtidos consistiu na caracterização morfológica, química, mecânica e tribológica.

3.2.1. Caracterização Morfológica e Química

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

O SEM é um equipamento que funciona através da emissão de elétrons energéticos para a superfície da amostra, em alto vácuo, sendo as imagens obtidas através da interação do feixe eletrónico na amostra e da respetiva deteção dos elétrons emitidos pela amostra.

O EDS utiliza um detetor próprio acoplado no SEM e permite obter a composição química dos filmes, ou seja, identificar e quantificar cada elemento dos materiais.

Na realização deste trabalho foram utilizados dois equipamentos de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS). No equipamento *Zeiss Merlin* com uma coluna *Gemini 2* efetuou-se uma análise de alta resolução superficial e transversal. A análise superficial permitiu estudar a morfologia da superfície do filme, com micrografias com ampliações de 10000, 25000 e 50000 vezes. Através da análise transversal observou-se a estrutura da amostra, identificando cada camada que compôs a amostra e a sua espessura total. As micrografias obtidas neste caso tiveram ampliações de 25000 vezes.

No equipamento *Hitachi SU3800* analisaram-se as amostras DLC depositadas em aços e as esferas de desgaste utilizadas nos testes de pino-disco, de modo a verificar o filme na zona das pistas de desgaste, mais especificamente a sua largura, morfologia e composição. Nesta análise as imagens capturadas apresentavam uma ampliação de 1000 vezes. Nas esferas de desgaste verificou-se a composição eventuais camadas de transferência das amostras e, em detalhe, a formação de detritos. Para tal foi utilizada a ampliação de 10000 vezes.

3.2.2. Caracterização Mecânica

3.2.2.1. Nanoindentação

A caracterização mecânica dos revestimentos DLC foi efetuada com o equipamento *MicroMaterials Nanotester*, através do método de nanoindentação, usando os filmes DLC depositados nos substratos de silício.

A nanoindentação corresponde à obtenção da dureza e do módulo de Young e consiste na pressão realizada por um indentador de diamante com uma geometria *Berkovich*, e uma carga máxima de 10 mN, realizando 16 indentações. Conforme a pressão aumenta, a amostra começa a reagir, sendo que inicialmente dá-se a deformação elástica e, posteriormente, a deformação plástica. Esta última é responsável pelas indentações no filme da amostra. A área correspondente a cada indentação é utilizada após isso para o cálculo da dureza e do módulo de Young.

Com os valores obtidos através da nanoindentação, também foi possível obter a máxima profundidade de indentação.

3.2.2.2. Tensões Residuais

A perfilometria 2D foi utilizada para o cálculo da tensão residual dos filmes DLC, usando o aparelho *RituToyo SURF test SV-500*, com um indentador de diamante com 2 µm de diâmetro aplicando uma carga de 4 N.

Em relação às tensões residuais, foram realizados dois ensaios com 11 mm de comprimento de perfilometria 2D com variação de 90 graus, em substratos de silício com os revestimentos DLC especificamente preparados para esta técnica. Os substratos foram colocados num suporte específico que permite a deposição dos revestimentos DLC sem qualquer fixação mecânica ao porta substratos, tendo por isso o substrato a liberdade necessária para o cálculo da sua curvatura induzida pelas tensões residuais do revestimento DLC. Para o cálculo foi usada a equação de Stoney, indicada em [23].

$$\sigma = \frac{1}{6 \cdot 2 \cdot B^2} \cdot \frac{E_S d_S}{(1 - \nu_S) \cdot d_c} \quad (3.1)$$

Nesta equação B representa a distância do filme ao centro da amostra, calculado pela diferença do raio de curvatura do substrato de silício antes e após a deposição, d_c representa a espessura total do filme DLC, sendo ainda necessárias as propriedades do silício, tais como o módulo de Young (E_S), o coeficiente de Poisson (ν_S) e a sua espessura (d_S) [23], [40].

3.2.2.3. Taxa de Desgaste Específico

Para o cálculo da taxa de desgaste específico foram realizados perfis 2D no mesmo perfilômetro com cerca de 2 mm de comprimento em pelo menos 4 zonas na pista de desgaste, com a variação de 90 graus entre cada medida. A taxa de desgaste específico foi calculada utilizando a equação (3.2).

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

A (3.2) relaciona a taxa de desgaste (K), com o volume retirado pelo desgaste (Q), com a carga aplicada (W) e com a distância percorrida durante o teste tribológico (S) [41].

3.2.2.4. Indentação Deslizante

Os ensaios de indentação deslizante foram realizados no equipamento *CSEM* modelo *Automatic Scratch-Tester*. O equipamento é constituído por um indentador de diamante realiza uma carga crescente, até um valor máximo definido de 70 N com velocidade constante de 10 N/mm nos revestimentos DLC. Para cada amostra, foram realizados dois ensaios, avaliando-se posteriormente a nível macroscópico num Digital Microscope RX-100 da HIROX, usando a lente de alta resolução Hr-5000 e ampliação de 200 vezes. Nesta observação realizou-se um *Tiling* (junção) automático de 19 fotos, o que permite melhor localizar a ocorrência de falhas críticas L1, L2 e L3 e respetiva avaliação da adesão de cada revestimento.

3.2.3. Caracterização Tribológica

3.2.3.1. Ensaio de Pino disco

O ensaio de pino disco consiste na colocação de uma esfera de aço (AISI 52100), com 10 mm de diâmetro, na extremidade de um braço rígido. A amostra metálica é colada numa base rotativa com velocidade programada de acordo com o diâmetro usado para obter uma velocidade linear de 0.1 m/s. Para este trabalho foi usado 6 mm de diâmetro e 159.2

rotações por minuto (rpm). A composição da esfera de aço encontra-se representada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química AISI 52100

Elemento	Concentração (%)
Crômio (Cr)	1,30 a 1,60
Manganês (Mn)	0,25 a 0,45
Carbono (C)	0,98 a 1,10
Silício (Si)	0,15 a 0,30
Enxofre (S)	0,025 (máx)
Fósforo (P)	0,025 (máx)
Ferro (Fe)	Sobrante

Um sensor acoplado no braço mede a força de atrito (F_t) entre a bola e as amostras sujeitos a uma carga de 5 N (F_N), sendo o coeficiente de atrito (COF) calculado através da equação (3.3).[42], [43]

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} \quad (3.3)$$

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos com a sonda de corrente, separados em 3 subcapítulos: No ponto 4.1.1 é analisada a resposta do alvo de carbono e respectivas quantidades de iões que chegam à posição do substrato para diferentes condições de plasma. Os resultados estabeleceram os parâmetros de deposição que foram usados para a deposição dos filmes DLC, sendo essas condições analisadas com a sonda e descritos nos pontos 4.1.2 e 0.

4.1. Análise do fluxo de iões

4.1.1. Saturação da corrente iónica

Inicialmente procedeu-se à medição dos iões na zona do substrato aumentando consecutivamente a polarização da sonda, desde 0 V até -120 V. Deste modo, repelimos cada vez mais eletrões (polarização negativa repele cargas negativas, polarização mais negativa repele eletrões com maior energia), até chegarmos ao ponto em que apenas medimos os iões positivos, ou seja, todos os eletrões são repelidos pela polarização. Este ponto corresponde à saturação da corrente iónica (ICS - do inglês *ionic current saturation*). [41] Na Figura 4.1 são apresentados os resultados obtidos com a sonda de corrente posicionada na zona dos substratos para diferentes polarizações da sonda.

Observando a Figura 4.1, conclui-se que quando não aplicamos polarização à sonda, esta recebe em muito maior número iões negativos (principalmente eletrões), linha 0V.

Conforme a polarização negativa na sonda aumenta, a repulsão dos eletrões também aumenta, sendo que após -30V já temos em maior número os iões positivos, linha -30V. Estes iões positivos correspondem principalmente ao argon (Ar) e carbono (C). Para ainda maior valor de polarização negativa na sonda, os espaçamentos entre os traçados do gráfico diminuem, indicando a repulsão de todos os iões negativos. A partir deste ponto foi atingida a saturação da corrente iónica (ISC), onde o sinal da sonda corresponde apenas aos iões positivos.

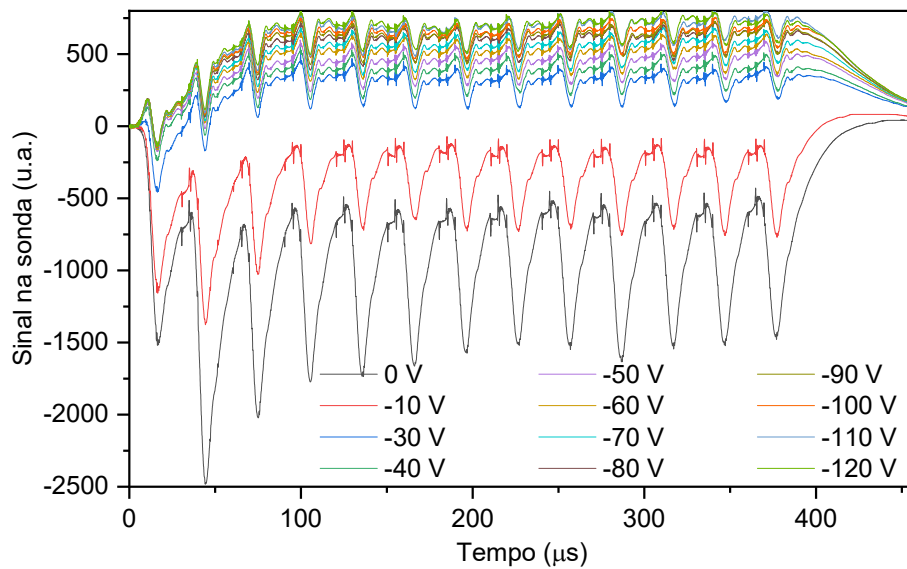


Figura 4.1 - Variação do número de íons na sonda.

Na Figura 4.2 apresenta-se o máximo de íons medidos com a sonda para cada valor de polarização. A mudança de declive indica o ISC, ponto de saturação. A intersecção dos declives indica que o ISC ocorre aos -60.52 V.

Para as medidas com a sonda de corrente efetuadas para as várias condições de plasma foram usados -80 V de polarização, de forma a certificar que já nos encontramos na zona de ISC. Este valor de polarização foi também utilizado nas deposições dos filmes DLC depositados para este trabalho.

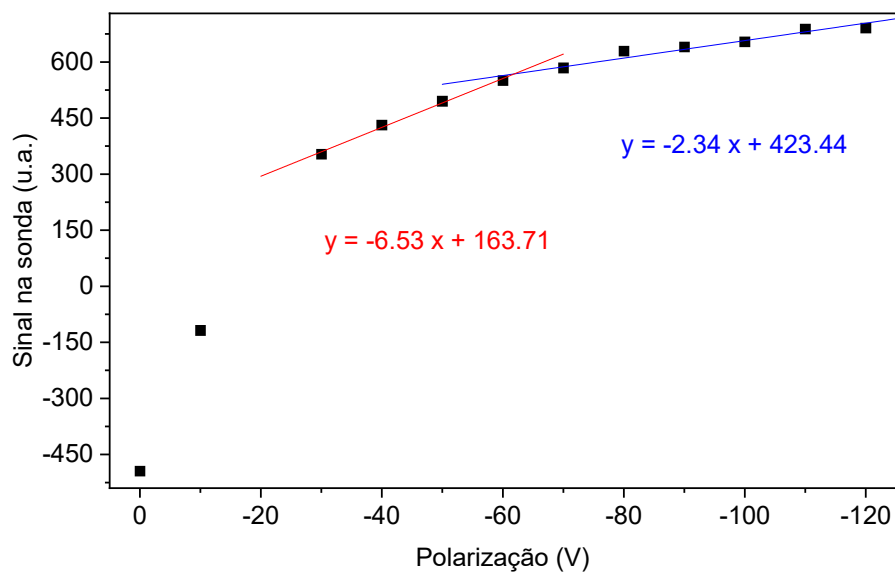


Figura 4.2 - Valor máximo do número de íons medidos com a sonda de corrente para os valores de polarização indicados.

4.1.2. Efeito da pressão de deposição

Nesta secção são analisados os resultados da sonda usando condições no alvo constantes para valores de pressão entre 0.4 Pa até 2.4 Pa, com incrementos de 0.4 Pa. Para esta variação, a duração do período, o número de oscilações, a carga na fonte HiPIMS e a potência média não foram alteradas.

Nas Figura 4.3 e Figura 4.4 apresenta-se, respetivamente, os valores de tensão e corrente no cátodo, enquanto na Figura 4.5 apresenta-se os valores medidos na sonda de corrente posicionada na zona do substrato.

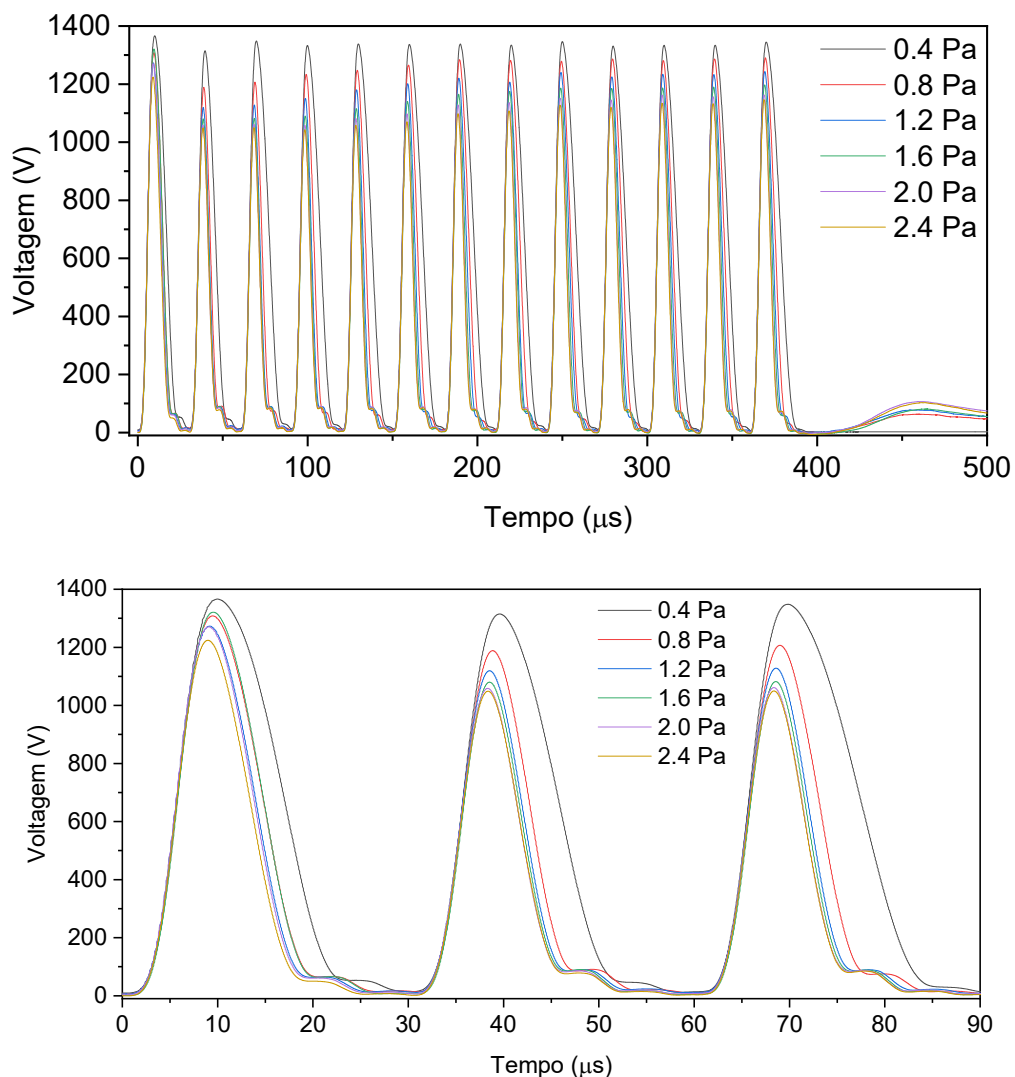


Figura 4.3 - Variação da tensão no alvo para vários períodos das oscilações.

Na Figura 4.3 verificamos que a tensão aumenta rapidamente até um valor máximo diminuindo depois rapidamente até 0 antes do início da próxima oscilação. Entre as 13

oscilações há pouca diferença nos valores máximos, no entanto, existe uma tendência decrescente da tensão com o aumento da pressão.

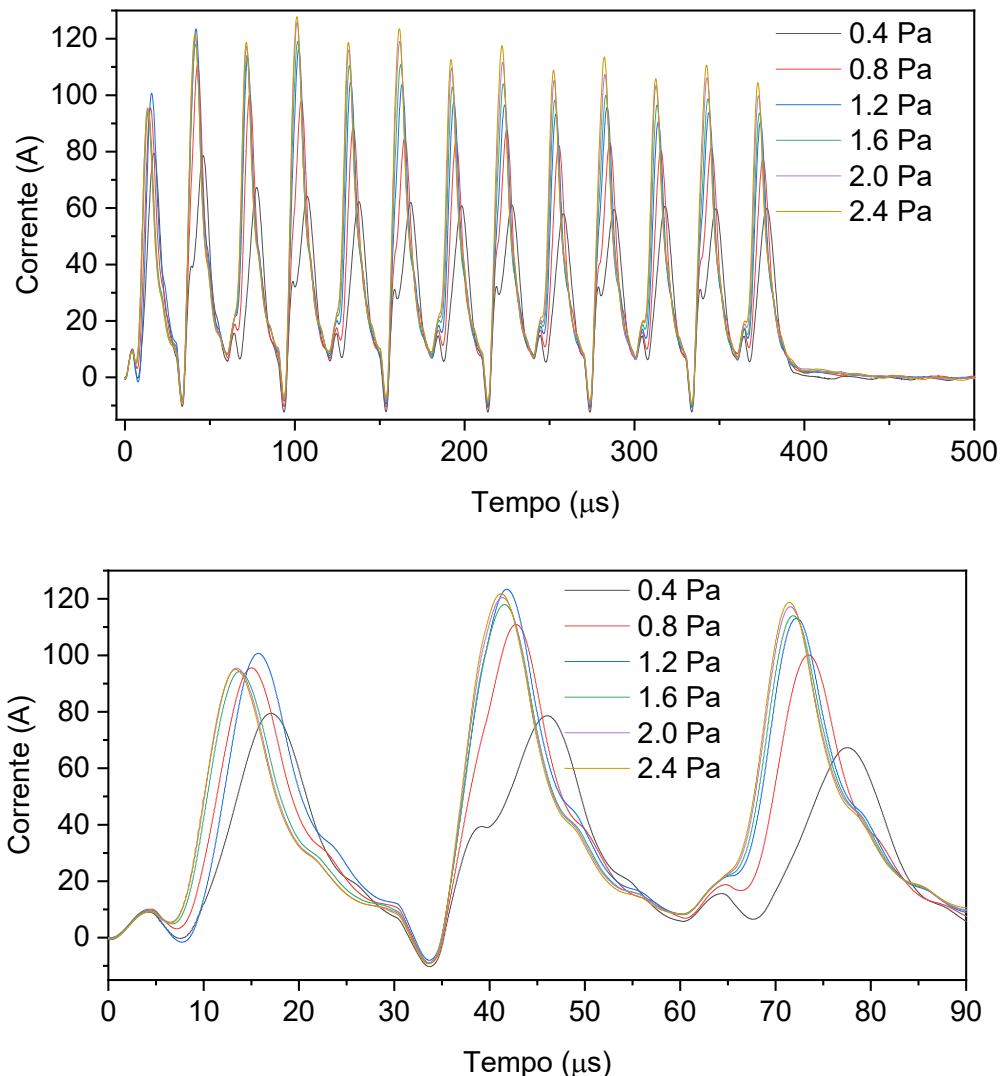


Figura 4.4 - Variação dos valores da corrente no alvo para vários valores de período das oscilações.

A Figura 4.4 mostra que o comportamento da corrente segue a voltagem, apresentando também um rápido aumento inicial e respectiva diminuição até próximo de 0 antes da próxima oscilação. Neste caso com aumento de pressão ocorre um aumento da corrente no alvo, o que está relacionado com o aumento de partículas disponíveis para o processo de pulverização.

Na Figura 4.5 estão apresentados os resultados da quantidade de elementos carregados que chegam à zona de deposição do filme, obtidos com a sonda planar. Verificamos que o comportamento do sinal na sonda corresponde ao comportamento

oscilatório observado no alvo, no entanto, o sinal não regressa a zero entre cada oscilação. O material ionizado chega continuamente durante todo o impulso DOMS ao substrato. Além disso, para as primeiras 5 oscilações o sinal máximo da sonda aumenta consecutivamente após cada oscilação, permanecendo em valores máximos mais ou menos constantes nas restantes 8 oscilações. Na fase inicial do impulso DOMS há um aumento do número de material que chega à zona do substrato. Com o aumento de pressão ocorre também uma ligeira diminuição na quantidade de material ionizado na zona do substrato durante um impulso DOMS.

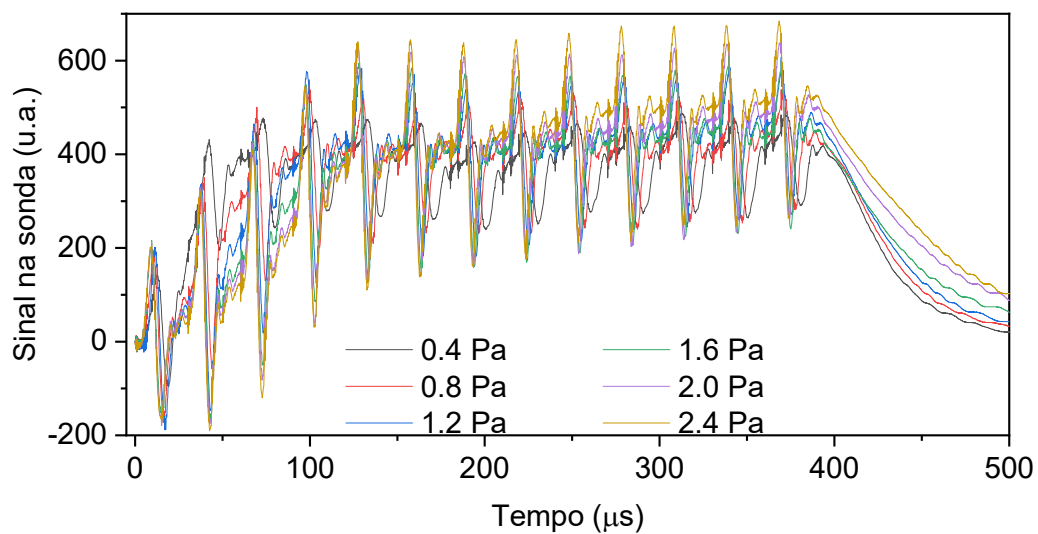


Figura 4.5 - Variação dos valores da corrente na sonda para vários valores de período das oscilações.

Uma vez que se manteve constante a potência média do processo de pulverização quando se alterou a pressão, a fonte HiPIMS corrigiu automaticamente a frequência dos pulsos HiPIMS, sendo necessário proceder à normalização dos dados da sonda à frequência para as várias pressões. Na Tabela 4.1 apresenta-se os valores normalizados do número total de iões medidos com a sonda.

Tabela 4.1 - Valores medidos com a sonda de corrente com a variação da pressão.

Amostra	Pressão (Pa)	Período (μs)	Número de Iões	
D30P04	0.4	30	3.39E+07	0%
D30P08	0.8		3.57E+07	5%
D30P12	1.2		3.70E+07	9%
D30P16	1.6		3.73E+07	10%
D30P20	2.0		3.80E+07	12%
D30P24	2.4		3.91E+07	15%

Os valores apresentam uma tendência de aumento com o aumento da pressão. Alterando a pressão de 0.4 Pa para 2.4 Pa obtemos um aumento de 15% no número total de iões que chega à zona do substrato.

4.1.3. Efeito do período das oscilações

Neste caso, manteve-se constante a pressão a 0.8 Pa, o número de oscilações, a carga na fonte HiPIMS e a potência média, efetuaram-se mudanças no período das oscilações dos impulsos DOMS, desde 20 μ s até 60 μ s. Estas condições foram depois também utilizadas para as deposições dos filmes DLC. Nas Figura 4.6 e Figura 4.7 apresenta-se, respetivamente, os valores de tensão e corrente medidos no cátodo para a variação de período das oscilações, de 20 a 60 μ s.

Os resultados da Figura 4.6 mostram que as amostras D20P08, D30P08 e D40P08 apresentam valor máximo de tensão mais elevado, cerca de 150 V superiores aos obtidos para D50P08 e D60P08. Na Figura 4.7 verificamos que a corrente apresenta grande sobreposição para os diversos períodos, apresentando também alguma variação dos valores máximos obtidos para cada período.

A Figura 4.8 demonstra que a variação do período leva a que o tempo total de cada impulso na zona do substrato seja bastante díspar, desde 600 μ s até 1000 μ s.

De forma a comprovar o descrito anteriormente, a Tabela 4.2 apresenta os diversos valores do período, da pressão e o número total de iões. Em suma, pode-se afirmar que o aumento do período leva ao aumento do número de iões que chegam à sonda, num total de 60% do número de iões.

Tabela 4.2 - Valores medidos com a sonda de corrente com a variação do período.

Amostra	Período (μ s)	Pressão (Pa)	Número de Iões	
D20P08	20	0.8	4.91E+07	0%
D30P08	30		5.82E+07	18%
D40P08	40		6.40E+07	30%
D50P08	50		7.34E+07	50%
D60P08	60		8.15E+07	60%

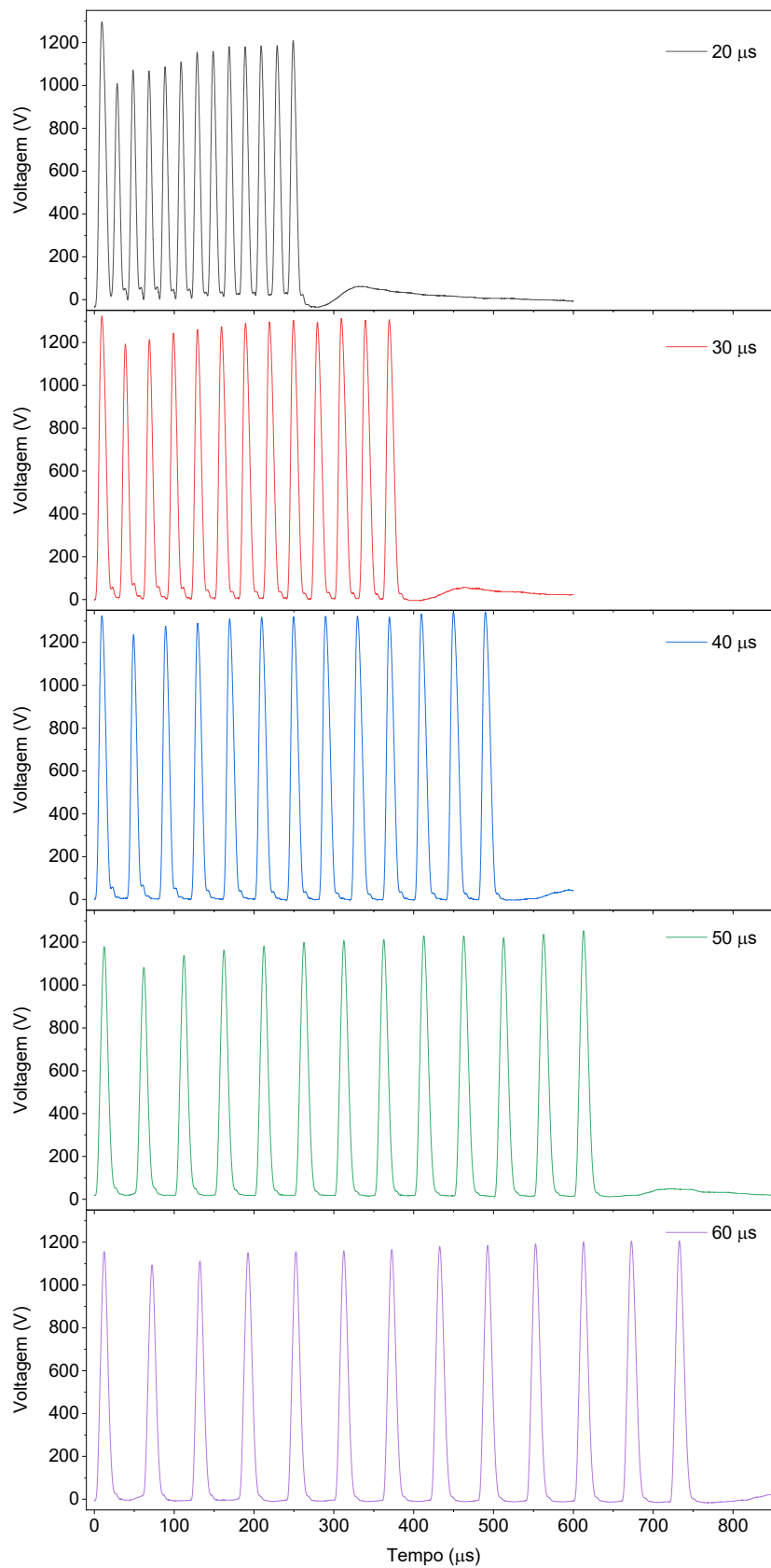


Figura 4.6 - Tensão no alvo

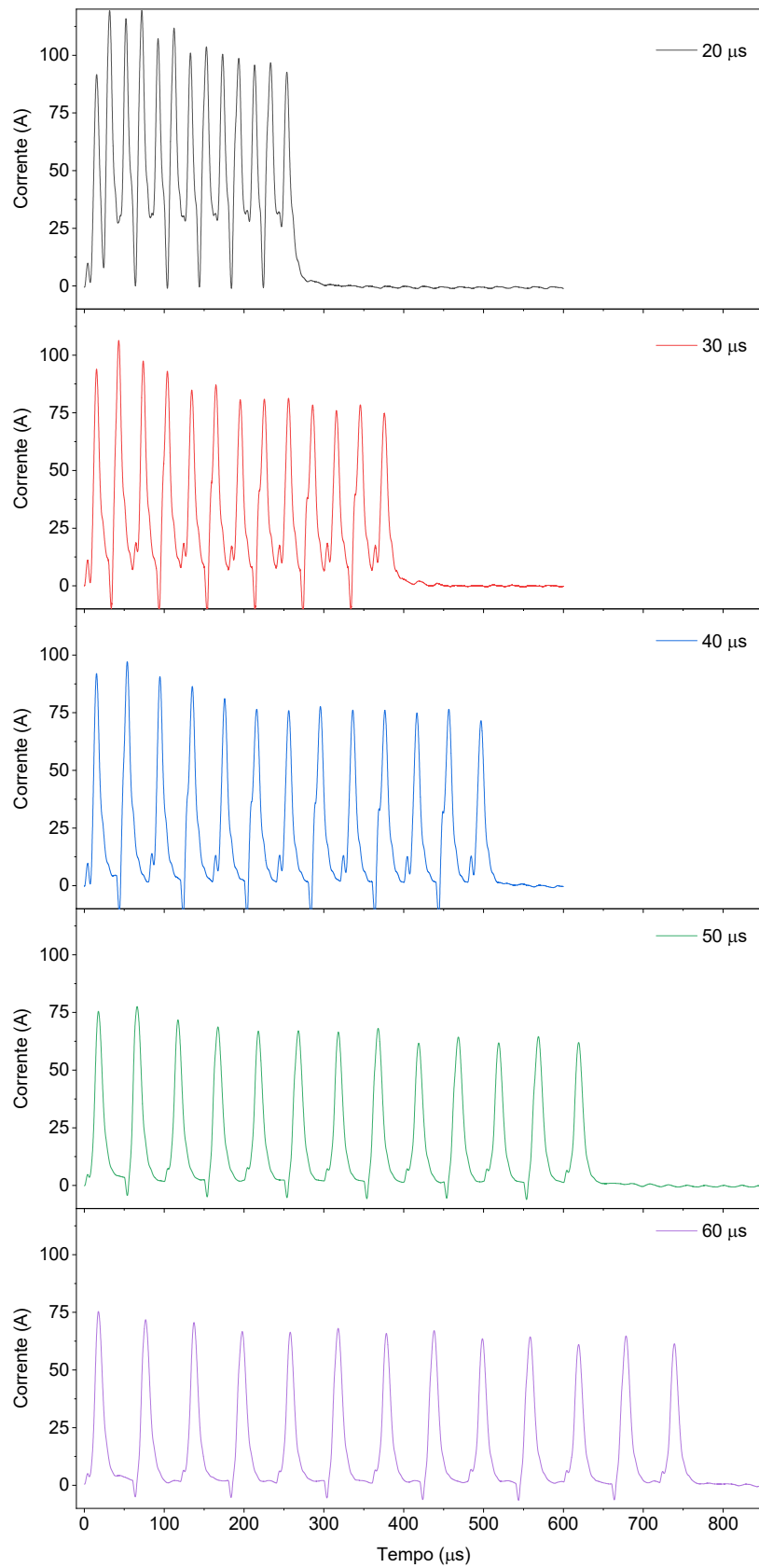


Figura 4.7 - Corrente no alvo

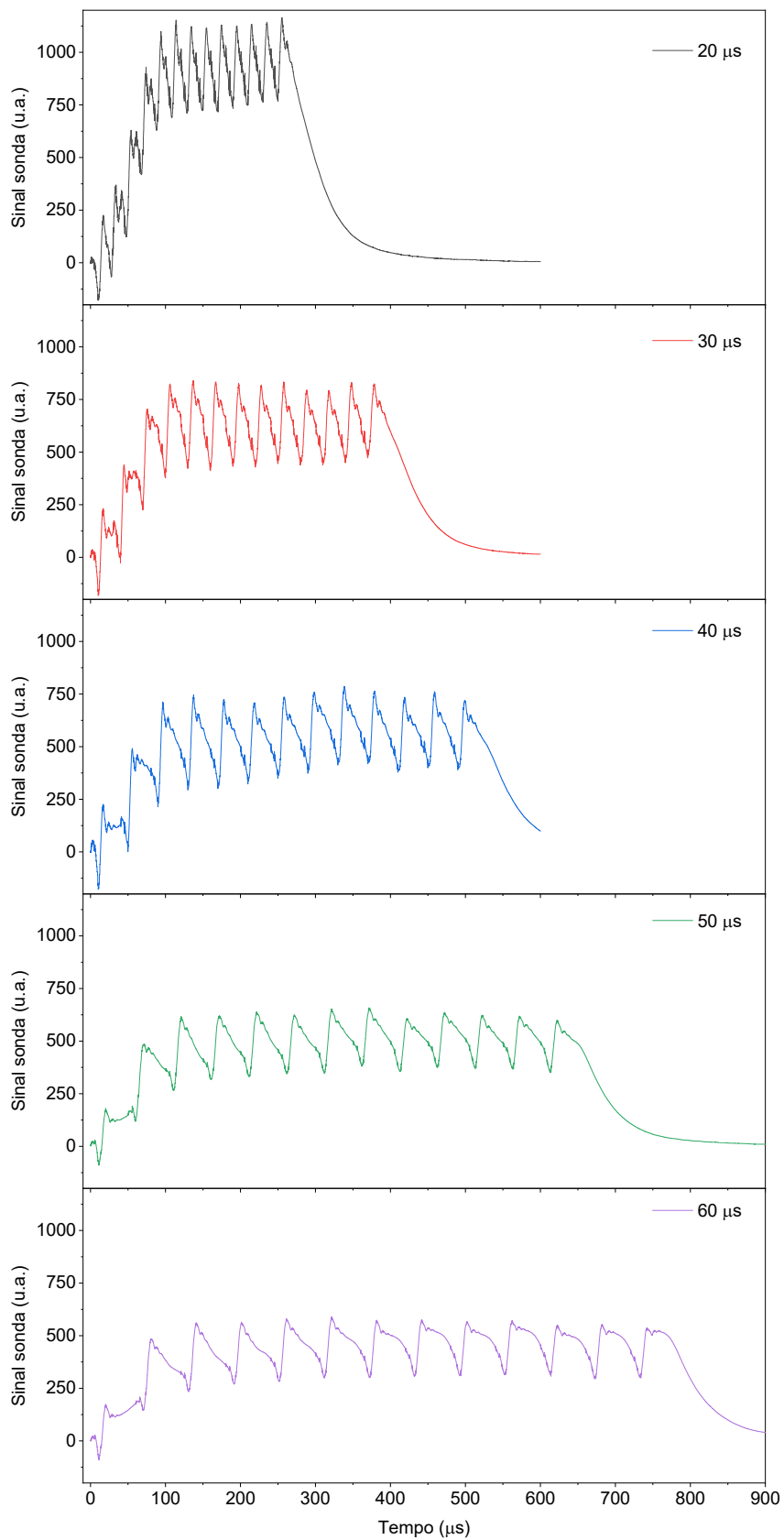


Figura 4.8 - Corrente na sonda

4.2. Efeito da pressão nas propriedades dos revestimentos DLC

4.2.1. Caracterização Morfológica e Química

4.2.1.1. Taxa de Deposição

Todas as deposições realizadas neste trabalho tiveram a duração de uma hora, levando a que as diversas amostras apresentem diferentes espessuras e taxa de deposição dependendo das condições de deposição. A taxa de deposição demonstra uma tendência crescente com o aumento da pressão de deposição dos filmes de DLC, como é observável na Figura 4.9.

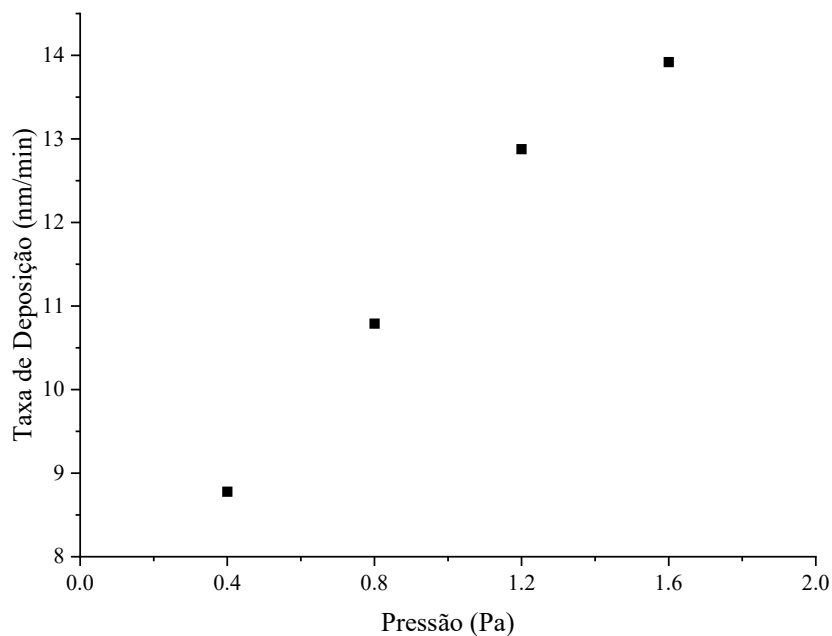


Figura 4.9 - Variação da taxa de deposição com a pressão

O aumento da pressão leva à existência de um maior número de íons Ar ionizados que participam no processo de pulverização, levando ao aumento da ejeção de átomos de carbono aumentando a taxa de deposição, assumindo empacotamentos semelhantes (densidades de filme idênticos) nos revestimentos DLC produzidos.

4.2.1.2. Morfologia e Estrutura

Na Figura 4.10 são apresentadas as micrografias de SEM da superfície e da secção transversal dos filmes de DLC depositados neste trabalho.

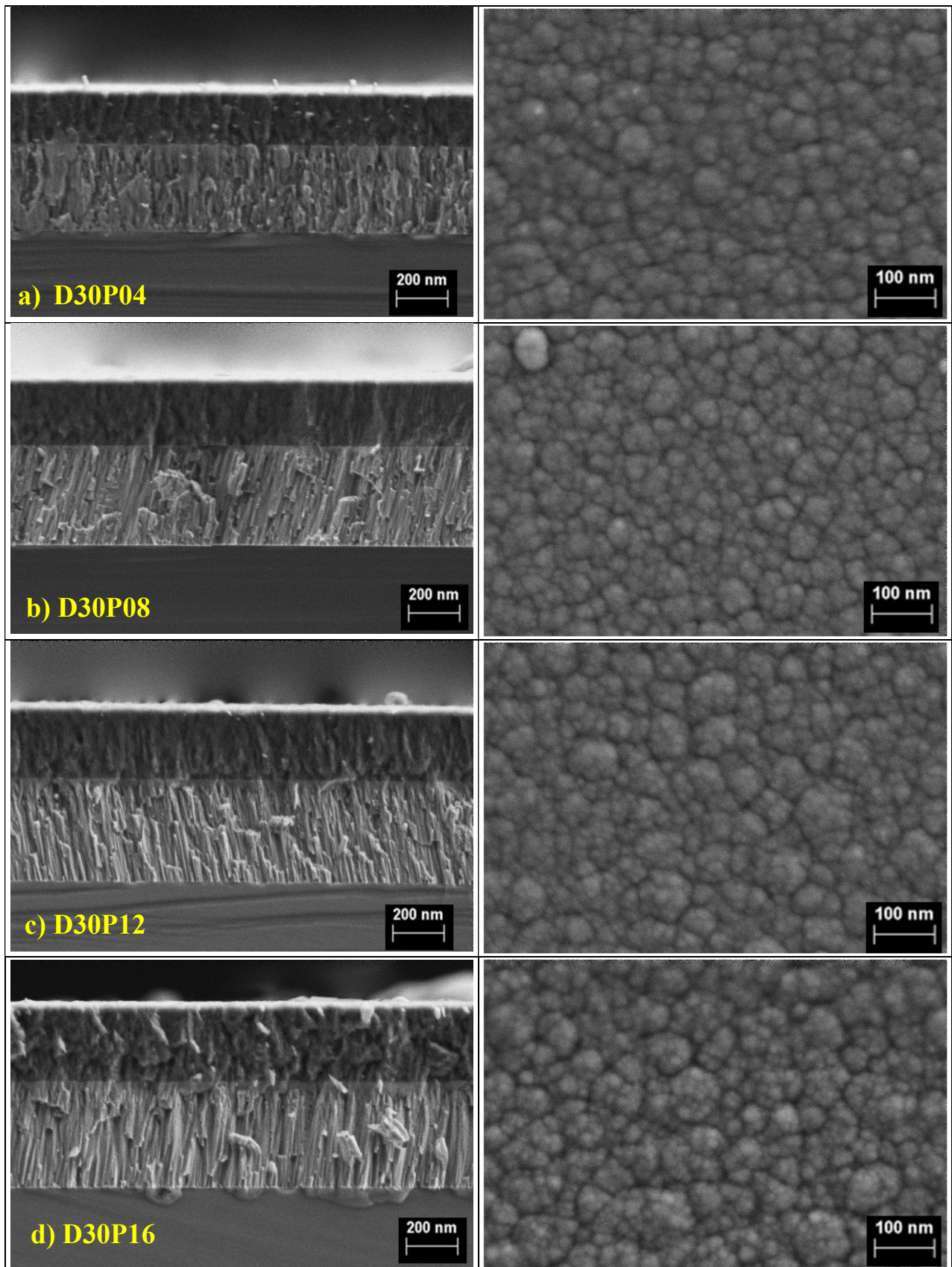


Figura 4.10 – Efeito da pressão nas micrografias dos filmes DLC.

No lado esquerdo encontram-se as micrografias transversais, através das quais se consegue medir a estrutura e a espessura dos filmes. À direita são apresentadas as micrografias de superfície, sendo possível avaliar a morfologia da superfície dos filmes.

Nas micrografias transversais dos filmes visualizam-se as várias camadas realizadas durante a deposição. A deposição começa com uma camada de adesão de crómio, seguida dum gradiente de azoto até à formação duma camada de suporte de nitreto de crómio estequiométrico, e por fim, a camada de DLC depositada de acordo com as condições indicadas na Tabela 3.2. As micrografias revelam revestimentos DLC com microestrutura colunar até à superfície do filme.

As micrografias de superfície dos revestimentos DLC apresentam uma morfologia tipo couve-flor, o que se traduz na aglomeração de várias colunas menores. Este tipo de morfologia é normalmente obtido devido ao efeito sombra, no qual zonas com maior altura recebem uma maior quantidade de elementos, em comparação com as regiões inferiores adjacentes. Consegue-se observar semelhanças entre as amostras D30P04 e D30P08, com morfologia de superfície mais reduzida enquanto as restantes amostras apresentam uma morfologia com maior tamanho.

4.2.1.3. Composição Química

Na Tabela 4.3 pode-se observar que a composição das várias amostras é bastante semelhante, existindo um ligeiro aumento de argon e respetiva diminuição de carbono com o aumento da pressão.

Tabela 4.3 – Variação da composição atómica dos revestimentos DLC com a pressão

Amostra	C (%Atómica)	Ar (%Atómica)
D30P04	98.5 ± 0.02	1.5 ± 0.02
D30P08	98.4 ± 0	1.6 ± 0
D30P12	98.2 ± 0.01	1.8 ± 0.01
D30P16	98.2 ± 0.01	1.8 ± 0.01

4.2.2. Caracterização Mecânica

4.2.2.1. Dureza e Módulo de Young

Na Tabela 4.4 consegue-se observar o máximo de profundidade atingida no ensaio de nanodureza com a carga de 10 mN. As medições foram realizadas também com uma carga

de 5 mN, onde os resultados obtidos são comparáveis, mas apresentam maior dispersão e maiores valores do erro.

Tabela 4.4 – Efeito da pressão na profundidade de indentação máxima atingida nos ensaios de nanodureza.

10mN	Amostra	Profundidade de indentação máxima (nm)
	D30P04	153.5 ± 3.4
	D30P08	147.0 ± 2.6
	D30P12	155.2 ± 2.9
	D30P16	169.6 ± 2.7

Objetiva-se uma tendência crescente da máxima profundidade com o aumento da pressão. Estes valores ultrapassam a regra da utilização de um máximo de indentação não superior a 1/7 da espessura. Desta maneira deveriam ter sido realizadas deposições com maior tempo, de forma a aumentar a espessura dos revestimentos.

A caracterização mecânica realizou-se através do método de nanoindentação para uma carga de indentação de 10 mN. Os valores do módulo de Young corrigido e da dureza do filme estão apresentados na Figura 4.11. O módulo de Young apresentado é o módulo de Young corrigido, de modo a retirar a influência da variação dos valores obtidos pela máquina.

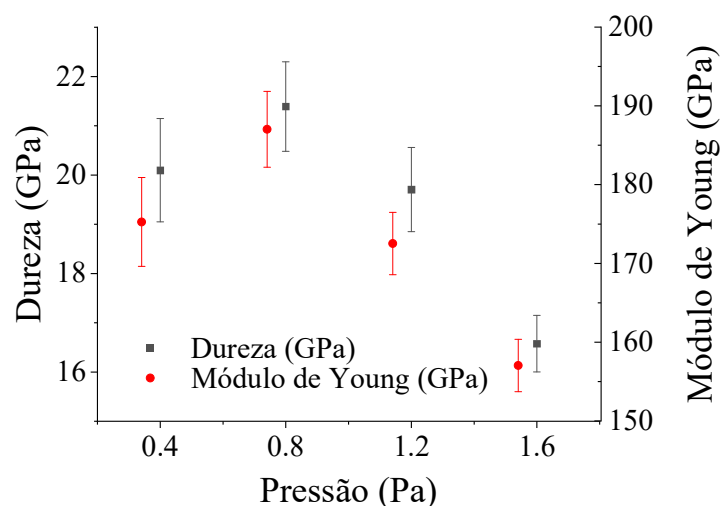


Figura 4.11 – Efeito da pressão na dureza e do módulo de Young

Analisando a Figura 4.11, verifica-se uma variação semelhante das propriedades. Os valores da dureza variam entre 15 e 22 GPa, enquanto o Módulo de Young varia entre 150

e 190 GPa. Objetiva-se um aumento dos valores das propriedades entre as amostras D30P04 e D30P08, seguido de uma diminuição das restantes amostras. Desta forma, pode-se afirmar que existe uma tendência crescente da dureza e do módulo de Young com o aumento dos valores da pressão entre as primeiras amostras, e uma tendência decrescente nas restantes amostras.

Com o aumento da pressão obtemos 2 processos que se podem relacionar com as propriedades dos revestimentos DLC. O primeiro consiste na existência duma maior quantidade de material que é ejetado do alvo quando a pressão aumenta, conforme verificado na secção 4.1.2. O segundo processo corresponde ao aumento do número de colisões entre o alvo e os substratos das espécies ejetadas. A adicionar a estes processos, há ainda o fator da influência da baixa espessura dos revestimentos e respetiva influência do substrato nos resultados da dureza. O revestimento menos espesso é o D30P04 (Tabela 3.2), sendo por isso o que terá maior influência da baixa espessura. O valor de dureza neste revestimento será por isso próximo do valor obtido para D30P08, não havendo por isso variação significativa da dureza. Eventuais efeitos da diminuição da energia durante o transporte a 0.8 Pa são compensados com o aumento de átomos que chegam ao substrato para essa mesma pressão.

Quando o aumento de pressão é mais significativo, D30P12 e D30P16, há já maior influência no processo de transporte, levando à diminuição de dureza e módulo de Young.

Os resultados do módulo de Young indicam menor densidade dos revestimentos DLC depositados a maiores pressões. Este resultado permite explicar que o aumento de taxa de deposição verificado é também devido à menor densidade dos revestimentos DLC preparados a maior pressão.

4.2.2.2. Tensões residuais

De forma a continuar a caracterização mecânica, foi medido a curvatura provocada pelo revestimento DLC em substratos padrão de silício. Para as medidas foram realizadas 2 medidas em direções perpendiculares para cada condição. Os valores apresentados na Figura 4.12 foram calculados através do procedimento indicado na 3.2.2.2, recorrendo à equação de Stoney para filmes finos.[23]

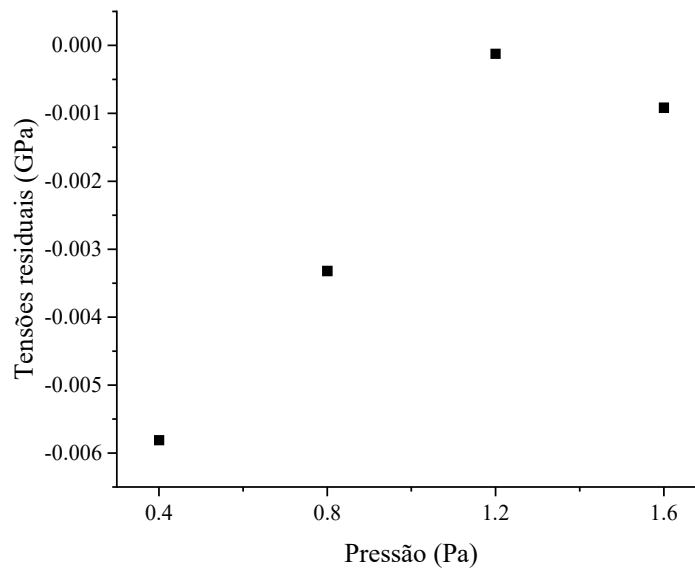


Figura 4.12 – Efeito da pressão na variação das tensões residuais

O revestimento D30P04 é a que apresenta maiores tensões residuais de compressão. Este será o revestimento onde a energia do carbono que chega ao substrato é a maior, uma vez que os átomos pulverizados têm a menor probabilidade de colisões durante o processo de transporte. Pelo contrário, maior pressão maior probabilidade de haver colisões no transporte e respetiva maior perda de energia. A diminuição das tensões de compressão verificados confirmam esta perda de energia para os revestimentos DLC preparados a maior pressão. Desta maneira consegue-se comprovar que o valor apresentado para a amostra D30P16 se encontra errado. Isto pode ser explicado por um erro de medição.

4.2.2.3. Indentação Deslizante

Os resultados dos ensaios de indentação deslizante das diversas amostras são apresentados na Figura 4.12, estando os valores de carga crítica indicados na 3.2.2.4.

Na Tabela 4.5 é observável que a amostra D30P08 apresenta menores valores de carga crítica para L1 e L2, enquanto a amostra D30P12 apresenta o maior valor de L3. Um valor inferior de L1 significa que a amostra tem menor coesão ao substrato, e LC2 significa que apresenta menor adesão. As cargas críticas correspondem a uma avaliação visual das amostras, sendo suscetível a erros de medição. Independentemente disso, encontramos na presença de bons resultados em comparação a trabalhos anteriormente realizados.

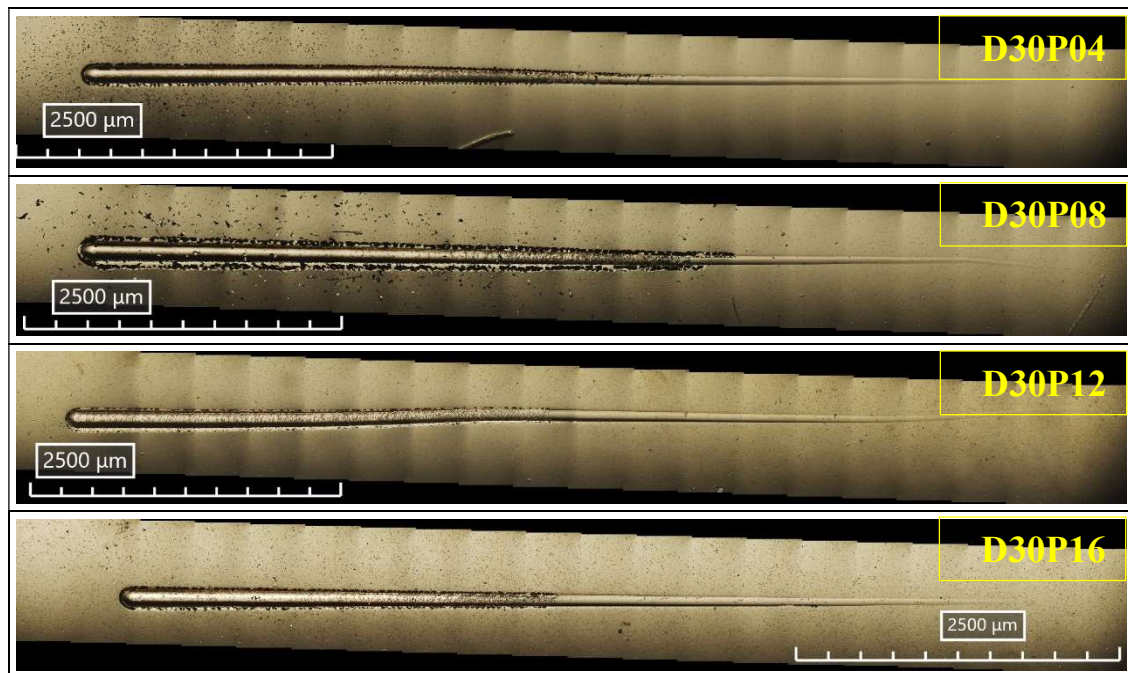


Figura 4.13 – Efeito da pressão nos ensaios de indentação deslizante

Tabela 4.5 – Efeito da pressão nos valores de carga crítica (N) resultantes dos ensaios de indentação deslizante.

Amostra	L1 [N]	L2 [N]	L3 [N]
D30P04	30.3	35.5	49.3
D30P08	29.8	32.4	49.2
D30P12	35.6	39.9	52.4
D30P16	36.3	43.6	48.0

4.2.3. Caracterização Tribológica

4.2.3.1. Coeficiente de Atrito

Na Figura 4.14 estão os gráficos do coeficiente de atrito obtidos a partir dos testes de pino-disco. Procedeu-se a um teste para cada amostra, com a duração de 160000 ciclos durante 60000 segundos, aproximadamente 17 horas.

Os resultados do coeficiente de atrito apresentam duas zonas distintas. Inicialmente, ocorre uma fase de acomodação entre a esfera e a superfície da amostra, usualmente com valores de COF mais elevados. Após este período inicial, os valores do COF estabilizam, entrando na fase estável do ensaio.

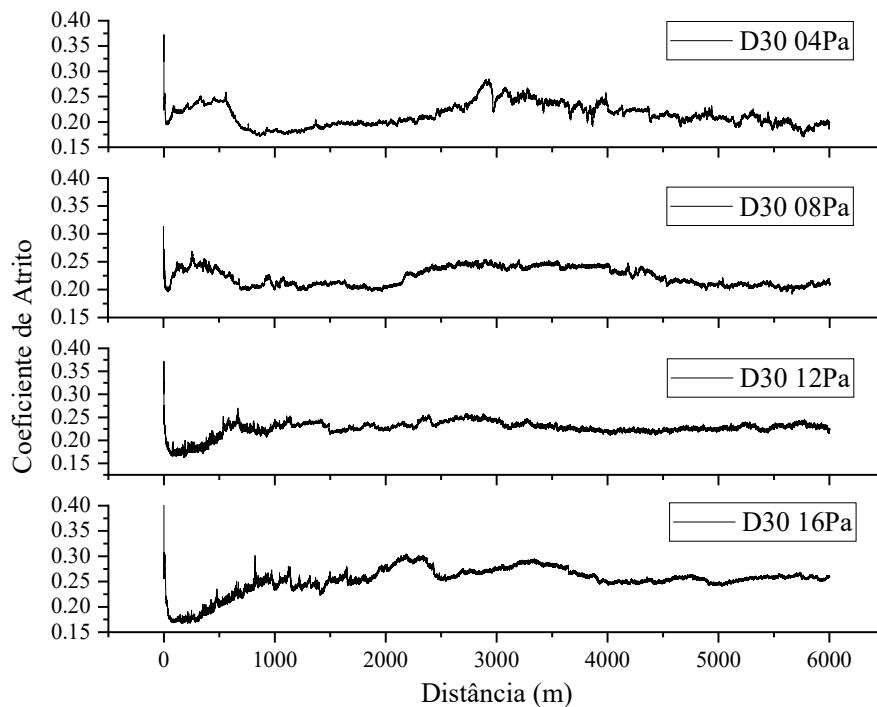


Figura 4.14 – Efeito da pressão na variação do Coeficiente de Atritos das várias amostras

O cálculo dos valores médios de COF foi obtido a partir da média aritmética dos últimos 20000 segundos, apresentados na Tabela 4.6. Observa-se uma tendência crescente dos valores médios do COF com o aumento da pressão de deposição, desde 0.21 para D30P04 até 0.25 para a amostra D30P16. Estes valores encontram-se acima dos valores normais do coeficiente de atrito para DLC, entre 0,1 e 0,2. Apesar disso, continuam a ser valores reduzidos quando comparados com outros materiais. [44]

Tabela 4.6 – Efeito da pressão na média do Coeficiente de Atrito para os 2000 metros

Amostra	Coeficiente de atrito
D30P04	0.21
D30P08	0.21
D30P12	0.23
D30P16	0.25

4.2.3.2. Taxa de Desgaste Específico

O desgaste específico é uma propriedade tribológica de vasta importância e complementar ao coeficiente de atrito, uma vez que permite perceber se um material tem um elevado desgaste. Aplicaram-se uma série de métodos de modo a calcular a taxa de desgaste.

Em primeiro lugar, utilizou-se o perfilômetro mecânico, localizado no laboratório de Construções Mecânicas do DEM, do qual se obtiveram as áreas de desgaste das pistas e, a partir do método referenciado em 3.2.2.3, obtiveram-se os valores pretendidos. Na Figura 4.15 apresentam-se os valores calculados para a Taxa de desgaste.

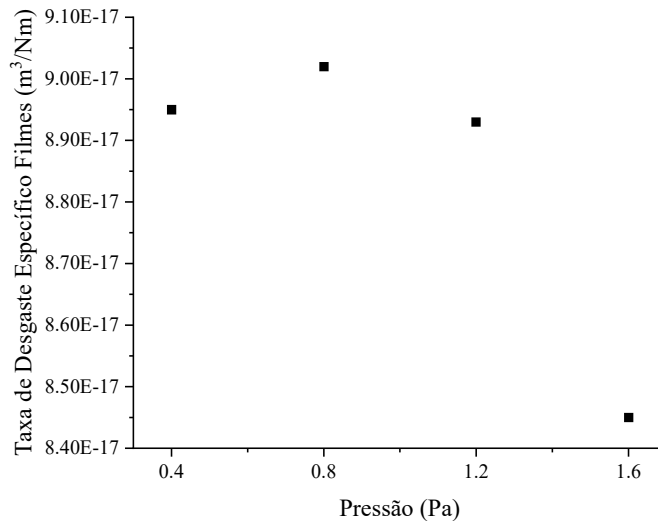


Figura 4.15 – Efeito da pressão na taxa de desgaste específico dos filmes

Apesar das diferenças observadas nos valores de COF (Tabela 4.6), a taxa de desgaste é praticamente constante nos $9 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$, exceto para a amostra D30P16 que diminui para $8.4 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$.

Verifica-se uma relação direta da taxa de desgaste com a dureza dos filmes, ou seja, quanto maior a dureza menor é o desgaste. Usualmente menor dureza representa uma maior possibilidade de formação dum terceiro corpo nos ensaios de desgaste, alterando os mecanismos de desgaste.

4.2.3.3. Desgaste das Esferas

A taxa de desgaste obtido para cada esfera utilizada nos ensaios de pino disco permitirá para melhor entender o mecanismo de desgaste de cada revestimento, Figura 4.16.

O gráfico apresenta uma tendência decrescente com o aumento da pressão, mostrando que a esfera usada no ensaio do revestimento D30P16 é a que sofre menor desgaste. As outras 3 amostras apresentam valores de taxa de desgaste mais altas, mas similares. Os resultados continuam a indicar um mecanismo de desgaste diferente para este revestimento D30P16.

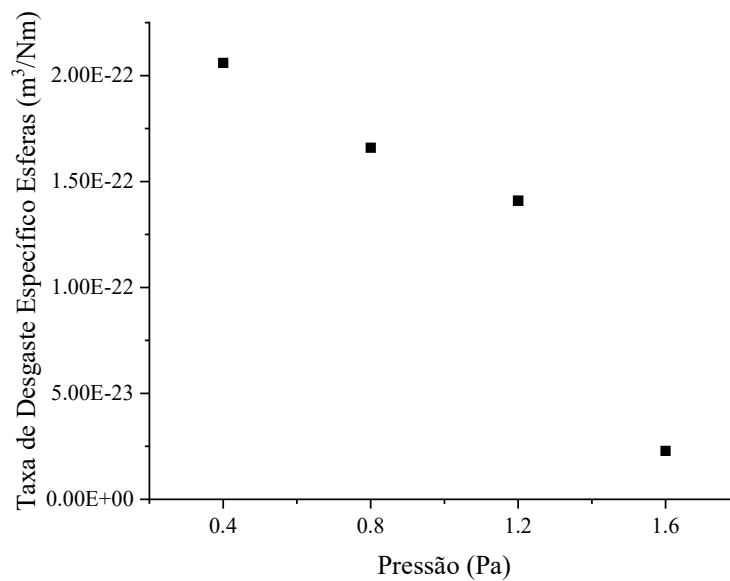


Figura 4.16 – Efeito da pressão na taxa de desgaste específico das esferas

Para confirmar esta diferença no mecanismo de desgaste foram realizados testes SEM nas pistas e nas esferas utilizadas nos ensaios de pino-disco.

4.2.4. Caracterização dos Mecanismos de Desgaste

4.2.4.1. Morfologia e Composição das Pistas de desgaste

Na Figura 4.17 estão as micrografias SEM das pistas de desgaste juntamente com a composição para os locais indicados.

As micrografias mostram pistas de desgaste semelhantes nos quatro revestimentos analisados, apresentando larguras das pistas semelhante. A composição nos vários locais indicados também não indica haver grandes diferenças. Há um claro aumento da quantidade de N e Cr quanto mais ao centro da pista foi efetuada a análise EDS. Este aumento está relacionado com o desgaste da camada DLC havendo por isso um sinal mais forte correspondente à camada de suporte composta por CrN. Nesses locais há a correspondente diminuição do sinal do C.

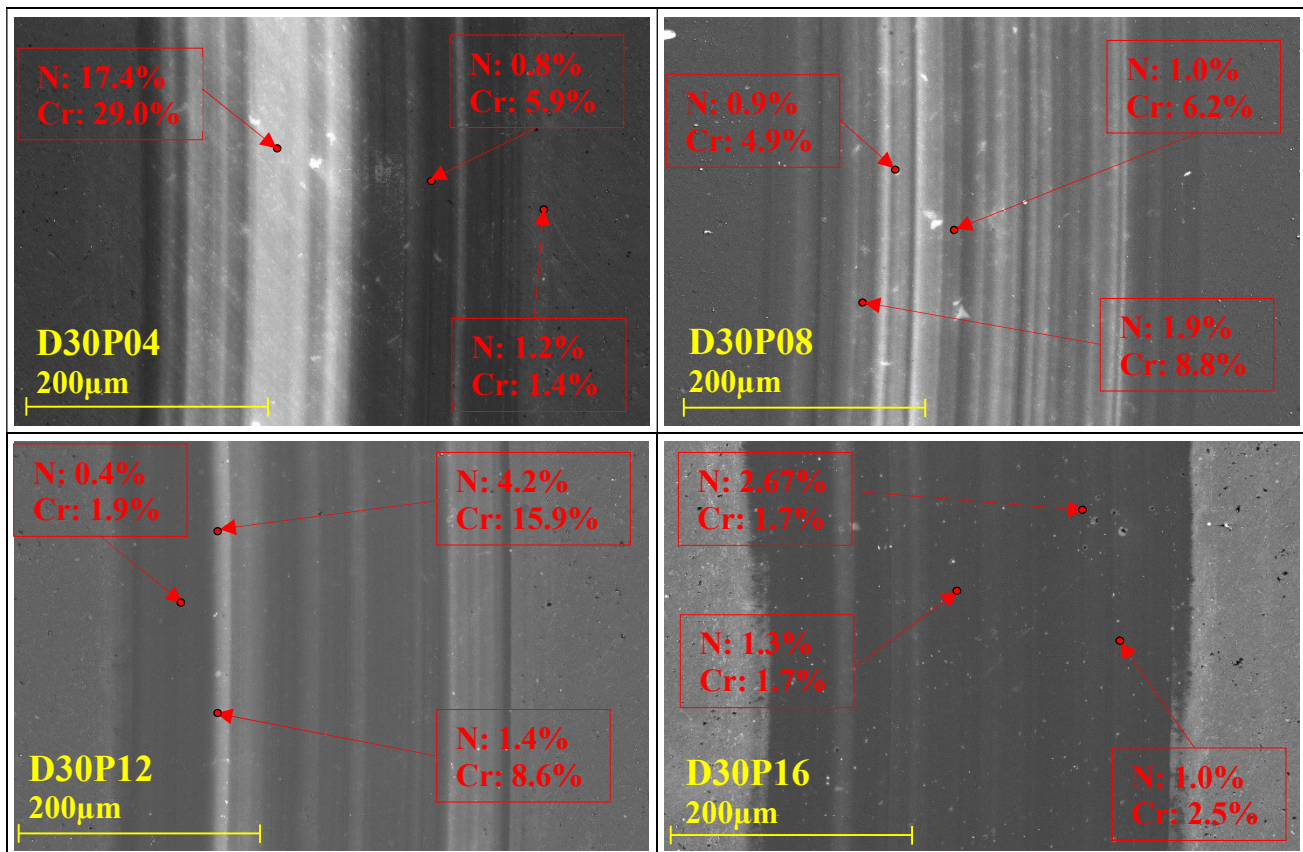


Figura 4.17 – Efeito da pressão na morfologia e composição das pistas de desgaste dos revestimentos DLC

4.2.4.2. Morfologia e Composição nas Esferas

As micrografias de SEM na zona de contacto das esferas usados nos ensaios de pino disco estão representadas na Figura 4.18.

As micrografias mostram mais uma vez zonas de contacto semelhantes para os vários revestimentos, apresentando todas idêntico diâmetro. De notar que a amostra D30P04 tem diferente ampliação daí a diferença no diâmetro observado. As composições recolhidas nos vários locais indicados também não apresentam diferenças. Em todas há a presença de carbono proveniente dos revestimentos DLC, confirmando a presença duma camada de transferência. Há também múltiplas partículas de ferro oxidadas, criadas durante os ensaios e responsáveis por desgaste.

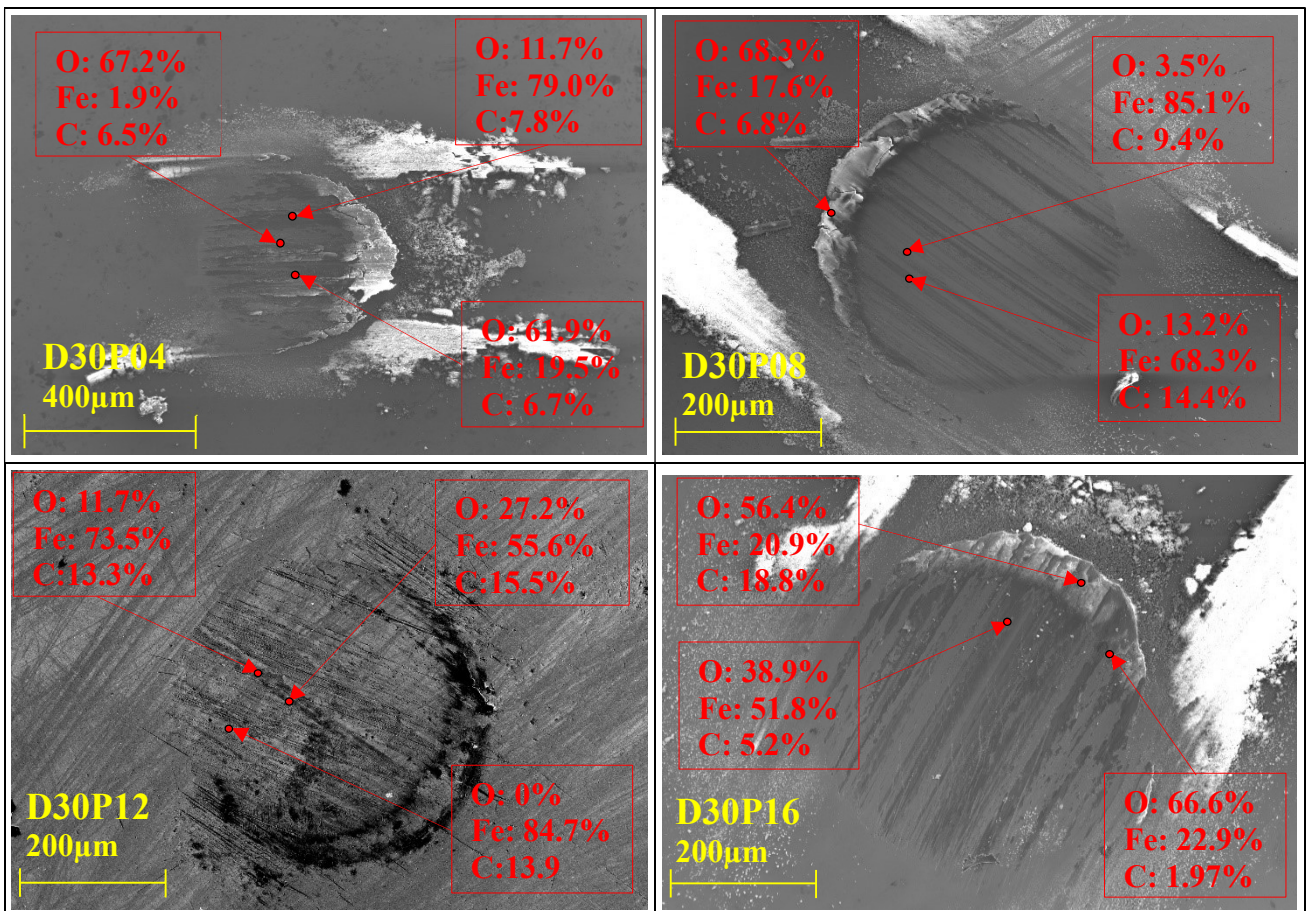


Figura 4.18 – Efeito da pressão na morfologia e composição da zona de contacto das esferas

4.3. Efeito do período das oscilações nas propriedades dos revestimentos DLC

4.3.1. Caracterização Morfológica e Química

4.3.1.1. Taxa de Deposição

Mais uma vez, todas as deposições tiveram a duração de uma hora, levando a que as diversas amostras apresentem diferenças de espessura e respetiva da taxa de deposição.

O período é constituído pelo t_{off} e pelo t_{on} . O t_{on} é a parte ascendente de uma oscilação e corresponde ao tempo em que existe aplicação de tensão no alvo com a respetiva ejeção de átomos. O t_{off} é a parte descendente de uma oscilação sendo quando já não existe tensão aplicada no alvo. Neste trabalho, o aumento do período foi obtido com o aumento do tempo t_{off} mantendo-se o tempo t_{on} constante ($6\mu s$). Com o t_{on} constante e um t_{off} reduzido existe, durante oscilações consecutivas, uma maior densidade de colisões entre átomos ejetados e

iões Ar, com conseqüente aumento da fração ionizada dos átomos ejetados. Já quando temos o t_{on} constante e um t_{off} mais longo, há um aumento da quantidade de átomos ejetados de carbono aumentando a taxa de deposição, tal como indicado na Tabela 4.2

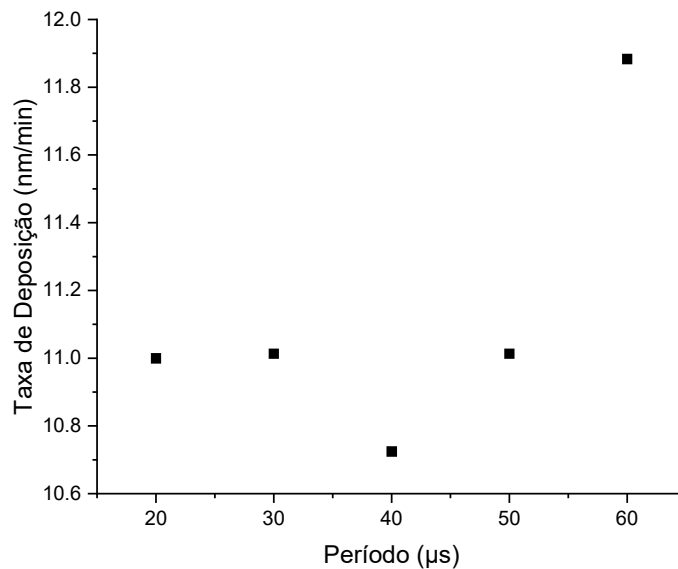


Figura 4.19 – Efeito do período na taxa de deposição

A taxa de deposição demonstra uma ligeira tendência crescente com o aumento do período de deposição dos filmes de DLC, como é observável na Figura 4.19. Existe uma taxa de deposição mais elevada para a amostra D60P08 sendo que as restantes amostras apresentam valores semelhantes.

4.3.1.2. Morfologia e Microestrutura

Na Figura 4.20 são apresentadas as micrografias de SEM da superfície e da secção transversal dos filmes de DLC depositados neste trabalho. Estas micrografias encontram-se com a mesma disposição, ampliação e iguais condições da Figura 4.10.

As micrografias superficiais apresentam semelhanças entre as todas as amostras, havendo nas amostras D50P08 e D60P08 uma morfologia do tipo couve-flor mais marcada. As micrografias de secção apresentam todas microestruturas colunar semelhantes.

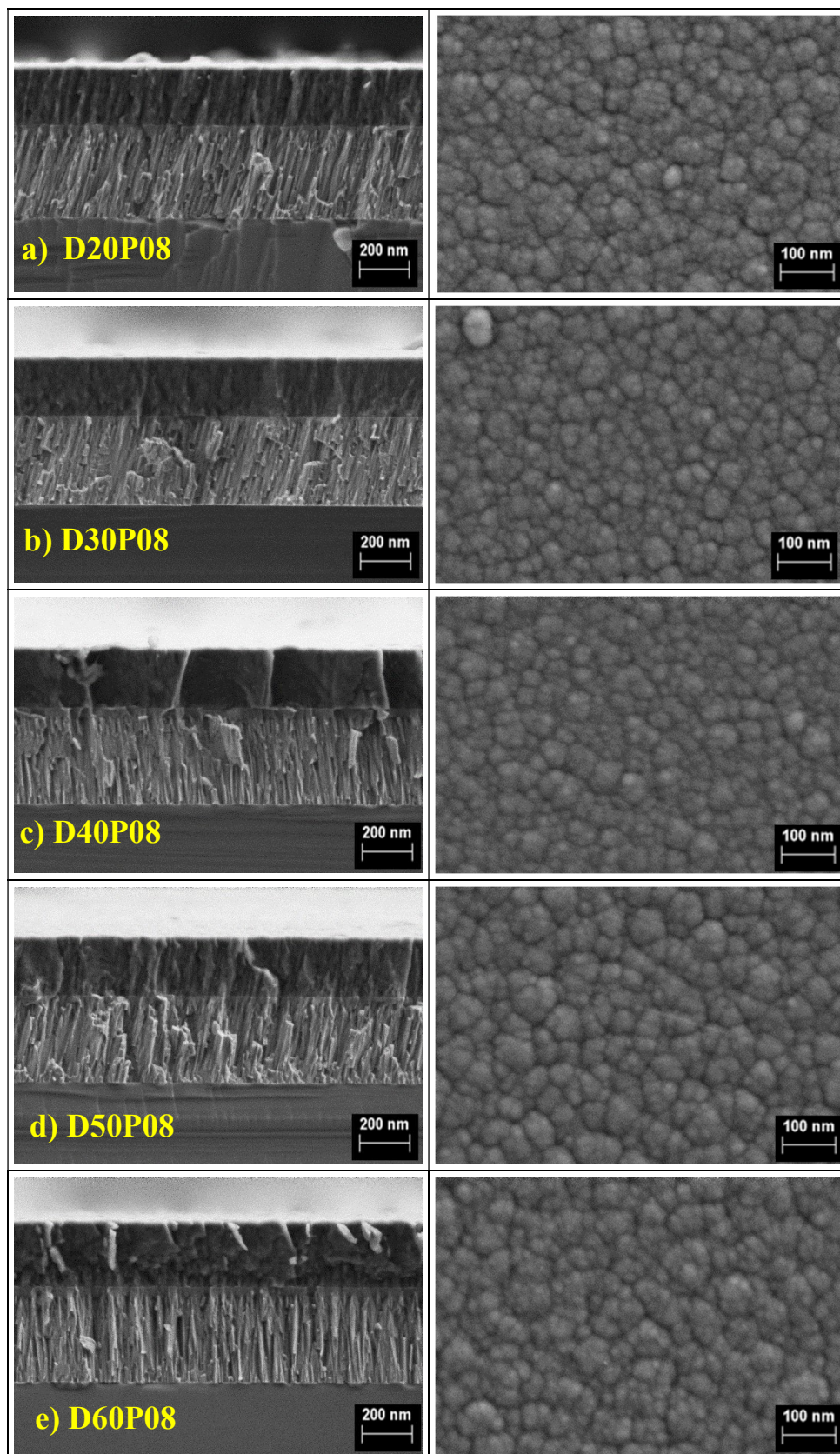


Figura 4.20 – Efeito do período na micrografia dos filmes DLC

4.3.1.3. Composição Química

A composição química obtida com EDS para as várias amostras está apresentada na Tabela 4.7. Pode-se observar que a composição é semelhante com aumento do período.

Tabela 4.7 – Efeito do período na composição atômica

Amostra	C (% Atômica)	Ar (% Atômica)
D20P08	98.1 ± 0.01	1.9 ± 0.01
D30P08	98.4 ± 0	1.6 ± 0
D40P08	98.1 ± 0.02	1.9 ± 0.02
D50P08	98.1 ± 0.02	1.9 ± 0.02
D60P08	98.0 ± 0.01	2.0 ± 0.01

4.3.2. Caracterização Mecânica

4.3.2.1. Dureza e Módulo de Young

Na Tabela 4.8 consegue-se observar o máximo de profundidade atingida no ensaio de nanodureza para a carga de 10 mN.

Tabela 4.8 – Efeito do período na profundidade de indentação máxima atingida nos ensaios de nanodureza

	Amostra	Profundidade de indentação máxima (mm)
	10 mN	D20P04
D30P08		147.0 ± 2.63
D40P08		152.5 ± 2.86
D50P08		152.7 ± 3.11
D60P08		159.2 ± 4.06

Não se consegue observar nenhuma tendência crescente ou decrescente da máxima profundidade com o aumento do período. Tal como referido na secção anterior, deposições com maior tempo levariam a um aumento da espessura dos revestimentos diminuindo a influência do substrato nas medidas de nanodureza. De qualquer maneira, nos revestimentos com variação do período as espessuras são muito idênticas, pelo que a influencia será semelhante em todas os revestimentos.

Os valores do módulo de Young corrigido da dureza do filme estão apresentados na Figura 4.21.

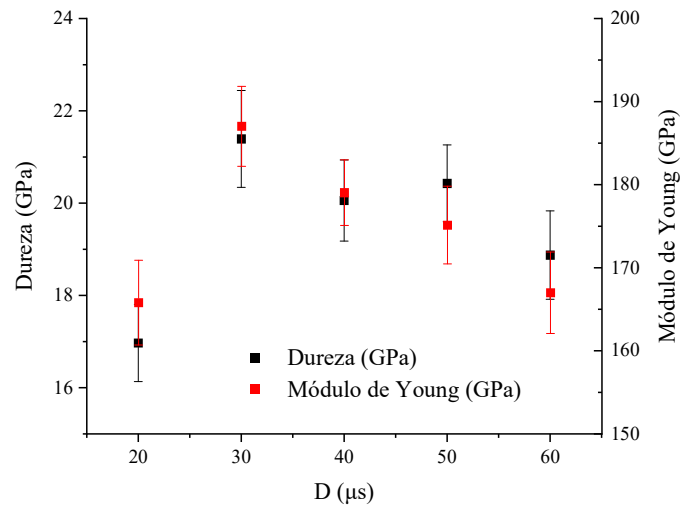


Figura 4.21 – Efeito do período na dureza e módulo de Young

Os valores da dureza variam entre 16 e 23 GPa, enquanto o Módulo de Young varia entre 160 e 185 GPa. Existe uma ligeira tendência decrescente da dureza e do módulo de Young com o aumento dos valores do período, com exceção da amostra D20P08, que apresenta os menores valores medidos nesta série.

4.3.2.2. Tensões residuais

A curvatura provocada pelas tensões residuais internas dos revestimentos DLC em substratos padrão de silício estão apresentados na Figura 4.22, calculados através do procedimento indicado na secção 3.2.2.2, recorrendo à equação de Stoney para filmes finos.[23]

Ao contrário da variação de pressão, quando é variado o período das oscilações as tensões residuais não apresentam variação, com exceção do revestimento D20P08. Este último revestimento é o que apresenta as maiores tensões residuais de compressão entre todos os revestimentos preparados neste trabalho.

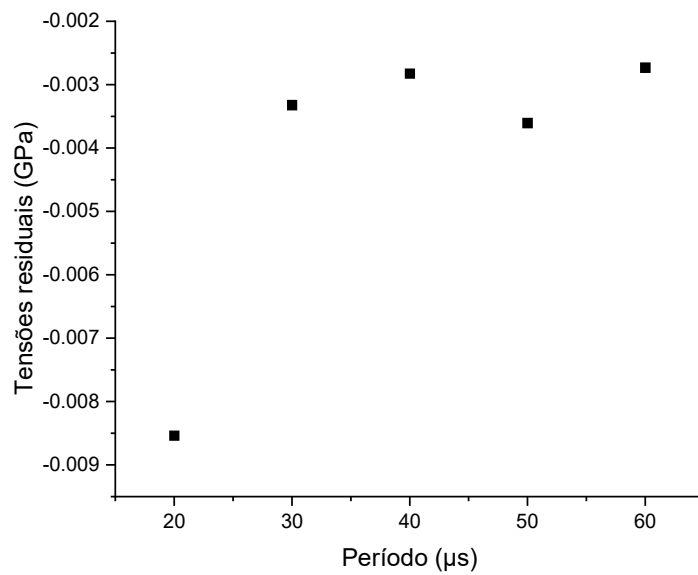


Figura 4.22 – Efeito do período nas tensões residuais

4.3.2.3. Indentação Deslizante

Os resultados dos ensaios de indentação deslizante das diversas amostras são apresentados na Figura 4.23, estando os valores de carga crítica indicados na Tabela 4.9.

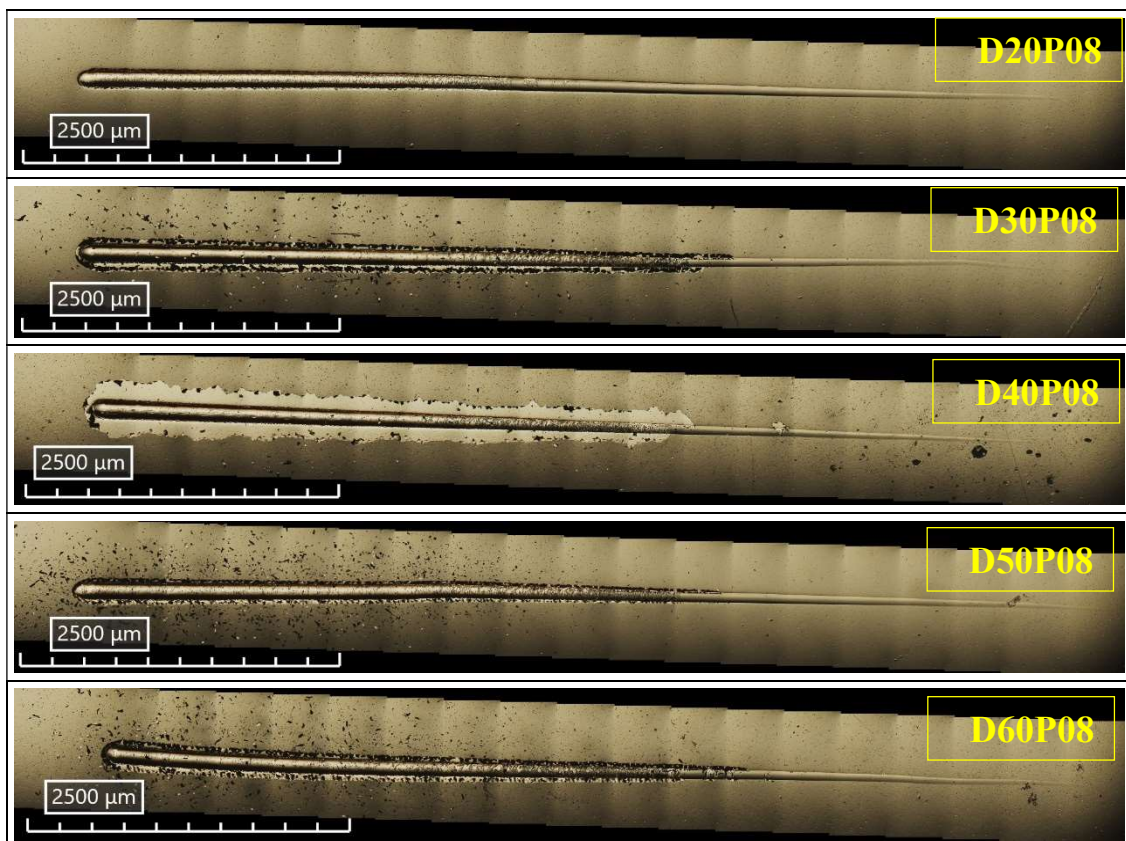


Figura 4.23 – Efeito do período nos ensaios de indentação deslizante

Na Tabela 4.9 é observável que as amostras D40P08 e D60P08 apresentam menores valores de carga crítica para L1 e L2, enquanto a amostra D30P08 apresenta o maior valor de L3. Um valor inferior de L1 significa que a amostra tem menor adesão ao substrato. As cargas críticas correspondem a uma avaliação visual das amostras, sendo suscetível a erros de medição. Independentemente disso, encontramos na presença de bons resultados quando comparados com trabalhos anteriormente realizados.

Tabela 4.9 – Efeito do período nos valores de carga crítica (N) resultantes dos ensaios de indentação deslizante

Amostra	L1	L2	L3
D20P08	35.5	39.4	46.8
D30P08	29.8	32.4	49.2
D40P08	25.2	27.3	43.8
D50P08	28.5	35.0	39.3
D60P08	25.6	30.0	47.3

4.3.3. Caracterização Tribológica

4.3.3.1. Coeficiente de Atrito

Na Figura 4.24 estão os gráficos do coeficiente de atrito obtidos a partir dos testes de pino-disco.

Os resultados do coeficiente de atrito apresentam duas zonas distintas: a fase de acomodação e a fase estável como explicado anteriormente. Em todas as amostras, após o período inicial de acomodação, apresentam semelhante comportamento do COF na fase estável. Os valores médios de COF para os últimos 2000 m são apresentados na Tabela 4.10, onde se consegue observar uma normalização dos valores entre 0.21 e 0.23. Sendo assim consegue-se concluir que a variação do período pouco influencia o COF. Estes valores estão na mesma ordem dos obtidos na secção anterior para a variação da pressão, havendo por isso pouca influência da pressão e dos períodos das oscilações nos valores do COF.

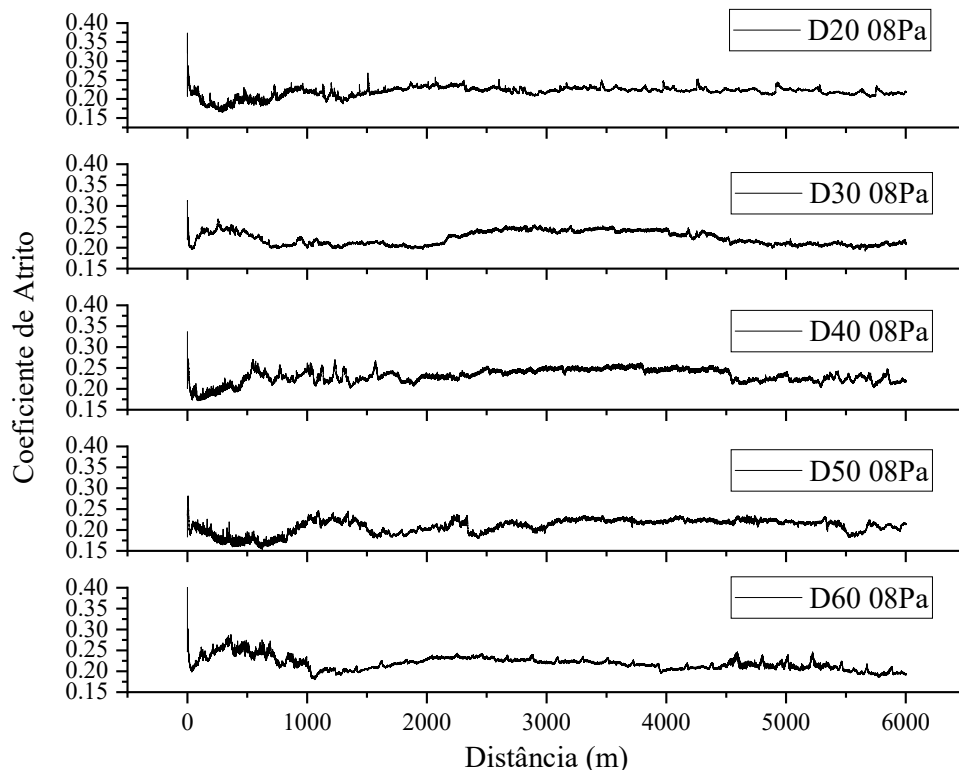


Figura 4.24 – Efeito do período no Coeficiente de Atrito das várias amostras

Tabela 4.10 – Efeito do período na média do coeficiente de atrito para os últimos 2000 metros dos testes de pino-disco.

Amostra	Coeficiente de atrito
D20P08	0.22
D30P08	0.21
D40P08	0.23
D50P08	0.22
D60P08	0.21

4.3.3.2. Taxa de Desgaste Específico

Na Figura 4.25 apresentam-se os valores calculados para a Taxa de desgaste, calculados através do método referenciado em 3.2.2.3.

Apesar dos valores de COF se apresentarem constantes (Tabela 4.10), a taxa de desgaste não apresenta o mesmo comportamento. Atinge o máximo na amostra D20P08 com $1.10 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$, e o mínimo para a amostra D50P08, de $6.0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$, tendo as outras 3 amostras valores mais próximos entre eles ($\sim 9 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$).

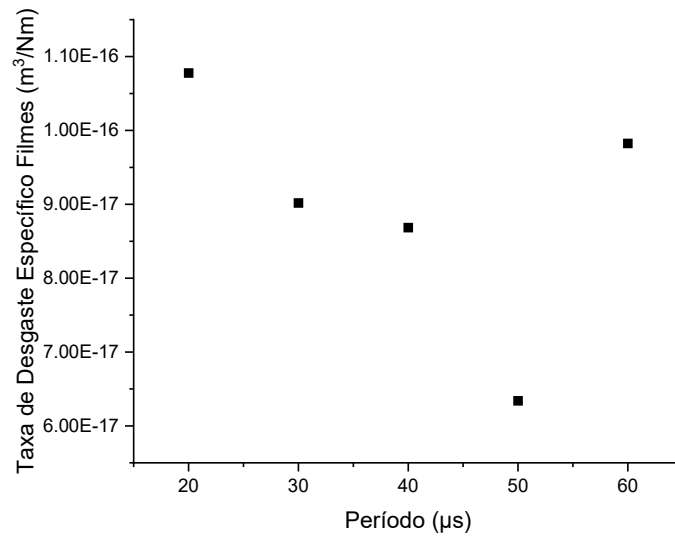


Figura 4.25 – Efeito do período na taxa de desgaste específico do filme

Desta forma, não se verifica uma relação direta da taxa de desgaste com a dureza dos filmes, tal como verificado em 4.2.3.2.

4.3.3.3. Desgaste das Esferas

Na Figura 4.26 encontra-se representada a taxa de desgaste obtida para cada esfera utilizada nos ensaios de pino disco. O gráfico apresenta relação inversa com o desgaste específico obtido para os revestimentos, maior para os revestimentos D20P08 e D50P08 (2.1 e $2.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$, respetivamente) e menor nas restantes 3 amostras ($\sim 1.8 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$).

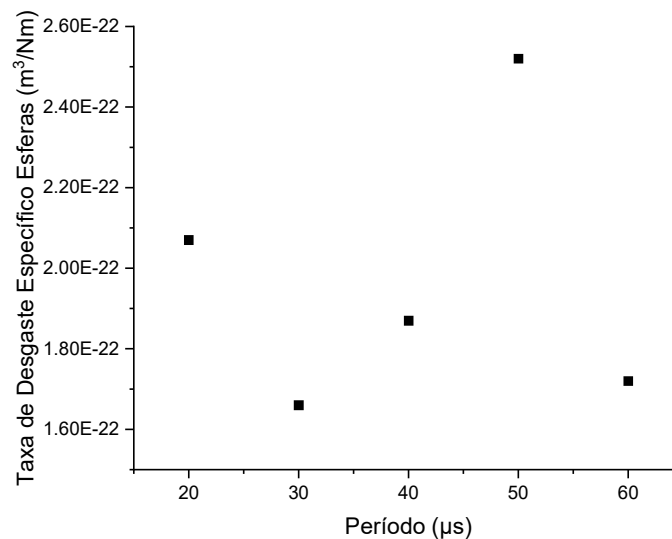


Figura 4.26 – Efeito do período na taxa de desgaste específico das esferas

4.3.4. Caracterização dos Mecanismos de Desgaste

4.3.4.1. Morfologia e Composição das Pistas de desgaste

Na Figura 4.17 estão as micrografias SEM das pistas de desgaste juntamente com a composição para os locais indicados.

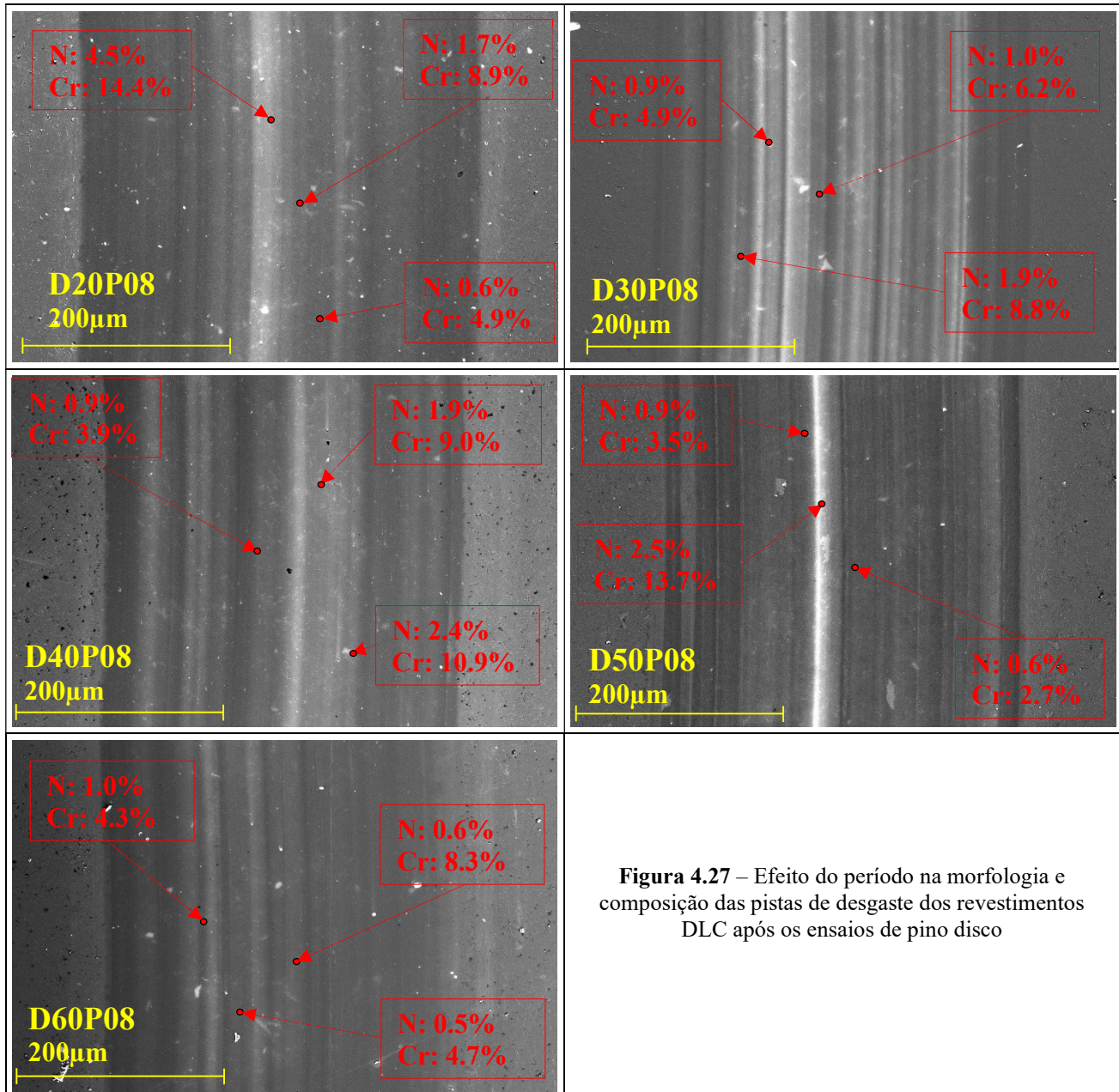


Figura 4.27 – Efeito do período na morfologia e composição das pistas de desgaste dos revestimentos DLC após os ensaios de pino disco

As micrografias mostram pistas de desgaste semelhantes nos cinco revestimentos analisados, apresentando larguras das pistas semelhante. A composição nos vários locais indicados também não indica haver grandes diferenças. Há um claro aumento da quantidade de N e Cr quanto mais ao centro da pista foi efetuada a análise EDS, como se pode verificar

pela amostra D50P08, o que está relacionado com a diminuição da espessura do filme DLC durante o ensaio e respetivo aumento do sinal referente à intercâmara.

4.3.4.2. Morfologia e Composição nas Esferas

As micrografias de SEM na zona de contacto das esferas usados nos ensaios de pino disco estão representadas na Figura 4.28.

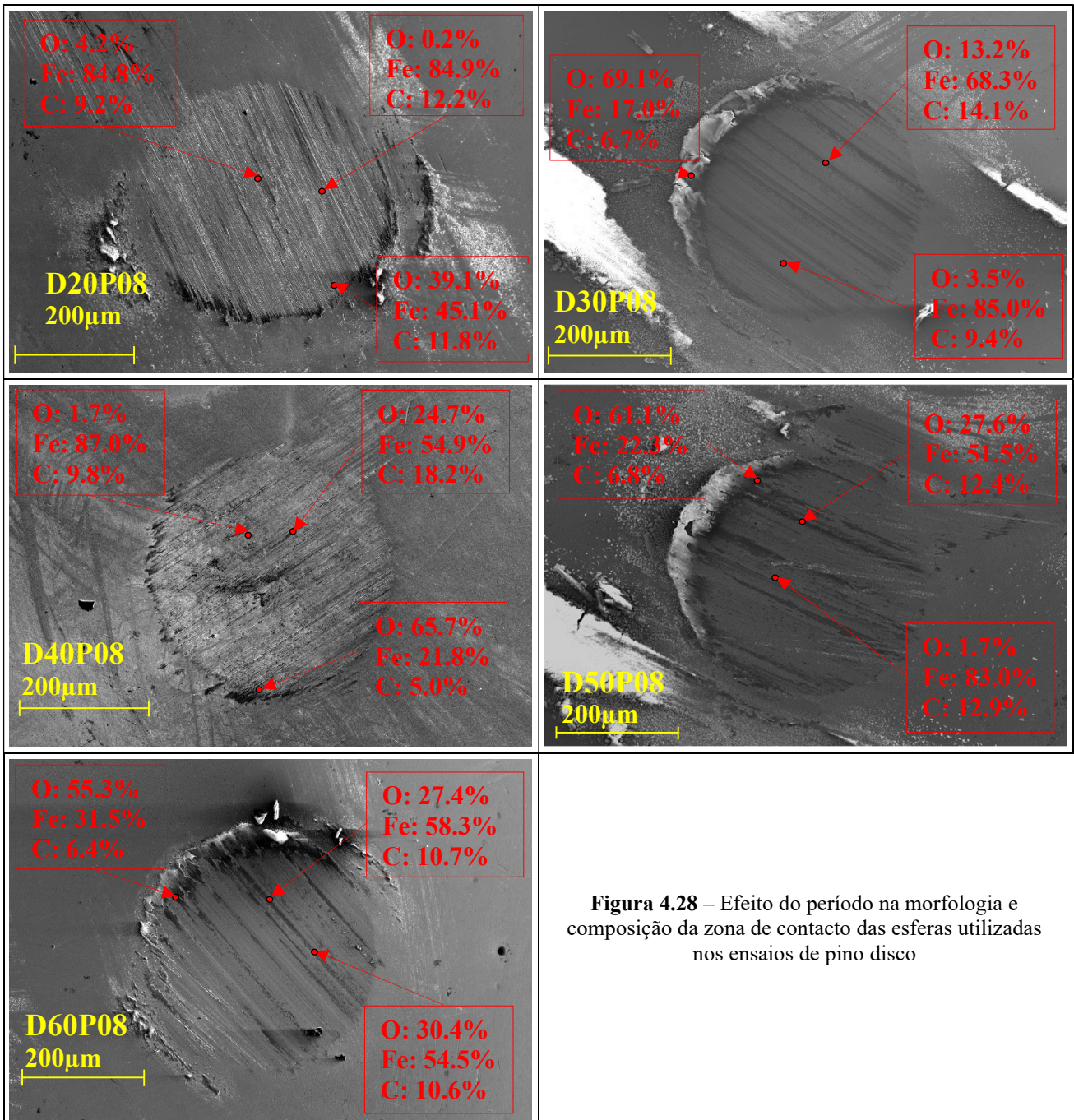


Figura 4.28 – Efeito do período na morfologia e composição da zona de contacto das esferas utilizadas nos ensaios de pino disco

As micrografias mostram mais uma vez zonas de contacto semelhantes para os vários revestimentos, apresentando todas idêntico diâmetro. As composições recolhidas nos vários locais indicados também não apresentam diferenças, havendo em todas a presença de carbono proveniente dos revestimentos DLC, confirmando a presença duma camada de transferência. Há também múltiplas zonas de ferro oxidado, que terão sido criadas durante os ensaios. Essas partículas podem ser responsáveis por um aumento do desgaste.

4.4. Discussão

Neste subcapítulo iremos relacionar os efeitos da pressão e do período nas propriedades dos revestimentos DLC, fazendo também um comparativo com trabalhos anteriores já realizados no CEMMPRE para condições próximas das usadas neste trabalho.

A análise do fluxo de iões demonstrou um aumento ligeiro do número de iões de 15% com a variação da pressão e um aumento mais pronunciado de 60% com o aumento do período. Estas variações no caso do aumento da pressão foram relacionadas com a maior quantidade de elementos disponíveis para participar no processo de pulverização. Já no caso do aumento do período o aumento foi atribuído à maior duração do impulso e ao respetivo aumento da quantidade de tempo durante o qual chegam iões ao substrato.

No que concerne ao efeito da pressão nas propriedades dos revestimentos DLC, verificou-se uma tendência crescente da taxa de deposição (máximo em 14 mm/min) e um aumento da quantidade de argon na composição química com aumento da pressão. Verificou-se que a amostra D30P08 apresenta as melhores propriedades mecânicas, com dureza de 21 GPa, módulo de Young nos 190 GPa, para um valor de tensões residuais de 3 MPa e adesão de 30 e 40 N para LC1 e LC3 respetivamente. Já as propriedades tribológicas apresentam COF de 0.21 e desgaste específico $9.0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$. No que concerne à microestrutura apresenta-se compacta. Estes resultados relacionam-se diretamente com o aumento de iões obtidos com o aumento da pressão de 0.4 para 0.8 Pa, enquanto para aumentos maiores de pressão (1.2 e 1.6 Pa) já há demasiados efeitos durante o transporte que levam à obtenção de revestimentos DLC com propriedades ligeiramente inferiores.

A variação do período das oscilações demonstra menor variação das propriedades, havendo apenas a amostra D20P08 que sobressai pela negativa apresentando em geral piores valores que as restantes. Pelos resultados da sonda podemos indicar que haverá um processo de deposição mais intenso (valores máximos medidos com a sonda mais altos) o que pode

originar um bombardeamento mais intenso ao ponto de degradar as propriedades do revestimento. O valor medido de tensões parece confirmar este maior bombardeamento, apresentando o maior valor medido neste trabalho. Nos restantes revestimentos as propriedades são semelhantes às obtidas para a amostra D30P08, a amostra com melhor comportamento da série anterior. O comportamento tribológico, embora muito semelhante, apresenta uma ligeira melhoria para o período de 50 μ s.

Trabalhos prévios realizados para o estudo e desenvolvimento de revestimentos DLC, depositados por HiPIMS-DOMS no CEMMPRE, permitiram já obter sistemas mais otimizados e com melhores performances. Estas novas condições agora conseguidas poderão, no entanto, indicar possíveis parâmetros que permitem melhorar ainda mais o comportamento nesses revestimentos. Torna-se por isso imperativo fazer uma análise comparativa com os resultados de trabalhos anteriores.

O trabalho de desenvolvimento e otimização dos revestimentos DLC preparados no CEMMPRE recorrendo ao processo HiPIMS-DOMS com condições semelhantes às deste trabalho (atmosfera de Ar à pressão de 0.8 Pa com -80 V de polarização do substrato) apresenta dureza de 14 GPa e módulo de Young de 220 GPa. O COF máximo foi de 0.14 e a taxa de desgaste específico de $8.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Os valores de dureza agora obtidos para a amostra D30P08 são maiores embora o comportamento tribológico não seja muito diferente.[45]

A melhor performance, com alteração do mecanismo de desgaste, foi obtida com a adição de Ne como gás de descarga, dureza máxima foi de 23 GPa, o módulo de Young de 240 GPa, COF 0.17 e taxa de desgaste específica de $4.0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$. [45]

A adição de Ne nas condições agora conseguidas seria o próximo passo no desenvolvimento dos revestimentos DLC preparados no CEMMPRE, uma vez que pode haver na conjugação destas novas condições de deposição com Ne um ponto máximo de performance dos DLC.

5. CONCLUSÕES

O objetivo desta dissertação passou pelo desenvolvimento de revestimentos DLC, através de HiPIMS pela variante DOMS. Depositaram-se filmes DLC estudando o efeito da pressão e do período das oscilações nas diversas deposições. A variação da pressão e do período contribui de modo diferente para as propriedades mecânicas e tribológicas, sendo maior o efeito da pressão em comparação à variação do período e com trabalhos anteriores.

No que concerne ao efeito da pressão nas propriedades dos revestimentos DLC, verificou-se que a amostra D30P08 apresenta as melhores propriedades mecânicas, com dureza de 21 GPa, módulo de Young nos 190 GPa, para um valor de tensões residuais de 3 MPa e adesão de 30 e 50 N para LC1 e LC3 respetivamente. Já as propriedades tribológicas apresentam COF de 0.21 e desgaste específico $9.0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$.

A variação do período das oscilações demonstra menor variação das propriedades, havendo apenas a amostra D20P08 que sobressai negativamente.

Tal como referido anteriormente o aumento de tempo de deposição e a adição de Ne num próximo trabalho é essencial de modo a conseguir melhores propriedades mecânicas e tribológicas, colmatando em melhores revestimentos DLC. Outro ponto importante é estudar os revestimentos DLC em condições reais, devido ao facto de neste caso serem aplicados em segmentos de pistão sujeitos a elevadas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T.-Y. Lin, Y.-H. Chiu, Y.-N. Lin, T.-H. Chang, e P.-Y. Lin, «Greenhouse gas emission indicators, energy consumption efficiency, and optimal carbon emission allowance allocation of the EU countries in 2030», *Gas Science and Engineering*, vol. 110. p. 204902, 2023. doi: 10.1016/j.jgsce.2023.204902.
- [2] A. Z. Aklilu, «Gasoline and diesel demand in the EU: Implications for the 2030 emission goal», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 118. 2020. doi: 10.1016/j.rser.2019.109530.
- [3] S. Paoli, Leonardo; Dagupta Amrita; McBain, «Electric vehicles - Analysis - IEA», *Iea*, 2022. <https://www.iea.org/reports/electric-vehicles>
- [4] R. Rahmani, H. Rahnejat, B. Fitzsimons, e D. Dowson, «The effect of cylinder liner operating temperature on frictional loss and engine emissions in piston ring conjunction», *Applied Energy*, vol. 191. pp. 568–581, 2017. doi: 10.1016/j.apenergy.2017.01.098.
- [5] V. Ram e S. Reddy Salkuti, «An Overview of Major Synthetic Fuels», vol. 16, p. 2834, 2023, [Em linha]. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/6/2834>
- [6] M. Stephenson e M. Powertrain, «Engine Downsizing - An Analysis Perspective».
- [7] K. Holmberg, P. Andersson, e A. Erdemir, «Global energy consumption due to friction in passenger cars», *Tribol. Int.*, vol. 47, pp. 221–234, 2012, doi: 10.1016/j.triboint.2011.11.022.
- [8] Z. Yue, H. Wang, X. Fan, H. Li, J. Zhang, e M. Zhu, «Regulating the fretting behavior of diamond-like carbon films by changing the composition and structure», *Carbon*, vol. 212. 2023. doi: 10.1016/j.carbon.2023.118097.
- [9] A. Guliyev, «Influence of voltage oscilation pulse-off time in a DOMS on the properties of hard hydrogen-free DLC coatings for the automotive industry», Universidade de Coimbra, 2019.
- [10] A. Costa, «Desenvolvimento de revestimentos de carbono tipo diamante hidrogenados produzidos por pulverização catódica magnetron com impulsos de alta potência (HiPIMS) para a indústria automóvel», Universidade de Coimbra, 2022.

- [11] P. Andersson, J. Tamminen, e C. E. Sandström, *Piston ring tribology: A literature survey*, n. 2178. 2002.
- [12] M. B. Karamiş, K. Yildizli, e H. Çakirer, «An evaluation of surface properties and frictional forces generated from Al-Mo-Ni coating on piston ring», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 230, n. 1–4, pp. 191–200, 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.02.053.
- [13] R. Ferreira, Ó. Carvalho, L. Sobral, S. Carvalho, e F. Silva, «Influence of morphology and microstructure on the tribological behavior of arc deposited CrN coatings for the automotive industry», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 397, n. April, p. 126047, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126047.
- [14] E. Broitman e L. Hultman, *Advanced Carbon-Based Coatings*, vol. 4. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00428-3.
- [15] A. W. Zia e M. Birkett, «Deposition of diamond-like carbon coatings: Conventional to non-conventional approaches for emerging markets», *Ceram. Int.*, vol. 47, n. 20, pp. 28075–28085, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.07.005.
- [16] L. Liu, T. Wang, J. Huang, Z. He, Y. Yi, e K. Du, «Diamond-like carbon thin films with high density and low internal stress deposited by coupling DC/RF magnetron sputtering», *Diam. Relat. Mater.*, vol. 70, pp. 151–158, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.diamond.2016.10.004.
- [17] H. O. Pierson, *Natural Graphite, Graphite Powders, Particles, and Compounds*. 1993. doi: 10.1016/b978-0-8155-1339-1.50015-3.
- [18] D. R. McKenzie, D. Muller, e B. A. Pailthorpe, «Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon», *Physical Review Letters*, vol. 67, n. 6. pp. 773–776, 1991. doi: 10.1103/PhysRevLett.67.773.
- [19] J. Leitão, «Estudo preliminar da deposição de carbono por DOMS», 2016.
- [20] B. Xu e Y. Tian, «Diamond gets harder, tougher, and more deformable», *Matter Radiat. Extrem.*, vol. 5, n. 6, 2020, doi: 10.1063/5.0029519.
- [21] J. Robertson, «Diamond-like amorphous carbon», *Mater. Sci. Eng.*, vol. Materials, pp. 129–281, 2002.
- [22] J. Vetter, «60years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications», *Surface and Coatings Technology*, vol. 257. pp. 213–240, 2014. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.017.

- [23] S. Shiri, P. Ashtijoo, A. Odeshi, e Q. Yang, «Evaluation of Stoney equation for determining the internal stress of DLC thin films using an optical profiler», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 308, pp. 98–100, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.098.
- [24] X. Deng, H. Kousaka, T. Tokoroyama, e N. Umehara, «Tribological behavior of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) coatings at elevated temperatures», *Tribology International*, vol. 75, pp. 98–103, 2014. doi: 10.1016/j.triboint.2014.04.002.
- [25] K. A. H. Al Mahmud, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, H. M. Mobarak, e N. W. M. Zulkifli, «An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology», *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 40, n. 2, pp. 90–118, 2015, doi: 10.1080/10408436.2014.940441.
- [26] A. Grill, «Diamond-like carbon- state of the art.pdf», *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8 (1999), pp. 428–434, 1998.
- [27] T. Higuchi, Y. Mabuchi, H. Ichihara, T. Murata, e M. Moronuki, «Development of hydrogen-free diamond-like carbon coating for piston rings», *Tribol. Online*, vol. 12, n. 3, pp. 117–122, 2017, doi: 10.2474/trol.12.117.
- [28] M. T. V. A. Cavaleiro, *Engenharia de superfícies e degradação e proteção de superfícies*. 1995.
- [29] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, e C. Ronning, «Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition», vol. 181, pp. 153–181, 1998.
- [30] M. Shoaib e N. Siddiqui, «Tribological Characterization of DLC coatings deposited by using HiPIMS Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master in Tribological Characterization of DLC coatings deposited by using HiPIMS», 2018. doi: 10.13140/RG.2.2.20299.72483.
- [31] R. Pedro e S. Martinho, «Revestimentos PVD mono e multicamada para moldes utilizados na injeção de plásticos reforçados», 2009.
- [32] D. Lundin, «The HiPIMS Process. Ph.D. Thesis», 2010.
- [33] J. Böhlmark, *Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering*, vol. 083302, n. 1014. 2012. [Em linha]. Disponível em: <http://liu.diva-portal.org/smash/get/diva2:22370/FULLTEXT01>
- [34] J. T. G. Ulf Helmersson, Martina Lattermann, Johan Bohmark, Arutiun P.Ehiasarian, «Review Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of

- technology and applications», *Thin Solid Films*, vol. 513, pp. 1–24, 2006.
- [35] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, e U. Helmersson, «On the film density using high power impulse magnetron sputtering», *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n. 2. pp. 591–596, 2010. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.041.
- [36] K. S. Daniel Lundin, «An introduction to thin film processing usinh high power impulse magnetron sputerring», *J. Mater. Res.*, vol. 5, pp. 780–792, 2012.
- [37] A. Aijaz, K. Sarakinos, D. Lundin, N. Brenning, e U. Helmersson, «A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges», *Diamond and Related Materials*, vol. 23. pp. 1–4, 2012. doi: 10.1016/j.diamond.2011.12.043.
- [38] I. Lin, Jianliang ; Wang, Bo; D Sproul, William; Ou, Yixiang; Dahan, «Anatase and rutile TiO₂ filmes deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering», *J. Physiscs*, vol. 46, 2013.
- [39] J. Lin, W. D. Sproul, R. Wei, e R. Chistyakov, «Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 1212–1222, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.061.
- [40] N. Schwarzer e F. Richter, *On the Determination of Film Stress from Substrate Bending: STONEY's Formula and Its Limits*, n. 1. 2006.
- [41] H. A. Tasdemir, T. Tokoroyama, H. Kousaka, N. Umehara, e Y. Mabuchi, «Friction and wear performance of boundary-lubricated DLC/DLC contacts in synthetic base oil», *Procedia Eng.*, vol. 68, pp. 518–524, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.12.215.
- [42] L. W. McKenn, *Fatigue and Tribological Properties of Plastic and Elastomers*, 2 Edition. Oxford: Elsevier Inc.
- [43] R. Hauert, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. 2008. doi: 10.1007/978-0-387-49891-1_20.
- [44] R. L. M. Björling, P. Isaksson, P. Marklund, «The influence of DLC coating on EHL friction coefficient».
- [45] F. Ferreira, R. Serra, A. Cavaleiro, e J. Oliveira, «Diamond-like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering in Ar-Ne discharges», *Diamond and Related Materials*, vol. 98. 2019. doi: 10.1016/j.diamond.2019.107521.
