

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais

PPGE3M

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO SOBRE A LIGA  
DE TITÂNIO Ti6Al4V: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO LÍQUIDO  
IÔNICO PRÓTICO LACTATO DE 2 HIDROXIETANOLAMINA  
AO ELETRÓLITO DE N,N-DIMETILFORMAMIDA**

Tiago Falcade

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre – RS

2015

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de doutor em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-Orientador: Eng. Dr. Jean-Pierre Bonino

Banca examinadora:

Profa. Dra. Viviane Turq

Profa. Dra. Maria Isabel de Barros

Prof. Dr. Dominique de Caro

Prof. Dr. Jean-Marc Stephane Lafay

Prof. Dr. Claudio Radtke

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

## Sumario

INTRODUÇÃO.....	27
CAPÍTULO 1. CONTEXTUALIZAÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....	33
a. As ligas de titânio.....	33
a.i. Generalidades .....	33
a.ii. A liga Ti6Al4V.....	35
b.O carbono.....	36
b.i.Alotropia do carbono.....	36
b.ii. O carbono amorfo .....	39
b.iii. Métodos de obtenção de filmes de carbono amorfo .....	42
Ion beam .....	43
Sputtering .....	43
Cathodic arc (CA).....	44
Pulsed laser deposition .....	45
Métodos Químicos.....	45
PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) .....	45
Método em fase líquida .....	46
c.A síntese de revestimentosde carbono a partir da eletrodeposição .....	47

Substrato .....	48
Voltagem aplicada .....	48
Fontes de carbono .....	49
d. Líquidos iônicos.....	51
d.i. Propriedades físico-químicas de líquidos iônicos .....	52
Liquidus range e pontos de fusão .....	52
Viscosidade.....	53
Densidade .....	53
d.ii. Propriedades eletroquímicas .....	54
e. Tribologia.....	56
e.i. O estudo da superfície e a rugosidade .....	56
e.ii. Fundamentos do contato entre sólidos .....	57
e.iii. Teoria do contato de Hertz .....	58
e.iv. Efeito do deslocamento no contato entre superfícies sólidas .....	60
e.v. Leis da Fricção e desgaste .....	62
Desgaste adesivo .....	64
Desgaste abrasivo .....	65
Desgaste por fadiga .....	66
Desgaste por tribocorrosão .....	67
e.vi. Fricção e desgaste de superfícies revestidas.....	67
Espessura do revestimento.....	69
Rugosidade superficial .....	71
Debris .....	72
f. Em direção aos trabalhos de tese .....	74
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>79</b>
a. Técnicas de elaboração .....	79
a.i. Preparação da superfície.....	79
a.ii. Formulação das soluções de deposição .....	80
b. Obtenção dos filmes de carbono .....	82
b.i. Parâmetros de deposição .....	83
c. Técnicas de caracterização .....	83

c.i. Análises físico-químicas das soluções .....	83
c.ii. Análises físico-químicas e estruturais dos revestimentos .....	84
c.iii. Caracterizações microestruturais e morfológicas dos filmes .....	85
c.iv. Caracterizações mecânicas .....	87
d. Fluxograma das técnicas experimentais utilizadas .....	90
e. Resumo da metodologia empregada .....	91
e.i. Substrat .....	91
e.ii. Synthèse par électrodéposition .....	91
e.iii. Techniques de caractérisation .....	92
Caractérisation physique-chimique .....	92
Caractérisation microstructurale et morphologique .....	94
Caractérisation mécanique .....	95
<b>CAPÍTULO 3. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES DE CARBONO</b> .....	97
a. Caracterização físico-química dos eletrólitos e o processo de eletrodeposição .....	97
a.i. RMN do líquido iônico prótico 2HEAL .....	97
a.ii. Condutividade e pH .....	99
a.iii. Transientes de corrente .....	101
a.iv. Espectroscopia de Infravermelho .....	104
a.v. Conteúdo de água .....	105
b. Caracterização morfológica da liga de titânio Ti6Al4V .....	107
c. Elaboração e caracterização de um revestimento de carbono a partir de soluções orgânicos .....	108
c.i. Medidas de espessura de camada .....	108
c.ii. Caracterização morfológica e rugosidade superficial .....	112
c.iii. Caracterização estrutural .....	121
Espectroscopia de infravermelho .....	121
Espectroscopia Raman .....	122
d. Identificação das modificações microestruturais do substrato após a deposição ..	128
d.i. Caracterização microestrutural .....	128

d.ii. Caracterização estrutural.....	131
Difração de raios-X .....	131
SIMS.....	134
e. Conclusões parciais.....	138
f. Resumos resultados de elaboração e caracterizações química, morfológica e estrutural dos revestimentos.....	140
CAPÍTULO 4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS .....	145
a. Propriedades interfaciais .....	145
b. Dureza et Módulo de Young.....	151
c. Comportamento tribológico .....	154
d. Conclusões parciais.....	164
e. Resumo da caracterização mecânica e tribológica dos revestimentos .....	165
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES GERAIS.....	169
CAPÍTULO 6 PERSPECTIVAS.....	179
REFERÊNCIAS .....	181

## Sommaire

INTRODUCTION .....	30
CHAPITRE 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	33
a. Les alliages de titane .....	33
a.i. Généralités.....	33
a.ii. L'alliage Ti6Al4V .....	35
b. Le carbone.....	36
b.i. Allotropie du carbone.....	36
b.ii. Le carbone amorphe.....	39
b.iii. Méthodes d'obtention des films de carbone amorphe .....	42
c. La synthèse de revêtements de carbone par électrodéposition.....	47
d. Liquides ioniques .....	51
d.i. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	52
d.ii. Propriétés électrochimiques .....	54
e. Tribologie.....	56
e.i. Étude de la surface et de la rugosité .....	56
e.ii. Notions fondamentales de contact entre solides .....	57

e.iii. Théorie du contact de Hertz .....	58
e.iv. Effet du glissement sur le contact entre des surfaces solides .....	60
e.v. Lois du Frottement et usure .....	62
e.vi. Frottement et usure de surfaces revêtues.....	67
f. Vers mes travaux de thèse .....	76
CHAPITRE 2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES .....	79
a. Techniques d'élaboration .....	79
a.i. Préparation de surface .....	79
a.ii. Formulation des solutions de dépôt.....	80
b. Conditions d'obtention des films de carbone .....	82
b.i. Paramètres de d'électrodéposition .....	83
c. Techniques de caractérisation .....	83
c.i. Analyses physicochimiques des solutions.....	83
c.ii. Analyses physico-chimiques et structurales des dépôts .....	84
c.iii. Caractérisations microstructurales et morphologiquesdes dépôts.....	85
c.iv. Caractérisations mécaniques .....	87
d. Organigramme des techniques expérimentales mises en oeuvre.....	90
e. Résumé de la méthodologie utilisée.....	91
CHAPITRE 3. ELABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS DE CARBONE.....	97
a. Caractérisation physico-chimique des électrolytes et duprocessus d'électrodéposition .....	97
a.i RMN du liquide ionique protique 2HEAL.....	97
a.ii. Conductivité et pH .....	99
a.iii. Transitoires de courant.....	101
a.iv. Spectroscopie infrarouge .....	104
a.v. Teneur en eau .....	105
b. Caractérisation morphologique del'alliage en titane Ti6Al4V .....	107
c. Elaboration et caractérisation d'un revêtement de carbone obtenu à partir desolutions organiques.....	108



ci. Mesures d'épaisseur de couche.....	108
c.ii. Caractérisation morphologique et analyse derugosité.....	112
c.iii. Caractérisation structurale.....	121
d. Identificationdes modifications microstructurales du substrataprès dépôt .....	128
d.i. Caractérisation microstructurale .....	128
d.ii. Caractérisation structurale.....	131
e. Conclusions partielles .....	138
f. Résumé des résultatsd'élaboration et decaractérisations chimique, morphologique et structurale des revêtements .....	140
CHAPITRE 4. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE ET TRIBOLOGIQUE DES REVÊTEMENTS .....	145
a.Propriétés interfaciales .....	145
b. Dureté et module de Young .....	151
c. Comportement tribologique .....	154
d. Conclusions partielles .....	164
e. Résumé de la caractérisation mécanique et tribologique des revêtements .....	165
CHAPITRE 5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES .....	174
CAPITULO 6. PERSPECTIVES.....	180
REFERENCES .....	181

## Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático das estruturas de carbono em função do tipo de hibridização (SRO - carbono ordenadas de curto alcance).....	38
Figura 2. Diagrama representativo das interações entre os tipos de hibridização de carbono e do teor em H e as estruturas formadas. ....	40
Figura 3. Influência da quantidade de hibridização $sp^3$ na dureza de filmes de carbono.....	41
Figura 4. Modelo esquemático de pressão de contato entre asperezas.....	58
Figura 5. Ilustração esquemática da transição de contato estático para contato deslizante de uma aspereza dura em uma superfície macia.....	61
Figura 6. Representação esquemática dos 3 modos de desgaste.....	63
Figura 7. Transferência de material durante um processo de desgaste adesivo. ....	65
Figura 8. Representação esquemática dos mecanismos de desgaste abrasivo: (a) por asperezas de uma superfície dura; (b) por um terceiro corpo duro na interface entre as duas superfícies deslizantes .....	66
Figura 9. Parâmetros principais que influenciam o atrito no contato com superfícies revestidas. ....	68
Figura 10. Modelo da força de atrito baseado na dureza do par substrato/revestimento	69
Figura 11. Estruturas dos precursores utilizados na preparação das soluções de deposição.....	81
Figura 12. Desenho esquemático do dispositivo de deposição. ....	82

Figura 13. Representação esquemática de uma curva de carga e descarga durante um teste de nanoindentação. ....	87
Figura 14. Fluxograma das técnicas experimentais utilizadas. ....	90
Figura 15. Espectro RMN do líquido iônico 2HEAL utilizado: (a) espectro de $^1\text{H}$ ; (b) espectro de $^{13}\text{C}$ . ....	99
Figura 16. Influência da proporção volumétrica 2HEAL/DMF na condutividade dos eletrólitos. ....	100
Figura 17. Influência da proporção volumétrica 2HEAL/DMF no pH dos eletrólitos testados. ....	101
Figura 18. Transiente de corrente durante a deposição dos filmes de carbono obtidos sob tensão de 1200 V a partir DMF sem dopante. ....	102
Figura 19. Transientes de corrente obtidos durante a deposição dos filmes de carbono sob tensão de 1220 V utilizando eletrólitos com diferentes relações molares DMF/2HEAL. ....	103
Figura 20. Espectro de FTIR do eletrólito DMF com e sem o líquido iônico 2HEAL (antes da utilização). ....	104
Figura 21. Espectro de FTIR das soluções DMF100LI antes e após a deposição. ....	105
Figura 22. Teor em água dos eletrólitos antes e após a deposição. ....	106
Figura 23. Imagem em microscopia de força (AFM) do substrato polido. ....	107
Figura 24. Morfologia do substrato polido: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca. ....	108
Figura 25. Imagens MEV-FEG em corte transversal dos filmes obtidos a partir de DMF. ....	109
Figura 26. Imagens MEV em corte transversal dos filmes obtidos a partir de: (a) DMF30LI; (b) DMF50LI; (c) DMF100LI. ....	111

Figura 27. Influência da composição do eletrólito e da condutividade na espessura dos filmes de carbono.....	112
Figura 28 Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir de DMF. ....	114
Figura 29. Morfologia do filme de carbono obtido a partir de DMF: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca.....	114
Figura 30 Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir da solução DMF30LI. ....	115
Figura 31. Morfologia do filme de carbono obtido a partir da solução DMF30LI: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca. ....	116
Figura 32. Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir da soluçãoDMF50LI. ....	116
Figura 33. Morfologia do filme de carbono obtido a partir da solução DMF50LI: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca. ....	116
Figura 34. Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir da soluçãoDMF100LI. ....	117
Figura 35. Morfologia do filme de carbono obtido a partir da solução DMF50LI: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca. ....	117
Figura 36. Esquema do modelo proposto de nucleação e crescimento dos filmes com e sem adição de líquido iônico. ....	119
Figura 37. Evolução da rugosidade superficial dos filmes de carbono e do substrato, como referência, avaliadas por AFM: (a) Rugosidade média (Ra); (b) Rugosidade máxima (Ry).....	120
Figura 38. Evolução da rugosidade superficial dos filmes de carbono e do substrato, como referência, avaliadas por interferometria de luz branca: (a) Rugosidade média (Ra); (b) Rugosidade total média (Rt). ....	121
Figura 39. Espectro de IR dos filmes obtidos a partir de DMF.....	122

Figura 40. Espectros Raman dos filmes obtidos a partir de DMF.....	124
Figura 41. Espectros Raman dos filmes obtidos a partir de: (a) DMF30LI; (b) DMF50LI; (c) DMF100LI. ....	126
Figura 42. Influência da composição do eletrólito na posição da banda D e na razão ID/IG.....	127
Figura 43. Influência da composição do eletrólito na posição da banda G. ....	127
Figura 44. Micrografias ópticas (MO): (a) do substrato sem revestimento (reagente de ataque: Kroll modificado, 15 s); (b) do substrato após remoção do filme de carbono obtido a partir de DMF50LI (reagente de ataque: Kroll modificado, 5 s).....	128
Figura 45. Micrografias (MEV) em corte transversal do substrato após deposição a partir de DMF50LI. (reagente de ataque: Kroll modificado, 15 s). ....	129
Figura 46. Micrografias ópticas (MO) em corte transversal após deposição a partir de DMF sem líquido iônico. (Reagente de ataque: Kroll modificado, 15 s).....	130
Figura 47. Influência da composição do eletrólito sobre a profundidade da camada afetada no substrato.....	131
Figura 48. Difratoograma de raios X do substrato antes e após a deposição dos filmes de carbono obtidos a partir dos diferentes eletrólitos: (a) substrato; (b) DMF; (c) DMF50LI.....	132
Figura 49. Detalhe do difratograma do substrato antes e após a deposição dos filmes de carbono a partir dos diferentes eletrólitos: (a) zona 1; (b) zona 2; (c) zona 3. ....	134
Figura 50. Mapeamento SIMS (Ti, Al e V) em corte transversal do substrato antes da deposição. ....	135
Figura 51. Mapeamento SIMS (C, O e H) em corte transversal do substrato antes da deposição. ....	136
Figura 52. Mapeamento SIMS (C, O e H) em corte transversal do substrato revestido com carbono a partir do eletrólito DMF50LI. ....	137

Figura 53. Trilhas de <i>scratch</i> dos filmes obtidos a partir de:(a) DMF; (b) DMF30LI; (c) DMF50LI; (d) DMF100LI.....	146
Figura 54. Início da deformação plástica para os sistemas: (a) DMF; (b) DMF30LI; (c) DMF50LI; (d) DMF100LI.....	146
Figura 55. Perfis de penetração sob carga ( <i>Penetration depth Pd</i> ) e de penetração residual após o carregamento ( <i>Residual depth Rd</i> ) durante os testes de <i>nanoscratch</i> e força tangencial para os filmes obtidos a partir de: (a) DMF; (b) DMF30LI; (c) DMF50LI; (d) DMF100LI * a primeira linha tracejada representa o início do aparecimento de deslocamento lateral de material e a segunda linha tracejada representa um aumento importante do deslocamento lateral de material. ....	149
Figura 56. Trabalho elástico dos filmes obtidos a partir das soluções orgânicas com dopante. ....	150
Figura 57. Influência do dopante na dureza dos filmes em comparação com, o substrato sem revestimento. ....	152
Figura 58. Influência do líquido iônico no módulo de Young dos filmes em comparação com, o substrato sem revestimento.....	152
Figura 59. Imagem das posições de indentação para obtenção do perfil de dureza do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI. ....	153
Figura 60. Perfil de dureza do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI.....	154
Figura 61. Variação do coeficiente de atrito ( <i>coeficiente of friction – COF</i> ) do substrato sem revestimento pela distância desgastada. ....	155
Figura 62. Aspecto do desgaste do substrato: (a) trilha; (b) contra face; (c) magnificação de (b).....	156
Figura 63. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF sem dopante pela distância desgastada. ....	157

Figura 64. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF: (a) trilha MO; (b) trilha MEV; (c) contra face; (d) magnificação de (c). .....	157
Figura 65. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF30LI pela distância desgastada.....	158
Figura 66. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF30LI: (a) trilha; (b) contra face. ....	159
Figura 67. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI pela distância desgastada.....	160
Figura 68. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI: (a) trilha; (b) contra face. ....	160
Figura 69. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF100LI pela distância desgastada.....	161
Figura 70. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF100LI: (a) trilha; (b) contra face. ....	161
Figura 71. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir dos eletrólitos testados pela distância desgastada.....	162
Figura 72. Influência do dopante nas medidas de (a) largura da trilha e (b) área desgastada da contra face.....	163
Figura 73. Relação entre o desgaste e os parâmetros estruturais dos filmes (posição da banda G e razão de intensidades das bandas D e G: $I_D/I_G$ ).....	163

## Index des figures

Figure 1. Diagramme schématique des structures du carbone en fonction du type d'hybridation (SRO - carbone ordonné à courte distance) .....	38
Figure 2. Diagramme représentant les interactions entre les types de hybridation carbone-carbone et de la teneur en H et les structures formées.....	40
Figure 3. Influence de la quantité de hybridation $sp^3$ sur la dureté des films de carbone.....	41
Figure 4. Modèle schématique de la pression de contact entre les aspérités.....	58
Figure 5. Illustration schématique de la transition de contact statique au le contact glissant d'une aspérité dure de sur une surface molle .....	61
Figure 6. Représentation schématique des 3 modes d'usure.....	63
Figure 7. Transfert de matière lors d'un processus d'usure adhésive.....	65
Figure 8. Représentation schématique des mécanismes d'usure abrasive: (a) par des aspérités d'une surface dure ; (b) par un troisième corps dur dans l'interface entre les deux surfaces de glissement. ....	66
Figure 9. . Principaux paramètres qui influencent le frottement dans le contact avec des surfaces revêtues.....	68
Figure 10. Modèle de la force de friction basé sur la dureté du substrat/revêtement.....	69



Figure 11. Structures des précurseurs utilisés dans la préparation des solutions de dépôt.....	81
Figure 12. Représentation schématique du dispositif de dépôt. ....	82
Figure 13. Représentation schématique d'une courbe de chargement et de déchargement lors d'un essai de nanoindentation. ....	87
Figure 14. Organigramme des techniques expérimentales mises en œuvre. ....	90
Figure 15. Spectres RMN du liquide ionique utilisé 2HEAL : (a) spectre de $^1\text{H}$ ; (b) spectre de $^{13}\text{C}$ . ....	99
Figure 16. Influence du rapport volumétrique 2HEAL/DMF sur la conductivité des électrolytes.....	100
Figure 17. Influence du rapport volumétrique 2HEAL/DMF sur le pH des électrolytes testés. ....	101
Figure 18. Transitoire de courant durant le dépôt de films de carbone obtenu sous une tension de 1200 V dans du DMF seul. ....	102
Figure 19. Transitoires de courant obtenus durant le dépôt de films de carbone sous une tension de 1200 V dans des électrolytes à différents rapports molaires 2HEAL/DMF. ....	103
Figure 20. Spectre FTIR de l'électrolyte DMF avec et sans liquide ionique 2HEAL (avant utilisation).....	104
Figure 21. Spectre FTIR de la solution DMF100LI avant et après dépôt. ....	105
Figure 22. teneur en eau des électrolytes avant et après dépôt.....	106
Figure 23. Image de microscopie à force atomique (AFM) du substrat poli.....	107
Figure 24. Morphologie du substrat poli : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.....	108
Figure 25. . Image MEB-FEG en coupe des films obtenus à partir de DMF.....	109

Figure 26. Images MEB en coupe transversale des films obtenus à partir de : (a) DMF30LI ; (b) DMF50LI ; (c) DMF100LI. ....	111
Figure 27. Influence de la composition de l'électrolyte et sa conductivité sur l'épaisseur des films de carbone. ....	112
Figure 28. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de DMF. ....	114
Figure 29. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de DMF: (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.....	114
Figure 30. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de la solution DMF30LI.....	115
Figure 31. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de la solution DMF30LI : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche. ....	116
Figure 32. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de la solution DMF50LI. ....	116
Figure 33. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de DMF50LI : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.....	116
Figure 34. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de la solutionDMF100LI.....	117
Figure 35. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de DMF100LI : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche. ....	117
Figure 36. Schéma du modèle proposé de nucléation et de croissance des films avec et sans addition de liquide ionique. ....	119
Figure 37. Evolution de la rugosité de surface des films de carbone et de celle du substrat donnée en référence, évaluée par AFM : (a) Rugosité moyenne (Ra) ; (b) Rugosité maximale (Ry). ....	120

Figure 38. Evolution de la rugosité de surface des films de carbone et de celle du substrat donnée en référence, évaluée par interférométrie en lumière blanche : (a) Rugosité moyenne (Ra) ; (b) Rugosité total moyenne (Rt). .....	121
Figure 39. Spectre IR des films obtenus à partir de DMF. ....	122
Figure 40. Spectres Raman des films obtenus à partir de DMF. ....	124
Figure 41. Spectres Raman des films obtenus à partir de : (a) DMF30LI ; (b) DMF50LI ; (c) DMF100LI. ....	126
Figure 42. Influence de la composition de l'électrolyte sur la position de la bande D et du ratio ID/IG. ....	127
Figure 43. Influence de la composition de l'électrolyte sur la position de la bande G. ....	127
Figure 44. Micrographies optiques (MO) : (a) du substrat non revêtu (réactif d'attaque : Kroll modifiée, 15 s) ; (b) du substrat après enlèvement du film de carbone obtenu à partir de DMF50LI (réactif d'attaque : Kroll modifiée, 5 s). ....	128
Figure 45. Micrographies (MEB) en section transverse du substrat après dépôt à partir de DMF50LI. (réactif d'attaque : Kroll modifiée, 15 s). ....	129
Figure 46. Micrographies optique (MO) en section transverse du substrat après dépôt à partir de la solution DMF sans liquide ionique. (Réactif d'attaque : Kroll modifiée, 15 s). ....	130
Figure 47. Influence de la composition de l'électrolyte sur la profondeur de couche de la affectée dans le substrat. ....	131
Figure 48. Diffractogramme de rayons X du substrat avant et après dépôt des films de carbone obtenus à partir des différents électrolytes : (a) substrat ; (b) DMF ; (c) DMF50LI. ....	132
Figure 49. Détail du diffractogramme du substrat avant et après dépôt des films de carbone à partir des différents électrolytes : (a) zone 1 ; (b) zone 2 ; (c) zone 3. ....	134
Figure 50. Cartographie SIMS (Ti, Al et V) en coupe transverse du substrat avant dépôt. ....	135

Figure 51. Cartographie SIMS (C, O et H) en coupe transverse du substrat.....	136
Figure 52. Cartographie SIMS (C, O et H) en coupe transverse du substrat revêtu de carbone à partir de l'électrolyte DMF50LI.....	137
Figure 53. Trace de rayures des films obtenus à partir de : (a) DMF ; (b) DMF30LI ; (c) DMF50LI ; (d) DMF100LI.....	146
Figure 54. Début de la déformation plastique pour les systèmes : (a) DMF ; (b) DMF30LI ; (c) DMF50LI ; (d) DMF100LI. ....	146
Figure 55. Profils de pénétration sous charge ( <i>Penetration depth Pd</i> ) et de pénétration résiduelle après chargement ( <i>Residual depth Rd</i> ) enregistrés pendant l'essai de nanorayure ( <i>nanoscratch</i> ) et force tangentielle ( <i>Ft</i> ) pour les films obtenus à partir de : (a) DMF ; (b) DMF30LI ; (c) DMF50LI ; (d) DMF100LI. La première ligne pointillée représente le début de l'apparition des bourrelets latéraux et la deuxième ligne représente l'apparition d'écaillages latéraux de matière. ....	149
Figure 56. Travail élastique des films obtenus à partir des solutions organiques avec dopant. ....	150
Figure 57. Influence du dopant sur la dureté des films par rapport au substrat non revêtu. ....	152
Figure 58. Influence du dopant sur le module d'Young des films par rapport au substrat non revêtu. ....	152
Figure 59. Image des positions d'indentation pour l'obtention du profil de dureté du système revêtu avec le film obtenu à partir de DMF50LI. ....	153
Figure 60. Profil de dureté du système revêtu avec le film obtenu à partir de DMF50LI. ....	154
Figure 61. Variation du coefficient de frottement atrito ( <i>coeficiente of friction – COF</i> ) du substrat non revêtu par la distance glissée.....	155
Figure 62. Aspect de l'usure du substrat : (a) trace ; (b) contre face ; (c) grossissement de (b). ....	156

Figure 63. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF sans dopant par la distance glissée.....	157
Figure 64. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF : (a) trace MO ; (b) trace MEV ; (c) contre face ; (d) grossissement de (c).....	157
Figure 65. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF30LI par la distance glissée.....	158
Figure 66. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF30LI : (a) trace ; (b) contre face.....	159
Figure 67. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF50LI par la distance glissée.....	160
Figure 68. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF50LI : (a) trace ; (b) contre face.....	160
Figure 69. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF100LI par la distance glissée.....	161
Figure 70. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF100LI : (a) trace ; (b) contre face. ....	161
Figure 71. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir des électrolytes testés par la distance glissée. ....	162
Figure 72. Influence du dopant dans les mesures de (a) largeur de trace (b) area de la contre face.....	163
Figure 73. Relation entre usure et paramètres structuraux des films (position centrale de la bande G et ratio d'intensité des bandes D et G : $I_D/I_G$ ).....	163

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades comparativas de estruturas de carbono .....	41
Tabela 2. Taxas de desgaste comparativas entre filmes do tipo ta-C e a-C:H .....	42
Tabela 3. Composição química em % atômica da liga de titânio Ti6Al4V. ....	79
Tabela 4. Composição das soluções utilizadas como eletrólitos na eletrodeposição dos filmes de carbono (% volumétrica). ....	81
Tabela 5. Influência da quantidade de líquido iônico 2HEAL na condutividade e pH dos eletrólitos. ....	100
Tabela 6. Espessuras de camada para os sistemas estudados. ....	111
Tabela 7. Rugosidades obtidas por microscopia de força atômica (AFM) do substrato e dos filmes de carbono obtidos a partir dos diferentes eletrólitos. ....	113
Tabela 8. Rugosidades obtidas por interferometria de luz branca dos filmes de carbono obtidos a partir dos diferentes eletrólitos. ....	113
Tabela 9. Posições das bandas D e G e relação da intensidade $I_D/I_G$ para os filmes obtidos a partir dos diferentes eletrólitos. ....	126
Tabela 10. Trabalho elástico dos filmes obtidos a partir das soluções orgânicas com dopante. ....	150

## Index des tableaux

Tableau 1. Propriétés comparées de structures de carbone .....	41
Tableau 2. Taux d'usure comparative entre films du type ta-C et a-C :H.....	42
Tableau 3. Composition chimique en % atomique de l'alliage de titane Ti6Al4V. ....	79
Tableau 4. Compositions des solutions utilisées comme électrolytes pour l'électrodéposition de couches de carbone(% volumique).....	81
Tableau 5. Influence de la quantité de liquide ionique 2HEALsur la conductivité et le pH des électrolytes. ....	100
Tableau 6. Épaisseur de couche pour les systèmes étudiés. ....	111
Tableau 7. Rugosité obtenue par microscopie à force atomique (AFM) du substrat et des films de carbone obtenus à partir des différents électrolytes.....	113
Tableau 8. Rugosité obtenue par interférométrie en lumière blanche des films de carbone obtenus à partir des différents électrolytes .....	113
Tableau 9. Positions des bandes D et G et ratio d'intensité $I_D/I_G$ pour les films obtenus avec les différents électrolytes.....	126
Tableau 10. Travail élastique des films obtenus à partir des solutions organiques avec dopant. ....	150

## RESUMO

É sabido que filmes de carbono são excelentes alternativas para aumentar a resistência ao desgaste e/ou aumento das propriedades lubrificantes de ligas metálicas. Geralmente, os filmes de carbono são obtidos por processos em fase de vapor. No entanto, estes processos têm certas limitações de implementação e representam grandes investimentos. A eletrodeposição é na maior parte das vezes uma alternativa industrial atraente, principalmente por causa de seu baixo custo operacional, mas, no caso específico da deposição de filmes de carbono produzidos por eletrodeposição em meio orgânico, as taxas de deposição são muito baixas, o que gera uma limitação que requer um estudo aprofundado sobre eletrólitos com maior condutividade iônica. A adição dos líquidos iônicos, como eletrólito suporte, num eletrólito orgânico pode contribuir para um aumento na condutividade do mesmo e permitir o aumento da taxa de deposição. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de um líquido iônico prótico, o lactato de 2-hydroxietanolamina (2HEAL), em um eletrólito orgânico, a N,N-dimetilformamida (DMF), sobre as características dos filmes de carbono depositados por eletrodeposição em um substrato de liga de titânio Ti6Al4V. Observou-se que a adição de líquido iônico, em uma solução de DMF aumenta, efetivamente, a condutividade do eletrólito e acarreta a geração de maiores densidades de corrente de deposição e, conseqüentemente, taxas de deposição mais elevadas, originando filmes com maiores espessuras de camada. Também foi demonstrado que a concentração de líquido iônico no eletrólito influencia fortemente a estrutura e a morfologia superficial dos filmes de carbono depositados, com um aumento na quantidade de hibridizações  $sp^3$ . A presença de carbono na superfície da liga de titânio, contribui para uma melhoria significativa da sua resistência ao desgaste em comparação com os filmes produzidos sem a adição de líquidos iônicos.



## RÉSUMÉ

Il est généralement admis que les films à base de carbone constituent d'excellentes alternatives pour augmenter la résistance à l'usure et/ou accroître les propriétés lubrifiantes des alliages métalliques. Communément, les films de carbone sont obtenus par des procédés en phase vapeur. Cependant, ces procédés présentent certaines contraintes de mise en œuvre et représentent des investissements lourds. L'électrodéposition est, dans la plupart des développements industriels, une alternative très intéressante en raison principalement de son faible coût d'exploitation. Mais dans le cas spécifique de l'élaboration de films de carbone obtenus par électrodéposition en milieu organique, les faibles vitesses de dépôt semblent une limitation qui nécessite de mener des recherches sur des électrolytes à plus forte conductivité ionique. L'addition de liquides ioniques, comme électrolyte support, dans un électrolyte organique pourrait contribuer à une augmentation de la conductivité de celui-ci et permettre un accroissement de la vitesse de dépôt. Dans ce contexte, le présent travail a pour but d'évaluer l'effet de l'addition d'un liquide ionique protique, le Lactate de 2-HydroxyEthanolAmine (2HEAL), à un électrolyte organique, le N,N-DiMéthylFormamide (DMF), sur les caractéristiques de films de carbone déposés par électrodéposition sur un substrat en alliage de titane Ti6Al4V. Nous montrons que l'addition de liquide ionique dans une solution de DMF augmente en effet la conductivité des électrolytes en permettant d'appliquer des densités de courant plus élevées et d'atteindre des vitesses et épaisseurs de dépôt élevées. Nous mettons également en évidence que la concentration en liquide ionique dans l'électrolyte influence fortement la morphologie de surface des dépôts et la structure du film de carbone déposé avec une augmentation de la teneur d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$ . Le film carboné à la surface de l'alliage de titane obtenue par cette voie présente une amélioration significative de la résistance à l'usure tant par rapport aux films obtenus sans addition de liquides ioniques que par rapport au substrat non revêtu.

## ABSTRACT

It is generally accepted that carbon films are excellent alternatives for increasing the wear resistance and/or increasing the lubricating properties of metal alloys. Commonly, the carbon films are obtained by vapor phase processes. However, these processes have certain limitations of implementation and represent large investments. The electrodeposition is in most industrial development an attractive alternative mainly because of its low operating cost, but in the specific case of the carbon film deposition by electrodeposition in an organic medium, low deposition rates seem a limitation that requires research on electrolytes with higher ionic conductivity. The addition of ionic liquids, as a support electrolyte, in an organic electrolyte may contribute to an increase in the conductivity thereof and allows an increase of the deposition rate. In this context, this work aims to evaluate the effect of adding a protic ionic liquid, 2-HydroxyEthanolAmine Lactate (2HEAL), in an organic electrolyte, N,N-DiMethylFormamide (DMF), on the characteristics of obtained carbon films electrodeposited on a substrate of Ti6Al4V titanium alloy. It was indeed observed that the addition of ionic liquid in a DMF solution increases the conductivity of the electrolyte and allows the application of higher current densities leading to higher deposition rate and higher film thicknesses. It was also demonstrated that the ionic liquid concentration in the electrolyte strongly influences the surface structure and the morphology of the deposited carbon film with a relative increase in amount of  $sp^3$ -hybridized carbon atoms. The presence of the carbonaceous film at the surface of the titanium alloy contributes to a significant improvement in its wear resistance to wear compared to films produced without the addition of ionic liquids or compared to the bare substrate.

## INTRODUÇÃO

As ligas de titânio são materiais de alto desempenho usados em várias aplicações, tais como materiais biomédicos, mas também na indústria mecânica, aeroespacial. Apesar das suas excelentes propriedades mecânicas, as ligas de titânio têm uma resistência limitada ao desgaste [1–4]. Em aplicações onde os esforços mecânicos requerem uma elevada resistência ao desgaste e, onde este desempenha um papel importante na degradação do material, as ligas de titânio devem ser submetidas a um tratamento de superfície adaptado para melhorar o seu comportamento tribológico operacional.

Vários tipos de revestimentos de proteção podem ser considerados para trazer esta propriedade [5–7]. Entre estes, os filmes de carbono obtidos por PVD, CVD ou eletrodeposição, são muitas vezes utilizados por sua contribuição em termos de resistência ao desgaste [8,9].

O carbono amorfo é uma estrutura metaestável do carbono contendo misturas de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  [10]. Este tipo de estrutura pode ter uma alta dureza, resistência mecânica, inércia química dependendo das proporções relativas das hibridações  $sp^2$  e  $sp^3$  e a presença de outros elementos, tais como o hidrogênio e oxigênio [11,12]. Graças às suas propriedades, tem atraído muito interesse nos últimos anos, especialmente em aplicações que requerem alta resistência ao desgaste [8,9,13]. No entanto, as técnicas normalmente utilizadas na produção deste tipo de material, tais como PVD e CVD, são

relativamente caras e complexas e não podem ser utilizadas para efetuar deposições em componentes com geometria complexa.

Neste contexto, a eletrodeposição, tendo em vista possibilitar a obtenção de filmes de carbono sobre vários substratos condutores e semicondutores, torna-se um método bastante interessante. Em seus trabalhos, Namba e Wang [14,15], utilizaram inicialmente soluções alcoólicas como fontes de carbono. Posteriormente o uso de líquidos orgânicos tais como acetonitrila (ACN) ou N,N-dimetilformamida (DMF) tomou grande impulso. Entretanto, os mecanismos que conduzem à eletrodeposição de carbono são ainda pouco compreendidos[16,17].

Uma desvantagem da técnica de eletrodeposição frequentemente mencionada é a baixa taxa de deposição, mesmo com altas voltagens aplicadas. Isto está associado a uma baixa cinética de crescimento, controlada pela baixa condutividade dos eletrólitos utilizados. O tempo de estabilização necessária para a obtenção de um filme de espessura apreciável é demasiado elevado, tem limitado o desenvolvimento e as aplicações industriais desta tecnologia.

O objetivo deste trabalho é explorar as possibilidades da técnica de eletrodeposição, oferecendo novas formulações de eletrólitos e, assim, buscar condições de deposição para aumentar a eficiência do processo. O estudo de líquidos iônicos utilizados como aditivos para aumentar a condutividade dos eletrólitos orgânicos tem sido pouco relatado na literatura. Neste trabalho investigou-se o efeito de um líquido iônico prótico, lactato de 2-hydroxietanolamina (2HEAL), adicionado a um eletrólito orgânico, N,N-dimetilformamida (DMF), nas características dos filmes de carbono amorfo eletrodepositados sobre substrato de liga de titânio e Ti6Al4V e sobre o comportamento tribológico dos sistemas revestidos.

O uso da DMF como eletrólito base se justifica em virtude da série de trabalhos desenvolvidos sobre o tema utilizando este eletrólito, possibilitando avaliar efetivamente as modificações geradas pelo uso do líquido iônico como dopante. Além disso, a escolha deste líquido iônico torna-se interessante do ponto de vista de desenvolvimento econômico e científico nacional, tendo em conta que é um produto/tecnologia desenvolvido inteiramente no Brasil. Auxiliando, assim, na pluridisciplinaridade e difusão da ciência dentro do país.

Esta tese está organizada em torno de quatro capítulos, o primeiro dos quais é apresentada uma revisão do conhecimento atual sobre a liga de titânio usada, sobre o carbono amorfo e seus métodos de síntese, sobre os líquidos iônicos e apresenta os elementos fundamentais para a análise do comportamento tribológico dos materiais. O capítulo II é dedicado à apresentação dos métodos e das condições experimentais utilizadas neste estudo. O capítulo III trata da caracterização físico-química dos eletrólitos e revestimentos de carbono. Efeitos induzidos sobre o substrato são destacados e discutidos. A última parte constitui o quarto capítulo e centra-se na caracterização mecânica e tribológica de substrato e dos sistemas recobertos com os diferentes revestimentos de carbono. Conclusões parciais são dadas no final das diferentes partes experimentais e os pontos principais do estudo são recordados na conclusão deste manuscrito.

Além disso, esta tese foi desenvolvida em processo de cotutela, o que levou a organização linguística da redação em dois idiomas (português e francês). De modo geral toda a tese foi redigida em português, com substanciais resumos em francês para cada capítulo. Ao final do capítulo I, no subcapítulo “em direção aos meus trabalhos de tese” está apresentado um resumo dos conceitos mais relevantes da revisão bibliográfica e este subcapítulo possui uma versão completa em francês. O capítulo II está traduzido na íntegra para o francês, apresentando uma completa explanação da metodologia utilizada no trabalho. Os capítulos III e IV possuem resumos em francês dos resultados e discussões mais relevantes para a compreensão do trabalho de pesquisa. Por fim, as conclusões gerais do trabalho estão apresentadas em ambos os idiomas.

## INTRODUCTION

Les alliages de titane sont des matériaux à hautes performances utilisés dans des applications diverses, comme dans le domaine médical mais aussi dans les industries mécanique, aéronautique et spatiale. Malgré leurs excellentes propriétés mécaniques, les alliages de titane ont une résistance limitée à l'usure [1–4]. Dans les applications où les contraintes mécaniques exigent une haute résistance à l'usure et où celle-ci joue un rôle important dans la dégradation de la matière, les alliages de titane doivent donc subir un traitement de surface adapté permettant d'améliorer leur comportement tribologique en fonctionnement.

Plusieurs types de revêtements protecteurs peuvent être envisagés pour ces applications [5–7]. Parmi ceux-ci, les films de carbone classiquement obtenus par des techniques en voie gazeuse (dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur : Physical Vapor Deposition - PVD ou Chemical Vapor Deposition - CVD), sont souvent cités pour leur apport en termes de résistance à l'usure [8,9].

Le carbone amorphe est une structure carbonée métastable contenant des mélanges d'hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  [10]. Ce type de structure peut présenter une dureté élevée, une haute résistance mécanique et une bonne inertie chimique, selon les proportions relatives des hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  et la présence d'autres éléments comme

l'hydrogène et l'oxygène [11,12]. Grâce à ses propriétés, ce matériau a suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années, en particulier dans les applications nécessitant une grande résistance à l'usure [8,9,13]. Toutefois, les techniques couramment utilisées dans sa production, telles que les techniques de PVD et de CVD, sont relativement coûteuses, nécessitent des systèmes à hautes températures et faibles pressions, et ne permettent généralement pas d'effectuer des dépôts sur des composants de géométrie complexe.

Dans ce contexte, l'électrodéposition qui permet d'obtenir des films de carbone sur différents substrats conducteurs et semi-conducteurs devient un procédé alternatif intéressant. Dans leurs travaux, Namba [12] et Wang [13], ont utilisé dans un premier temps des solutions alcooliques comme sources de carbone puis ont mis en œuvre des liquides organiques tels que l'ACétoNitrile (ACN) ou le N,N-DiMéthylFormamide (DMF). On peut noter que les mécanismes conduisant à l'électrodéposition du carbone sont encore peu connus [16,17].

Un inconvénient de la technique d'électrodéposition souvent évoqué est la vitesse de dépôt limitée même avec des tensions appliquées élevées. Ceci provient d'une cinétique de croissance faible, contrôlée par une faible conductivité des électrolytes utilisés. Les temps de dépôt nécessaires pour l'obtention d'un film d'épaisseur appréciable étant trop élevés, ils ont à ce jour limité les applications et les développements industriels de cette technologie.

L'objectif de ces travaux est donc d'explorer les possibilités de la technique d'électrodéposition, en proposant de nouvelles formulations d'électrolytes, et de rechercher ainsi les conditions de dépôts permettant d'accroître le rendement du procédé. L'étude des additifs de type liquides ioniques pour accroître la conductivité des électrolytes organiques a été peu rapportée dans la littérature. Dans cette étude nous étudions l'effet d'un liquide ionique protique, le Lactate de 2-HydroxyEthanolAmine (2HEAL), additionné à un électrolyte organique, le N,N-DiMéthylFormamide (DMF), sur les caractéristiques de films de carbone amorphe électrodéposés sur un substrat en alliage de titane Ti6Al4V et sur le comportement tribologique des systèmes revêtus.

L'utilisation de DMF comme d'électrolyte de base se justifie en raison du nombre des travaux réalisés sur le sujet en utilisant cet électrolyte, ce qui permet d'évaluer les modifications effectivement générées par l'utilisation du liquide ionique en tant que dopant. En outre, le choix de liquide ionique devient intéressant du point de vue du

développement économique et scientifique national, étant donné que est un produit/technologie entièrement développé au Brésil. Facilitant ainsi la diffusion multidisciplinaire et de la science dans le pays.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de quatre chapitres, dont le premier présente une synthèse bibliographique de l'état des connaissances sur l'alliage de titane mis en oeuvre, sur le carbone et ses méthodes de synthèse, sur les liquides ioniques et présente les éléments de base nécessaire à l'analyse du comportement tribologique des matériaux. Le chapitre II est consacré à la présentation des méthodes et des conditions expérimentales mises en oeuvre au cours de cette étude. Le chapitre III porte sur la caractérisation physico-chimique des électrolytes et des revêtements de carbone. Des effets induits sur le substrat sont mis en évidence et discutés. La dernière partie constituant le quatrième chapitre porte sur les caractérisations mécaniques et tribologiques du substrat et des systèmes revêtus des différents revêtements de carbone. Des conclusions partielles sont données à la fin des différentes parties expérimentales et les points forts de l'étude sont rappelés en conclusion de ce mémoire.

En outre, cette thèse a été développée sous un processus de cotutelle, qui a conduit à l'organisation linguistique de l'écriture dans les deux langues (le portugais et le français). En général, l'ensemble de la thèse a été écrit en portugais, avec des résumés substantiels en français pour chaque chapitre. A la fin du chapitre I, dans le sous-chapitre "vers mes travaux de thèse" a été présenté un résumé des concepts les plus importants de la revue de la littérature et pour ce sous-chapitre il y a une version française complète. Le chapitre II est traduit en pleine en français, avec une explication complète de la méthodologie utilisée dans le travail. Les chapitres III et IV ont résumés en français des résultats et des discussions les plus pertinentes pour comprendre ce travail de recherche. Finalement, les conclusions générales de l'étude sont présentées dans les deux langues.



## CAPÍTULO 1. CONTEXTUALIZAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### CHAPITRE 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

#### a. As ligas de titânio

#### a. Les alliages de titane

##### *a.i. Generalidades*

##### *a.i. Généralités*

Desde a introdução do titânio e das ligas de titânio no começo dos anos cinquenta, estes materiais em um curto período de tempo tornaram-se extremamente importantes para as indústrias química, aeroespacial e de energia[18]. A combinação da elevada relação resistência-peso, excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão fizeram do titânio a melhor escolha para uma série de aplicações críticas de alto desempenho.

O titânio possui uma série de características que o distinguem de outros metais, mesmo em comparação com outros metais leves. A 882 °C sofre uma transformação alotrópica, passando de uma estrutura hexagonal compacta  $\alpha$  estável em baixa temperatura para uma estrutura cúbica de corpo centrada  $\beta$ , que mantém-se estável até a temperatura de fusão. Esta transformação oferece a perspectiva de formação de ligas com microestrutura  $\alpha$ ,  $\beta$  ou bifásicas  $\alpha + \beta$ [19].

Ser um metal de transição, com uma camada incompleta em sua estrutura eletrônica, permite ao titânio formar soluções sólidas com a maior parte dos elementos de

liga substitucionais. O titânio e suas ligas reagem com muitos elementos intersticiais, incluindo gases como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Além disso, estas reações podem ocorrer em estado sólido, abaixo do ponto de fusão do metal.

A formação de ligas de titânio é determinada pela habilidade dos elementos de liga estabilizarem ou a fase  $\alpha$  ou a fase  $\beta$ . Este comportamento, por sua vez, está relacionado com o número de elétrons na camada de valência: elementos de liga com razões elétrons/átomos menores que 4 são estabilizadores da fase  $\alpha$ ; por sua vez, elementos com razão maior que 4 são estabilizadores da fase  $\beta$ ; ao passo que elementos com razão igual a 4 são neutros e não estabilizam nenhuma fase específica[20].

As combinações de elementos de liga e/ou tratamentos térmicos permitem a formação das seguintes famílias típicas de ligas de titânio[19,20]:

- Ligas- $\alpha$ : os principais elementos de liga que se dissolvem na fase  $\alpha$  são os estabilizantes alumínio e oxigênio e os neutros estanho e zircônio. Em todos os casos, a formação de uma solução sólida aumenta a resistência à tensão em 35-70 MPa para cada um por cento de elemento adicionado. Oxigênio e nitrogênio estão normalmente presentes como impurezas e contribuem para o endurecimento intersticial. Teores controlados de oxigênio são usados para o aumento de resistência da série de graus do titânio Comercialmente Puro (Ti-CP).
- Ligas  $\alpha + \beta$ : A maior parte das ligas  $\alpha/\beta$  contém elementos para estabilizar e aumentar a resistência da fase  $\alpha$ , juntamente com 4-6% de elementos estabilizadores da fase  $\beta$ . Comumente, os estes elementos conferem endurecimento por solução sólida da fase  $\beta$ . Outra grande vantagem das ligas  $\alpha/\beta$  é poderem passar por processos de têmpera ou envelhecimento, os quais podem conferir um aumento substancial de resistência mecânica, podendo atingir resistências à tensão de até 1400 MPa.
- Ligas  $\beta$ : a adição de uma quantidade suficiente de estabilizadores da fase  $\beta$  pode produzir uma estrutura completamente cúbica de corpo centrado na temperatura ambiente. Ligas deste tipo atraíram muita atenção em função da alta conformabilidade da estrutura CCC. Em particular por oferecer a possibilidade de serem conformadas a frio em condições relativamente brandas e após, endurecidas por envelhecimento. Elementos de liga típicos são

vanádio e cromo. Frequentemente a inserção de baixas quantidades de estabilizadores da fase  $\alpha$  como o alumínio podem ser utilizadas para formação de precipitados de  $\alpha$  na matriz  $\beta$ , conferindo, assim, aumento da resistência mecânica.

*a.ii. A liga Ti6Al4V*

*a.ii. L'alliage Ti6Al4V*

Dentro da família de ligas  $\alpha/\beta$ , a liga mais difundida e de maior importância comercial é a liga Ti6Al4V, responsável por mais da metade das vendas de ligas de titânio nos Estados Unidos e Europa[18].

Ti6Al4V, também conhecido como o Ti grau 5 tem uma composição química de 6% de alumínio, 4% de vanádio, de 0,25% (máximo) de ferro e 0,2% (máximo) de oxigênio. É significativamente mais resistente do que o titânio comercialmente puro, tendo a mesma rigidez e propriedades térmicas (excluindo a condutividade térmica, que é cerca de 60% inferior que a do Ti-CP). Esta liga de modo geral possui resistência ao escoamento média de 885 MPa, Resistência à ruptura de 930 MPa e módulo de elasticidade de 124 GPa [19]. Esta série é uma excelente combinação de resistência mecânica, resistência à corrosão, soldabilidade e conformabilidade. A liga é totalmente tratável termicamente e pode ser usada até aproximadamente 400 °C. Mais de 70% de todos os graus de ligas fundidas são uma subclasse de Ti6Al4V, seus usos variam desde estruturas aeroespaciais até aplicações na marinha, offshore e indústrias de geração de energia.

Ti6Al4V é mais comumente usado como produto forjado, no entanto suas excepcionais propriedades mecânicas são pouco afetadas pela mudança de processo de fabricação, podendo ser utilizada na forma fundida para a maior parte das suas aplicações. Paládio ou rutênio podem ser adicionados para aumentar a resistência à corrosão. É uma liga altamente resistente à corrosão generalizada em água do mar[21].

Tem excelente biocompatibilidade, especialmente quando o contato direto com o tecido ou osso é necessário. A pobre resistência ao cisalhamento da liga torna-a indesejável para aplicações como parafusos de osso ou placas. Também tem fracas propriedades de desgaste de superfície [1,2].

Hoje, as ligas de titânio são utilizadas para aplicações tais como componentes de motores de turbina a gás. Algumas das partes mais críticas e altamente solicitadas de aeronaves civis e militares são feitas destas ligas [22]. O uso de titânio tem se expandido nos últimos anos por incluir aplicações em usinas de energia nuclear [23], plantas de processamento de alimentos [24], trocadores de calor [25,26], componentes marinhos [22] e próteses médicas [27,28].

*b.O carbono*

*b. Le carbone*

*b.i. Alotropia do carbono*

*b.i. Allotropie du carbone*

É difícil estimar a importância do carbono elementar na ciência e tecnologia moderna. Um quarto de século atrás, Walker observou que o progresso "no desenvolvimento de novos materiais de carbono continuará a ser gravado como um capítulo na história, sobretudo da ciência dos materiais" [29]. Esta expressão não perdeu sua atualidade, ao contrário, está se tornando ainda mais atual. Além do fato de que a vida em si é baseada na química de compostos de carbono, inúmeras aplicações tecnológicas de carbono elementar atestam a sua importância para a civilização, progressos na ciência do carbono prometem render muitas descobertas inesperadas e fascinantes ao longo dos próximos anos.

Até o final dos anos sessenta, acreditava-se existir, ou pelo menos eram assumidamente classificadas apenas duas estruturas alotrópicas do carbono, aquelas encontradas na natureza: o diamante e a grafita [30]. No entanto com as descobertas de estruturas esféricas fechadas de carbono, os fulerenos [31], um novo passo foi dado em direção ao conhecimento aprofundado do carbono e uma nova classificação agora assume a existência de três formas alotrópicas de carbono. Mais tarde, a descoberta dos nanotubos corrobora na quebra de paradigma das estruturas alotrópicas do carbono.

Se formos menos preciosistas na definição de alotropia, podemos considerar o tipo de ligações químicas como característica distintiva, e neste caso, teríamos um número enorme e crescente de estruturas alotrópicas de carbono. Para evitar esta situação indesejável, um esquema de classificação mais conveniente para todos os materiais de

carbono seria distingui-los de acordo com o tipo de ligações químicas entre os átomos, ou seja, de acordo com o tipo de hibridização dos orbitais de valência [30]. Para átomos de carbono, são conhecidos três estados de hibridização, correspondentes a hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  de seus orbitais de valência. Cada único estado de valência pertence a um arquétipo distinto, assim, o tipo de hibridização  $sp^3$  corresponde a um polímero espacial de carbono: o diamante. O tipo de hibridização  $sp^2$  corresponde a um polímero plano: a grafita. Finalmente, o tipo de hibridização  $sp$  corresponde a um polímero de carbono linear: o *carbyne*[30].

Quando o carbono assume apenas hibridizações do tipo  $sp^3$ , como no diamante, cada um dos quatro elétrons de valência dos átomos de carbono é atribuído a um orbital  $sp^3$  tetraédrico, que faz uma forte ligação  $\sigma$  com o átomo adjacente, conferindo ao diamante interessantes propriedades do ponto de vista da engenharia, como elevada dureza, baixa condutividade elétrica e alta condutividade térmica[32].

Por outro lado, quando o carbono assume hibridizações puramente  $sp^2$ , como na grafita, três dos quatro elétrons de valência assumem orbitais trigonais  $sp^2$ , que formam ligações  $\sigma$  em um plano, enquanto o quarto elétron reside em um orbital  $\pi$ , que é normal ao plano de ligações  $\sigma$ . Este orbital  $\pi$  forma ligações fracas com outros orbitais  $\pi$ , de átomos vizinhos[32]. Este tipo de ligação confere as excepcionais propriedades lubrificantes da gráfica, levando em conta que as fracas ligações  $\pi$  interplanares resultam em baixa resistência à clivagem entre os planos [33]. Por fim, quando os átomos de carbono assumem a configuração puramente  $sp$ , dois dos elétrons residem em orbitais  $\sigma$  e os outros dois habitam orbitais  $\pi$  [32].

Todas as outras formas de carbono elementar, além das mencionadas acima constituem uma vasta gama de estruturas chamadas formas de transição[32], que, por sua vez, podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo compreende as formas mistas de carbono ordenadas de curto alcance (SRO), com maior ou menor aleatoriedade no arranjo dos átomos de carbono de estados de hibridização diferentes, incluindo vários materiais compostos de carbono, como o carbono amorfo, DLC, carbono vítreo, entre outros.

O segundo grupo, por sua vez inclui as formas intermediárias de carbono, onde o grau de hibridização pode ser expresso por  $sp^n$ , onde  $n$  não é um valor integral, mas um

número fracionário entre 1 e 3. Este grupo pode ser dividido em dois subgrupos: i) quando  $1 < n < 2$ , incluído diversas estruturas monocíclicas de carbono, como as reportadas por Rubin et al.[34]; ii) quando  $2 < n < 3$ , onde as estruturas intermediárias de carbono são do tipo *closed-shell*, como os fulerenos e nanotubos [30].

A Figura 1 representa esquematicamente uma classificação geral das estruturas alotrópicas do carbono, levando em conta o tipo de hibridização.

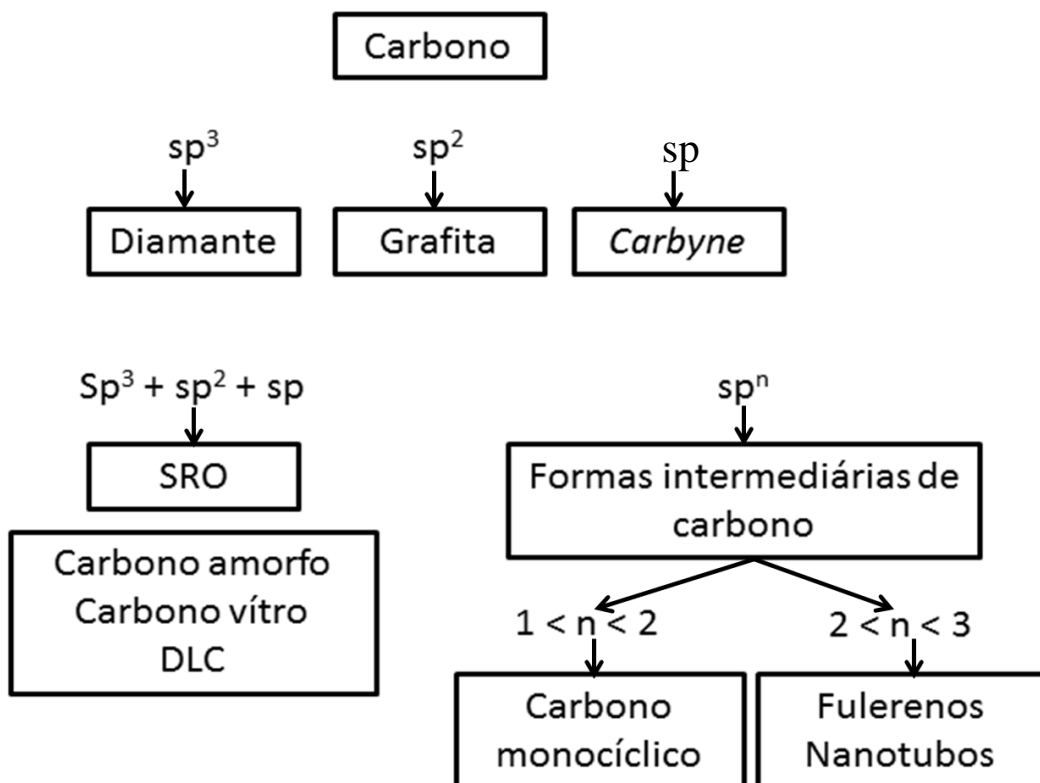


Figura 1. Diagrama esquemático das estruturas de carbono em função do tipo de hibridização (SRO - carbono ordenadas de curto alcance)(adaptado de[30]).

Figure 1. Diagramme schématique des structures du carbone en fonction du type d'hybridation (SRO - carbone ordonné à courte distance) (adaptation de [30]).

### *b.ii. O carbono amorfo*

#### *b.ii. Le carbone amorphe*

Carbono amorfo é uma forma metaestável de carbono, na maior parte dos casos hidrogenada. Este material tem propriedades que são, de certa forma, similares às do diamante e da grafita como a alta dureza, alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção, inércia química, alta resistência elétrica e biocompatibilidade [10,35,36], as quais estão relacionadas ao tipo de hibridização entre os átomos de carbono e a quantidade relativa dessas hibridizações, a saber,  $sp^3:sp^2$ . Quando são hidrogenados, algumas das ligações de carbono são terminadas por átomos de hidrogênio [10]

Como dito acima, o diamante é uma forma estável de carbono, composto por átomos com hibridizações inteiramente  $sp^3$ , coordenados de forma tetraédrica. Filmes de diamante, fabricados por CVD, por exemplo, são compostos de monocristais de diamante com dezenas de micrometros. Em contraste, filmes de carbono amorfo apresentam falta de periodicidade tridimensional e contêm uma mistura de hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  com átomos de carbono coordenados em uma rede desordenada. A proporção entre esses átomos nos diferentes graus de coordenação depende, em princípio, das condições de deposição[11].

A Figura 2 (adaptado de[10]) mostra um diagrama representativo das interações entre os tipos de hibridização de carbono e as estruturas formadas. No vértice superior, de domínio  $sp^3$ , aparece a estrutura do diamante, no vértice inferior esquerdo, de domínio  $sp^2$ , a grafita. Misturas destes dois tipos de hibridização originam o carbono amorfo a-C, essencialmente estruturas de carbono formadas por misturas de hibridizações  $sp^2:sp^3$  são formas de carbono amorfo do tipo a-C. No entanto, uma classificação largamente aceita para sistemas onde existe um alto grau de hibridizações  $sp^3$  é conhecida por ta-C, visando diferencia-las de outras estruturas amorfas de carbono, como a fuligem e o carbono vítreo, como sugerido por Gold [37].

Se for levada em conta a presença de hidrogênio no diagrama, as formas de carbono amorfo podem ser hidrogenadas, originando as estruturas do tipo a-C:H e ta-C:H. Porém, se a quantidade de hidrogênio for muito elevada, as propriedades semelhantes às do diamante/grafita são alteradas para outras, semelhantes às dos polímeros, esses compostos de carbono muito hidrogenados são denominados de *Polymer Like*[30].

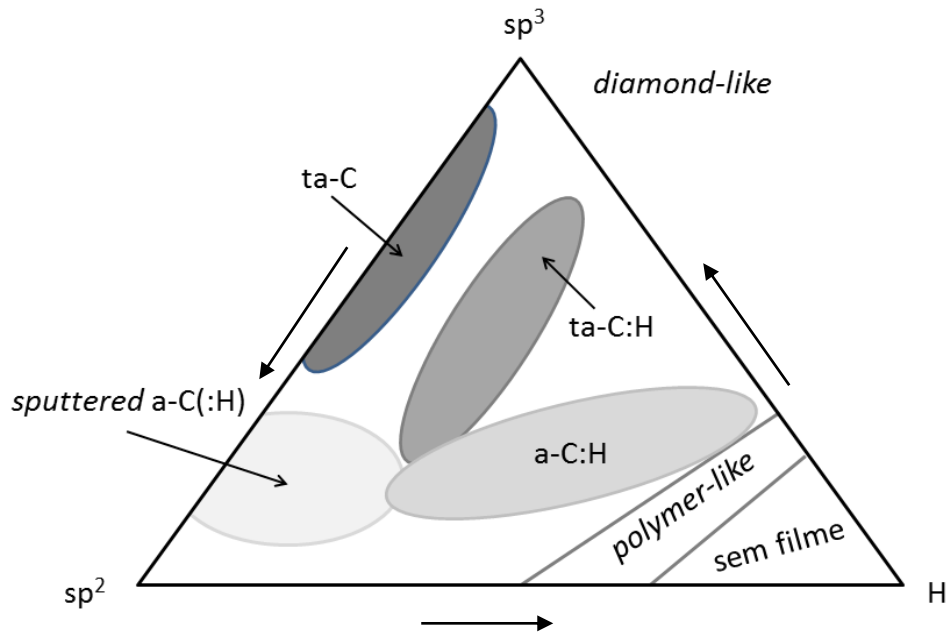


Figura 2. Diagrama representativo das interações entre os tipos de hibridização de carbono e do teor em H e as estruturas formadas(adaptado de [10]).

Figure 2. Diagramme représentant les interactions entre les types de hybridation carbone-carbone et de la teneur en H et les structures formées(adaptation de [10]).

As propriedades dos filmes de carbono amorfo são fortemente influenciadas pela quantidade de hibridização  $sp^3$  na estrutura e pela hidrogenação do material, na Tabela 1 a seguir estão mostradas algumas propriedades selecionadas e a influência da quantidade relativa de hibridização  $sp^3$  e presença de hidrogênio para filmes de carbono amorfo. Estão apresentadas, para fins comparativos, as mesmas propriedades, obtidas de estruturas convencionais de carbono. Da mesma forma, as propriedades elásticas das estruturas de carbono também são influenciadas pela quantidade de hibridização  $sp^3$  e hidrogênio presente, como segue:



Tabela 1. Propriedades comparativas de estruturas de carbono (adaptado de[10,38,39]).

Tableau 1. Propriétés comparées de structures de carbone (adaptation de [10,38,39]).

Material	sp <sup>3</sup> [mol%]	H [mol%]	Densidade [gcm <sup>-3</sup> ]	Dureza [GPa]	Módulo de Young [GPa]	Coef. de Poison
Diamante	100	0	3,515	100	1145	0,07
Grafita	0	0	2,267	-	686	-
C vítreo	0	0	1,3-1,55	3	32	0,17
ta-C	80-88	0	3,1	80	757	0,12
a-C:H <i>hard</i>	40	30-40	1,6-2,2	10-20	143	0,4
a-C:H <i>soft</i>	60	40-50	1,2-1,6	<10	55	0,2
ta-C:H	70	30	2,4	50	300	0,3

A Figura 3 a seguir apresenta a dependência da nano-dureza de filmes de carbono amorfo do tipo ta-C, com a quantidade relativa de hibridização sp<sup>3</sup>.

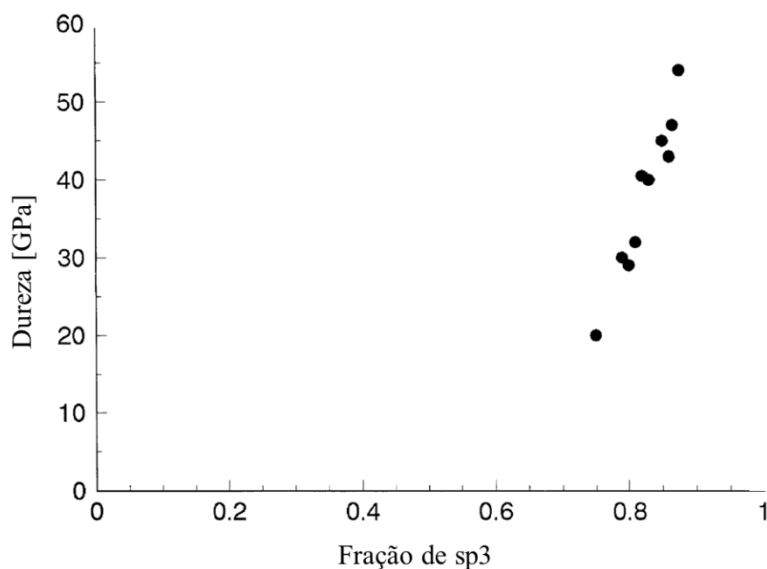


Figura 3. Influência da quantidade de hibridização sp<sup>3</sup> na dureza de filmes de carbono (adaptado de[10]).

Figure 3. Influence de la quantité de hybridization sp<sup>3</sup> sur la dureté des films de carbone (adaptation de[10]).

O desgaste de superfícies recobertas com filmes de carbono é fortemente influenciado pela dureza do revestimento e por suas características lubrificantes, conseqüentemente pela quantidade de hibridizaçõessp<sup>3</sup>:sp<sup>2</sup> e hidrogenação do filme. A Tabela 2 mostra que a taxa de desgaste de filmes de carbono do tipo DLC pode aumentar em duas a três ordens de grandeza com a redução de hibridizaçõessp<sup>3</sup> e hidrogenação.

Tabela 2. Taxas de desgaste comparativas entre filmes do tipo ta-C e a-C:H [40].

Tableau 2. Taux d'usure comparative entre films du type ta-C et a-C :H [40].

	Taxa de desgaste [mm <sup>3</sup> .N <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> ]
	Taux d'usure [mm <sup>3</sup> .N <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> ]
ta-C	10 <sup>-9</sup>
a-C:H	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-7</sup>

*b.iii. Métodos de obtenção de filmes de carbono amorfo*

*b.iii. Méthodes d'obtention des films de carbone amorphe*

Em 1971, Aisenberg e Chabot [41] produziram, a partir do método *ion beam deposition* (IBD), filmes finos de carbono, os quais denominaram DLC. Desde então, a pesquisa em torno destes filmes se intensificou bastante e muitos outros métodos de deposição foram utilizados para a produção dos mesmos. Métodos como *chemical vapor deposition* (CVD) [42], *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD)[43], *pulsed laser deposition* (PLD), *sputtering*[44], *physical vapor deposition* (PVD) [45], além, é claro, do IBD, já citado [46], já foram bastante estudados e estão num patamar de desenvolvimento científico bastante elevado. Estes métodos são hoje os mais usados para deposição de filmes de carbono amorfo.

### Métodos Físicos

### Méthodes Physiques

#### Ion beam

#### Bombardement électronique

Tradicionalmente, filmes de carbono são condensados a partir de um feixe contendo íons de carbono ou hidrocarbonetos, de média energia (~100 eV). E o impacto destes íons com o filme em crescimento induz a formação de hibridizaçõessp<sup>3</sup>, este pode ser caracterizado como um método físico. Contrastando com a produção de diamantes por CVD, por exemplo, onde um processo químico estabiliza as hibridizaçõessp<sup>3</sup>[47].

Em um sistema de *ion beam* típico, íons de carbono são produzidos por *sputtering* à plasma de um cátodo de grafita. Alternativamente, como na fonte de carbono Kaufman, um hidrocarboneto gasoso, como o metano, pode ser ionizado à plasma. Um feixe de íons é então formado a partir da fonte de plasma e os íons de carbono ou hidrocarboneto são acelerados ao longo da câmara de deposição em alto vácuo[48].

#### Sputtering

#### Pulvérisation cathodique

*Sputtering* é o processo de deposição de filmes de carbono mais utilizado em aplicações industriais. Tradicionalmente utiliza *sputtering* DC ou RF de um eletrodo de grafita por um plasma de argônio. Por causa do baixo rendimento de pulverização catódica da grafita, *magnetron sputtering* é, às vezes, utilizado visando aumentar a taxa de deposição. Magnetos são posicionados atrás do alvo para fazer com que os elétrons aumentem o comprimento de percurso, e, assim, aumentem o grau de ionização do plasma. Como o bombardeamento iônico auxilia a formação de hibridizaçõessp<sup>3</sup>, o campo magnético pode ser configurado para passar através do substrato e auxiliar na formação deste tipo de hibridização durante o crescimento do filme. Carbono amorfo a-C:H pode ser obtido por *sputtering* reativo, usando um plasma de argônio e hidrogênio ou metano [44].

Alternativamente, um feixe de íons argônio pode ser usado para bombardear um alvo de grafita, criando um fluxo de carbono. Um segundo feixe de íons argônio, bombardeia o filme em crescimento, com o intuito de aumentar a densidade do filme e intensificar a formação de hibridizações  $sp^3$ . Este processo é chamado *ion beam assisted deposition* (IBAD) [49].

A técnica de *Sputtering* é muito difundida, em especial por permitir recobrir diferentes materiais e pela simplicidade de produção em larga escala. Além disso, as condições de deposição podem ser controladas pela energia de plasma e pela pressão do gás. No entanto, como o processo de *ion beam*, tem como principais desvantagens o elevado custo de implementação do sistema de deposição e a produção de filmes de carbono de baixa dureza. Schwan et al. [50] e Cuomo et al. [51] desenvolveram métodos de *sputtering* com alta densidade de íons, o que permite um aumento da quantidade de hibridizações  $sp^3$ , aumentando sensivelmente a dureza dos filmes obtidos, no entanto estes processos tornam-se muito onerosos para uma taxa de crescimento baixa.

### *Cathodic arc (CA)*

### *Dépôt par arc cathodique (AC)*

É um dos métodos menos utilizados, tanto em aplicações industriais quanto laboratoriais. Um arco é iniciado tocando um cátodo de grafita com um eletrodo de carbono, em uma câmara de vácuo, isto produz um plasma de alta densidade iônica. *Cathodic arc* é tradicionalmente utilizado na obtenção de revestimentos duros, como a deposição reativa de titânio em atmosfera de nitrogênio [52]. Neste processo, o cátodo é muito pequeno e a formação do arco gera densidades de corrente muito elevadas, isto cria particulados no plasma, que devem ser filtrados pela passagem por um duto magnético. Neste caso, o processo se denomina *filtered cathodic vacuum arc* (FCVA) [52].

Como principal vantagem, o método FCVA produz um plasma com alta densidade energética e distribuição de energia iônica adequada, o que acarreta alta taxa de crescimento para um custo de implementação reduzido. Como principal desvantagem, o filtro magnético nem sempre é suficiente para todas as aplicações, o que torna o arco muito instável.

Recentemente filmes de DLC têm sido depositados utilizando esta técnica, como pode ser observado nos trabalhos de Liu, nas deposições de DLC como camada intermediária para a deposição de grafita dopada com nanopartículas de ouro[53] e DLC dopado com fósforo[54].

### **Pulsed laser deposition**

### **Dépôt par laser pulsé**

Um laser pulsado, como o de ArF, fornece curtos e intensos pulsos de energia, que podem ser utilizadas para vaporizar materiais como um plasma. O plasma, em seguida, expande-se para o substrato. A energia cinética da expansão proporciona uma energia de íons análoga à energia fornecida pelo processo de *ion beam* ou de *cathodic arc*. A energia iônica média é proporcional à fluência do laser concentrada no alvo. Deste modo, a deposição por laser pulsado permite produzir ta-C filmes semelhantes àqueles obtidos por *ion beam* ou FCVA. A vantagem de PLD é a sua versatilidade em escala laboratorial, pois pode ser utilizado para depositar muitos materiais diferentes, desde supercondutores de alta temperatura até revestimentos duros. O método de PLD para o carbono tem sido revistos por Voevodin e Donley [40].

### **Métodos Químicos**

### **Méthodes Chimiques**

### **PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)**

### **PECVD (Dépôt Chimique em Phase Vapeur Assisté par Plasme)**

É o método de deposição mais utilizado em escala laboratorial. O reator consiste de dois eletrodos com áreas diferentes, uma fonte de tensão é usualmente acoplada ao menor eletrodo, sobre o qual é montado o substrato, enquanto o outro eletrodo (frequentemente consistindo das paredes do reator) é aterrado. A fonte produz um plasma entre os dois eletrodos. A maior mobilidade dos elétrons em relação aos íons no plasma cria um invólucro com excesso de íons próximo aos eletrodos. Esta região tem carga

positiva, o que faz com que o plasma desenvolva uma tensão positiva com respeito aos eletrodos. O invólucro age como um diodo e os eletrodos são polarizados. A voltagem é dividida entre os invólucros de cada eletrodo como em um divisor capacitivo, de acordo com o inverso de suas capacitâncias. Então, a polarização varia com o inverso das áreas dos eletrodos.

O menor eletrodo, com menor capacitância, adquire a maior polarização e torna-se negativo em relação ao maior eletrodo. A voltagem do invólucro negativo acelera os íons positivos visando obter o bombardeamento necessário para a formação de hibridização sp<sup>3</sup>.

Este processo gera uma densidade de plasma extremamente alta, com uma excelente distribuição de energia iônica, originando filmes do tipo ta-C:H com uma alta taxa de crescimento. O gás utilizado no processo tem um efeito significativo nas propriedades dos filmes formados. Atualmente são utilizados precursores com baixo potencial de ionização, como o benzeno, pois estes geram taxas de crescimento maiores [55]. Em aplicações onde dureza é determinante, deve-se tentar minimizar a incorporação de hidrogênio, e, portanto, o uso de precursores com menores relações H/C, como o acetileno [56,57].

#### **Método em fase líquida**

#### **Méthode d'élaboration en voie liquide**

Com o objetivo de obter filmes de carbono amorfo, utilizando uma técnica de deposição que não esteja limitada a altas temperaturas e operação sob vácuo. Reduzindo, assim, custos de implementação de equipamentos e produção dos filmes, estimulando a transferência tecnológica. Nas últimas duas décadas vêm sendo estudadas técnicas de obtenção deste tipo de revestimento em fase líquida, não mais em fase vapor.

A técnica de eletrodeposição é a mais importante e conhecida dentro dos métodos em fase líquida e vem sendo estudada e aplicada em uma série de revestimentos a longo dos anos. Por se tratar da técnica utilizada neste trabalho de pesquisa, a eletrodeposição será tratada detalhadamente a seguir.

### *c.A síntese de revestimentos de carbono a partir da eletrodeposição*

#### *c. La synthèse de revêtements de carbone par électrodeposition*

A técnica de eletrodeposição torna-se uma interessante alternativa aos métodos físicos e químicos citados, visto que deixa de estar atrelada a processos de vácuo e altas temperaturas, além de ter maior liberdade quanto aos parâmetros operacionais, como eletrólito, substrato, potencial, temperatura e tempo, além de ser um processo relativamente simples, se comparado com as técnicas convencionais. A eletrodeposição tem como última vantagem a redução dos custos, a qual está diretamente relacionada com todas as características anteriores.

Comumente, para a eletrodeposição, são utilizados eletrólitos iônicos ou soluções orgânicas contendo um meio condutor[58]. No entanto, Namba [14], embasado em evidências experimentais de que a maioria dos materiais passíveis de serem depositados a partir de fase vapor também pode ser depositada a partir de uma fase líquida utilizando técnicas eletroquímicas, em 1992, expôs os primeiros resultados da obtenção de DLC via eletrodeposição. Seu trabalho propunha a utilização de etanol como eletrólito e fonte de carbono. Mais tarde, em 1995, Suzuki et al. [59] utilizaram uma solução de água e etilenoglicol como solução eletrolítica e obtiveram carbono vítreo ou carbono grafítico desordenado. Um ano mais tarde, Wang et al.[15] apresentaram pela primeira vez, resultados de filmes DLC produzidos a partir de metanol.

A técnica de eletrodeposição é tradicionalmente utilizada na indústria para a obtenção de revestimentos metálicos, sendo bastante conhecida e estudada, montagens típicas de sistemas de eletrodeposição são constituídos de dois eletrodos, um sendo o eletrodo de trabalho, sobre o qual se deseja depositar o revestimento e o outro um contra eletrodo, formando o par eletroquímico [60,61]. Da mesma maneira, a deposição de filmes de carbono por eletrodeposição pode ser conduzida em células eletroquímicas de dois eletrodos, como reportado por uma série de autores[14,15,62,63]. A vantagem de utilizar a eletrodeposição com dois eletrodos na obtenção dos filmes de carbono está atrelada a facilidade de implantação em plantas industriais por se tratar de um processo já consolidado.

O processo de eletrodeposição em soluções orgânicas possui uma série de parâmetros operacionais que podem influenciar drasticamente nas características e propriedades dos filmes obtidos. Em princípio, por limitações inerentes à própria técnica,

como a necessidade de um substrato condutor ou semicondutor, e das fontes de carbono utilizadas, que por serem, geralmente, pouco polarizáveis devem possuir características peculiares, visando favorecer o processo de formação dos filmes. A seguir estão descritas alguns destes parâmetros operacionais e a sua influência no processo de eletrodeposição dos filmes de carbono.

### **Substrato**

#### **Substrat**

Um dos parâmetros mais críticos na eletrodeposição de filmes de carbono é o material a ser utilizado como substrato para a deposição, não só por suas propriedades de superfície, mas principalmente pelo interesse de aplicações práticas dos materiais revestidos.

A eletrodeposição de filmes de carbono sobre substrato de silício vem sendo largamente estudada [62], bem como sobre ITO[17,64]. Um dos motivos dessa escolha é pôr a superfície dos eletrodos ser bastante plana e homogênea, o que, segundo alguns autores, facilitaria a deposição dos filmes[65] No entanto, recentemente, outros substratos vêm sendo estudados, com o intuito de ampliar a gama de opções para aplicações dos filmes.

Parece haver uma relação direta entre as características do processo de eletrodeposição e formação dos filmes de DLC com a presença de uma camada de óxido na superfície do substrato, é bem verdade que esta camada deve ser fina e homogênea, garantindo um crescimento controlado do filme[66].

### **Voltagem aplicada**

#### **Tension appliquée**

Para que ocorra a polarização das moléculas orgânicas, em líquidos de baixa condutividade, é necessária a aplicação de tensões altamente catódicas. A respeito desta variável, encontram-se testes executados nas mais diversas diferenças de potenciais, no entanto, todos os autores utilizam alta tensão, em sua maioria acima de 1000 V. Roy[67]



e Ting[68], aplicaram, em seus trabalhos, 1000 V, já Li et al[69] usaram tensões variando entre 800 V e 1400 V. Alguns outros pesquisadores utilizaram uma faixa de tensão um pouco mais baixa: Cai, 600 V – 1000 V [64].

O aumento da condutividade do eletrólito permite, de certo modo, reduzir a diferença de potencial aplicado. Estudos mostram que é possível obter filmes DLC do tipo a-C com potencial entre 60 V – 100 V, utilizando etanol e água como eletrólito[70]. Tensões muito baixas de deposição têm sido reportadas recentemente, Pandei et al aplicaram tensões menores que 3 V utilizando soluções aquosas de ácido acético[71].

### **Fontes de carbono**

### **Sources de carbone**

Dentre as soluções de deposição encontram-se as mais diversas: grande parte dos pesquisadores vem utilizando etanol, metanol, acetonitrila (ACN) e N,N-dimetilformamida (DMF) [16,17], as duas últimas em maior quantidade. Ainda há os que usam soluções de nitrometano e nitroetano [72].

Nota-se que as soluções propostas têm, como similaridade, radicais CH<sub>3</sub>, os quais são polarizados e migram para a superfície do eletrodo. Zhu et al. [16] sugerem que como durante o processo de eletrodeposição as moléculas se polarizam pela aplicação de uma tensão elétrica, se essa tensão for alta o suficiente, a ligação molecular pode romper-se e CH<sub>3</sub> ou CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> podem reagir com a superfície do cátodo para formar filmes de carbono. Segundo o mecanismo de eletrodeposição proposto, o estado ativado CH<sub>3</sub> pode ser obtido diretamente na acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN)[73], DMF ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H)[73], no metanol (CH<sub>3</sub>OH)[63,74,75], no etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) e mais recentemente no dimetilsulfóxido ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO)[76].

He et al. [77] propuseram um mecanismo para a eletrodeposição de filmes de carbono, baseado na redução de moléculas ativadas de CH<sub>3</sub> na superfície do eletrodo de trabalho, obtendo como produto da reação, carbono e hidrogênio. De maneira análoga, no ânodo ocorre a oxidação das moléculas de OH<sup>-</sup>, formando água. Segundo a reação global:



Assim, dependendo da fonte de carbono, têm-se  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  reagindo com a superfície catódica, promovendo a formação de filmes de carbono[78].

Recentemente alguns pesquisadores deram início ao uso de soluções aquosas de solventes orgânicos, com o intuito de aumentar a condutividade do eletrólito. Pang et al utilizaram diferentes concentrações em volume de etanol e água, tendo cloreto de potássio como dopante responsável pelo ajuste da condutividade, e obtiveram filmes a-C com aplicação e baixa voltagem [70].

Entretanto, a presença de reações paralelas como as de hidrogênio e oxigênio podem estar associadas à utilização de soluções aquosas de solventes orgânicos, inibindo a formação de hibridizações  $\text{sp}^3$  adequadamente. Como observado por Pang et al[70], o filme obtido tinha uma quantidade muito baixa de hibridizações  $\text{sp}^3$ , caracterizando-o como um filme de grafita com nano partículas de diamante. Zhang et al observaram uma redução da razão  $I_D/I_G$ (relação entre a intensidade das bandas D e G em espectroscopia Raman, relaciona a quantidade relativa de hibridizações  $\text{sp}^3:\text{sp}^2$  em materiais carbonáceos[63]conforme reduziam a quantidade de acetonitrila em misturas com água. Observou-se que para uma relação de 1:1 era necessário uma solução com 70% (v/v) de acetonitrila e que reduzindo essa proporção para 20 % (v/v) a razão  $I_D/I_G$  cai para 0,4[63].

Comportamento semelhante é observado por Pandei et al, que obtiveram filmes a-C com alta concentração de hibridizações  $\text{sp}^2$ , utilizando soluções aquosas de ácido acético [71]. Paul et al, utilizaram o mesmo tipo de solução aquosa de ácido acético e obtiveram filmes com  $I_D/I_G$  menores que 0,9 [79].

Nota-se o uso isolado de soluções orgânicas ou organometálicas menos tradicionais, como é o caso do uso de acetilato de lítio, onde se observou a deposição de particulados caracterizados como carbono amorfo sobre substrato de aço inoxidável[80]. Foi reportado, também, o uso de álcool canforado, como dopante em misturas com metanol, para melhorar as propriedades do eletrólito[81]. A incorporação de partículas metálicas nos filmes carbono amorfo, obtidos por eletrodeposição, pode ser feita através de misturas de solventes orgânicos com sais dos metais de interesse, como o caso de incorporação de níquel através de uma solução de metanol e acetilacetato de níquel [75]e a incorporação de óxidos de tungstênio a partir de metanol e partículas de óxidos provenientes de tungstato de sódio e ácido nítrico[74].

Este trabalho propõe o uso do líquido iônico lactato de 2-hidroxietanolamina (2HEAL) como dopante, visando aumentar a condutividade do eletrólito. O líquido 2HEAL é uma alternativa adequada, pois é um composto orgânico que mantém a solubilidade e compatibilidade com os líquidos orgânicos tradicionalmente utilizados na eletrodeposição de filmes de carbono. O líquido iônico funcionaria como um eletrólito suporte, aumentando a condutividade da solução de deposição e, conseqüentemente melhorando a taxa de deposição dos filmes[82].

#### d. Líquidos iônicos

#### d. *Liquides ioniques*

Líquidos iônicos podem ser definidos como sendo sais com uma temperatura de fusão inferior ao ponto de ebulição da água. Isto é uma definição arbitrária baseada na temperatura e pouco diz a respeito da composição dos materiais em si, exceto que eles são completamente iônicos. Por outro lado, esta definição quanto à temperatura mostra uma importante característica dos líquidos iônicos, a qual é compartilhada com os sais fundidos: possuir elevado *liquidus range*, ou seja, uma grande faixa de temperaturas entre as temperaturas de fusão e de ebulição. Nenhum outro tipo de solvente molecular pode competir com o *liquidus range* dos líquidos iônicos e dos sais fundidos. Em relação a estes, a grande vantagem dos líquidos iônicos é a posição do *liquidus range* dentro da escala de temperatura, enquanto a grande maioria dos sais fundidos tem seu *liquidus range* em temperaturas bastante elevadas, boa parte dos líquidos iônicos desenvolvidos atualmente são líquidos à temperatura ambiente, ampliando-se, assim, a gama de aplicações para estes materiais.

*d.i. Propriedades físico-químicas de líquidos iônicos*

*d.i. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques*

### **Liquidus range e pontos de fusão**

### **Domaine liquide et points de fusion**

O *liquidus range* apresentado por líquidos iônicos pode ser muito maior que aquele apresentado por solventes moleculares comuns. A água, por exemplo, tem um *liquidus range* de 100°C (0 °C – 100 °C). O limite inferior de temperatura, a solidificação (ou cristalização vítrea) é regida pela estrutura e pelas interações entre os íons. Os líquidos iônicos possuem fracas ligações íon-íon e têm pouca ou nenhuma pressão de vapor, fazendo com que, em contraste com os solventes moleculares, seu limite superior não seja a vaporização, mas sim a decomposição térmica, ampliando consideravelmente o *liquidus range*[83,84].

O limite superior do *liquidus range* é, geralmente, limitado pela temperatura de decomposição térmica do líquido iônico, uma vez que a maioria dos líquidos iônicos não são efetivamente voláteis. A natureza dos líquidos iônicos, contendo cátions orgânicos, restringe a estabilidade em temperaturas entre 350 °C e 450 °C[85,86]. Na maioria dos casos, a decomposição ocorre com perda de massa total, ocorrendo a volatilização dos fragmentos decompostos.

O que difere os líquidos iônicos dos sais fundidos é a posição do *liquidus range* na escala de temperatura, sendo que os líquidos iônicos comumente possuem pontos de fusão em temperaturas relativamente baixas, idealmente abaixo da temperatura ambiente, enquanto os sais fundidos normalmente possuem pontos de fusão em temperaturas muito elevadas.

Diversos fatores influenciam na temperatura de fusão de um líquido iônico, entre eles pode-se citar como os mais determinantes: i. tamanho dos ânions; ii. fração molar de misturas de ânions complexos; iii. tamanho dos cátions; iv. simetria dos cátions.[87,88].

## Viscosidade

### Viscosité

A viscosidade de um fluido decorre do atrito interno do mesmo, e se manifesta externamente como sua resistência ao fluxo. Com relação à viscosidade há duas grandes classes de fluidos: os newtonianos e os não-newtonianos. Fluidos newtonianos têm uma viscosidade constante, independentemente da taxa de deformação. Líquidos puros de baixo peso molecular são exemplos de fluidos newtonianos. Os não-newtonianos têm viscosidade variável e criam maior resistência ao fluxo quando uma tensão é aplicada. Polímeros, suspensões coloidais e emulsões são exemplos de fluidos não-newtonianos. As pesquisas desenvolvidas até o momento tratam os líquidos iônicos como fluidos newtonianos[89,90].

A viscosidade da maioria dos líquidos iônicos depende da temperatura, por exemplo, a viscosidade do *1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*, aumenta 27 % com uma variação de 5 graus na temperatura (de 298 K para 293 K)[91].

## Densidade

### Densité

A densidade dos líquidos iônicos varia entre  $1,12 \text{ g.cm}^{-3}$  para o  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  e  $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$  para o  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{Br}/\text{AlBr}_3$ . A densidade é a propriedade física dos líquidos iônicos menos sensível a variações de temperatura. Por exemplo, a variação de 5 graus na temperatura (de 298 K para 303 K) resulta num decréscimo de apenas 0,3% na densidade de um líquido iônico  $[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  50:50 mol% [92].

#### *d.ii. Propriedades eletroquímicas*

#### *d.ii. Propriétés électrochimiques*

Os líquidos iônicos possuem uma variedade de propriedades que os tornam desejáveis como solventes em processos eletroquímicos. Eles têm uma larga janela de potenciais eletroquímicos, têm boa condutividade elétrica, boas propriedades como veículo de transporte de espécies, e são capazes de dissolver e solvatar uma grande variedade de espécies inorgânicas, orgânicas e organometálicas [89].

Um dos critérios fundamentais para a seleção de um solvente para estudos eletroquímicos é a estabilidade eletroquímica do solvente, isto é mais claramente manifestado pela gama de potenciais sobre o qual o solvente é eletroquimicamente inerte. Esta janela eletroquímica depende da estabilidade quanto a oxidação e redução das espécies do solvente. No caso dos líquidos iônicos a janela depende fundamentalmente da resistência do cátion à redução e do ânion à oxidação.

As janelas de potencial eletroquímico dos líquidos iônicos normalmente são bastante amplas, da ordem de 4 V, no entanto são extremamente sensíveis a presença de impurezas, em especial quantidades mesmo pequenas de água, como exemplo, a janela do [BMIM][BF<sub>4</sub>] seco é de 4,10 V, quando ao mesmo líquido iônico é adicionada uma quantidade de 3% em peso de água a janela cai para valores da ordem de 1,95 V[93].

A condutividade iônica de um eletrólito é uma medida dos portadores de carga disponíveis e sua mobilidade. Num primeiro momento, é de se esperar que líquidos iônicos, por serem compostos inteiramente de íons, possuam elevada condutividade iônica. Infelizmente, este não é o caso. No geral, os líquidos iônicos possuem razoavelmente boa condutividade iônica, se comparados com solventes não-aquosos (até 10 mS.cm<sup>-1</sup>). No entanto, são significativamente menos condutores que eletrólitos aquosos. A condutividade menor do que esperada para os líquidos iônicos pode ser atribuída à redução dos portadores de carga disponíveis devido ao pareamento e/ou agrupamento de íons, e à mobilidade reduzida dos mesmos pelo tamanho dos íons nos líquidos iônicos [94].

Tomando em consideração as duas propriedades eletroquímicas vistas para os líquidos iônicos, o fato de possuírem condutividade iônica inferior às soluções aquosas,

pode ser suplantado para diversas aplicações onde a estabilidade eletroquímica é fundamental, e, portanto a janela de potenciais eletroquímicos é determinante para a escolha do eletrólito adequado, como é o caso na aplicação como dopantes dos eletrólitos orgânicos utilizados na eletrodeposição de filmes de carbono e funcionar como eletrólitos suporte [95,96].

A maior parte dos revestimentos metálicos que podem ser obtidos a partir de soluções aquosas podem também ser obtidos também a partir de líquidos iônicos como eletrólito. A primeira vista tomar este caminho pode parecer sem senso prático, tendo em vista a facilidade e conhecimento em se obter metais a partir de soluções aquosas. No entanto, os líquidos iônicos apresentam duas propriedades que são sumamente interessantes para aplicações como eletrólitos na eletrodeposição de metais: a primeira delas é a grande janela eletroquímica onde são estáveis, possibilitando uma gama bastante grande de potenciais nos quais as reações eletroquímicas podem ocorrer. Além disso, indiretamente a esta propriedade, as reações paralelas podem ser facilmente prevenidas, resultando em uma menor competição de reações durante o processo, reduzindo a energia necessária bem como a formação de produtos indesejados. A deposição eletroquímica de paládio, por exemplo, pode originar revestimentos altamente frágeis pela formação de hidrogênio em meio aquoso. Por outro lado, o mesmo tipo de depósito pode ser conduzido utilizando líquidos iônicos como eletrólito, sanando este tipo de problema [97].

Além do paládio, a literatura vem reportando uma série de outros revestimentos metálicos obtidos a partir de líquidos iônicos. A eletrodeposição de níquel e cobalto tem sido intensamente estudada em soluções aquosas, contudo, ao exemplo do paládio, estes metais também se formam com a presença nociva e inevitável de hidrogênio. Mitchell e Pitner[98,99] reportaram estudos da deposição destes metais em soluções de cloroaluminatos, sem presença de hidrogênio.

A eletrodeposição de alumínio em líquidos iônicos do tipo cloroaluminatos ácidos tem sido estudada por diversos autores, em diferentes substratos a partir de técnicas eletroquímicas clássicas, como voltametria cíclica, *step potential* entre outras[100,101].

Galio elementar pode ser obtido a partir de clorogaleatos[102], onde [EMIM]Cl foi misturado a GaCl<sub>3</sub>, originando um líquido iônico utilizado como eletrólito. Da mesma forma, ferro [103]e sódio [104] podem ser obtidos por processos análogos.

*e. Tribologia*

*e. Tribologie*

*e.i. O estudo da superfície e a rugosidade*

*e.i. Étude de la surface et de la rugosité*

Superfícies de sólidos representam uma forma muito complexa da matéria. Há uma variedade de defeitos e distorções presentes em qualquer superfície real. Estas características da superfície, variando de distorções em massa da superfície até irregularidades microscópicas locais, exercem uma forte influência sobre o atrito e o desgaste. As imperfeições e características de uma superfície e sua rugosidade visível controlam a mecânica do contato entre os sólidos e o desgaste daí resultante. O estudo de superfícies é relativamente recente e as descobertas até agora dão origem a uma ampla gama de questões no ramo da tribologia.

Além do estado de superfície, as características de atrito são de profunda importância para a prática da engenharia. Fenômenos aparentemente banais, como a diferença entre atrito estático e cinético, são ainda pouco conhecidos e seu controle para evitar problemas técnicos permanece imperfeito e, com isso, o estudo de superfícies em atrito é um ponto chave no desenvolvimento de novos materiais.

Em todas as escalas de dimensão, superfícies de sólidos contêm características que influenciam o atrito, desgaste e lubrificação de um modo independente do material subjacente. Fundamentalmente, a rugosidade da superfície limita o contato entre sólidos para uma fração muito pequena da área de contato nominalmente disponível. E, portanto, é um parâmetro indispensável no estudo de um processo tribológicos.

Imperfeições da superfície em um nível atômico são acompanhadas por desvios macroscópicos de planicidade, que geram regiões de picos e vales, formando certa rugosidade superficial. Quase todas as superfícies conhecidas são rugosas e seu perfil é, geralmente, aleatório a menos que características regulares sejam deliberadamente introduzidas. A amplitude normal entre picos e vales para as superfícies de engenharia é de cerca de 1  $\mu\text{m}$ [105].



Superfícies reais são difíceis de serem definidas ou descritas. A fim de descrever a superfície são necessários parâmetros bem definidos, os quais vão fornecer informações da topografia da superfície. Existem parâmetros de rugosidade superficial que descrevem uma variação em altura e podem auxiliar para o entendimento de certa superfície[105].

Características de altura são comumente descritas por parâmetros como a rugosidade média ( $R_a$ ), rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$  ou  $R_q$ ), o valor da altura máxima de pico-a-vale ( $R_y$ ), altura média de pico-a-vale ( $R_t$ ) entre outros [106]. Na prática da engenharia, no entanto, o parâmetro mais comumente utilizado é a rugosidade média.

O  $R_a$  representa a rugosidade média ao longo do comprimento de amostragem. O efeito de um único pico ou vale espúrio, não típico, tem apenas um pequeno efeito sobre o valor final. Portanto, por causa da média empregada, uma das principais desvantagens deste parâmetro é que ele pode dar valores idênticos para as superfícies com características totalmente diferentes. O valor de  $R_a$  está diretamente relacionado com a área delimitada pelo perfil de superfície sobre a linha média, qualquer redistribuição de material não tem efeito sobre o seu valor [106].

O problema relacionado com o efeito de nivelamento do  $R_a$  pode ser corrigido pela aplicação do parâmetro  $R_{rms}$ , levando em conta que ele é ponderado pelo quadrado da altura, que é mais sensível do que a  $R_a$  a desvios em relação à linha média.

Da mesma forma, o parâmetro  $R_y$ , leva em conta apenas a maior distância entre pico e vale e tem-se um valor muito elevado para o caso de um defeito local. Portanto o uso de um parâmetro médio, como o  $R_t$  se faz necessário para uma melhor avaliação da superfície.

#### *e.ii. Fundamentos do contato entre sólidos*

#### *e.ii. Notions fondamentales de contact entre solides*

A rugosidade superficial limita o contato entre os corpos sólidos para uma parcela muito pequena da área de contato aparente [107,108]. A área de contato verdadeira origina-se de uma distribuição de um número de áreas de micro contato. Se a carga é elevada, o número de áreas de contato é maior, ou seja, um aumento na carga é equilibrado por pequenas áreas recém-formadas de contato.

A área de contato real é resultado de uma deformação dos pontos altos de superfícies em contato, que estão, geralmente, associadas às asperezas. Tensões de contato entre as asperezas são extremamente elevadas, em função de a carga nominal estar distribuída numa área muito pequena de contato, como mostrado esquematicamente na Figura 4.

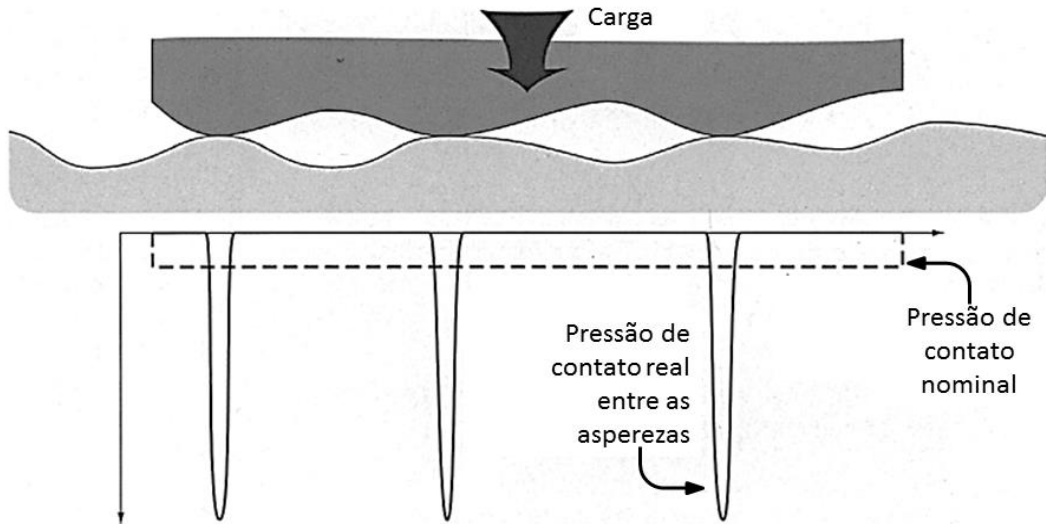


Figura 4. Modelo esquemático de pressão de contato entre asperezas (adaptado de[72]).

Figure 4. Modèle schématique de la pression de contact entre les aspérités (adaptation de[72]).

Embora no início as teorias da superfície de contato assumissem que a área de contato real surgia a partir da deformação plástica de asperezas [11], verificou-se mais tarde que uma grande proporção do contato entre as asperezas é totalmente elástica. A relação entre a área de contato real e a carga é extremamente importante, pois afeta as leis de atrito e desgaste[105].

### *e.iii. Teoria do contato de Hertz*

### *e.iii. Théorie du contact de Hertz*

A teoria de Hertz é um modelo usual que permite calcular a pressão máxima e média entre duas superfícies sólidas em contato sob a ação de uma força normal. A pressão de contato hertziana refere-se às tensões localizadas que se desenvolvem quando duas superfícies curvas entram em contato e deformam-se ligeiramente sob as cargas impostas. Esta quantidade de deformação é dependente do módulo de elasticidade dos

materiais em contato, da carga de contato normal e dos raios de curvatura de ambos os corpos[110].

Para que a teoria da pressão de contato de Hertz seja válida, devem ser tomadas certas considerações e características dos materiais em contato:

- As deformações são pequenas e no limite elástico;
- A área de contato é muito menor do que o raio de curvatura do corpo;
- As superfícies são contínuas e não conformadas;
- O material de ambos os corpos é isotrópico e homogêneo;
- As superfícies são livres de atrito.

Dentro destas considerações é possível calcular através das equações a seguir a área e a pressão de contato de Hertz, que auxiliam a uma melhor compreensão das cargas envolvidas num processo de contato entre dois corpos.

As equações 1 e 2 definem os parâmetros geométrico (raio de curvatura –  $R^*$ ) e material (módulo de Young reduzido –  $E^*$ ) dos componentes em contato, necessários ao cálculo da pressão de Hertz.

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad \text{Eq. 1}$$

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

Onde,

$R^*$  : Raio de curvatura

$R_1$  : Raio de curvatura do sólido 1

$R_2$  : Raio de curvatura do sólido 2

$E^*$  : Módulo de Young reduzido

$E_1$  : Módulo de Young do sólido 1

$E_2$  : Módulo de Young do sólido 2

$\nu_1$  : Coeficiente de Poisson do sólido 1

$\nu_2$  : Coeficiente de Poisson do sólido 2

O raio de contato pode, então, ser obtida da Equação 3:

$$a = \left( \frac{4FR^*}{\pi E^*} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 3}$$

Com,

a : raio de contato

F : Força normal aplicada

O raio de contato é formada quando a pressão máxima de contato é atingida, esta pressão pode ser obtida da Equação 4.

$$P_{max} = \frac{2F}{\pi a} \quad \text{Eq. 4}$$

As equações são construídas para um contato esfera-esfera, que nem sempre é o caso do estudo de pares tribológicos. No entanto uma simples adaptação matemática pode ser utilizada e em sistema tribológico típico de esfera-plano, tomando-se o plano como uma esfera de raio infinito, as equações 1, 3 e 4 podem ser manipuladas de maneira a obter uma equação geral para a pressão de contato de Hertz desse sistema:

$$P_{max} = \left( \frac{6FE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 5}$$

*e.iv. Efeito do deslocamento no contato entre superfícies sólidas*

*e.iv. Effet du glissement sur le contact entre des surfaces solides*

A maior parte das análises de contato entre sólidos são baseadas em contatos estacionários onde não ocorre nenhum deslizamento entre as superfícies. Parâmetros como a área de contato real e a tensão média de contato sob deslizamento são de importância fundamental para a interpretação de desgaste e atrito.

A descrição qualitativa de alguns traços característicos de contatos entre asperezas durante o deslizamento tem sido obtida a partir de estudos do deslizamento de asperezas

duras sobre um material macio. Foram observados três estágios distintos de contato: i. o contato estático, isto é, onde a força tangencial é extremamente pequena, desprezível; ii. o estágio imediatamente anterior do movimento da aspereza, ou seja, o momento no qual a força tangencial está em seu nível máximo; iii. o movimento irrestrito da aspereza. Estas três fases de contato entre uma aspereza e um material macio estão ilustradas esquematicamente na Figura 5 [105].



Figura 5. Ilustração esquemática da transição de contato estático para contato deslizante de uma aspereza dura em uma superfície macia (adaptado de [105]).

Figure 5. Illustration schématique de la transition de contact statique au le contact glissant d'une aspérité dure de sur une surface molle (adaptation de [105]).

Como pode ser visto a partir da Figura 5, mediante baixos níveis de força tangencial, a aspereza é suportada em ambos os lados por material deformado. Quando um nível crítico de força tangencial é alcançado, o lado em que a força atua torna-se sem carga e, ao mesmo tempo, a aspereza afunda mais para dentro do material mais macio, proporcionando um aumento compensatório na área de contato real. Uma vez que a aspereza começa a mover-se pelo material, uma acumulação de material deformado fornece suporte para a aspereza há uma redução da força tangencial.

O contato entre as asperezas é fundamentalmente afetado pelo deslizamento e um primeiro efeito de deslizamento é a separação de superfícies. Partículas de desgaste tendem a reduzir o número de contatos de aspereza que, sob certas condições, podem rapidamente formar grandes partículas de desgaste. Este efeito de separação pode contribuir para as características de algumas superfícies desgastadas, que exibem uma topografia dominada por um grande número de sulcos ou protuberâncias.

Conforme o deslizamento continua, os debrís presos tendem a modificar a natureza do contato entre as superfícies deslizantes. O aprisionamento de debrís, que é

mais comum entre asperezas proeminentes, faz com que o crescimento progressivo de protuberâncias se torne suficientemente grande para deslocar as asperezas. O diâmetro médio e a profundidade dessas protuberâncias também aumentam com o crescimento da intensidade de atrito [107,111].

*e.v. Leis da Fricção e desgaste*

*e.v. Lois du Frottement et usure*

O atrito é a dissipação de energia entre corpos deslizantes. Quatro leis empíricas regem os processos do atrito:

- Existe uma proporcionalidade entre a força máxima tangencial, antes de deslizar e a força normal quando um corpo estático é submetido ao aumento da carga tangencial;
- A força de atrito tangencial é proporcional à força normal de deslizamento;
- A força de atrito é independente da área de contato aparente;
- A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

Nos primeiros estudos de contatos entre superfícies reais, assumiu-se que uma vez que as tensões de contato entre as asperezas são muito elevadas, as asperezas devem deformar-se plasticamente. Esta suposição foi consistente com a lei de Amonton do atrito, que afirma que a força de atrito é proporcional à carga aplicada, desde que essa força também seja proporcional à área de contato real [112–114].

A proporcionalidade entre a força de atrito e carga normal levou à definição de dois tipos de coeficiente de atrito: cinético e estático. Numa primeira abordagem, coeficientes de atrito podem ser tratados como propriedades de certas combinações de materiais. Esta abordagem, no entanto, é muito simples uma vez que os coeficientes de atrito são dependentes de parâmetros tais como a temperatura e velocidade de deslizamento e, em alguns casos, não há proporcionalidade exata entre a força de fricção e a carga normal. Verificou-se que a maior parte das características de atrito são um resultado das propriedades de rugosidade superficial em contato.

A diferença entre os coeficientes de atrito estático e cinético tem sido estudada por um período considerável de tempo. Na análise de sistemas dinâmicos certa descontinuidade entre forças de atrito estático e cinético é geralmente assumida. A investigação detalhada das forças e movimentos no início do deslizamento revelou que sempre que há uma força de fricção o deslizamento deve ocorrer mesmo que seja por um período de tempo muito curto. Esta é também uma propriedade de contato entre as superfícies ásperas e explica a necessidade em algumas análises mecânicas suporem que um deslizamento limitado ocorra mesmo abaixo da carga de atrito estático.

Uma oscilação entre os níveis estático e cinético de atrito também pode ocorrer e isso é conhecido como *stick-slip*, um fenômeno onde a velocidade de deslizamento instantânea de um objeto não permanece perto da velocidade de deslizamento média. Em vez disso, a velocidade de deslizamento varia continuamente entre os períodos quase estacionárias e momentos de alta velocidade. *Stick-slip* depende da variação do coeficiente de atrito em velocidades de deslizamento baixas e nas características de vibração do sistema. Em muitos casos, a supressão do fenômeno de *stick-slip* pode ser tão importante como a redução do coeficiente de atrito em geral, devido à natureza destrutiva das vibrações causadas durante o processo.

Tradicionalmente são aceitos quatro modos de desgaste que estão representados na Figura 6 [6]. Cada um dos modos de desgaste tem suas particularidades e características, neste trabalho de pesquisa serão detalhados os modos de desgaste adesivo e abrasivo, tendo em vista que são os dois fenômenos presentes no mecanismo de desgaste dos sistemas estudados.

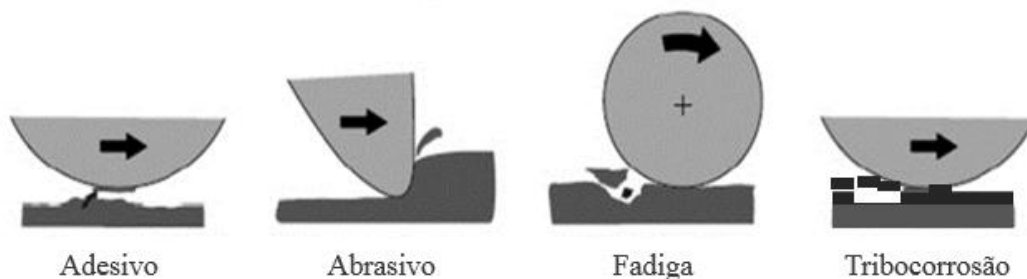


Figura 6. Representação esquemática dos 3 modos de desgaste[6].

Figure 6. Représentation schématique des 3 modes d'usure[6].

### *Desgaste adesivo*

### *Usure adhésive*

Desgaste adesivo é uma forma de desgaste caracterizada por altas taxas de desgaste e um grande coeficiente de atrito instável. Contatos deslizantes podem ser rapidamente interrompidos por desgaste adesivo. Por sua natureza dúctil, os metais são particularmente propensos a desgaste adesivo. A maioria das falhas de lubrificação em contatos por deslizamento entre componentes metálicos resultam em desgaste adesivo uma vez que este se refere a uma avaria na função básica do lubrificante de fornecer algum grau de separação entre as superfícies deslizantes. Se as superfícies deslizantes não estão separadas, adesão e subsequente desgaste são quase inevitáveis.

A maioria dos sólidos vai aderir ao entrar em contato com outro sólido, desde que certas condições sejam satisfeitas. Intervenientes camadas de contaminantes como oxigênio, água e óleo estão geralmente presentes no contato entre superfícies, o que gera uma redução ou inibição da adesão entre os componentes. A adesão também é reduzida com o aumento da rugosidade da superfície ou da dureza dos sólidos em contato. O estudo real de adesão se tornou possível após o desenvolvimento de sistemas de alto vácuo que permitiu superfícies livres de contaminantes. Experiências de contato deslizante realizadas sob alto vácuo mostraram um comportamento tribológico diferente daquele observado em condições normais.

O desgaste adesivo ocorre quando as asperezas de dois corpos sólidos em contato deslizante formam ligações adesivas entre si. Ocorre, então, o cisalhamento dessas uniões, resultando em destacamento de fragmentos de uma das superfícies e adesão dos mesmos à outra, como ilustrado na Figura 7. Com a continuidade do deslizamento, o material transferido pode sofrer novamente a ação adesiva e de destacamento, sendo re-transferido à superfície original ou eliminado da interface na forma de partículas.



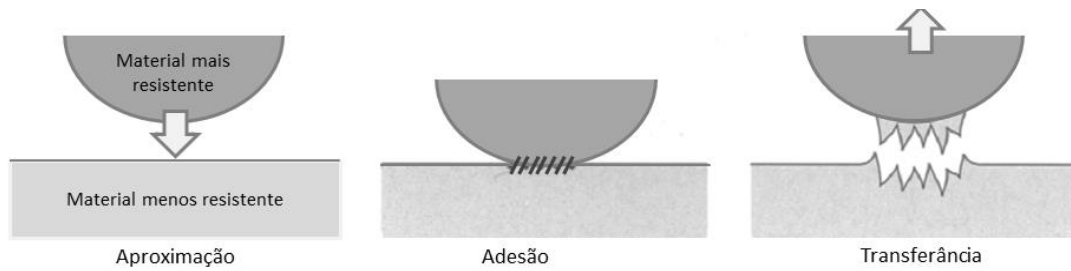


Figura 7. Transferência de material durante um processo de desgaste adesivo (adaptado de [105]).

Figure 7. Transfert de matière lors d'un processus d'usure adhésive(adaptation de [105]).

### **Desgaste abrasivo**

#### **Usure abrasive**

Desgaste abrasivo ocorre quando uma superfície rugosa e rígida ou particulados duros deslizam sobre uma superfície mais macia e danificam a interface por deformação plástica ou fratura. No caso de materiais dúcteis com alta tenacidade à fratura, por exemplo, os materiais metálicos, asperezas duras ou particulados duros resultam em um fluxo plástico do material mais macio e as asperezas deformam plasticamente mesmo sob ação de cargas baixas. Por outro lado, em materiais duros e frágeis, com baixa tenacidade à fratura, o desgaste ocorre por fratura frágil das asperezas e a zona desgastada, frequentemente apresenta significativa fissuração[105].

Existem duas configurações clássicas de desgaste abrasivo: na primeira delas, uma das superfícies é a mais dura e responsável pelo desgaste (Figura 8a); no segundo caso, a superfície dura é um terceiro corpo, geralmente uma pequena partícula abrasiva presa entre as duas superfícies em deslizamento, e suficientemente dura para desgastar uma (ou as duas) superfícies (Figura 8 b)[110].

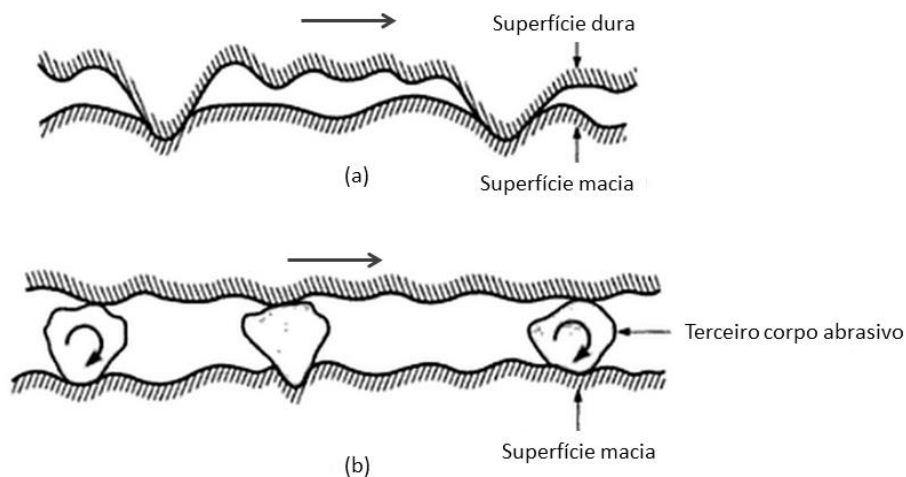


Figura 8. Representação esquemática dos mecanismos de desgaste abrasivo: (a) por asperezas de uma superfície dura; (b) por um terceiro corpo duro na interface entre as duas superfícies deslizantes [adaptado de76].

Figure 8. Représentation schématique des mécanismes d'usure abrasive: (a) par des aspérités d'une surface dure ; (b) par un troisième corps dur dans l'interface entre les deux surfaces de glissement[adapté de 76].

Na maior parte dos casos de desgaste abrasivo, arranhões (geralmente no material mais macio) são observados na forma de estrias de desgaste paralelas à direção de deslizamento. Este aspecto das trilhas de desgaste é característico para o desgaste abrasivo e uma das maneiras mais simples de caracterizá-lo.

Frequentemente um processo de desgaste inicia com desgaste adesivo, que gera uma quantidade relativamente alta de partículas duras provenientes de uma das superfícies e estas agem como terceiro corpo, gerando desgaste abrasivo. O resultado final é um mecanismo de desgaste misto, onde se observa características tanto de desgaste adesivo, como a transferência de material, quanto desgaste abrasivo, pela presença de deformação plástica e/ou fissuração[115].

### **Desgaste por fadiga**

### **Usure par fatigue**

Fadiga superficial ou subsuperficial pode ser observada durante movimentos repetitivos de rolamento e deslizamento. Os ciclos de carga e descarga aos quais o

material é exposto podem induzir a formação de fissuras superficiais ou subsuperficiais que, eventualmente, ao atingir um número crítico de ciclos, resultam no deslocamento da superfície, com a formação de fragmentos, deixando uma grande quantidade de descontinuidades no material. Antes deste número crítico de ciclos, nenhum desgaste é observado, contrariamente aos outros mecanismos de desgaste (adesivo e abrasivo) os quais apresentam uma perda gradual de material desde o início do deslizamento[115].

Além disso, também contrário aos outros tipos de desgaste, a avaliação da quantidade de material removido não traz informações relevantes para a predição e prevenção deste tipo de desgaste. Muito mais importante é a análise e relação do número de ciclos críticos e/ou do tempo de vida antes da falha por fadiga.

### *Desgaste por tribocorrosão*

#### *Usure tribochimique*

Tribocorrosão ocorre em muitos campos da engenharia. Este tipo de desgaste reduz o tempo de vida de uma infinidade de componentes mecânicos e estruturais. Tribocorrosão diz respeito à transformação irreversível de materiais ou de sua função como resultado da simultânea mecânica e química ou as interações eletroquímicas entre superfícies em movimento relativo[115].

*e.vi. Fricção e desgaste de superfícies revestidas*

*e.vi. Frottement et usure de surfaces revêtues*

O revestimento de uma superfície com uma camada fina altera as propriedades de superfície do material e é uma ferramenta importante para controlar o atrito e desgaste. Desta maneira, o estudo tribológico de sistemas revestidos torna-se necessário e de suma importância para a avaliação do grau de proteção de certo tipo de revestimento dentro do âmbito do desgaste.

As propriedades superficiais de um sistema substrato/revestimento influenciam o modo como o deslizamento age sobre o mesmo. A Figura 9 representa esquematicamente

o efeito do deslizamento de uma esfera dura sobre um material revestido, levando em conta diferentes composições de substrato/revestimento.

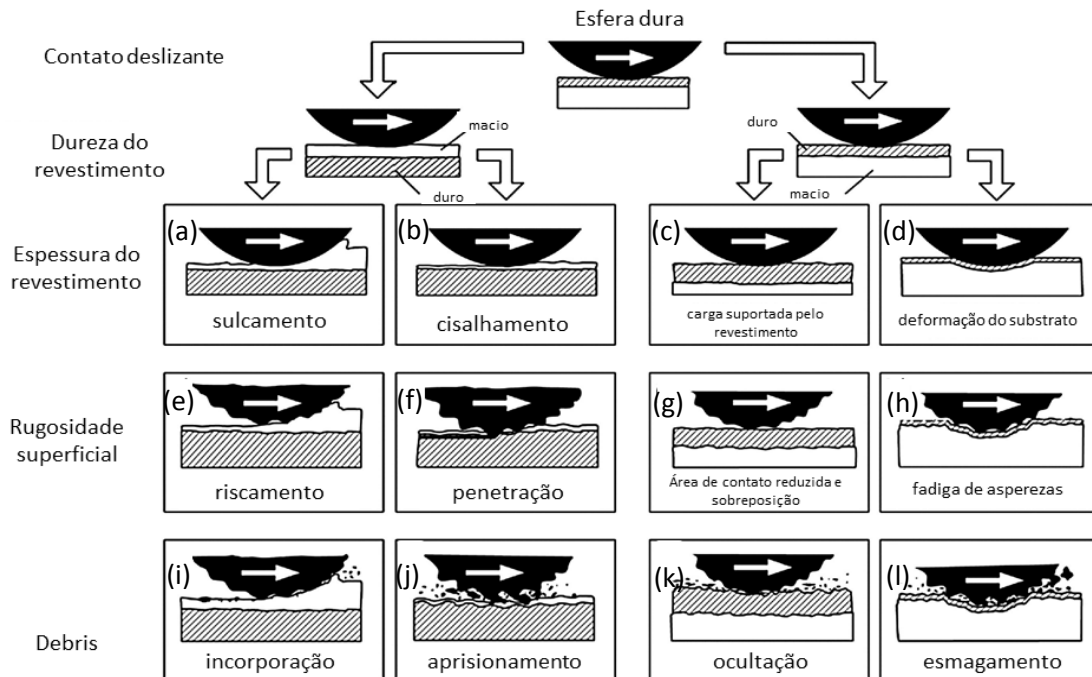


Figura 9. Parâmetros principais que influenciam o atrito no contato com superfícies revestidas(adaptado de[6]).

Figure 9. . Principaux paramètres qui influencent le frottement dans le contact avec des surfaces revêtues (adapté de[6]).

Um dos parâmetros que mais influenciam o comportamento tribológico de uma superfície revestida é a dureza do revestimento e a sua relação com a dureza do substrato. Quando uma esfera desliza sobre uma placa, a força de atrito é o resultado do produto da força de cisalhamento pela área de contato, o atrito sobre uma superfície macia gera uma baixa força de cisalhamento, no entanto uma alta área de contato origina-se da penetração da esfera no material, gerando um aumento da força de atrito, como mostrado na Figura 10a. Por outro lado, o atrito imposto sobre um material duro gera uma redução na área de contato, tendo em vista a diminuição da penetração da esfera, no entanto ocorre um aumento da força de cisalhamento (Figura 10b). Um revestimento macio sobre um substrato duro possibilita reduzir simultaneamente a força de cisalhamento e a área de contato, resultando numa redução da força de atrito (Figura 10c) [108].

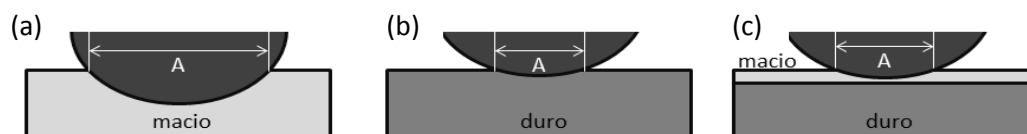


Figura 10. Modelo da força de atrito baseado na dureza do par substrato/revestimento [adaptado de 78].

Figure 10. Modèle de la force de friction basé sur la dureté du substrat/revêtement [adapté de 78].

Um revestimento duro sobre um substrato macio pode reduzir o desgaste impedindo o sulcamento da superfície do material [6]. Revestimentos duros são particularmente úteis em ambientes abrasivos.

### *Espessura do revestimento*

### *Épaisseur du revêtement*

O efeito da espessura do revestimento depende da relação dureza do substrato/revestimento, a Figura 9 apresenta os quatro modos distintos de como a espessura do revestimento influencia nos modos de desgaste, para um os sistemas de revestimento macio sobre substrato duro e de revestimento duro sobre substrato macio.

Para o caso de revestimentos macios sobre substratos duros dois comportamentos são possíveis:

i. quando o filme é espesso (Figura 9a) é observado um aumento do atrito com o aumento da espessura do revestimento. O que é explicado por uma diminuição na capacidade de transporte de carga da superfície e aumentado o atrito devido ao sulcamento da superfície do filme. O coeficiente de atrito é aumentado tanto devido à deformação plástica ou elástica do revestimento e, devido ao aumento da área de contato na interface entre a contra face atritante e o revestimento, onde o cisalhamento toma lugar. O aumento da fricção com uma espessura de revestimento foi experimentalmente demonstrado por e Sherbiney e Halling [7] para filmes de chumbo e por Aubert et al. [116] para filmes de MoS<sub>2</sub>.

ii. Considerando o segundo caso quando um filme fino e macio está sobre um substrato rígido com superfícies lisas e sem debris presentes, como mostrado na Figura 9b. Se o revestimento for suficientemente fino, o efeito de sulcamento do filme é

tão pequeno que pode ser negligenciado. O atrito é assim determinado pela força de cisalhamento do filme e a área de contato, que está relacionado com as propriedades de deformação do substrato. Para uma esfera deslizando sobre uma placa dura com um revestimento macio, a área de contato é determinada pela equação hertziana (Eq 3)[117].

Um comportamento completamente diferente é observado quando temos um revestimento duro sobre um substrato macio. Neste caso a espessura do revestimento também influencia as características do desgaste. Caso o filme seja espesso (Figura 9c), o processo é regido pelas características do filme e, em função de sua rigidez o filme suporta a carga aplicada, reduzindo a deformação do substrato. As condições de atrito são mais favoráveis comparadas com os revestimentos duros finos pela redução do sulcamento ou efeitos de histerese devido à deformação do substrato, o sulcamento do revestimento é impedido pela alta dureza e a área de contato entre o revestimento e a contra face, em que o cisalhamento ocorre, é reduzida devido à diminuição da deflexão[118].

Se o revestimento for muito fino, como Figura 9d, ele perde a capacidade de suportar a carga. A função do revestimento é, portanto, a de separar o substrato da contra face e evitar o sulcamento do substrato pelo endurecimento da superfície. Estes efeitos foram propostos e estudados por Bull e Rickerby [5]. A prevenção do sulcamento tem o efeito de reduzir tanto o atrito quanto o desgaste. Um aumento de resistência ao cisalhamento na interface de contato com o revestimento duro tem um efeito crescente sobre o atrito.

Esta pode ser a explicação para os coeficientes de atrito muito elevados que geralmente ocorrem nos contatos de revestimentos duros finos. O aumento de fricção por um aumento da força de cisalhamento geralmente parece ser mais dominante do que a redução no atrito, devido à diminuição do sulcamento. Quando carregado, o revestimento irá defletir de acordo com a deformação do substrato. A deformação repetida do revestimento pode causar a fratura ou trincas de fadiga que destroem o revestimento.

## *Rugosidade superficial*

### *Rugosité de surface*

O efeito da rugosidade superficial não pode ser negligenciado, tendo em conta que superfícies extremamente polidas são raras em materiais de engenharia. O efeito de superfícies rugosas nos revestimentos está mostrado nas Figura 9e-h e será descrito caso a caso a seguir:

i. riscamento (Figura 9e)

Para revestimentos espessos e macios a rugosidade do substrato pode ser negligenciada, se for consideravelmente menor que a espessura da película. No entanto, em situações em que a rugosidade da superfície é de cerca de uma ordem de grandeza menor do que a espessura da camada, efeitos no atrito são observados.

O deslizamento em uma superfície rugosa irá ter um efeito similar sobre o sulcamento por atrito, como descrito acima para superfícies lisas, mas, além disso, haverá efeitos de rugosidade superficial para serem considerados. No entanto, cada uma das asperezas na superfície, irá contribuir com um efeito de micro sulcamento durante o atrito [119].

ii. penetração (Figura 9f)

A penetração de asperezas através da película irá provocar um aumento da resistência ao cisalhamento e de sulcamento do substrato ou da contra face, com um considerável aumento do atrito como um resultado. O aumento no atrito é iniciado quando a espessura do revestimento diminui ao mesmo nível que a rugosidade da superfície de [7].

iii. área de contato reduzida e sobreposição (Figura 9g)

Quando uma superfície rugosa é recoberta com um filme rígido e espesso, a rugosidade da superfície pode ser mantida ou nivelada, dependendo do método de obtenção do revestimento. Quando esfera rígida deslizante está se movendo sobre tal superfície, a ausência de deformações elásticas ou plásticas resultará na situação de contato mostrado na Figura 9g onde a contra face se move sobre um pequeno número de asperezas. A área de aderência eficaz entre as superfícies de deslizamento é, então,

reduzida. Esta situação só pode prevalecer com combinações de materiais muito duros e resistentes, porque a pressão de contato nas asperezas será extremamente alta.

iv. fadiga de asperezas (Figura 9h)

Uma esfera deslizante que se move sobre uma camada fina e dura recobrindo um substrato macio resultará em deformação plástica ou elástica do substrato, como mostrado na Figura 9h. No caso de superfícies ásperas, isso resulta num aumento do número de contatos e diminuiu as tensões nas asperezas tendo em vista que um maior número de asperezas são portadoras da carga. Como as asperezas são repetidamente carregadas pela contra face deslizante, existe uma alta probabilidade de falha de fadiga. Este comportamento foi observado por Sue e Troue [120] para o aço revestido de estanho.

**Debris**

**Débris**

Partículas soltas ou debris estão frequentemente presentes nos contatos de deslizamento. Eles podem se originar a partir do ambiente circundante ou serem gerados por diferentes mecanismos de desgaste no contato. Sua influência sobre o atrito pode, em algumas condições de contato ser considerável, dependendo do diâmetro das partículas, espessura do revestimento e da relação da dureza das partículas, revestimento e substrato. Quatro mecanismos podem ocorrer com a presença de debris na interface:

Primeiro considerando o caso de partículas rígidas com um diâmetro consideravelmente menor do que a espessura de um revestimento macio sobre um substrato duro, como mostrado na Figura 9i. Quando as partículas são introduzidas no contato, começam a ser pressionadas para dentro do revestimento macio e incorporadas no mesmo, sem qualquer contato com o substrato. Estas partículas podem ter um efeito de riscamento da superfície durante o atrito, no entanto, o atrito é, preferencialmente, controlado pelos mecanismos de sulcamento descritos acima.

Para revestimentos finos e macios, onde as dimensões das partículas são da mesma ordem de grandeza ou maiores do que a espessura do revestimento e da rugosidade da superfície, como mostrado na Figura 9j, a sua influência sobre o atrito pode ser importante. Se a dureza das partículas é maior do que do revestimento, mas mais suave



do que o substrato, então eles serão facilmente aprisionados pela rugosidade da contra face ou parcialmente incorporados no revestimento suave, tal como no caso de penetração de asperezas. O atrito vai aumentar por causa de partículas que sulcam o revestimento.

A introdução de pequenas partículas no contato de deslizamento de superfícies duras e ásperas, como mostrado na Figura 9k, não torna os mecanismos tribológicos mais severos. As partículas serão escondidas nos vales formados pelas asperezas enquanto o deslizamento ocorre no topo aspereza. Assim, as partículas não terão qualquer efeito sobre o atrito ou o desgaste.

Se partículas grandes são inseridas na interface entre dois corpos deslizantes, como na Figura 9l, e têm uma dureza menor do que a das superfícies, elas serão esmagadas e destruídas sob a carga de contato, com a redução do tamanho dos debris existe um aumento no atrito. Se as partículas têm uma dureza maior do que as superfícies, o processo de sulcamento da superfície se instaura e o mecanismo é o mesmo descrito anteriormente.

### f. Em direção aos trabalhos de tese

As ligas de titânio são muito utilizadas em diferentes aplicações industriais, desde a indústria aeroespacial até aplicações biomédicas[3,4,121], no entanto, quando expostas a esforços mecânicos superficiais, como desgaste, perdem muito de suas características desejáveis[1,2]. Tendo em vista melhorar as propriedades de superfície, a aplicação de tratamentos de superfície torna-se uma interessante alternativa.

Dentro do âmbito dos tratamentos de superfície, o revestimento com revestimentos protetores é uma das técnicas mais aceitas e difundidas. Tendo em vista a facilidade operacional e efetividade na proteção e melhora das características superficiais do metal base. Usualmente revestimentos metálicos [122,123] ou de compostos metálicos duros [124,125] são utilizados na proteção contra o desgaste de ligas de titânio. No entanto, neste trabalho de pesquisa foi decidido pela utilização de um revestimento de carbono amorfo, de certo modo conhecido e estudado para aplicações em que o material base esteja sujeito a esforços mecânicos de desgaste. O carbono amorfo, por tratar-se de um híbrido de hibridização  $sp^2:sp^3$ [10] possui características que por um lado se assemelham às do diamante, como alta dureza [49] e às da grafita, em especial no que diz respeito ao efeito lubrificante [46].

Normalmente filmes de carbono amorfo são obtidos a partir de técnicas em fase vapor, como PVD[44,126] e CVD[42,43]. Estas técnicas são muito difundidas e estudadas, por outro lado possuem uma série de desvantagens experimentais, no que diz respeito à obtenção dos filmes de carbono. O primeiro objetivo deste trabalho é, portanto, definir uma metodologia concisa na obtenção do mesmo tipo de filme por via líquida, baseado nas observações de Namba [14] que demonstrou que materiais obtidos em fase vapor podem ser, alternativamente, obtidos por via líquida, desde que as condições experimentais sejam adaptadas.

A eletrodeposição de filmes de carbono, utiliza uma configuração padrão de dois eletrodos, constituídos do eletrodo de trabalho como cátodo e do contra eletrodo como anodo, imersos em um eletrólito, que funciona como fonte de moléculas  $CH_3$ , as quais sofrem um processo de redução com a aplicação de uma tensão elétrica. De modo geral utilizam-se líquidos orgânicos como eletrólitos, por possuírem grande quantidade de moléculas  $CH_3$  e alta constante dielétrica [16], favorecendo a polarização e ativação das

moléculas, para posterior reação de redução sobre a superfície do eletrodo, formando carbono, hidrogênio e água como produtos da reação[77]. A literatura propõe DMF e ACN como os eletrólitos mais largamente difundidos para a aplicação em eletrodeposição. O grande obstáculo à utilização destes líquidos orgânicos como eletrólitos na obtenção de filmes de carbono por via eletroquímica diz respeito a sua baixa condutividade, da ordem de alguns  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [127], o que acaba por dificultar a polarização das moléculas. Conseqüentemente, altas tensões elétricas são necessárias para que o processo seja conduzido de maneira efetiva. Neste contexto insere-se o objetivo principal deste trabalho de pesquisa: aumentar a eficiência da eletrodeposição de filmes de carbono por eletrodeposição, medidos pelo aumento da taxa e deposição dos mesmos.

Partindo do proposto na literatura como eletrólitos, e embasado no conceito de eletrólito suporte, foi utilizado um aditivo com o intuito de aumentar a condutividade do eletrólito sem adicionar reações adicionais durante o processo [82]. Zhang et al [63] utilizaram soluções aquosas de acetonitrila visando aumentar a condutividade do meio e facilitar as reações, no entanto a adição de água insere uma série de reações paralelas que podem competir com a redução do carbono na superfície. De modo inovador, optamos por utilizar um eletrólito suporte orgânico como aditivo à DMF, o qual, além do aumento da condutividade possui compatibilidade físico-química com o eletrólito base.

A escolha dos líquidos iônicos para esta aplicação veio da conhecida gama de aplicações eletroquímicas onde são, atualmente, utilizados [94,97]. Anouti et al [128]mostraram que a adição de pequenas quantidades de líquidos iônicos em DMF acarretou um aumento significativo na condutividade. A proposta deste trabalho foi de utilizar este mesmo conceito com um líquido iônico competitivo, de desenvolvimento e produção nacional. No caso, o líquido iônico utilizado foi o lactato de 2-hidroxietanolamina (2HEAL). Este líquido iônico apresenta vantagens como baixo custo e simplicidade de produção. A partir da DMF pura foram adicionadas alíquotas do líquido iônico, em diferentes concentrações, visando avaliar a influência da quantidade de líquido iônico na taxa de deposição e nas características dos filmes formados. Medidas de espessura de camada foram efetuadas para avaliar o aumento da taxa de deposição, para uma tensão aplicada e um tempo de deposição constantes. Os filmes foram caracterizados quanto a sua morfologia superficial, o que traz, além de informações de rugosidade superficial, uma ideia do mecanismo de formação dos filmes.

A literatura mostra que para uma efetiva proteção frente ao desgaste é necessário manter uma relação adequada de hibridizações  $sp^3:sp^2$ , de modo a possuir dureza adequada e quantidade suficiente de cristalitos de grafita, aumentando o efeito lubrificante do material [43,49]. Os filmes serão, portanto, avaliados por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman, com o intuito de identificar o tipo de estruturação dos filmes e comparar a quantidade de hibridização  $sp^3:sp^2$  e de quantidade/tamanho de cristalitos de grafita entre os diferentes sistemas estudados.

As propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos serão avaliadas para os diferentes sistemas, obtidos com e sem a presença de líquido iônico como aditivo. Este estudo prevê estabelecer uma correlação entre as transformações físico-químicas e estruturais dos diferentes revestimentos e suas propriedades mecânicas superficiais.

#### *f. Vers mes travaux de thèse*

Les alliages de titane sont largement utilisés dans différentes applications industrielles, de l'aéronautique aux applications biomédicales [3,4,121]. Cependant, lorsqu'ils sont exposés en surface à des contraintes mécaniques, celles-ci peuvent notamment occasionner de l'usure, et les pièces perdre une grande partie de leurs fonctionnalités [1,2]. Pour améliorer les propriétés de surface, l'application de traitements de surface protecteurs est donc une alternative viable.

Dans le cadre de traitements de surface, le recouvrement de la surface avec des revêtements de protection est l'une des techniques les plus reconnues et les plus répandues. Ceci est dû à leur facilité d'utilisation et à l'efficacité de leur protection et de l'amélioration des caractéristiques de surface du métal de base. Habituellement des revêtements métalliques [122,123] ou des phosphates ou nitrures de métaux durs [124,125] sont utilisés pour protéger contre l'usure les alliages de titane. Cependant, dans ce travail, il a été décidé d'élaborer et d'analyser un revêtement de carbone amorphe, matériau connu et étudié pour des applications dans le domaine de la tribologie. Le carbone amorphe, parce qu'il s'agit d'un matériau constitué d'atomes hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  [10] présente des caractéristiques intermédiaires entre d'une part celles du diamant, comme la dureté élevée [49] et celles du graphite, en particulier en ce qui concerne l'effet un lubrifiant [46].

Habituellement, les films de carbone amorphe sont obtenus à partir des techniques en phase vapeur PVD, comme [44,126] et CVD [42,43]. Ces techniques sont très répandues et étudiées d'autre part ont une série d'inconvénients expérimentaux par rapport à l'obtention des films de carbone. Le premier objectif de cet article est donc de définir une méthodologie concise à obtenir le même type de film par voie liquide, basée sur des observations de Namba [14] qui a montré que des éléments obtenus dans la phase vapeur peuvent être encore obtenus par voie liquide étant donné que les conditions expérimentales soient adaptées.

Les films carbone par électrolyse, en utilisant une configuration classique à deux électrodes de l'électrode constituée comme cathode et la contre-électrode comme anode, immergés dans un électrolyte, qui agit comme une source de molécules CH<sub>3</sub>, qui subit un processus de réduction avec l'application d'une tension électrique. En général, les liquides organiques sont utilisés comme électrolytes, parce qu'ils ont de grandes quantités de molécules CH<sub>3</sub> et une constante diélectrique élevée [16], ce qui favorise l'activation et la polarisation des molécules pour la réaction de réduction ultérieure de la surface de l'électrode, formant du carbone, de l'hydrogène et l'eau que la réaction [77] produit. La littérature propose DMF et ACN comme les électrolytes diffusés plus largement pour l'application dans la galvanoplastie. L'obstacle majeur à l'utilisation de ces liquides organiques comme électrolytes dans l'obtention de films de carbone par l'intermédiaire électrochimiques concerne sa faible conductivité de l'ordre de quelques  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [127]. Ce qui rend difficile la polarisation de molécules, pour des tensions aussi élevées sont nécessaires pour que le processus se déroule efficacement. Dans ce contexte, il entre dans l'objectif principal de cette étude: accroissement de l'efficacité de dépôt électrolytique de couches de carbone par dépôt électrolytique, mesurée par la vitesse de dépôt et la même augmentation.

A partir des électrolytes proposés dans la littérature comme la terre et sur le concept de l'utilisation d'un électrolyte support d'additif en vue d'augmenter la conductivité de l'électrolyte sans ajouter de réactions supplémentaires au cours du processus [82]. Zhang et al [63] ont utilisé des solutions aqueuses de l'acétonitrile afin d'améliorer la conductivité du milieu et de faciliter la réaction, cependant, l'addition de l'eau entre dans une série de réactions parallèles qui peuvent entrer en concurrence avec la réduction du carbone sur la surface. D'une manière innovante, nous avons choisi d'utiliser un

électrolyte organique comme additif au DMF, qui, outre l'augmentation de la conductivité a une compatibilité physique et chimique avec l'électrolyte de base.

Le choix de liquides ioniques pour cette application est venue de l'aire de répartition connue d'applications électrochimiques qui sont actuellement utilisés [94,97]. Anouti et al [128] ont montré que l'addition de petites quantités de liquides ioniques dans du DMF a donné lieu à une augmentation significative de la conductivité. Le but de notre recherche était d'utiliser ce même concept avec un développement compétitif liquide ionique et la production nationale. Dans ce cas, le liquide ionique utilisé était hydroxietanolamina 2-lactate (2HEAL). Ce liquide ionique présente l'avantage de la simplicité et faible coût de production. A partir des taux de DMF pur liquide ionique ont été ajoutés à différentes concentrations, afin d'évaluer l'influence de la quantité de liquide ionique dans la vitesse de dépôt et les caractéristiques des films formés. Mesures d'épaisseur de la couche seront effectuées pour évaluer l'augmentation du taux de dépôt pour une tension appliquée et un dépôt constante de temps. Les films sont caractérisés par leur morphologie de surface, qui porte à la fois des informations de la rugosité de surface, une idée du mécanisme de formation de films.

La littérature montre que pour une protection efficace contre l'usure est nécessaire pour maintenir un taux adéquat d'hybridations  $sp^3$ :  $sp^2$  de manière à avoir une rigidité suffisante et une quantité suffisante de cristallites de graphite, en augmentant l'effet lubrifiant de la matière [43,49]. Les films seront donc évalués par infra-rouge et spectroscopie Raman pour identifier le type de structure des films et de comparer le montant des obligations  $sp^3$ : $sp^2$  et quantité/taille des cristallites de graphite entre les différents systèmes étudié.

Les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements sont évaluées pour différents systèmes obtenus avec et sans la présence du liquide ionique en tant qu'additif. Cette étude fournit une corrélation entre les transformations physico-chimiques et structurales de différents revêtements de surface et les propriétés mécaniques.

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

## CHAPITRE 2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### a. Técnicas de elaboração

### a. Techniques d'élaboration

#### *a.i. Preparação da superfície*

#### *a.i. Préparation de surface*

Neste trabalho de pesquisa foi utilizada uma liga de titânio grau 5 (Ti6Al4V) como substrato, a Tabela 3 apresenta a composição química da liga. Amostras circulares de 9 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram cortadas para as deposições.

Tabela 3. Composição química em % atômica da liga de titânio Ti6Al4V.

Tableau 3. Composition chimique en % atomique de l'alliage de titane Ti6Al4V.

N	C	H	Fe	O	Al	V	Y	Ti
0,008	0,010	0,0026	0,10	0,11	6,00	3,92	0,0010	bal

As amostras do substrato foram preparadas de modo a homogeneizar e padronizar a superfície, com o objetivo de obter um acabamento superficial bastante refinado, com rugosidade baixa e homogênea. Para tal as amostras foram lixadas papel abrasivo de SiC, granulometrias #400, #800, #1200, #2500 e #4000. Posteriormente as amostras lixadas passaram por um processo de polimento manual, utilizando pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ . Após o polimento, as amostras foram limpas com etanol e secas com ar frio. O mesmo procedimento de preparação de superfície para deposição foi utilizado para a preparação das amostras em corte transversal e para análise metalográfica.

*a.ii. Formulação das soluções de deposição*

*a.ii. Formulation des solutions de dépôt*

A solução de deposição utilizada, inicialmente, neste trabalho foi um dos eletrólitos clássicos de obtenção de filmes de carbono por eletrodeposição: N,N-Dimetilformamida (DMF). Estes líquidos orgânicos são conhecidos na literatura por possuírem características adequadas, e são escolhas usuais como fontes de carbono na obtenção de filmes por eletrodeposição.

Por serem pouco condutores estes líquidos orgânicos apresentam baixa taxa de deposição dos filmes de carbono. Com o intuito de melhorar a taxa de deposição do filme de carbono obtido a partir de DM foi adicionado a essa solução o líquido iônico prótico 2-hidroxietilamoníaco lactato (2HEAL), como aditivo orgânico. A adição desse dopante tem como objetivo atuar como eletrólito suporte, não interferindo nas reações de formação do filme, mas apenas aumentando a condutividade do eletrólito e, assim, facilitando a polarização e ativação das moléculas orgânicas responsáveis pela redução do carbono na superfície do substrato, como observado por Anouti et al [128] em seu estudo sobre o aumento da condutividade da DMF através da adição de líquidos iônicos e embasado nos conceitos de eletrólito suporte e aplicação de líquidos iônicos como soluções de deposição de revestimentos metálicos [82].

A utilização de líquidos iônicos como eletrólito suporte em processos eletroquímicos em meio aquoso, têm sido estudado nos últimos anos[84], tornando-os uma escolha adequada para a aplicação, também, em eletrólitos orgânicos[82]. O líquido iônico prótico, à base de etilamoníaco e ácido láctico, foi sintetizado na pelo grupo de termodinâmica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da



Bahia, através de reação de neutralização Brønsted, obtendo como produto final o lactato de 2-hidroxiethylamina (2HEAL) [129], um sal orgânico líquido na temperatura ambiente.

A partir da DMF foram feitas soluções utilizando três diferentes concentrações do líquido iônico 2HEAL, visando avaliar a influência do dopante nas características dos filmes obtidos. Para tal, foram tomados 100 mL de DMF e adicionadas 30 µL, 50 µL e 100 µL de 2HEAL originando soluções com 0,03%, 0,05% e 0,1% de 2HEAL em DMF, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4. A Figura 11 representa as estruturas químicas dos dois precursores das soluções de deposição.

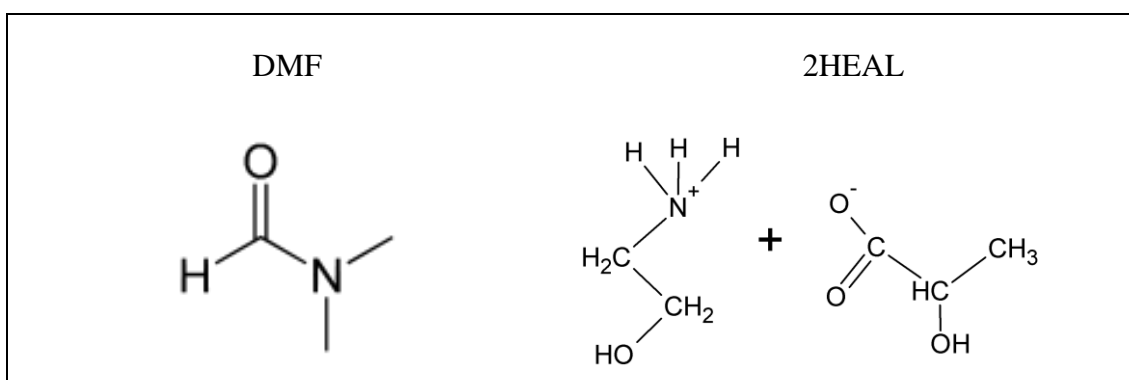


Figura 11. Estruturas dos precursores utilizados na preparação das soluções de deposição.

Figure 11. Structures des précurseurs utilisés dans la préparation des solutions de dépôt.

Tabela 4. Composição das soluções utilizadas como eletrólitos na eletrodeposição dos filmes de carbono (% volumétrica).

Tableau 4. Compositions des solutions utilisées comme électrolytes pour l'électrodéposition de couches de carbone(% volumique).

<i>Designação</i>	<i>Concentração em Líquido Orgânico N,N-Dimetilformamida (%vol.)</i>	<i>Concentração em líquido iônico 2HEAL(%vol.)</i>
DMF	100%	-
DMF30LI	99,97%	0,03%
DMF50LI	99,95%	0,05%
DMF100LI	99,90%	0,1%

b. Obtenção dos filmes de carbono

b. Conditions d'obtention des films de carbone

Para a deposição dos filmes de carbono foi utilizada a técnica de eletrodeposição com uma célula de dois eletrodos: o eletrodo de trabalho (WE) que consiste do substrato a ser revestido, no caso a liga de titânio Ti6Al4V; e o contra eletrodo (CE) que consiste de uma placa de grafita de dimensões 15 mm x 5 mm x 150 mm. O eletrodo de trabalho foi colocado em um suporte de polietileno visando isolar a amostra e definir uma área padrão (0,31 cm<sup>2</sup>) para a deposição dos filmes, além de possibilitar a conexão com o circuito externo. Os dois eletrodos são, então, inseridos no eletrólito, que está contido em uma célula com circulação de água para o controle de temperatura através de um banho termostático (Figura 12). Como eletrólito foram utilizadas as quatro soluções apresentadas na Tabela 4.

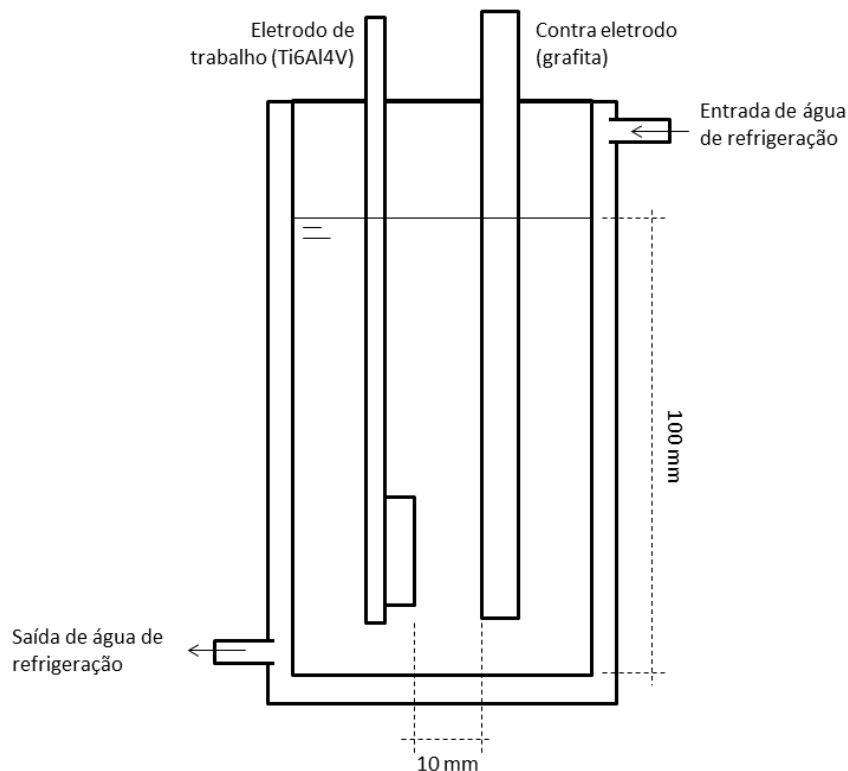


Figura 12. Desenho esquemático do dispositivo de deposição.

Figure 12. Représentation schématique du dispositif de dépôt.

### *b.i. Parâmetros de deposição*

### *b.i. Paramètres de d'électrodeposition*

Como mencionado anteriormente, a tensão utilizada no processo de deposição é um fator fundamental na eletrodeposição dos filmes de carbono, tendo em vista que é a responsável pela polarização e ativação das moléculas orgânicas e consequente redução de carbono na superfície do eletrodo de trabalho. Com base na literatura e em trabalhos prévios [130] uma tensão, catódica em relação ao eletrodo de trabalho, de 1200 V, foi utilizada na eletrodeposição. Esta tensão é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo utilizando uma fonte de alta tensão, com capacidade de 2000 V e 1 A. Durante as deposições a temperatura do banho de refrigeração foi mantida constante em 20 °C, a temperatura do eletrólito durante a deposição foi monitorada através de um termopar posicionado logo acima do eletrodo de trabalho, mantendo-se em torno de 40 °C e o tempo de deposição também foi mantido constante em 24 h.

As correntes de deposição foram monitoradas através de um amperímetro montado em série no circuito, com aquisição digital de dados, o que possibilitou acompanhar a evolução da corrente com o tempo de deposição. Após a deposição, as amostras revestidas com o filme de carbono foram lavadas com água destilada e secas com ar frio.

### *c. Técnicas de caracterização*

### *c. Techniques de caractérisation*

#### *c.i. Análises físico-químicas das soluções*

#### *c.i. Analyses physicochimiques des solutions*

O líquido iônico puro foi analisado por ressonância magnética nuclear (RMN), em equipamento Varian 400 MHz, utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Foram analisados os espectros de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

As soluções de deposição, com e sem a presença de líquido iônico, foram analisadas, inicialmente quanto à condutividade e pH, utilizando um condutivímetro/pHmetro de bancada (BEL-W12D, sensor K=1,0 precisão de  $\pm 1\%$ ). Esta análise teve por objetivo verificar a influência do líquido iônico na condutividade e no pH do eletrólito.

Tendo em vista analisar as modificações que ocorrem na solução durante o processo de deposição, as mesmas foram analisadas através de espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR). Tanto as soluções de partida, com e sem líquido iônico, quanto as mesmas soluções após o processo de deposição.

Com base no fato de que o mecanismo de deposição passa por um processo de formação de água, a análise da quantidade de água antes e após a deposição em cada eletrólito estudado, pode ser determinante para verificar as reações de formação dos filmes de carbono. Para tal foram feitas medidas de quantidade de água utilizando um titulador Karl Fisher.

#### *c.ii. Análises físico-químicas e estruturais dos revestimentos*

#### *c.ii. Analyses physico-chimiques et structurales des dépôts*

As espectroscopias de infravermelho e Raman trazem informações sobre a estrutura molecular das amostras. Permite identificar as funções químicas pela detecção dos modos de vibração característicos das diferentes ligações químicas. Os espectros de infravermelho dos filmes foram obtidos diretamente nas amostras recobertas, pela técnica de refletância difusa em incidência rasante através de um espectrômetro Nicolet Nexus 510P.

Os espectros Raman por sua vez foram obtidos em espectrômetro Labram HR 800 Horiba-Jobin&Yvon, equipado com laser HeNe ( $\lambda = 532$  nm). Foram feitas análises com magnificação de 100x, com filtro de opacidade do laser ( $W = 18$  mW) com tempos de exposição de 60 s a 240 s e 5 acumulações. Foram feitas varreduras em altura para identificar a posição focal com melhor resposta em termos de sinal Raman, utilizando um range de 10 mm com steps de 1 mm.

Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) é uma técnica utilizada para analisar a composição de superfícies sólidas e filmes finos por pulverização catódica na superfície da amostra com um feixe de íons primário e coletando e analisando os íons secundários ejetados da superfície da amostra. A razão massa/carga dos íons secundários é medida com um espectrômetro de massa para determinar a composição elementar, isotópica, ou molecular da superfície a uma profundidade de 1 a 2 nm. Devido à grande variação nas probabilidades de ionização entre os diferentes materiais, SIMS é geralmente considerado como sendo uma técnica qualitativa, embora a quantificação seja possível com o uso de padrões. SIMS é a técnica de análise de superfície mais sensível, com limites de detecção elementares que variam de partes por milhão a partes por bilhão. A técnica SIMS foi utilizada para análise elementar das amostras em corte transversal, visando identificar a composição dos filmes e modificações do substrato. Para tal foi utilizado um espectrômetro SIMS (CAMECA IMS 4F6).

Difração de raios-x (DRX) foi utilizada para identificar a possível cristalinidade dos filmes de carbono além das fases do titânio de compostos intermediários formados durante a deposição. As análises foram executadas em equipamento Bruker AXS D4 ENDEAVOR automatizado com geometria Bragg-Brentano munido de tubo de raios-x em cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ ). As análises foram feitas em um domínio angular de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  ( $2\theta$ ).

### *c.iii. Caracterizações microestruturais e morfológicas dos filmes*

### *c.iii. Caractérisations microstructurales et morphologiques des dépôts*

Amostras do substrato polidas, sem revestimento, foram atacadas com reagente de Kroll modificado (4 vol% HF + 3 vol% HNO<sub>3</sub> + 93 vol% H<sub>2</sub>O), por 5 ou 15 segundos com posterior enxague em água corrente e observação no microscópio óptico (Keyence 3D VHX-700F series)[131]. Este procedimento possibilita a verificação da microestrutura de partida do material.

A morfologia da superfície do substrato sem revestimento e após a deposição dos filmes foi analisada por técnicas de microscopia óptica (MO). Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio JEOL 6060, aceleração de 20 KV, WD de 10 mm

em modo elétrons secundários e retroespalhados, bem como por MEV-FEG, em microscópio JSM 6700F, com feixe de elétrons gerado por efeito de campo.

A análise em microscopia de força atômica (AFM) possibilita verificar a morfologia e rugosidade de superfície ao nível nanométrico, identificando a forma de crescimento dos filmes e a rugosidade local. A técnica de AFM foi executada em equipamento Shimadzu SPM 9500, equipado com sonda de modo dinâmico, área de análise 2,0 x 2,0  $\mu\text{m}$ .

Como a rugosidade local não representa necessariamente a rugosidade medida em uma área superficial maior das amostras, foram feitas medidas de rugosidade superficial por interferometria de luz branca, utilizando um equipamento Zygo (New View 100), equipado com microscópio óptico, magnificação de 20X, área de análise de 0,70  $\mu\text{m}$  x 0,70  $\mu\text{m}$ . A análise de rugosidade através das franjas de interferometria foi possível utilizando um filtro de controle de pontos de 0,1 e tempo de análise de 20 s.

Para a análise em corte transversal das amostras depositadas foram utilizadas duas metodologias: a primeira delas nos sistemas sem dopante, no qual foi depositada uma camada de ouro na superfície do filme, com o intuito de encapsular o filme e formar uma interface entre o filme e a resina de embutimento, posteriormente a amostra foi embutida com resina epoxy, cortada com serra a fio diamantada e novamente embutida e polida com o procedimento padrão de metalografia descrito na preparação de superfícies;

A segunda metodologia, utilizada nos filmes obtidos com presença de dopante consistiu de embutimento direto da amostra com resina epoxy, seguido do corte com serra a fio diamantada e polimento metalográfico. Em ambos os casos os cortes transversais foram analisados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura, quer seja em microscópio JEOL 6060 ou em microscópio JEOL JSM 6700F com feixe de elétrons gerado por efeito de campo (MEV-FEG).

*c.iv. Caracterizações mecânicas*

*c.iv. Caractérisations mécaniques*

A técnica de nano indentação consiste em penetrar um indentador de geometria bem definida sobre a superfície da amostra, aplicando uma carga crescente perpendicular à superfície. Mantém-se esta carga por certo período de tempo após o qual a mesma é removida. A etapa de aplicação da carga é chamada de carga e a remoção da carga de descarga. A marca de indentação gerada traz informações da natureza elástica/plástica do material, e através da medida da profundidade de penetração e de dados do material permite remontar o módulo de elasticidade e a dureza. A Figura 13 mostra uma curva típica de carga e descarga durante um teste de nanoindentação. Segundo essa representação, onde “a” é a curva de carga, “b” de descarga e “c” tangente a curva b e no ponto  $F_{\max}$ .

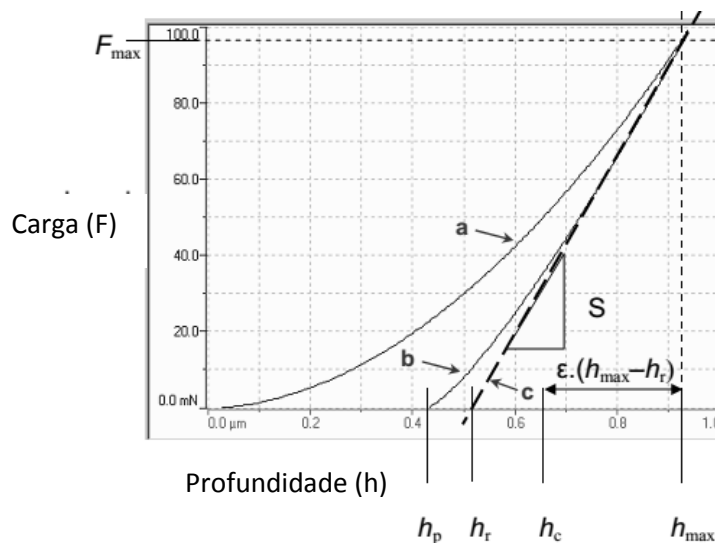


Figura 13. Representação esquemática de uma curva de carga e descarga durante um teste de nanoindentação.

Figure 13. Représentation schématique d'une courbe de chargement et de déchargement lors d'un essai de nanoindentation.

É possível, então, obter os dados para o cálculo do módulo de elasticidade  $E_{IT}$ , segundo:

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}}$$

$E_i$  = Módulo de elasticidade do indentador (1141 GPa)

$\nu_i$  = Coeficiente de Poisson do indentador (0,07)

$\nu_s$  = Coeficiente de Poisson da amostra

$$S = m \cdot F_{\max} \cdot (h_{\max} - h_p)^{-1}$$

$m = 2$  (indentador cônico)

E a dureza, segundo:

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p}$$

$F_{\max}$  = Carga máxima

$A_p$  = Área projetada (teórica ou calibrada)

Os ensaios de nano indentação foram executados em equipamento Ultra Nano Indenter CSM Instruments, equipado com indentador de diamante do tipo Berkovich modificado, a carga máxima aplicada foi de 10 mN, com tempo de manutenção da carga de 30 s. As medidas de profundidade de penetração são feitas de maneira automática por um sensor de deslocamento e os cálculos das propriedades mecânicas das amostras formam feitos utilizando o método de Oliver & Pharr [132].

O grau de adesão de revestimentos ao substrato é um fator determinante para sua posterior aplicação, muitas técnicas empíricas podem ser utilizadas para fornecer uma ideia da adesão. Neste trabalho foi utilizada a técnica de *nanoscratch test* ou nano



esclerometria. Esta técnica possibilita a avaliação das cargas críticas de falha de um revestimento, através da aplicação de uma carga crescente à velocidade constante, gerando no revestimento um deslocamento lateral de material. A partir da análise da trilha formada na amostra, podem-se identificar os fenômenos de deformação plástica, deslocamento lateral de material, fissuração e deslocamento do filme, correlacionando-os com as respectivas cargas críticas. A análise destes fenômenos permite inferir a adesão do revestimento, bem como sua natureza como predominantemente elástica ou plástica. Estas análises foram executadas em um Nano Scratch Tester CSM Instruments, com indentador cônico de ponta esférica em diamante, aplicação de carga de 3 mN a 500 mN.

A caracterização quanto a resistência ao desgaste do substrato e dos revestimentos foi feita através de testes tribológicos de fricção, os quais foram conduzidos em tribômetro CSEM em deslocamento linear, utilizando uma contra face esférica de alumina com diâmetro de 6 mm. Os testes foram realizados com a aplicação de uma carga constante de 1 N, equivalente à uma pressão de Hertz média de 400 MPa. Utilizando uma velocidade linear máxima de 0,63 cm/s. A distância desgastada variou entre 3,6 m e 10 m, sob condições de temperatura e humidade monitoradas para cada teste e variando entre 21 °C - 25°C e 55% - 65% respectivamente.

Ao final dos testes de fricção os pares tribológicos (amostra e contra face) foram analisados por microscopia óptica, visando identificar a morfologia e o tipo de desgaste, bem como por perfilometria, com o intuito de quantificar o material desgastado e os perfis das trilhas.

*d. Fluxograma das técnicas experimentais utilizadas*

*d. Organigramme des techniques expérimentales mises en oeuvre*

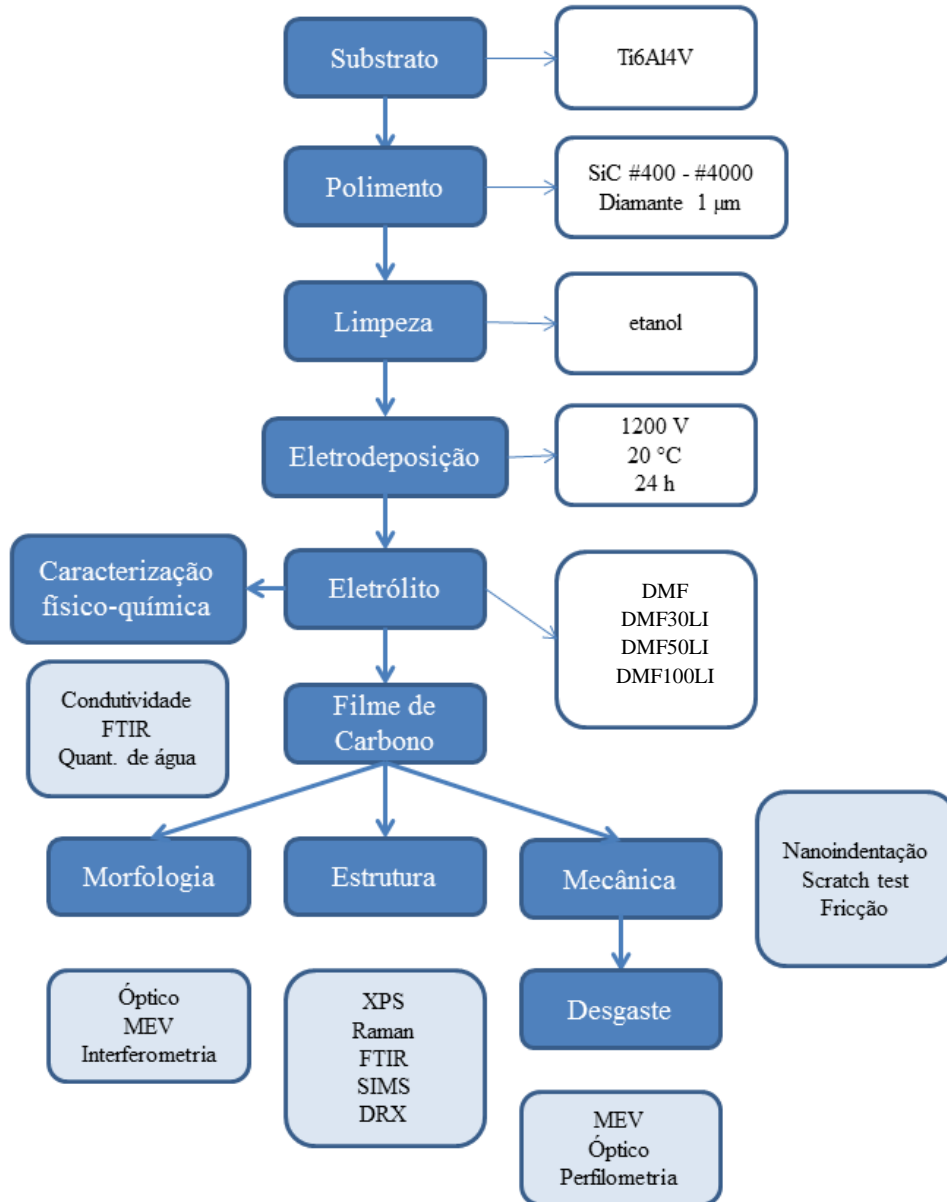


Figura 14. Fluxograma das técnicas experimentais utilizadas.

Figure 14. Organigramme des techniques expérimentales mises en oeuvre.

### *e. Resumo da metodologia empregada*

### *e. Résumé de la méthodologie utilisée*

#### *e.i. Substrat*

Les échantillons circulaires, d'un diamètre de 9 mm et d'épaisseur 1 mm d'un alliage en titane du type Ti6Al4V, ont été polis avec des papiers abrasifs de SiC, d'une granulométrie # 400 à # 4000. Par la suite les échantillons ont été soumis à un polissage manuel avec de la pâte diamantée contenant des particules de dimensions 1 µm. Cette procédure vise à uniformiser la surface de l'échantillon avec une finition de surface de faible rugosité.

#### *e.ii. Synthèse par électrodéposition*

La technique de dépôt électrolytique a été utilisée pour le dépôt des couches de carbone. La cellule de dépôt est constituée de deux électrodes (Figura 12) : l'électrode de travail et la contre-électrode respectivement constituée par le substrat d'alliage Ti6Al4V et par une plaque de graphite. L'électrode de travail montée sur un support en polyéthylène, a une aire exposée constante de 0,31 cm<sup>2</sup>, tandis que la contre-électrode a une surface de 10 cm<sup>2</sup>. La distance interélectrode est de 10 mm.

La cellule à double paroi est maintenue à une température constante de 20 °C à l'aide d'un bain thermostaté à circulation d'eau. Pour le dépôt, une tension cathodique de 1200 V est appliquée entre les électrodes, cette tension a été utilisée dans des travaux précédents et dans de nombreux travaux de la littérature [55,102]. Le temps de dépôt influant directement sur l'épaisseur du film formé, notre étude a été menée avec un temps fixe de dépôt de 24 h. Au cours du processus, le courant de dépôt et la température sont enregistrés par un système d'acquisition numérique, ce qui permet d'analyser les variations transitoires de courant et de température au cours du dépôt.

Dans cette étude, pour l'obtention de films de carbone par électrodéposition, il a été utilisé initialement comme solution de dépôt l'électrolyte conventionnel [62,72] constitué de N,N-DiMéthylFormamide (DMF), mais qui a comme inconvénient sa faible

conductivité (< 2,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [127]). Nous avons vu que l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte support dans des procédés électrochimiques en milieux aqueux a été largement étudiée [97–99]. Pour cette raison une étude a été menée sur l'effet de l'ajout de liquide ionique comme électrolyte support dans l'électrolyte au DMF.

Un liquide ionique protique ayant comme base l'éthanolamine et l'acide lactique, a été synthétisé par réaction de neutralisation de Brønsted et le produit final est le Lactate de 2-HydroxyEthanolAmine (2HEAL), un sel organique liquide à la température ambiante, utilisé dans ce travail. Dans le but d'accroître la conductivité des solutions de dépôt à base de DMF, le 2HEAL a été ajouté en différentes proportions à l'électrolyte. Ce liquide ionique, s'il agit comme un électrolyte support en augmentant la conductivité de l'électrolyte devrait donc favoriser la polarisation et l'activation des molécules organiques à l'origine de la réaction de réduction des composés organiques et de la formation du carbone à la surface de l'électrode.

A partir du DMF ont été produites trois solutions en utilisant différentes concentrations de liquide ionique afin d'évaluer l'influence de cet électrolyte support sur les caractéristiques des films. A cet effet, un volume de 100 mL de DMF a été prélevé et ont été ajoutés 30  $\mu\text{L}$ , 50  $\mu\text{L}$  et 100  $\mu\text{L}$  de 2HEAL correspondant à une teneur volumique d'environ 0,03%, 0,05% et 0,1%, respectivement.

### *e.iii. Techniques de caractérisation*

#### **Caractérisation physique-chimique**

La conductivité et le pH des solutions de dépôt à différentes concentrations en 2HEAL ont été mesurés. Afin d'analyser les modifications des solutions durant le processus de dépôt, les solutions avec ou sans liquide ionique ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avant et après dépôt.

Etant donné que le mécanisme de formation de films de carbone s'accompagne d'un processus de formation d'eau [133], la quantité d'eau avant et après dépôt pour chaque électrolyte a été évaluée avec un titreur Karl Fisher.

La spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman fournissent des informations sur la structure moléculaire des échantillons et permettent d'identifier les fonctions chimiques en détectant les modes de vibration des différentes liaisons chimiques. Les spectres infrarouges des films ont été obtenus directement à partir des échantillons revêtus par la technique de réflectance diffuse à incidence rasante en utilisant un spectromètre Nicolet Nexus 510P. Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre Labram HR-800 Horiba Jobin&Yvon équipé avec un laser HeNe ( $\lambda = 532$  nm). Les analyses ont été faites avec un grossissement de 100X, avec un filtre d'opacité sur le laser (puissance  $W=18$  mW) et avec des temps d'exposition de 60 s à 240 s et 5 accumulations. Des balayages verticaux, en utilisant une gamme de 10 mm par pas de 1 mm, ont été effectués afin d'identifier plus précisément la position du point focal pour une meilleure efficacité en termes de signal Raman.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectrometry* - SIMS) est une technique utilisée pour analyser la composition des surfaces solides et des couches minces. La technique consiste à effectuer une pulvérisation cathodique vers la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires puis à collecter et analyser les ions secondaires éjectés. Le rapport masse/charge des ions secondaires est mesuré avec un spectromètre de masse pour déterminer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire, sur une profondeur de 1 à 2 nm. La spectrométrie SIMS est la technique d'analyse de surface la plus sensible pour la détection élémentaire. La technique SIMS a donc été utilisée pour l'analyse élémentaire des échantillons en coupe transversale afin d'identifier la composition des films et les modifications éventuelles de composition du substrat revêtu.

La diffraction des rayons X (DRX) a été mise en œuvre pour identifier la structure des films de carbone et des composés intermédiaires, comme les hydrures de titane, pouvant se former au cours du dépôt dans le substrat au voisinage de l'interface. Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker AXS D4 ENDEAVOR équipé d'une géométrie Bragg-Brentano avec un tube à rayons X en cuivre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,541$  Å). Le domaine angulaire ( $2\theta$ ) exploré est compris entre  $10^\circ$  et  $100^\circ$ .

### *Caractérisation microstructurale et morphologique*

La caractérisation microstructurale du substrat poli et non revêtu, a été faite par microscope optique après une attaque métallographique pendant 15 secondes avec le réactif de Kroll modifié (4 vol% HF + 3 vol% HNO<sub>3</sub> + 93 vol% H<sub>2</sub>O), puis rincé à l'eau.

La morphologie de la surface des échantillons de substrat non revêtu et des échantillons après dépôt des films a été analysée par des techniques de microscopie optique (MO) et de microscopie électronique à balayage (MEB), en électrons secondaires et rétrodiffusés, en utilisant une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail de 10 mm.

L'analyse en microscopie à force atomique (AFM) en mode contact permet d'évaluer localement la morphologie et la rugosité de surface à l'échelle du nanomètre. L'équipement utilisé dans notre étude est de marque Shimadzu SPM 9500, équipé d'une sonde dynamique, avec une zone d'analyse de 2,0 x 2,0 µm.

Les mesures de rugosité locales à l'échelle nanométrique ont été complétées pour une analyse de la rugosité à l'échelle millimétrique des échantillons. Ainsi, des mesures de rugosité de surface, permettant d'analyser une zone de 0,70 mm x 0,70 mm, par interférométrie en lumière blanche ont été effectuées à l'aide d'un équipement Zygo (New View 100), équipé d'un microscope optique, grossissement X20.

Pour observer et analyser les échantillons en coupe transverse, deux méthodes de préparation ont été utilisées afin de limiter l'altération des films lors de la découpe. Dans le cas des films épais, les échantillons sont enrobés dans une résine époxy, puis découpés avec une scie à fil diamanté et subissent ensuite un polissage métallographique comme décrit dans le premier paragraphe de ce chapitre. Dans le cas particulier des films plus minces, il est d'abord déposé à leur surface une couche d'or de manière à former une interface bien identifiable entre le film de carbone et la résine d'enrobage. L'inclusion dans la résine est ensuite, comme précédemment, découpée puis polie. Dans les deux cas, les sections transversales ont été analysées par des techniques de microscopie électronique à balayage.

## Caractérisation mécanique

La technique de nanoindentation consiste à faire pénétrer un indenteur avec une géométrie bien définie dans la surface de l'échantillon par application d'une force normale à cette surface, croissante et de faible amplitude. Cette charge est ensuite maintenue constante pendant un certain intervalle de temps au bout duquel elle est déchargée. Dans la technique de nanoindentation instrumentée utilisée dans le cadre de notre travail, la profondeur de pénétration de l'indenteur est enregistrée tout au long de l'essai et il est ainsi possible de remonter au module d'élasticité et à la dureté du matériau. Les tests de nanoindentation ont été réalisés sur un équipement Ultra Nano Indenter de CSM Instruments, équipé d'un indenteur Berkovich modifié. La charge maximale appliquée était de 10 mN, avec un palier de charge de 30 s. Les mesures de profondeur de pénétration sont effectuées automatiquement par un capteur de déplacement sur la colonne de l'indenteur et le calcul des propriétés mécaniques des échantillons a été fait en utilisant la méthode d'Oliver&Pharr [132].

Le degré d'adhérence des revêtements sur le substrat est un facteur clé pour son application ultérieure. De nombreuses techniques empiriques peuvent être utilisées pour donner un ordre de grandeur de l'adhésion de revêtements comme les tests de sclérométrie, de quadrillage, de pelage, etc...[134]. Dans ce travail, la technique de sclérométrie par nanorayure à charge normale croissante a été utilisée. Cette technique permet l'évaluation précise des charges critiques de déformation ou de délamination d'un revêtement en appliquant une charge croissante, avec un déplacement latéral sur le revêtement, dans ce cas à vitesse de déplacement constante. A partir de l'analyse optique de la trace formée sur l'échantillon et des mesures d'enfoncement du pénétrateur dans l'échantillon pendant et après le chargement, il est possible d'identifier les phénomènes de déformation plastique, de fissuration et délamination du film et de les corrélérer aux charges normales critiques correspondantes. Une mesure de la force tangentielle de frottement est également effectuée pendant l'essai. Ces analyses ont été effectuées sur un Nano Scratch Tester de CSM Instruments, avec un pénétrateur conique à pointe de diamant sphérique, en appliquant une gamme de charge normale de 3 mN à 500 mN à une vitesse de déplacement de  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , pour une longueur de trace de 1mm.

Le comportement tribologique des revêtements et du substrat non revêtu a été caractérisé par des essais tribologiques en glissement menés sur un tribomètre bille/plan CSM en mode linéaire alternatif, au travers du déplacement linéaire de l'échantillon en contact avec une contre face sphérique en alumine de diamètre 6 mm. Les essais ont été réalisés en appliquant une charge normale constante de 1 N, ce qui équivaut à une pression de Hertz moyenne de 400 MPa. La vitesse linéaire maximale utilisée était de 0,63 cm/s. La distance glissée était comprise entre 3,6 m et 10 m, les conditions de température et le taux d'humidité ont été mesurées pour chaque test et avaient des valeurs comprises dans les gammes de 21 °C à 25 °C et de 55% à 65% respectivement.

Après les essais tribologiques les échantillons et les contre faces ont été analysés par microscopie optique pour déterminer la morphologie et le type d'usure. L'interférométrie optique en lumière blanche a été utilisée afin de mesurer le profil des traces et de quantifier le volume usé.



### **CAPÍTULO 3. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES DE CARBONO**

### **CHAPITRE 3. ELABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS DE CARBONE**

*a. Caracterização físico-química dos eletrólitos e o processo de eletrodeposição*

*a. Caractérisation physico-chimique des électrolytes et du processus d'électrodéposition*

*a.i. RMN do líquido iônico prótico 2HEAL*

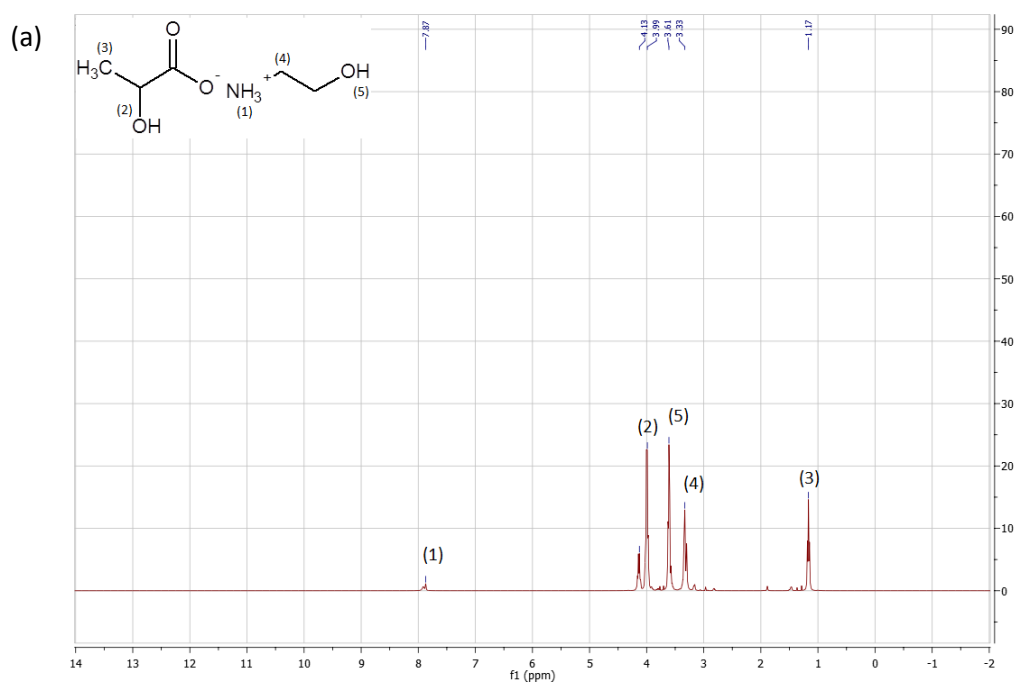
*a.i RMN du liquide ionique protique 2HEAL*

A Figura 15 apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) do líquido iônico prótico 2HEAL. É possível observar que, tanto o espectro de prótons quanto o de carbono, mostram os picos característicos da estrutura esperada para o lactato de 2-hidroxietanolamina.

No espectro de prótons ( $^1\text{H}$ ) pode-se verificar o pico correspondente ao próton móvel do  $\text{NH}_3^+$ , marcado com (1) na Figura 15a, localizado em 7,87 ppm. Os picos (2) e (5) correspondentes aos grupos  $-\text{OH}$  das funções álcool e localizam-se em 3,99 e

3,61 ppm, com um doblete para o primeiro e com um triplete para o segundo pico, considerando os seus respectivos ambientes químicos. O pico (4) corresponde aos hidrogênios pertencentes ao carbono ligado ao grupo  $\text{NH}_3^+$  e encontra-se em 3,33 ppm. O grupo metila pertencente ao ânion carboxilato tem um doblete em 1,17 ppm [135]. Há um pico em 4,13 ppm, correspondente à alguma impureza ou reagente residual.

No espectro de  $^{13}\text{C}$  (Figura 15b), pode-se constatar a presença do carbono com função carboxílica pelo pico único localizado em 181,28 ppm. Os carbonos ligados aos grupos alcoólicos (2) e (5) têm seus picos em 4,13 e 3,99 ppm. O pico do carbono ligado ao grupo  $\text{NH}_3^+$  (4) encontra-se em 41,63 ppm e o da metila do íon carboxilato está localizado em 20,31 ppm [135].



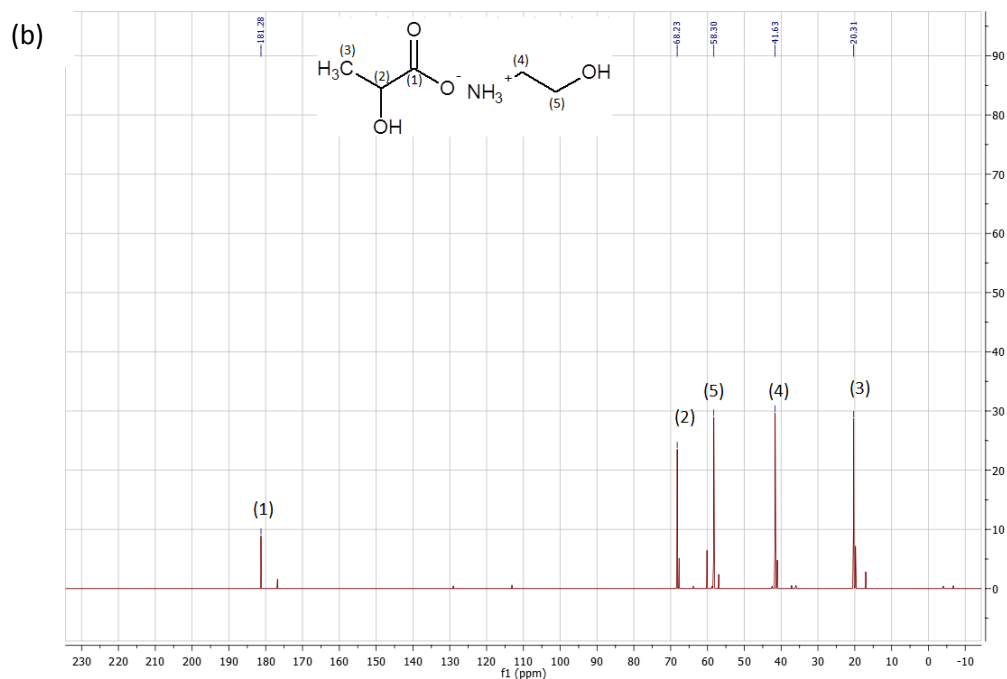


Figura 15. Espectro RMN do líquido iônico 2HEAL utilizado: (a) espectro de  $^1\text{H}$ ; (b) espectro de  $^{13}\text{C}$ .

Figure 15. Spectres RMN du liquide ionique utilisé 2HEAL : (a) spectre de  $^1\text{H}$ ; (b) spectre de  $^{13}\text{C}$ .

### *a.ii. Condutividade e pH*

### *a.ii. Conductivité et pH*

Um fator muito sensível no processo de eletrodeposição é a condutividade do eletrólito. Reduzir a resistência do eletrólito favorece a passagem de corrente para uma mesma tensão de deposição, levando em conta este aspecto, é de suma importância observar o comportamento da condutividade do eletrólito quando considerarmos a presença do dopante. Inicialmente, os líquidos orgânicos puros, possuem condutividade extremamente baixa, como pode ser observado na Tabela 5. Para DMF pura, as correntes de deposição esperadas devem ser bastante baixas.

Por outro lado, a dopagem com líquido iônico prótico 2HEAL aumenta consideravelmente a condutividade do eletrólito. A Figura 16 apresenta a dependência da condutividade com o aumento da concentração de dopante. Mesmo a adição de baixas concentrações de líquido iônico resultam em um considerável aumento na condutividade do eletrólito puro. Anouti et al [128] demonstraram que a adição de apenas  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

de formiato de octilamonio resultou em um aumento de três vezes na condutividade de DMF pura. Para os sistemas estudados neste trabalho, a adição de 0,03% 2HEAL aumentou mais de 20 vezes a condutividade do eletrólito. Notou-se, no entanto, que o aumento da condutividade diminui para altas concentrações de aditivo, este fato está relacionado com a mudança nas características de condutividade: a baixas concentrações de líquido iônico, o aumento da condutividade se dá pela soma da contribuição de cada íon livre, ao passo que para concentrações mais elevadas ocorre a formação de aglomerados, os quais têm uma mobilidade menor e, por conseguinte, retardam o processo de aumentar a condutividade. Este fenômeno foi observado por Anouti et al tanto para a adição de líquidos iônicos em soluções orgânicas, como DMF e em soluções aquosas [19].

Tabela 5. Influência da quantidade de líquido iônico 2HEAL na condutividade e pH dos eletrólitos.

Tableau 5. Influence de la quantité de liquide ionique 2HEAL sur la conductivité et le pH des électrolytes.

<i>Sistema</i>	<i>Concentração em líquido iônico 2HEAL (%vol.)</i>	<i>Condutividade [<math>\mu\text{S/cm}</math>]</i>	<i>pH</i>
DMF	-	$0,45 \pm 0,02$	10,4
DMF30LI	0,03%	$22,6 \pm 0,3$	10,3
DMF50LI	0,05%	$37,2 \pm 0,2$	10,2
DMF100LI	0,1%	$60,0 \pm 0,2$	10,1

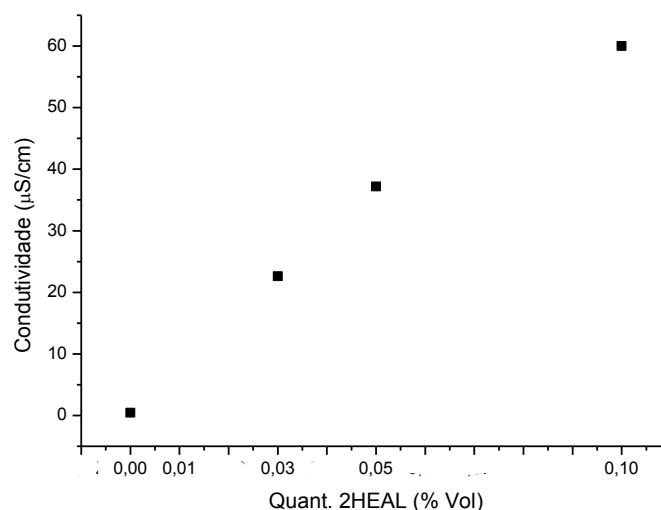


Figura 16. Influência do da proporção volumétrica 2HEAL/DMF na condutividade dos eletrólitos.

Figure 16. Influence du rapport volumetrique 2HEAL/DMF sur la conductivité des électrolytes

DMF pura apresenta um pH alcalino de 10,4 enquanto o líquido iônico 2HEAL puro apresenta um pH mais ácido, de 8,2. A adição do líquido iônico na DMF acarreta uma leve redução do pH, como mostrado na Figura 17. No entanto, como o caráter do líquido iônico não é excessivamente ácido todos os eletrólitos, com e sem adição de líquido iônico, apresentam pH em torno de 10, como mostrado na Figura 17.

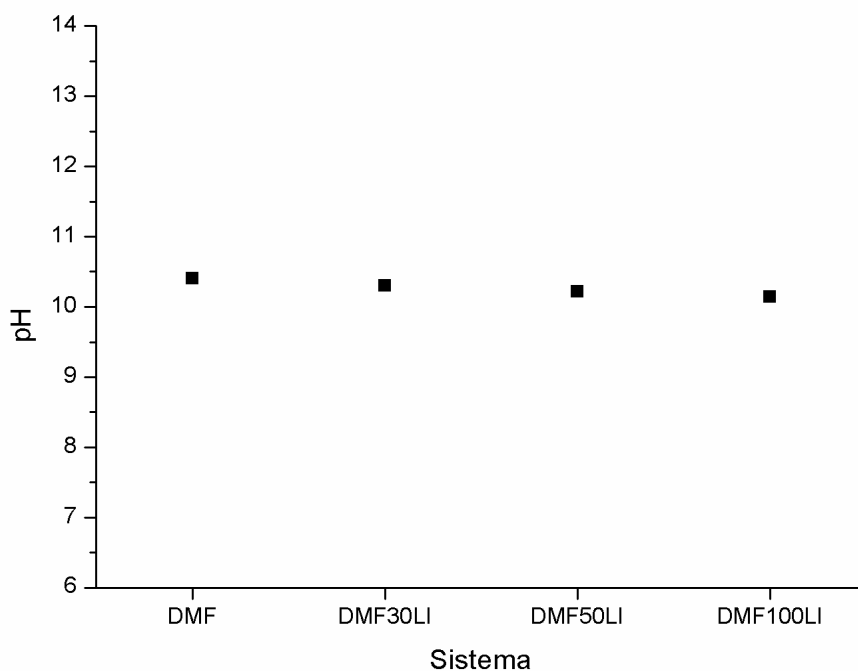


Figura 17. Influência da proporção volumétrica 2HEAL/DMF no pH dos eletrólitos testados.

Figure 17. Influence du rapport volumétrique 2HEAL/DMF sur le pH des électrolytes testés.

#### *a.iii. Transientes de corrente*

#### *a.iii. Transitoires de courant*

A variação da densidade de corrente de deposição em função do tempo apresenta informações importantes sobre a formação dos filmes. Para o sistema sem dopante, as correntes de deposição são bastante baixas, como esperado para um eletrólito resistivo como DMF. A Figura 18 apresenta em detalhe os transientes de corrente de deposição para estes sistemas. As correntes de deposição variam, em módulo, entre 0,6 mA e 1,2 mA quando DMF é utilizado como eletrólito. Inicialmente as correntes têm valores mais elevados, provavelmente sendo essa a fase de ativação e polarização das moléculas

orgânicas, bem como o início da nucleação do filme na superfície (estágio I). Seguido deste aumento das correntes de deposição entra-se num estágio de coalescência dos núcleos formados na primeira etapa da eletrodeposição (estágio IIA). Após 15 h de deposição observa-se uma diminuição da corrente de deposição, gerada pela cobertura da superfície pelo filme de carbono (estágio IIB) e o filme começa a espessar sobre o substrato (estágio III).

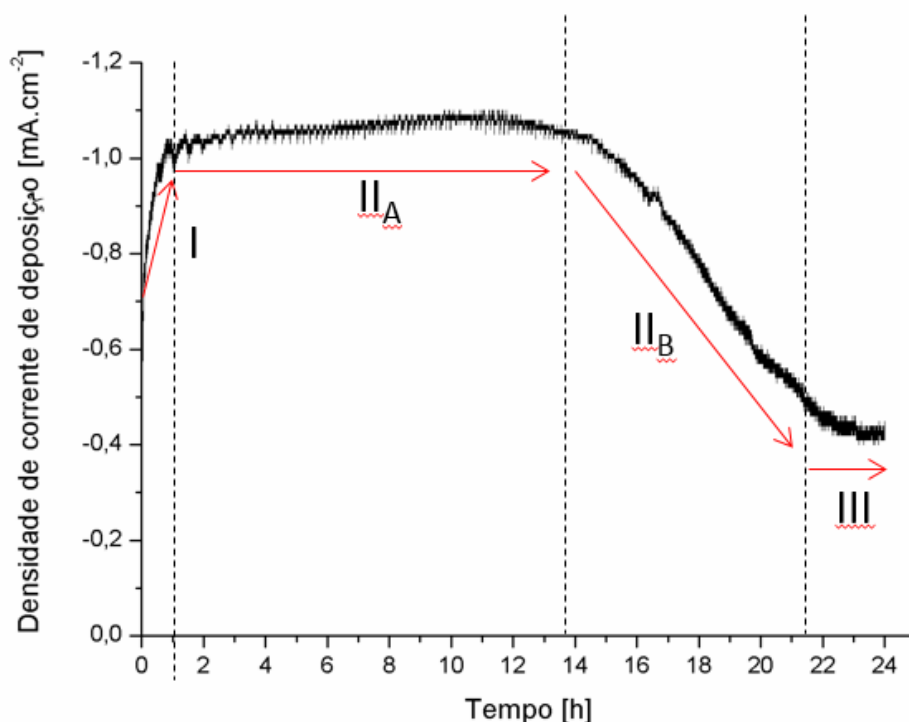


Figura 18. Transiente de corrente durante a deposição dos filmes de carbono obtidos sob tensão de 1200 V a partir DMF sem dopante.

Figure 18. Transitoire de courant durant le dépôt de films de carbone obtenu sous une tension de 1200 V dans du DMF seul.

Por outro lado, as correntes de deposição para os sistemas contendo o líquido iônico 2HEAL como dopante (Figura 19) apresentam valores iniciais de densidade de corrente mais elevados, aumentando em 50, 75 e 125 x, para a adição de 0,03%, 0,05% e 0,1% de líquido iônico, respectivamente. Como era esperado e inferido pela análise da condutividade do eletrólito, que previa a mesma relação entre o aumento da condutividade e as densidades de corrente de deposição medidas. As correntes crescem rapidamente, atingindo um máximo, o que está associado à ativação e polarização das moléculas orgânicas e início da nucleação do filme na superfície do substrato (estágio I).

Após esse máximo as correntes começam a cair, indicando a etapa de coalescência dos núcleos para a cobertura completa da superfície (estágio II), que após 6 horas ou 8 horas de deposição (dependendo do sistema) atinge a estabilidade, as correntes têm um comportamento mais constante, indicando que a superfície está completamente recoberta, e nesse momento a interface é apenas filme de carbono/eletrólito, entrando na fase de crescimento do filme em espessura (estágio III). Este comportamento foi reportado por outros autores [50, 60, 70, 107]. Este período de estabilização da corrente no final do ensaio também apresenta valores de corrente mais elevados quando comparados ao sistema sem líquido iônico. Estas correntes podem estar relacionadas à redução da área superficial real, levando em conta que há uma maior quantidade de núcleos que se formam simultaneamente no sistema que possui líquido iônico, como será discutido mais tarde (Figura 36). Além disso, às correntes de formação do filme, ainda são somadas as correntes de produção de hidrogênio, o que leva a um aumento nas densidades de correntes totais quando comparadas com o sistema sem líquido iônico, onde há menor produção de hidrogênio.

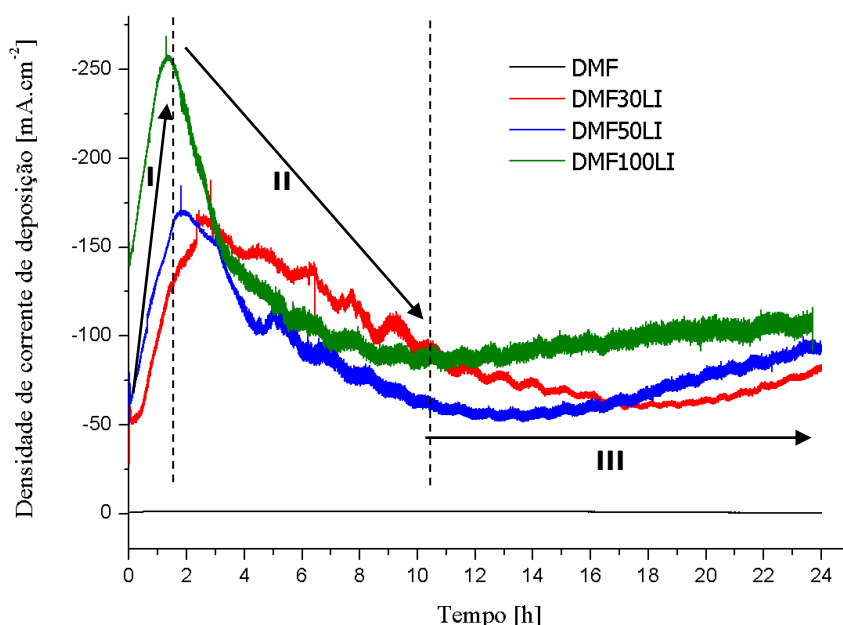


Figura 19. Transientes de corrente obtidos durante a deposição dos filmes de carbono sob tensão de 1220 V utilizando eletrólitos com diferentes relações molares DMF/2HEAL.

Figure 19. Transitoires de courant obtenus durant le dépôt de films de carbone sous une tension de 1200 V dans des électrolytes à différents rapports molaires 2HEAL/DMF.

#### *a.iv. Espectroscopia de Infravermelho*

#### *a.iv. Spectroscopie infrarouge*

O espectro de infravermelho da DMF pura antes do processo de deposição (Figura 20) apresenta as bandas típicas da DMF, com as posições de banda de assinatura da ligação C=O à  $1663\text{ cm}^{-1}$ , do CH<sub>3</sub> à  $1382\text{ cm}^{-1}$  e  $1090\text{ cm}^{-1}$  e a ligação O=CN à  $656\text{ cm}^{-1}$  [137,138].

A adição de 0,1% de líquido iônico na solução de deposição, antes do processo, não apresentou mudanças significativas no espectro de infravermelho do eletrólito, a Figura 20 mostra os espectros comparativos entre a DMF pura e com a adição do dopante. 2HEAL Neste caso as mesmas bandas podem ser observadas, indicando que dentro dos limites de detecção do IR o dopante não gerou mudanças na estrutura molecular do eletrólito, que pudessem ser detectadas pela técnica.

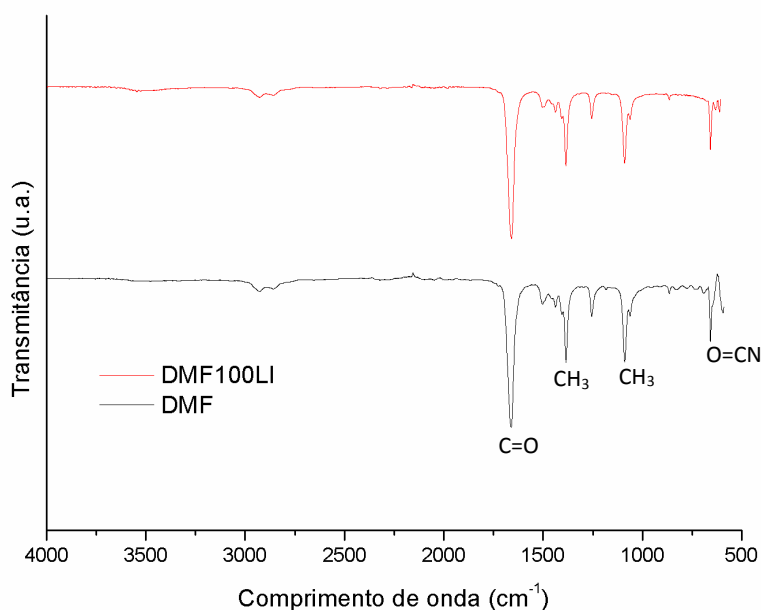


Figura 20. Espectro de FTIR do eletrólito DMF com e sem o líquido iônico 2HEAL (antes da utilização).

Figure 20. Spectre FTIR de l'électrolyte DMF avec et sans liquide ionique 2HEAL (avant utilisation).

Após o processo de deposição a análise de infravermelho da solução não mostrou mudanças de estrutura molecular, indicando que as reações ocorrem de maneira muito limitada em relação à quantidade total de solução e não existe formação e novas ligações.



Portanto, o eletrólito mantém-se estável até o fim da deposição, apenas consumindo certa quantidade das espécies.

Este comportamento não foge do mecanismo proposto por Zhu para a eletrodeposição dos filmes de carbono [16]. Tem-se a quebra de determinada quantidade de moléculas de  $\text{CH}_3$ , que acabam sofrendo reações de redução na superfície do substrato, formando filmes de carbono e hidrogênio. O consumo do  $\text{CH}_3$  do eletrólito é evidenciado pela leve diminuição da intensidade das bandas relativas à esta ligação, em  $1382\text{cm}^{-1}$  e  $1090\text{cm}^{-1}$ [138].

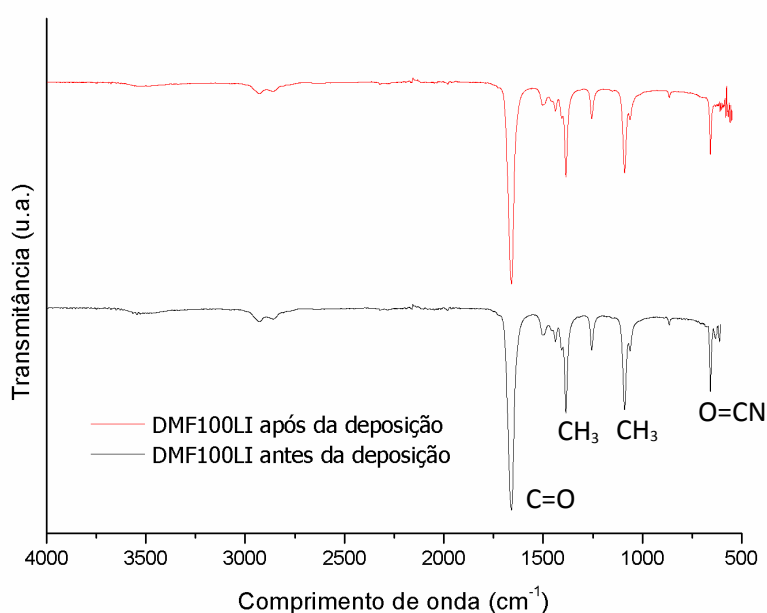


Figura 21. Espectro de FTIR das soluções DMF100LI antes e após a deposição.

Figure 21. Spectre FTIR de la solution DMF100LI avant et après dépôt.

*a.v. Conteúdo de água*

*a.v. Teneur en eau*

As análises pelo método de titulação Karl Fisher de conteúdo de água no eletrólito de DMF sem adição de líquido iônico, antes do processo de deposição mostrou uma quantidade de 0,88% de água. Como esperado, a quantidade de água é bastante baixa. Após a deposição, utilizando o mesmo eletrólito houve um aumento da quantidade de

água para 0,94%, indicando a formação de água como passo intermediário na formação de carbono. Este processo está de acordo com o mecanismo proposto por Zhu [16], que prediz a formação de água como produto intermediário da reação de redução de carbono na superfície do substrato. O mesmo comportamento foi observado em todos os eletrólitos estudados (Figura 22). Antes do processo de deposição apresentaram quantidades bastantes baixas de água (menores que 1%). Após o processo de deposição houve um aumento da quantidade de água, segundo o mecanismo proposto na literatura para eletrodeposição de filmes de carbono a partir de eletrólitos orgânicos. Observou-se ainda, aumentos mais expressivos de quantidade de água para maiores concentrações de líquido iônico, indicando um aumento na intensidade das reações de oxidação e redução durante a deposição.

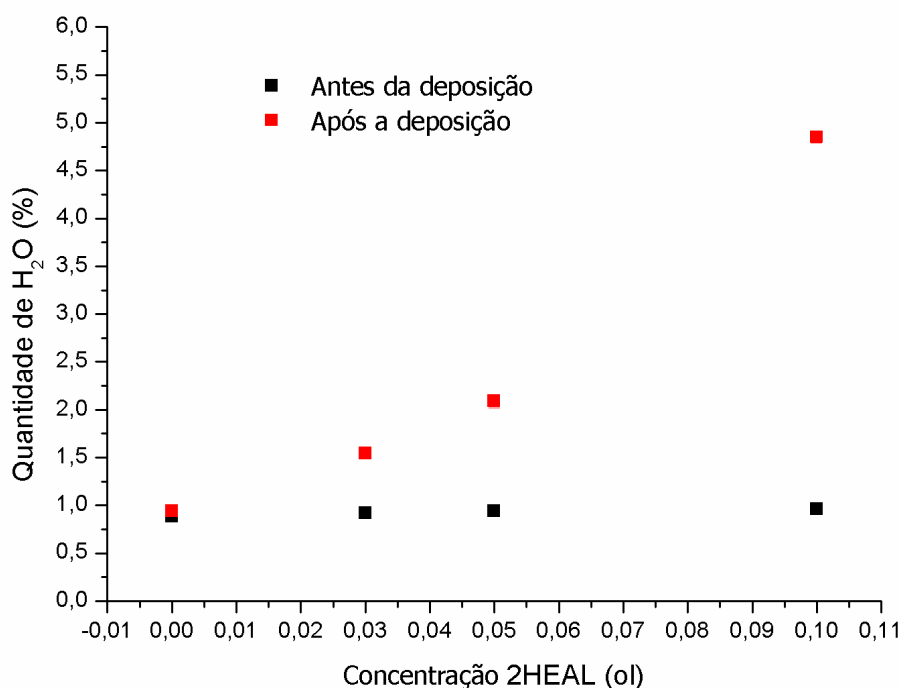


Figura 22. Teor em água dos eletrólitos antes e após a deposição.

Figure 22. Teneur en eau des électrolytes avant et après dépôt.

b. Caracterização morfológica da liga de titânio Ti6Al4V

b. Caractérisation morphologique del'alliage en titane Ti6Al4V

A análise da superfície do substrato indica que a liga polida mecanicamente é relativamente regular e isenta de defeitos. A superfície é marcada por uma topografia ligada ao processo de polimento muito homogênea, que pode auxiliar na deposição, fornecendo sítios bem distribuídos à ancoragem do filme, como mostrado na imagem AFM (Figura 23).

Observa-se que, localmente, o substrato tem rugosidade superficial bastante baixa, Ra (~2 nm), Rms (~2,5 nm) e Ry (~17 nm), como pode ser observado na Tabela 7.

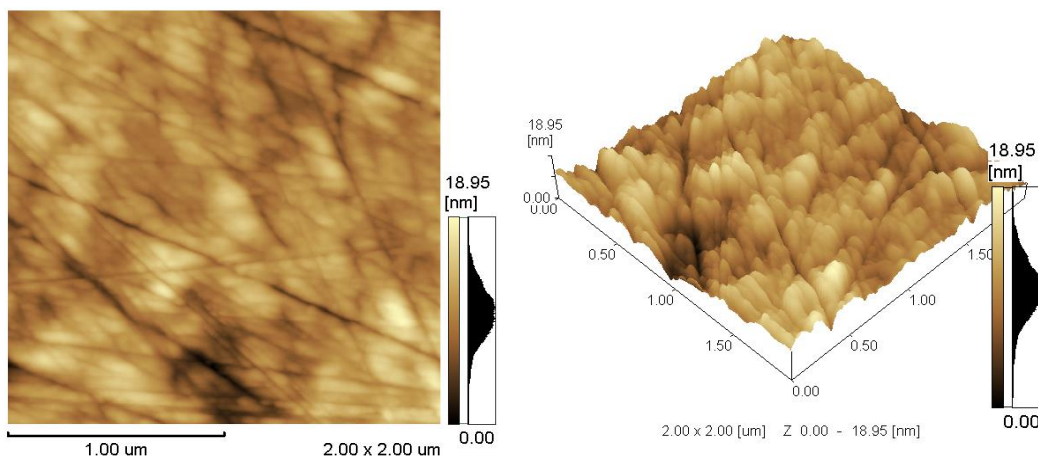


Figura 23. Imagem em microscopia de força (AFM) do substrato polido.

Figure 23. Image de microscopie à force atomique (AFM) du substrat poli.

É possível observar que o substrato sem revestimento, possui uma superfície bastante homogênea. Como mostra a imagem em MO da Figura 24a, a rugosidade obtida por AFM é corroborada pelas medidas de interferometria (Figura 24b e Tabela 7) que mostram uma rugosidade superficial baixa e bem distribuída, apresentando poucas regiões com picos ou vales muito pronunciados.

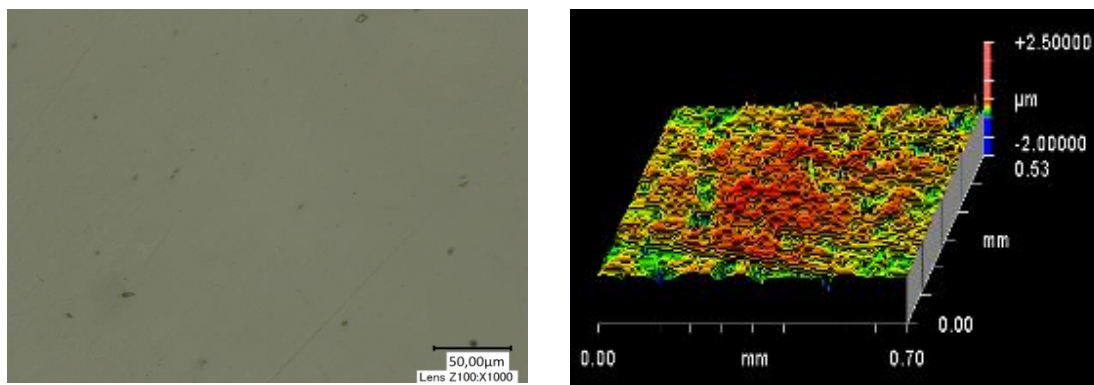


Figura 24. Morfologia do substrato polido: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca.

Figure 24. Morphologie du substrat poli : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.

*c. Elaboração e caracterização de um revestimento de carbono a partir de soluções orgânicos*

*c. Elaboration et caractérisation d'un revêtement de carbone obtenu à partir desolutions organiques*

*c.i. Medidas de espessura de camada*

*ci. Mesures d'épaisseur de couche*

Nas imagens em seção transversal dos filmes obtidos a partir dos líquidos orgânicos puros é possível observar as espessuras de camada dos mesmos, bem como sua homogeneidade interna. Os filmes obtidos a partir de DMF (Figura 25) possuem espessura de camada média de 4,5 μm. De qualquer modo, os filmes obtidos a partir de DMF são bastante homogêneos e contínuos, formando alguns poucos defeitos e descontinuidades.

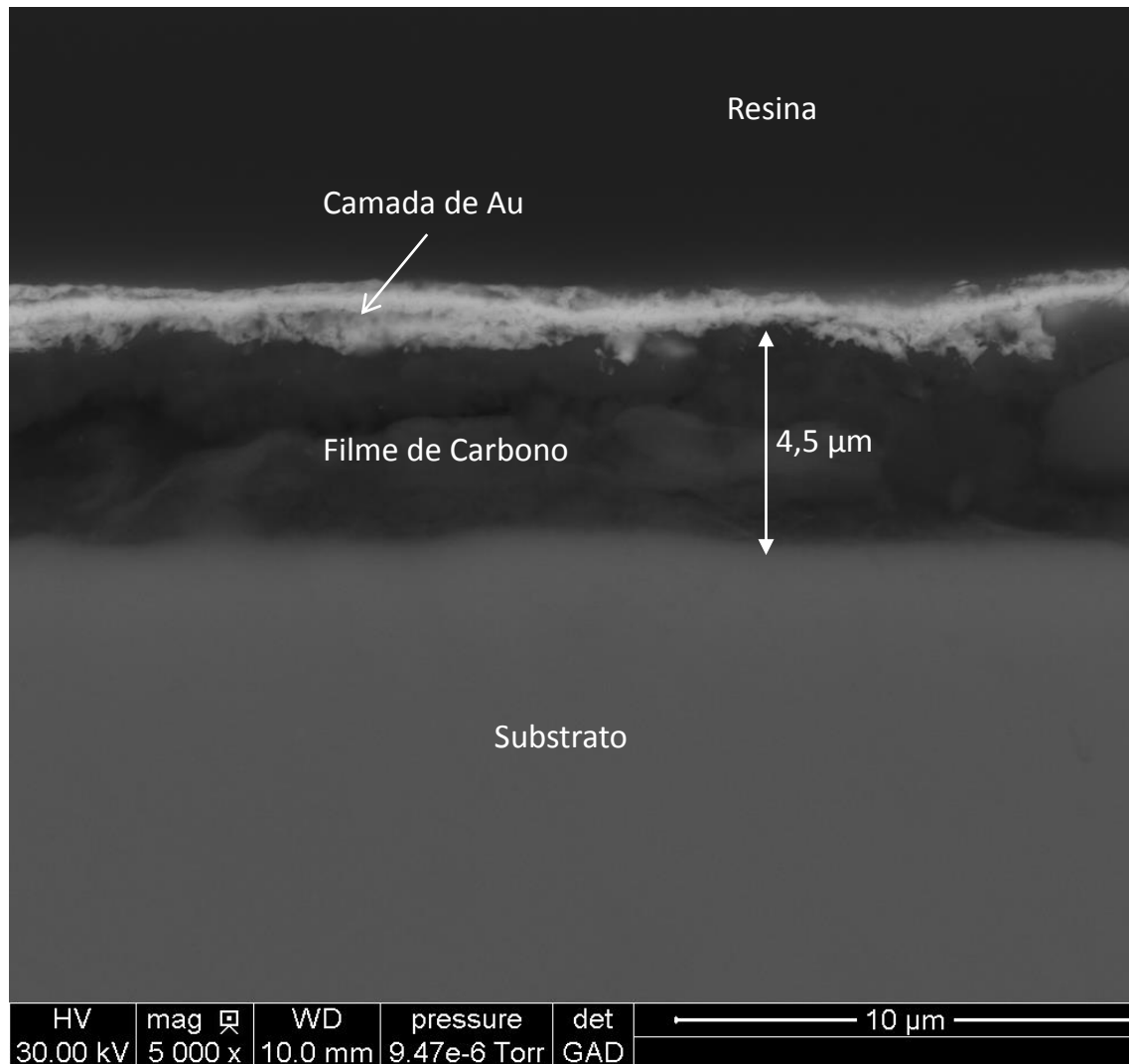
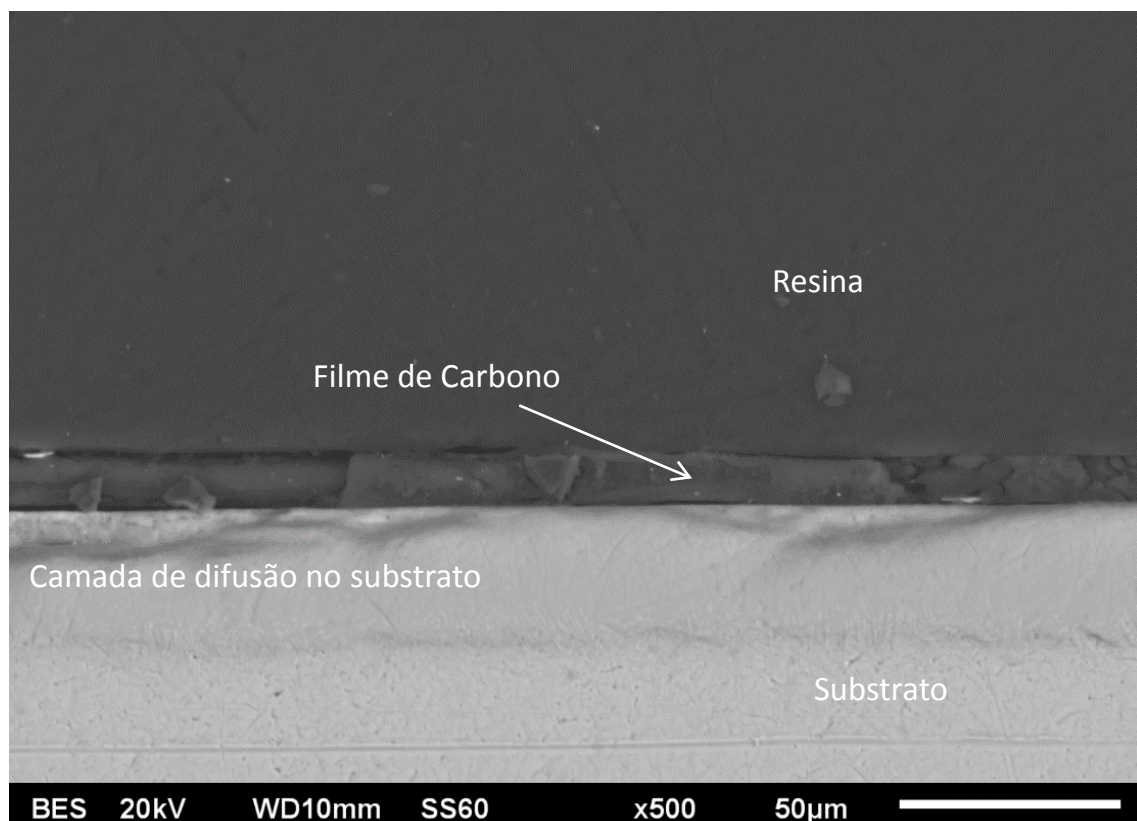
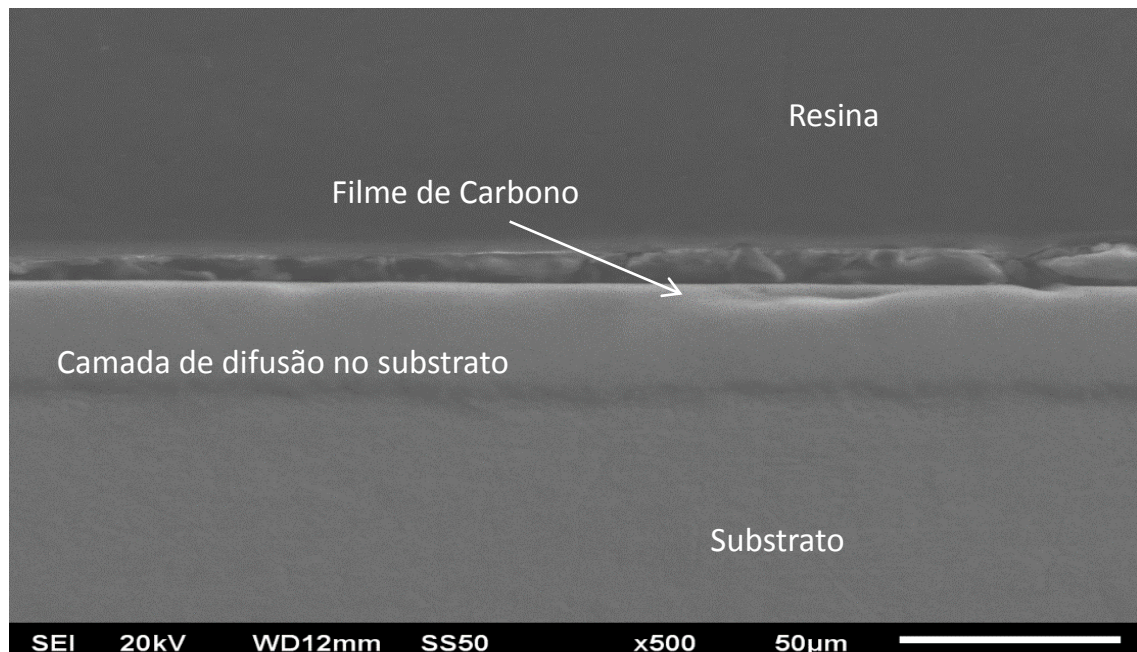


Figura 25. Imagens MEV-FEG em corte transversal dos filmes obtidos a partir de DMF.

Figure 25. . Image MEB-FEG en coupe des films obtenus à partir de DMF.

Um dos efeitos esperados da adição do líquido iônico como dopante é facilitar o processo de deposição dos filmes, este efeito se reflete, por exemplo, no aumento da espessura de camada para as mesmas condições de deposição. Na Figura 26 é possível observar imagens em MEV dos cortes transversais para os filmes obtidos a partir dos eletrólitos com diferentes concentrações de líquido iônico. É possível relacionar a quantidade de líquido iônico com a espessura de camada (Tabela 6 e na Figura 27). O aumento da espessura de camada vem associado com a quantidade de líquido iônico. Isso está relacionado com a condutividade do eletrólito e conseqüentemente com o aumento da taxa de nucleação/crescimento dos filmes.

Observa-se na Figura 26, além do filme de carbono, uma camada no substrato, logo abaixo do filme. A mesma, como será discutida mais tarde, é uma camada de difusão de hidrogênio, proveniente da formação de hidrogênio na superfície do substrato durante o processo de deposição.





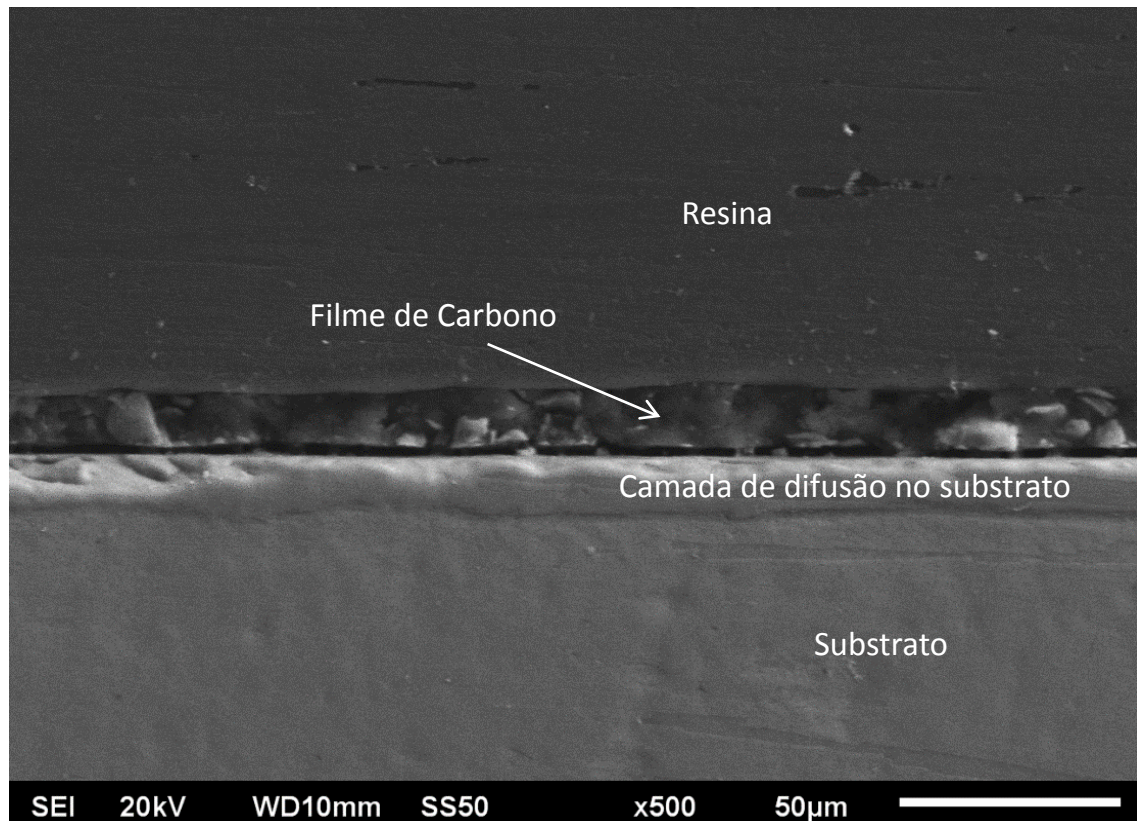


Figura 26. Imagens MEV em corte transversal dos filmes obtidos a partir de: (a) DMF30LI; (b) DMF50LI; (c) DMF100LI.

Figure 26. Images MEB en coupe transversale des films obtenus à partir de : (a) DMF30LI ; (b) DMF50LI ; (c) DMF100LI.

Tabela 6. Espessuras de camada para os sistemas estudados.

Tableau 6. Épaisseur de couche pour les systèmes étudiés.

Sistema	Espessura de camada ( $\mu\text{m}$ )
DMF	$4,5 \pm 0,50$
DMF30LI	$9,2 \pm 1,1$
DMF50LI	$11,2 \pm 0,40$
DMF100LI	$14,0 \pm 1,0$

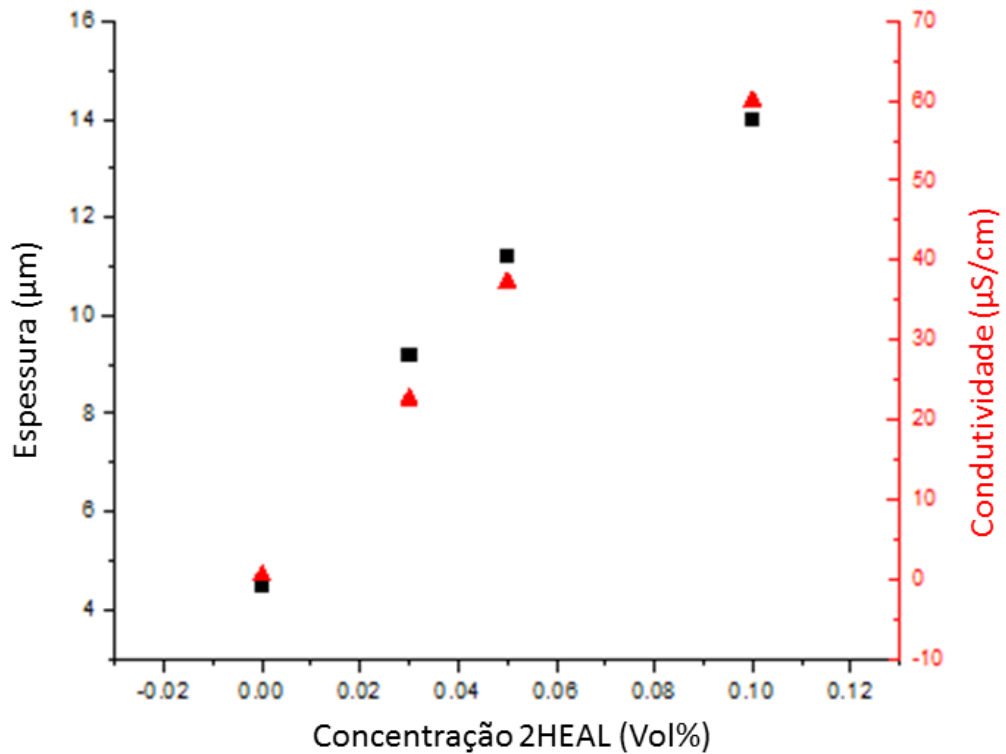


Figura 27. Influência da composição do eletrólito e da condutividade na espessura dos filmes de carbono.

Figure 27. Influence de la composition de l'électrolyte et sa conductivité sur l'épaisseur des films de carbone.

*c.ii. Caracterização morfológica e rugosidade superficial*

*c.ii. Caractérisation morphologique et analyse de rugosité*

Após a deposição dos filmes existe uma clara mudança de aspecto da superfície do substrato, apresentando, agora, formações globulares na superfície, as quais acarretam um aumento da rugosidade superficial, (Figura 29a). Este aumento da rugosidade pode ser observado tanto a nível local por AFM (Figura 28 e Tabela 7) apresentando um aumento de rugosidade média de 2 nm para 10 nm, quanto ao nível macroscópico, observado por interferometria (Figura 29b e Tabela 7), apresentando um aumento importante da rugosidade superficial após a deposição dos filmes.



Tabela 7. Rugosidades obtidas por microscopia de força atômica (AFM) do substrato e dos filmes de carbono obtidos a partir dos diferentes eletrólitos.

Tableau 7. Rugosité obtenue par microscopie à force atomique (AFM) du substrat et des films de carbone obtenus à partir des différents électrolytes.

Sistema	Ra (nm)	Rms (nm)	Ry (nm)
	Rugosidade média	Rugosidade média quadrática	Rugosidade máxima (pico a pico)
Substrato	1,99 ± 0,5	2,48 ± 0,6	17,13 ± 2,6
DMF	10,57 ± 4,0	20,34 ± 4,6	86,22 ± 16,6
DMF30LI	11,74 ± 1,0	14,91 ± 1,3	111,23 ± 8,6
DMF50LI	14,54 ± 1,3	18,67 ± 1,9	143,38 ± 9,0
DMF100LI	17,80 ± 0,9	21,96 ± 1,4	150,70 ± 26,8

Tabela 8. Rugosidades obtidas por interferometria de luz branca dos filmes de carbono obtidos a partir dos diferentes eletrólitos.

Tableau 8. Rugosité obtenue par interférométrie en lumière blanche des films de carbone obtenus à partir des différents électrolytes

Sistema	Ra (nm)	Rms (nm)	Ry (µm)	Rt (µm)
	Rugosidade média	Rugosidade média quadrática	Rugosidade máxima (pico a pico)	Rugosidade total média
Substrato	90 ± 10	120 ± 10	2,4 ± 0,4	1,9 ± 0,4
DMF	192 ± 68	256 ± 81	3,3 ± 0,5	2,7 ± 0,5
DMF30LI	115 ± 32	153 ± 38	2,5 ± 0,2	1,9 ± 0,1
DMF50LI	142 ± 4	199 ± 3	3,1 ± 0,5	2,5 ± 0,3
DMF100LI	156 ± 2	218 ± 9	2,9 ± 0,3	2,8 ± 0,3

Este fato está associado ao fenômeno de polarização preferencial, onde o material se deposita preferencialmente em defeitos ou heterogeneidades do substrato, como picos de rugosidade e acaba por aumentar a rugosidade, tanto local, quanto a maior nível sobre a superfície.

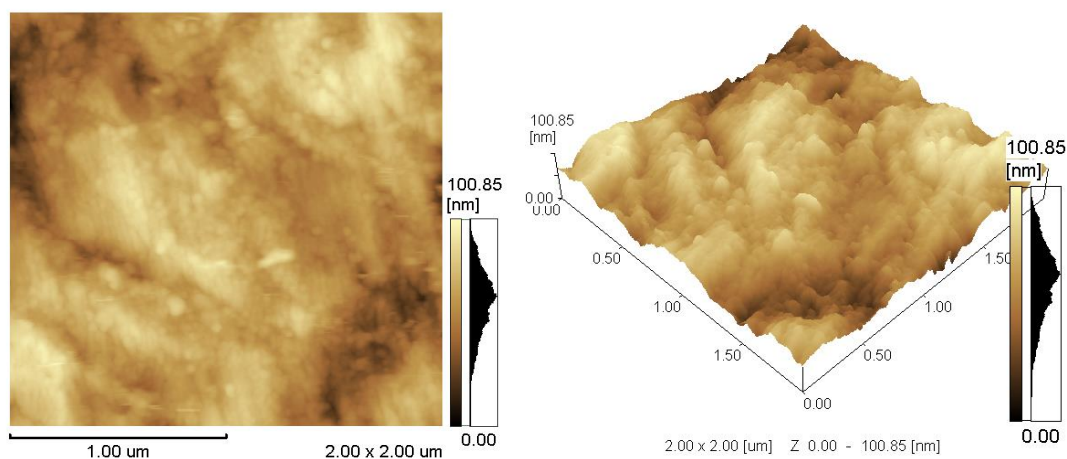


Figura 28 Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir de DMF.

Figure 28. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de DMF.

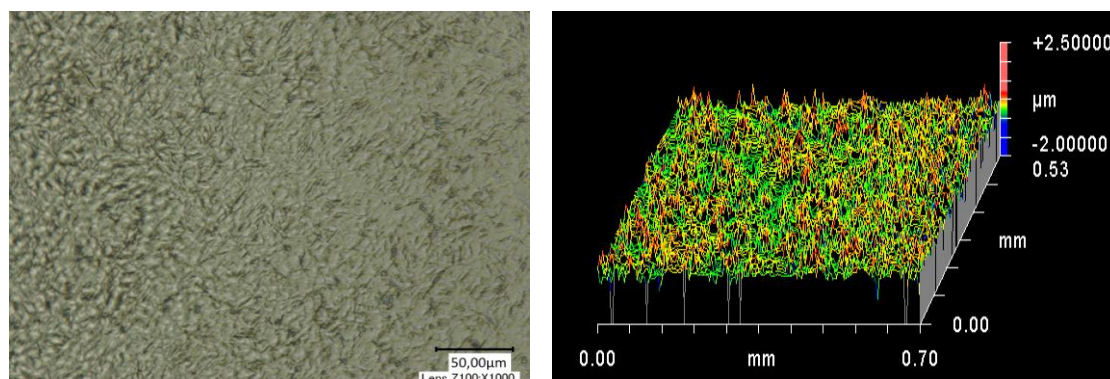


Figura 29. Morfologia do filme de carbono obtido a partir de DMF: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca.

Figure 29. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de DMF: (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.

Zhang estudou a morfologia de filmes de carbono amorfo através da técnica de eletrodeposição a partir de eletrólitos orgânicos e, de maneira semelhante, observou o crescimento globular dos filmes, indicando uma primeira fase de nucleação, com a formação de núcleos que crescem até se tocar, passando para uma fase de coalescência e crescimento dos filmes [139]. O mesmo tipo de crescimento globular foi observado por Gupta et al. em eletrodeposições de DLC a partir de ácido acético e ácido fórmico [140,141].

A adição do líquido iônico 2HEAL como dopante teve por objetivo principal facilitar a deposição dos filmes de carbono, aumentando a condutividade do eletrólito e promovendo as reações de maneira facilitada. No entanto, é importante avaliar as características e propriedades dos filmes obtidos a partir destes eletrólitos.

Comparativamente aos filmes obtidos a partir de DMF sem presença do dopante não há mudanças significativas em termos da estruturação do filme. Observa-se nas imagens em AFM dos filmes obtidos a partir de soluções contendo 0,03%, 0,05% e 0,1 % do líquido iônico 2HEAL (Figura 30, Figura 32 e Figura 34, respectivamente), uma estrutura globular, que se aglomera originando o filme, independente da concentração de líquido iônico.

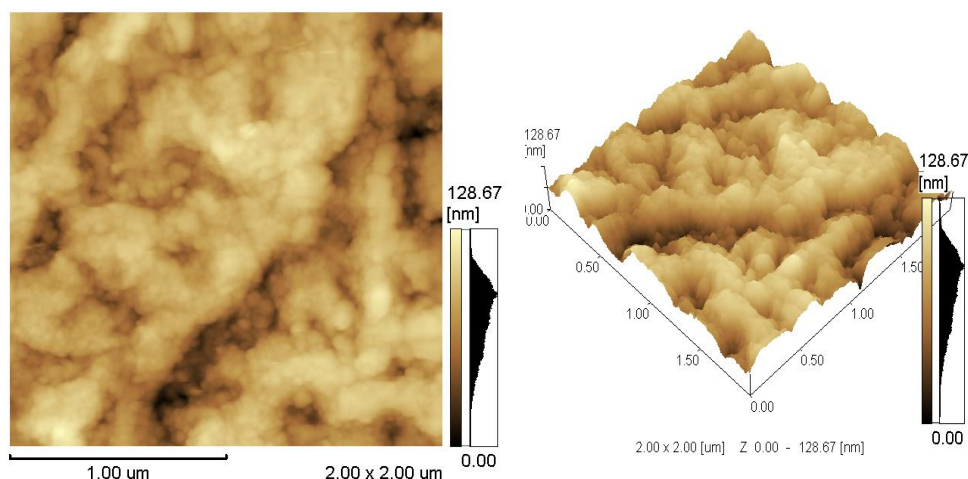


Figura 30 Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir da solução DMF30LI.

Figure 30. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de la solution DMF30LI.

Uma análise mais global da superfície, por microscopia óptica (Figura 31a, Figura 33a e Figura 35a), evidencia o mesmo comportamento na formação destes filmes. Existe uma clara mudança de morfologia em relação ao substrato sem revestimento, no entanto, comparativamente aos filmes obtidos a partir de DMF pura não há mudanças importantes.

As análises de interferometria (Figura 31b, Figura 33b e Figura 35b) nos mostram uma superfície com irregularidade superficial, porém bem distribuída, novamente evocando a deposição preferencial em irregularidades do substrato, aumentando a rugosidade superficial. No entanto, como o substrato é formado por irregularidades distribuídas de maneira homogênea, o efeito final na morfologia dos filmes também é homogêneo.

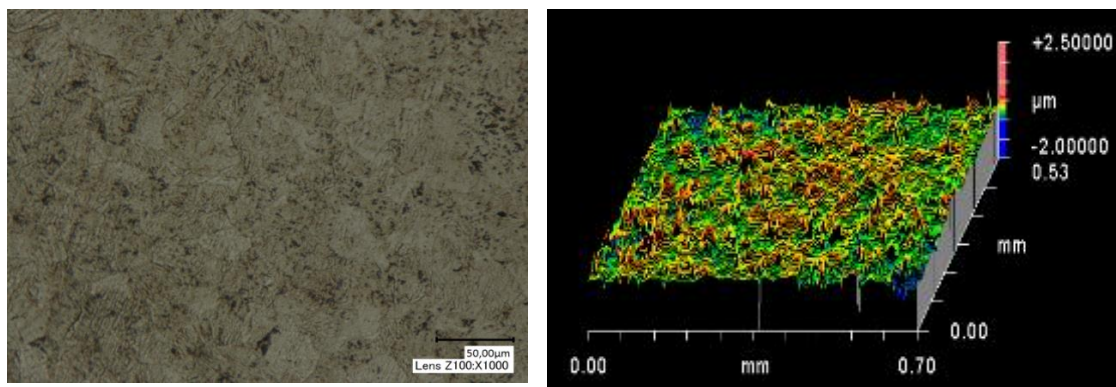


Figura 31. Morfologia do filme de carbono obtido a partir da solução DMF30LI: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca.

Figure 31. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de la solution DMF30LI : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.

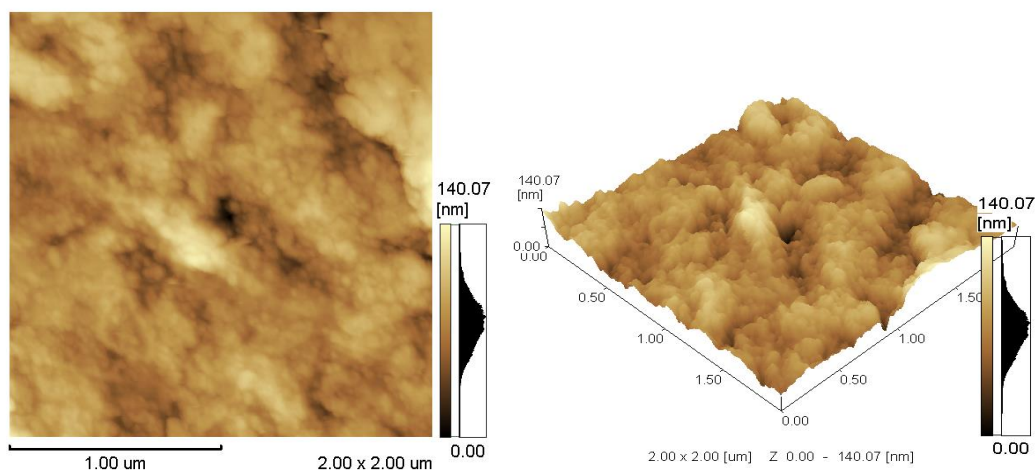


Figura 32. Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir da solução DMF50LI.

Figure 32. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de la solution DMF50LI.

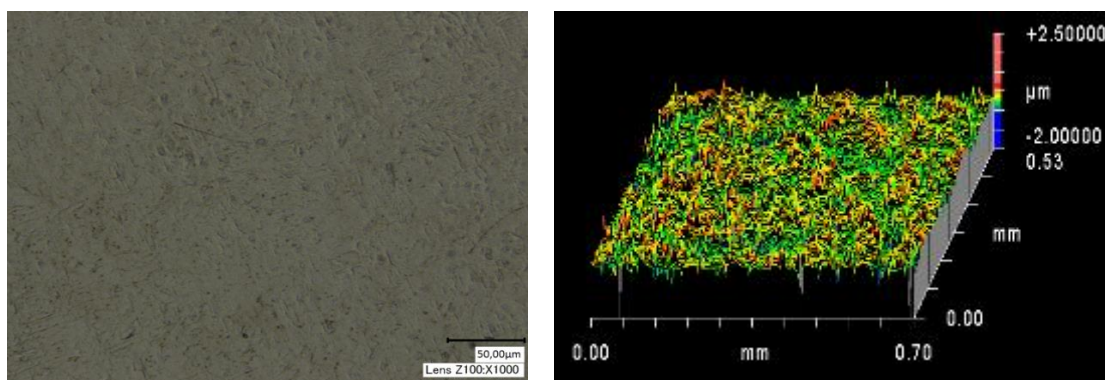


Figura 33. Morfologia do filme de carbono obtido a partir da solução DMF50LI: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca.

Figure 33. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de DMF50LI : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.



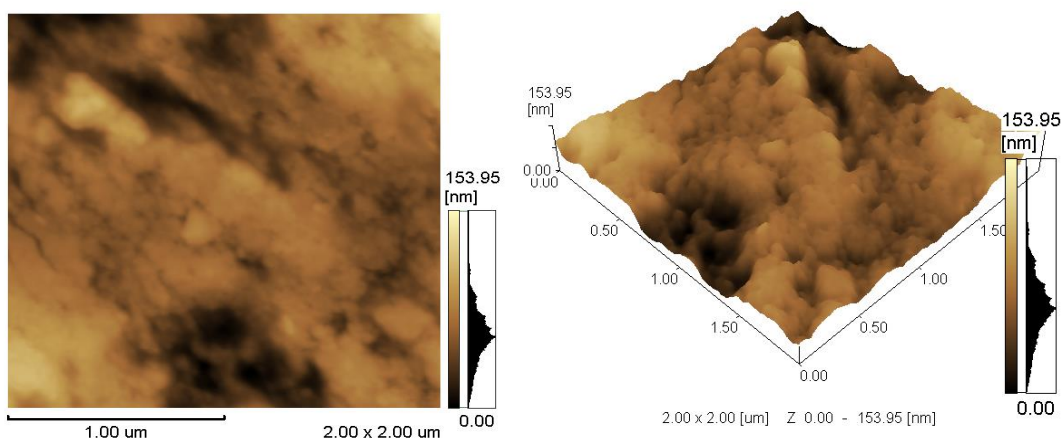


Figura 34. Imagem em microscopia de força atômica (AFM) do filme de carbono obtido a partir da soluçãoDMF100LI.

Figure 34. Image de microscopie à force atomique (AFM) du film de carbone obtenu à partir de la solutionDMF100LI.

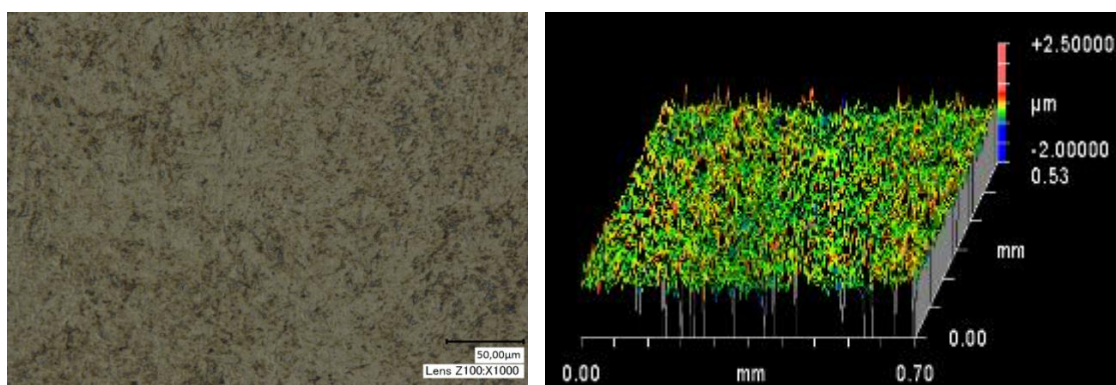


Figura 35. Morfologia do filme de carbono obtido a partir da solução DMF50LI: (a) microscopia óptica; (b) análise topográfica por interferometria de luz branca.

Figure 35. Morphologie du film de carbone obtenu à partir de DMF100LI : (a) microscopie optique ; (b) analyse topographique par interférométrie en lumière blanche.

A análise da rugosidade por AFM dos filmes obtidos a partir de DMF com adição do líquido iônico como dopante mostra um aumento da rugosidade superficial com o aumento da quantidade de dopante (Tabela 7 e Figura 37).

Este comportamento pode estar associado a uma maior velocidade de nucleação, efeito evidenciado pelo aumento das densidades de corrente de deposição (Figura 19). A deposição simultânea de um maior número de núcleos acarreta um menor tempo entre núcleos adjacentes se tocarem, resultando em uma estrutura com grãos mais refinados. Ao nível de microscopia de força atômica isso se reflete num aumento da rugosidade

local. O efeito de dopantes na morfologia de filmes de carbono do tipo DLC foi estudado por Zhang [139], o autor associou um aumento na quantidade de água em acetonitrila com uma redução do tamanho de grão dos filmes obtidos.

Por outro lado, a nível global de rugosidade por interferometria (Figura 38 e Tabela 8), pode-se observar uma menor variação em termos da rugosidade para os sistemas onde o eletrólito contém alguma quantidade de líquido iônico. Considerando o efeito de polarização preferencial acarretado pela baixa condutividade do eletrólito durante a deposição, a adição do líquido iônico aumenta a condutividade (Figura 16), reduzindo, assim, a polarização preferencial e, conseqüentemente, reduzindo a rugosidade superficial em relação aos filmes obtidos sem dopante.

Além disso, considerando o efeito da taxa de nucleação do filme, com a adição do dopante, os grãos nucleados tocam-se rapidamente e o crescimento se dá pela espessura do revestimento, levando em conta que a espessura do revestimento é maior para os sistemas com adição de líquido iônico, ao final do processo os grãos atingem um mesmo nível, tornando a superfície menos rugosa.

Este mecanismo de nucleação e crescimento está representado esquematicamente na Figura 36. No estágio (I) se dá o início da nucleação, no caso do eletrólito sem presença de líquido iônico, a taxa de nucleação é baixa e significativamente influenciada por efeitos de polarização preferencial. Ainda na fase de nucleação, tem-se o início do crescimento dos primeiros núcleos formados, concomitantemente com a deposição de novos núcleos nos interstícios (IIA). Quando toda a superfície está recoberta por uma camada de filme em (IIB), esta começa a crescer através da espessura. Refletindo na formação de um filme contínuo (IV) formado por aglomerados ou grãos relativamente grosseiros e com maior rugosidade.

O mesmo mecanismo pode ser extrapolado para os sistemas onde existe a adição de líquido iônico prótico. No entanto, a alta taxa de deposição inerente ao aumento da condutividade do eletrólito acarreta uma nucleação mais rápida (I), conseqüentemente os grãos têm menos tempo até se tocarem e formarem uma camada homogênea em toda a superfície (IIA). A partir daí o crescimento do filme se dá livremente pelo aumento da espessura (IIB e III) e gera um resultado final também globular, contudo os grãos são menores e, portanto, a rugosidade global da superfície é menor.

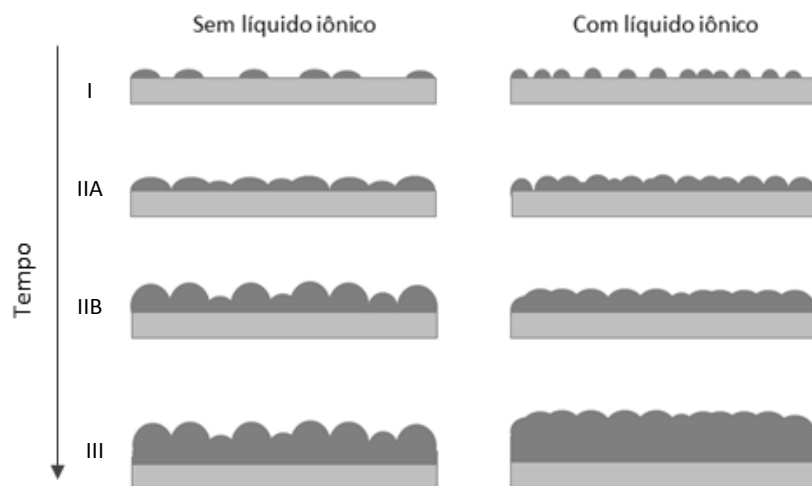
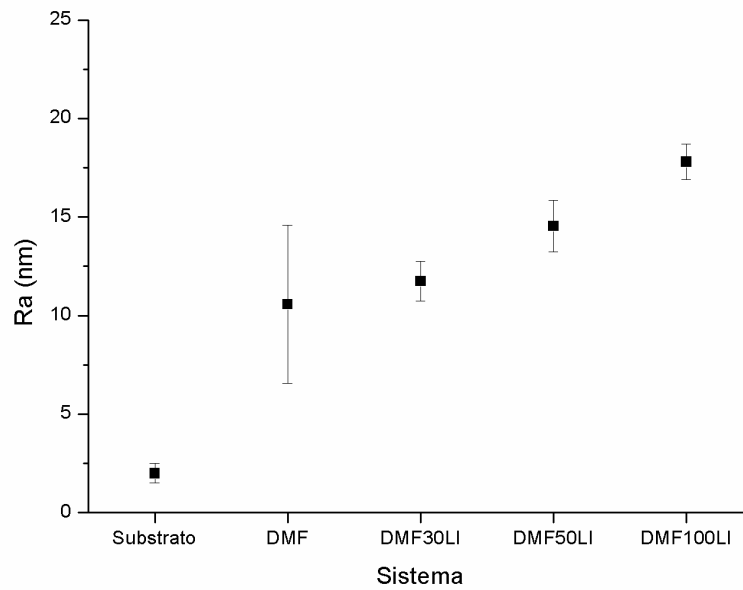


Figura 36. Esquema do modelo proposto de nucleação e crescimento dos filmes com e sem adição de líquido iônico.

Figure 36. Schéma du modèle proposé de nucléation et de croissance des films avec et sans addition de liquide ionique.



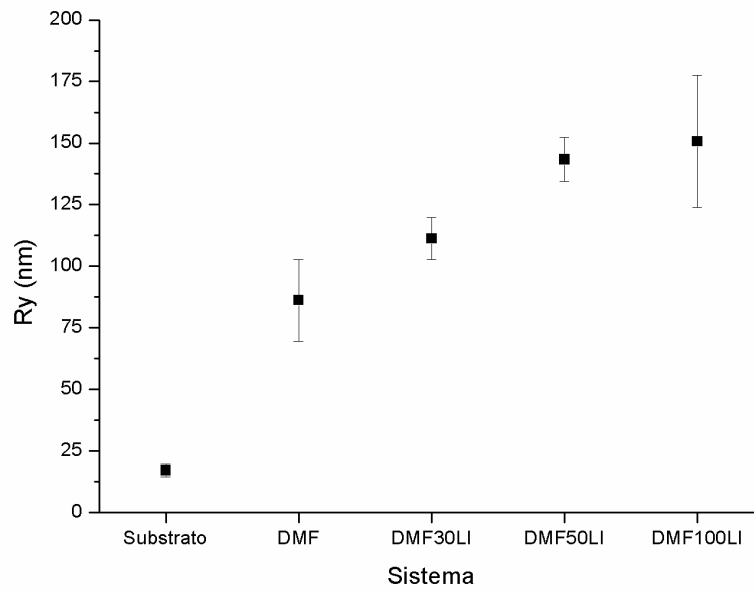
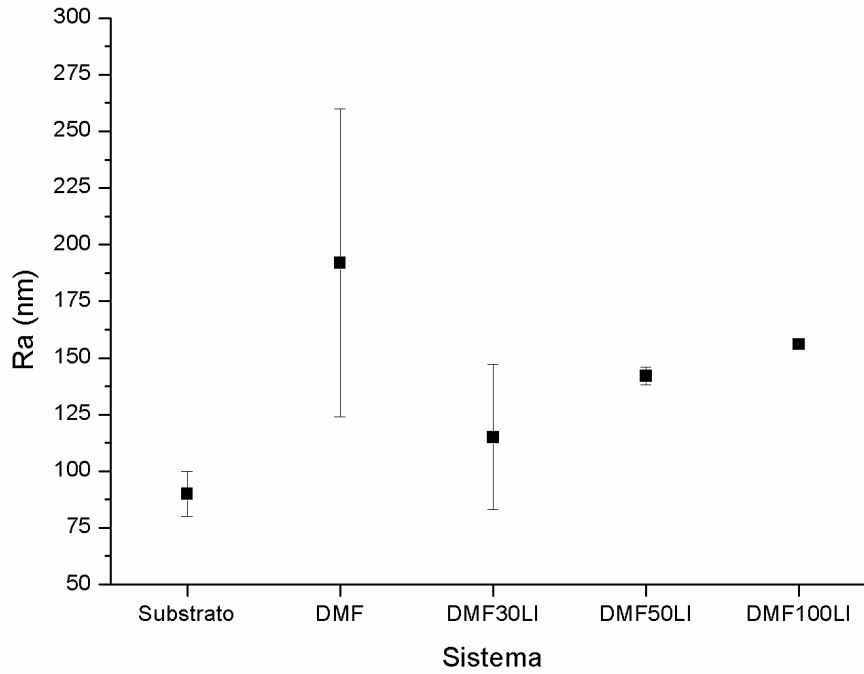


Figura 37. Evolução da rugosidade superficial dos filmes de carbono e do substrato, como referência, avaliadas por AFM: (a) Rugosidade média (Ra); (b) Rugosidade máxima (Ry).

Figure 37. Evolution de la rugosité de surface des films de carbone et de celle du substrat donnée en référence, évaluée par AFM : (a) Rugosité moyenne (Ra) ; (b) Rugosité maximale (Ry).





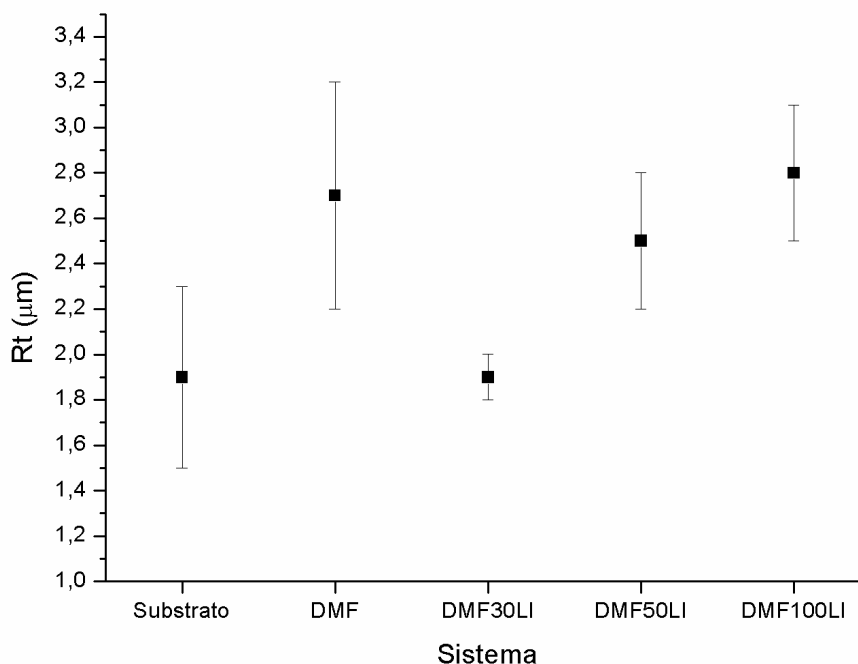


Figura 38. Evolução da rugosidade superficial dos filmes de carbono e do substrato, como referência, avaliadas por interferometria de luz branca: (a) Rugosidade média (Ra); (b) Rugosidade total média (Rt).

Figure 38. Evolution de la rugosité de surface des films de carbone et de celle du substrat donnée en référence, évaluée par interférométrie en lumière blanche : (a) Rugosité moyenne (Ra) ; (b) Rugosité total moyenne (Rt).

### *c.iii. Caracterização estrutural*

### *c.iii. Caractérisation structurale*

#### **Espectroscopia de infravermelho**

#### **Spectroscopie infrarouge**

Os filmes obtidos, quando analisados por espectroscopia de infravermelho por refletância difusa apresentam bandas típicas das ligações C=O, provenientes de ligações carbono oxigênio dentro da estrutura do filme, indicando uma primeira possibilidade de absorção e oxigênio durante a deposição, há  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, o espectro apresenta bandas típicas das ligações C-C, do tipo  $sp^2$  ou  $sp^3$ , em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas mostradas entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , relativas a hibridizações  $sp^2$  ou

$sp^3$  dos grupos  $CH_3$  ou  $CH_2$ , presentes no eletrólito. Estes picos foram discutidos na literatura tanto para filmes de carbono amorfo obtidos pelas técnicas tradicionais em fase vapor[142–145] bem como por aqueles obtidos por eletrodeposição, independente do eletrólito utilizado[141,146,147].

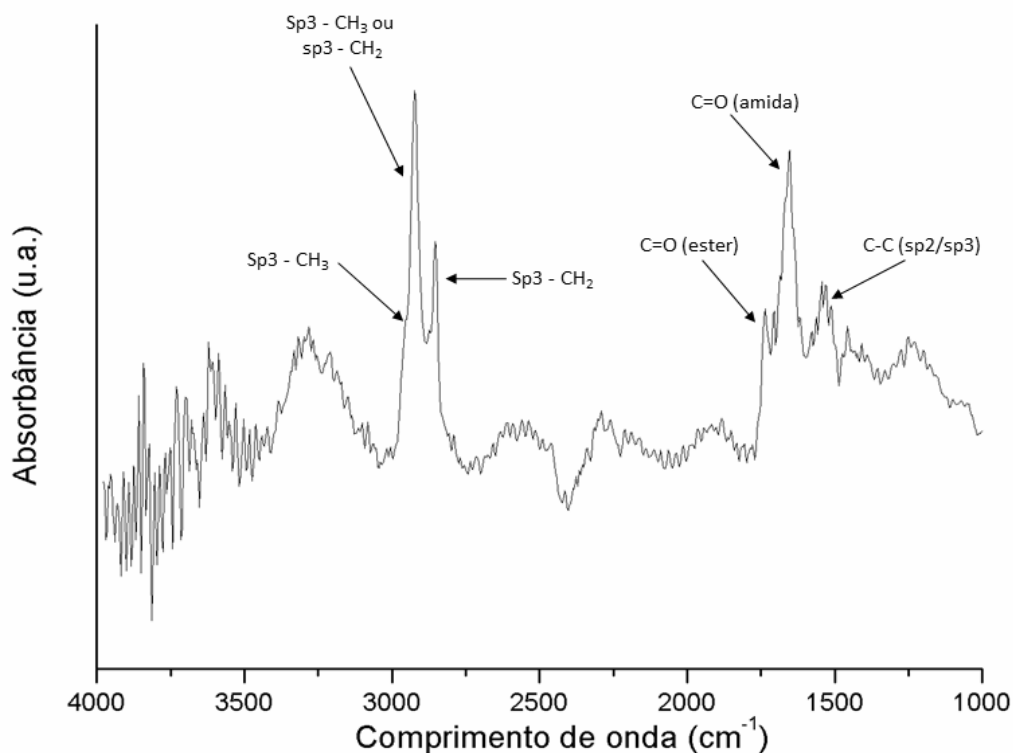


Figura 39. Espectro de IR dos filmes obtidos a partir de DMF.

Figure 39. Spectre IR des films obtenus à partir de DMF.

### *Espectroscopia Raman*

### *Spectroscopie Raman*

Espectroscopia Raman é uma das técnicas mais aceitas para caracterização estrutural de materiais a base de carbono. O espectro Raman do diamante apresenta um pico a  $1332\text{ cm}^{-1}$  e o espectro Raman da grafita possui um pico a  $1580\text{ cm}^{-1}$ [63,148]. Tipicamente espectros Raman de carbono amorfo apresentam dois picos, em torno de  $1345\text{--}1355\text{ cm}^{-1}$  e  $1570\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ [17]. É comum definir bandas nos espectros Raman, relacionadas com o tipo de ligação entre os átomos de carbono. A banda G, centrada entre  $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  relacionada com micro domínios do tipo  $sp^2$ , característicos de materiais

do tipo *graphite-like*. Enquanto a banda D, centrada em torno de 1200-1450  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser associada a desordens angulares nas ligações de micro domínios  $\text{sp}^2$ , induzidos pela presença de hibridizações  $\text{sp}^3$ [70,149]. A relação entre as intensidades da banda D e G ( $I_D/I_G$ ) é um parâmetro que indica a quantidade relativa de hibridizações  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ .

Os espectros Raman dos filmes obtidos a partir de DMF apresentam duas bandas definidas (Figura 40), centradas em torno de 1350  $\text{cm}^{-1}$  e 1585  $\text{cm}^{-1}$ , na Tabela 9 podem-se observar os valores dos centros de banda para cada sistema. Estas bandas são atribuídas à banda G (grafita monocristalina) e banda D (desordem angular das hibridizações  $\text{sp}^2$ ). Isto sugere que a estrutura deste filme é composta por uma mistura de hibridizações  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , características do carbono amorfo. Além das duas bandas típicas, os espectros apresentam um pico em torno de 1450  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído à deformação simétrica das hibridizações  $\text{sp}^2$  nas ligações das moléculas C-CH induzidas pela presença de hibridizações  $\text{sp}^3$ ,[150,151].

Além disso, a razão  $I_D/I_G$  é um dos parâmetros mais importantes que caracterizam a microestrutura de filmes de carbono amorfo. As posições de D e G, e a proporção  $I_D/I_G$  podem ser correlacionados com a percentagem de ligação coordenadas de quatro carbonos, caracterizando hibridizações do tipo  $\text{sp}^3$ [152] e o tamanho dos cristalitos de grafite[153].

É bem verdade que a relação  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  nos filmes de carbono amorfo não pode ser derivada diretamente a partir dos espectros Raman, mas, no entanto, algumas informações qualitativas podem ser extraídas. Beeman et al[152] estudaram o efeito da densidade dos estados de fônons em espectros Raman de estruturas com diferentes porcentagens de hibridizações  $\text{sp}^3$  coordenadas. Eles descobriram que, quando a percentagem de hibridizações  $\text{sp}^3$  aumenta, existe uma diminuição no comprimento de onda onde as bandas D e G aparecem. Rengan et al [154] estudaram filmes DLC e descobriram que um deslocamento para baixo da banda D foi proporcional ao aumento da relação  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  nos filmes. Por outro lado, um deslocamento da banda G para posições de menor comprimento de onda foram associados com a diminuição do tamanho e/ou o número de grafita cristalina[153]. Ferrari e Robertson [155] encontraram uma relação entre os espectros Raman visível (514 nm) e a fração  $\text{sp}^3$  em filmes de carbono hidrogenados, onde o conteúdo de hibridizações  $\text{sp}^3$  aumentou com a diminuição simultânea de posição da banda G e a redução da razão  $I_D/I_G$ .

A intensidade da razão  $I_D/I_G$  foi calculada e os valores foram 0,73 para DMF. Estes valores estão de acordo com o que é proposto pela literatura, tanto para filmes obtidos por eletrodeposição, quanto àqueles obtidos por outras técnicas. Como reportado por Dines[156], filmes duros de carbono, obtidos por PVD podem apresentar  $I_D/I_G$  variando entre 0,82 e 1,62. Filmes DLC obtidos por eletrodeposição usando líquidos orgânicos e líquidos orgânicos em soluções aquosas apresentaram  $I_D/I_G$  entre 0,4 e 1,4 [17,130,141,157].

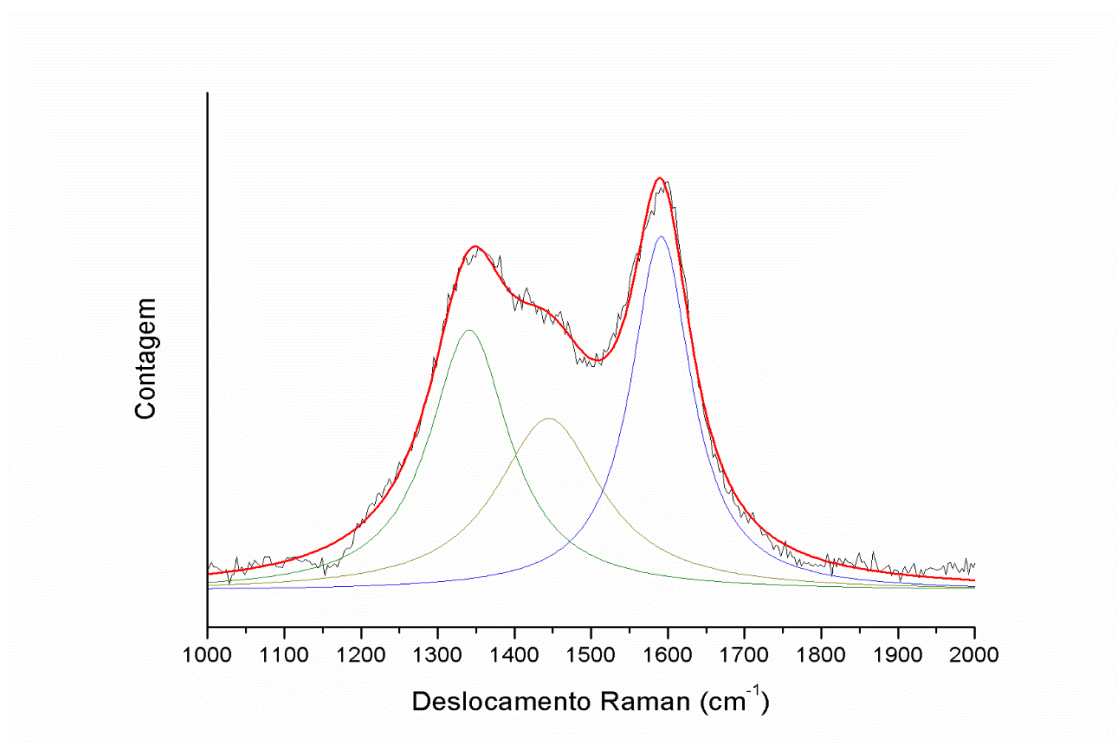
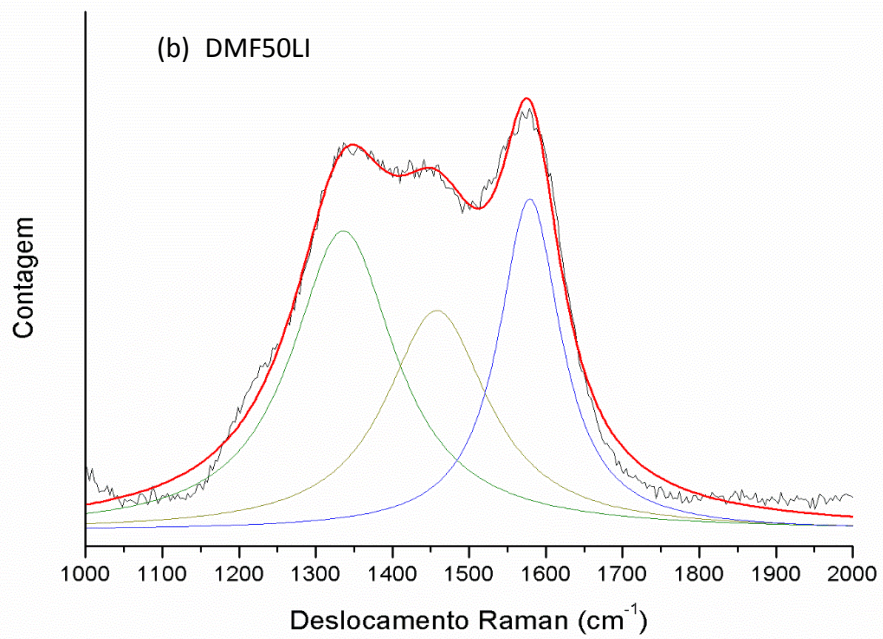
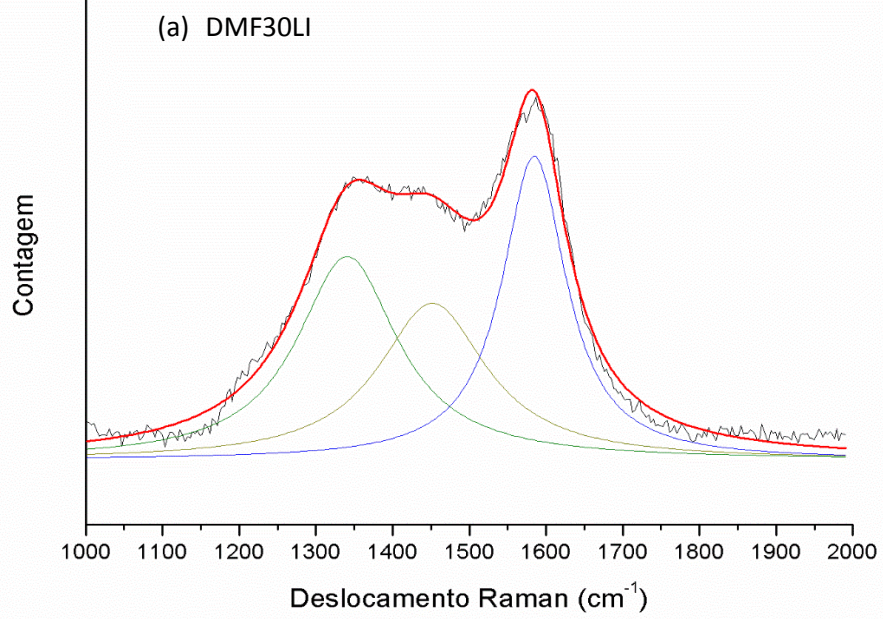


Figura 40. Espectros Raman dos filmes obtidos a partir de DMF.

Figure 40. Spectres Raman des films obtenus à partir de DMF.

Assim como os filmes de carbono obtidos com DMF, os filmes obtidos a partir de DMF utilizando diferentes concentrações de líquido iônico apresentaram espectros Raman característicos de carbono amorfo (Figura 41). Independentemente da quantidade de líquido iônico acrescentado à solução, os espectros apresentaram as duas bandas D e G, bem como a terceira banda centrada em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , característica de presença de hibridizações  $sp^3$ .





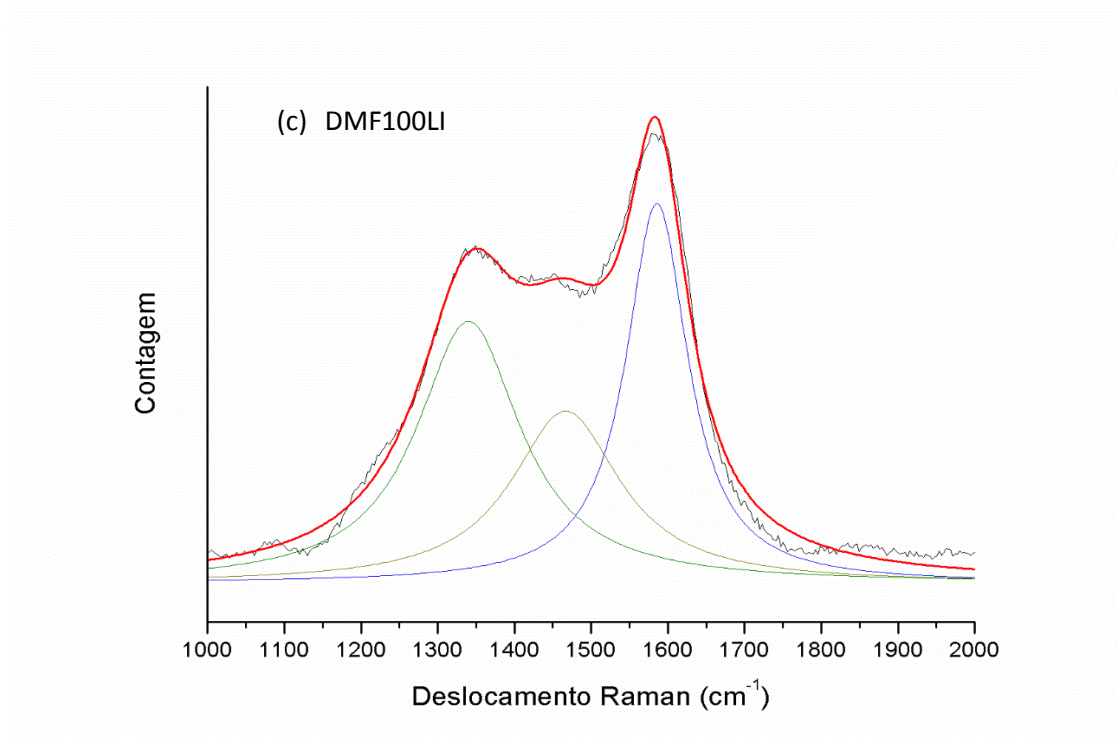


Figura 41. Espectros Raman dos filmes obtidos a partir de: (a) DMF30LI; (b) DMF50LI; (c) DMF100LI.

Figure 41. Spectres Raman des films obtenus à partir de : (a) DMF30LI ; (b) DMF50LI ; (c) DMF100LI.

A análise das bandas D e G possibilita interpretar, ao menos de maneira qualitativa, a influência do dopante na quantidade de hibridização  $sp^3$  e de cristalitos de grafita [10,155]. Observando a Tabela 9 e a Figura 42 é possível inferir, que a posição da banda D diminui com o aumento da quantidade de dopante, ao passo que a relação  $I_D/I_G$  aumenta, indicando uma maior quantidade de hibridização  $sp^3$  com o aumento da quantidade de líquido iônico.

Tabela 9. Posições das bandas D e G e relação da intensidade  $I_D/I_G$  para os filmes obtidos a partir dos diferentes eletrólitos.

Tableau 9. Positions des bandes D et G et ratio d'intensité  $I_D/I_G$  pour les films obtenus avec les différents électrolytes.

Sistema	D center (cm <sup>-1</sup> )	G center (cm <sup>-1</sup> )	$I_D/I_G$
DMF	1341	1591	0,73
DMF30LI	1341	1585	0,67
DMF50LI	1340	1586	0,69
DMF100LI	1336	1579	0,90

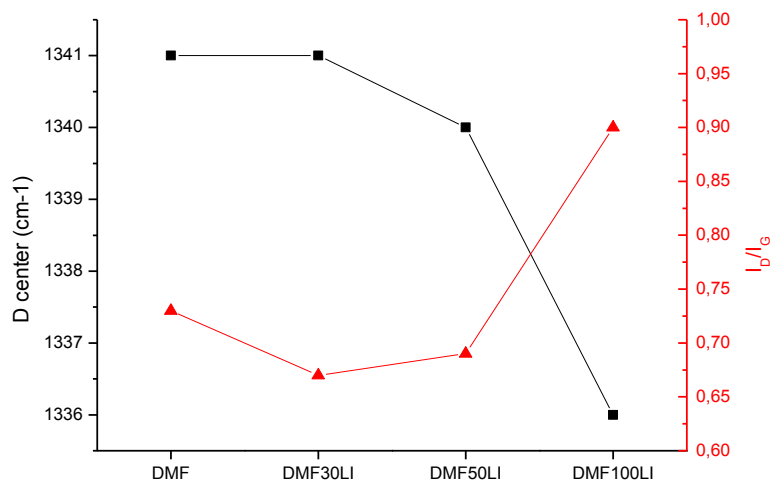


Figura 42. Influência da composição do eletrólito na posição da banda D e na razão ID/IG.

Figure 42. Influence de la composition de l'électrolyte sur la position de la bande D et du ratio ID/IG.

De maneira menos evidente aparece o deslocamento da banda G (Figura 43), em relação aos filmes obtidos sem a adição de dopante, existe uma redução importante da quantidade de hibridizações  $sp^2$ . As análises Raman mostram que os filmes formados, independente da presença ou não do líquido iônico, têm estrutura típica de carbono amorfo, com presença de hibridizações  $sp^2$ .

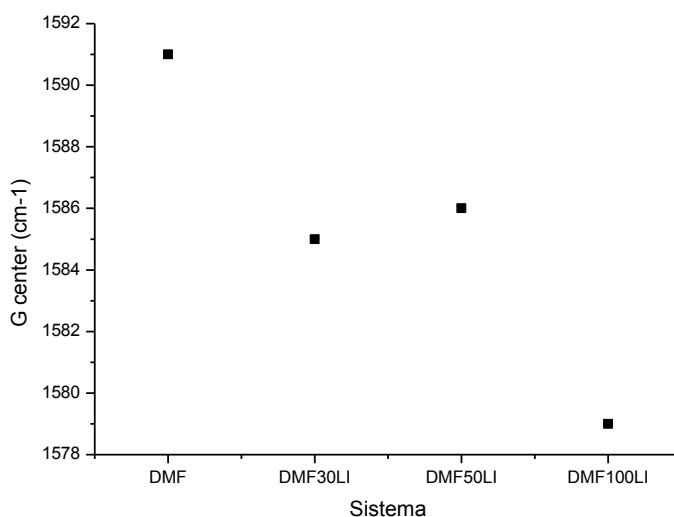


Figura 43. Influência da composição do eletrólito na posição da banda G.

Figure 43. Influence de la composition de l'électrolyte sur la position de la bande G.

*d. Identificação das modificações microestruturais do substrato após a deposição*

*d. Identification des modifications microstructurales du substrat après dépôt*

*d.i. Caracterização microestrutural*

*d.i. Caractérisation microstructurale*

Como comentado anteriormente, as imagens em corte transversal mostraram a presença de uma camada intermediária de hidretos de titânio entre o filme de carbono e o substrato de Ti6Al4V. Este capítulo tem por intuito discutir em mais detalhes esta camada.

O substrato polido antes do processo de deposição (Figura 44) apresenta a microestrutura típica da liga Ti6Al4V, composta de grãos equiaxiais de Ti- $\alpha$  e baixa quantidade de Ti- $\beta$  nos contornos de grão[131]. Após a deposição e remoção dos filmes de carbono através de um polimento suave da superfície a amostra foi novamente atacada, mostrando uma mudança importante da microestrutura, mesmo com um tempo de ataque três vezes menor, observa-se a formação de uma estrutura bastante refinada, provavelmente tratando-se das seções transversais dos hidretos de titânio[158,159].

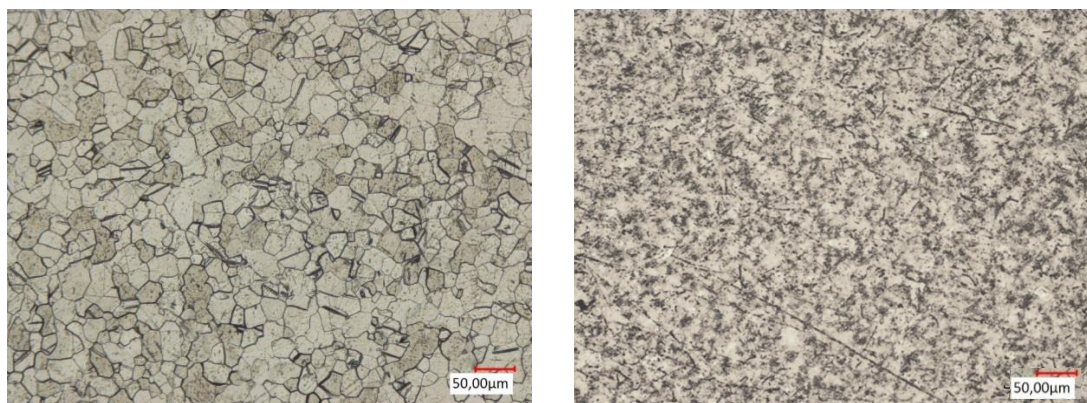


Figura 44. Micrografias ópticas (MO): (a) do substrato sem revestimento (reagente de ataque: Kroll modificado, 15 s); (b) do substrato após remoção do filme de carbono obtido a partir de DMF50LI (reagente de ataque: Kroll modificado, 5 s).

Figure 44. Micrographies optiques (MO) : (a) du substrat non révetu (réactif d'attaque : Kroll modifiée, 15 s) ; (b) du substrat après enlèvement du film de carbone obtenu à partir de DMF50LI (réactif d'attaque : Kroll modifiée, 5 s).



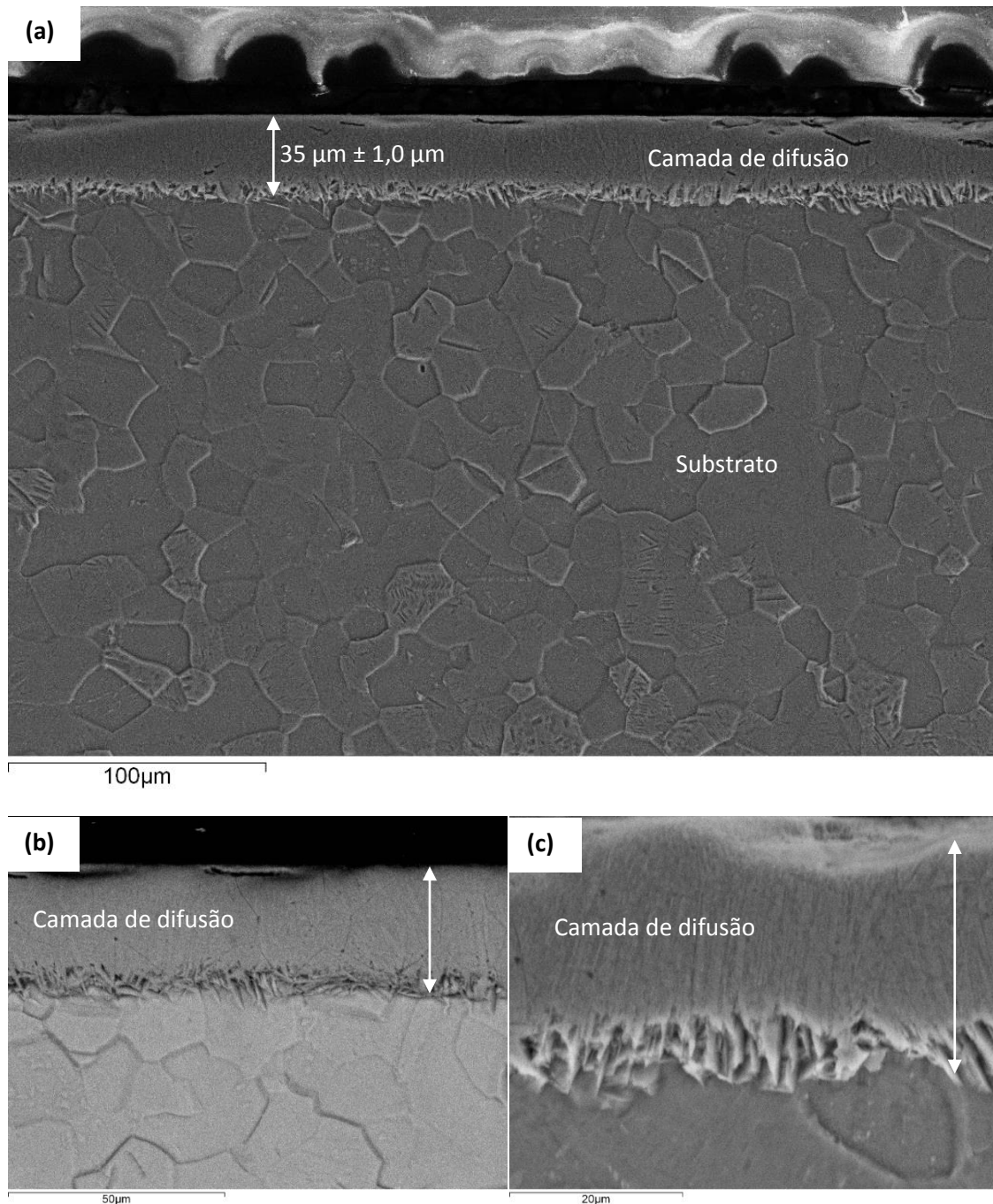


Figura 45. Micrografias (MEV) em corte transversal do substrato após deposição a partir de DMF50LI. (reagente de ataque: Kroll modificado, 15 s).

Figure 45. Micrographies (MEB) en section transverse du substrat après dépôt à partir de DMF50LI. (réactif d'attaque : Kroll modifiée, 15 s).

Na imagem em MEV do corte transversal da amostra atacada com reagente de Kroll modificado (Figura 45) é possível observar novamente os grãos de Ti- $\alpha$ , como na imagem em MO, bem como a camada intermediária, na qual é possível notar uma mudança da microestrutura e a formação de estruturas aciculares em direção ao substrato, típicas dos hidretos de titânio [158] como pode ser visto em detalhe nas Figura 45 b e c.

Está camada de difusão é observada em todos os sistemas estudados, como observado nas imagens em corte transversal (Figura 26 e Figura 46).

É possível notar que o líquido iônico exerce uma influência importante na espessura da camada de difusão (Figura 47). Tendo em vista o aumento da disponibilidade de hidrogênio com o aumento da quantidade de LI, existe uma tendência à maiores quantidades de hidrogênio difundirem e conseqüentemente gerarem camadas de hidretos mais espessas.

No entanto, existe um máximo na concentração de líquido iônico que gera a maior camada, sendo que maiores quantidades produzem camadas de difusão mais finas, que, em todo caso ainda são maiores que aquelas observadas no sistema onde não há adição de dopante. Este comportamento está relacionado à alta taxa de deposição do filme de carbono para maiores quantidades de LI, que forma mais rapidamente uma barreira extra à passagem do hidrogênio para dentro do substrato, reduzindo a camada de difusão.

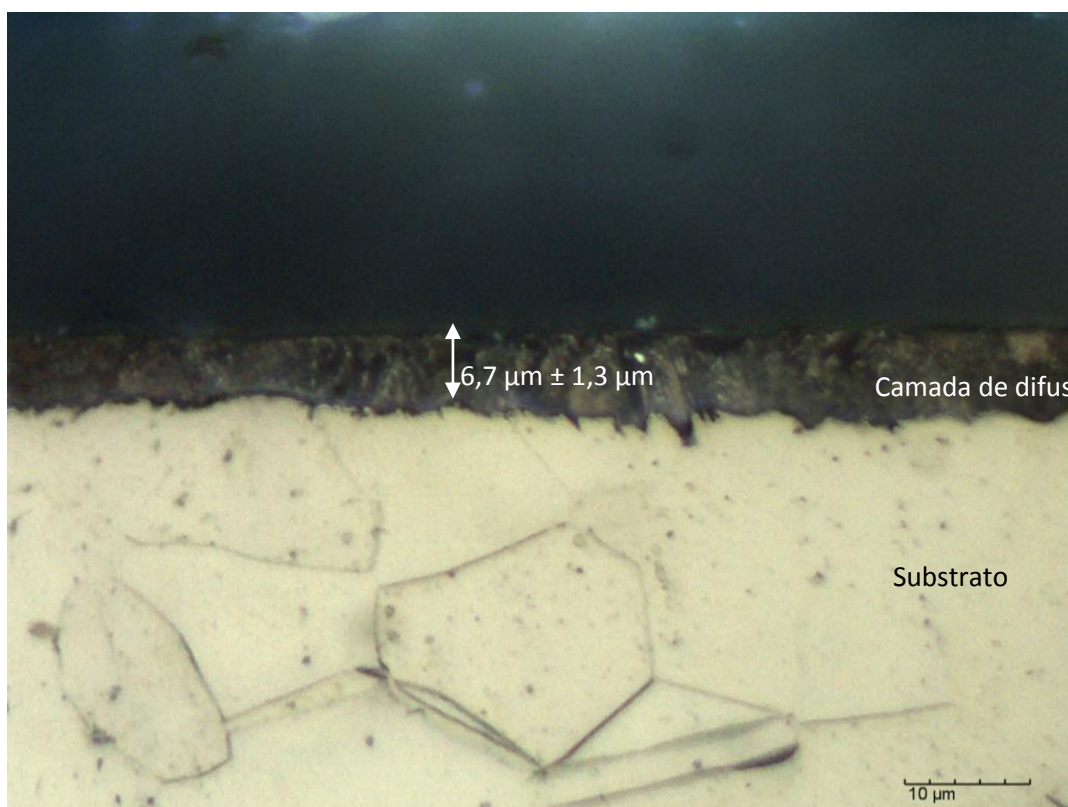


Figura 46. Micrografias ópticas (MO) em corte transversal após deposição a partir de DMF sem líquido iônico. (Reagente de ataque: Kroll modificado, 15 s).

Figure 46. Micrographies optique (MO) en section transverse du substrat après dépôt à partir de la solution DMF sans liquide ionique. (Réactif d'attaque : Kroll modifiée, 15 s).

Têm-se então dois efeitos concorrentes: por um lado o aumento da quantidade de hidrogênio e por outro o aumento da taxa de deposição dos filmes de carbono. O primeiro levando ao aumento da difusão de hidrogênio e o segundo inibindo a difusão. Para os sistemas estudados, a adição de 0,05% de líquido iônico gerou a maior camada de difusão.

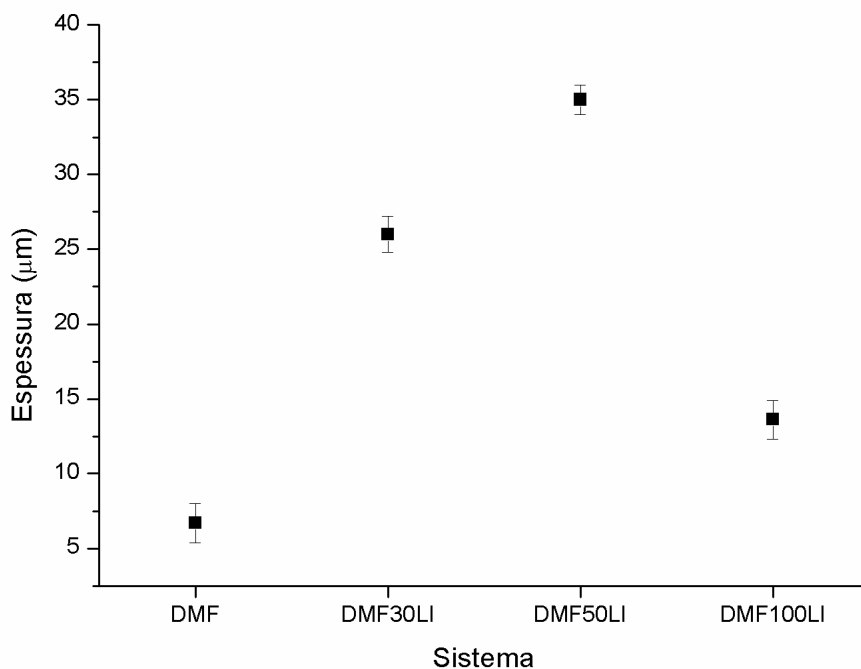


Figura 47. Influência da composição do eletrólito sobre a profundidade da camada afetada no substrato.

Figure 47. Influence de la composition de l'électrolyte sur la profondeur de couche de la affectée dans le substrat.

*d.ii. Caracterização estrutural*

*d.ii. Caractérisation structurale*

### **Difração de raios-X**

### **Diffraction des rayons-X**

No difratograma de raios-x do substrato sem revestimento (Figura 48 linha a) é possível observar os picos típicos do titânio na fase  $\alpha$ , como esperado, a quantidade de fase  $\beta$  é muito pequena e não influencia na posição dos picos. Após o processo de

deposição, observa-se a presença de novos picos em  $35,55^\circ$ ,  $41,2^\circ$  e  $59,5^\circ$ ; relativos ao hidreto de titânio  $TiH_{1,5}$ (Figura 49 linhas b e c).

Hidretos de estequiometria  $TiH_x$ , com x variando entre são previstos pela literatura e dependendo da concentração de hidrogênio, existe uma modificação da estrutura cristalina do titânio: para baixas concentrações de hidrogênio (abaixo de 10 at%) a estrutura continua sendo predominantemente Ti- $\alpha$  e existe a formação de hidretos do tipo  $TiH_{0,1}$ , concentrações de hidrogênio entre 10 e 50 at% gera um aumento da fase Ti- $\beta$  e os hidretos estão na forma  $TiH_{0,3}$ . Para concentrações entre 50 – 66 at%, a estrutura esperada é Ti na forma cúbica de face centrada e os hidretos formados são predominantemente  $TiH_{1,5}$ [160,161].

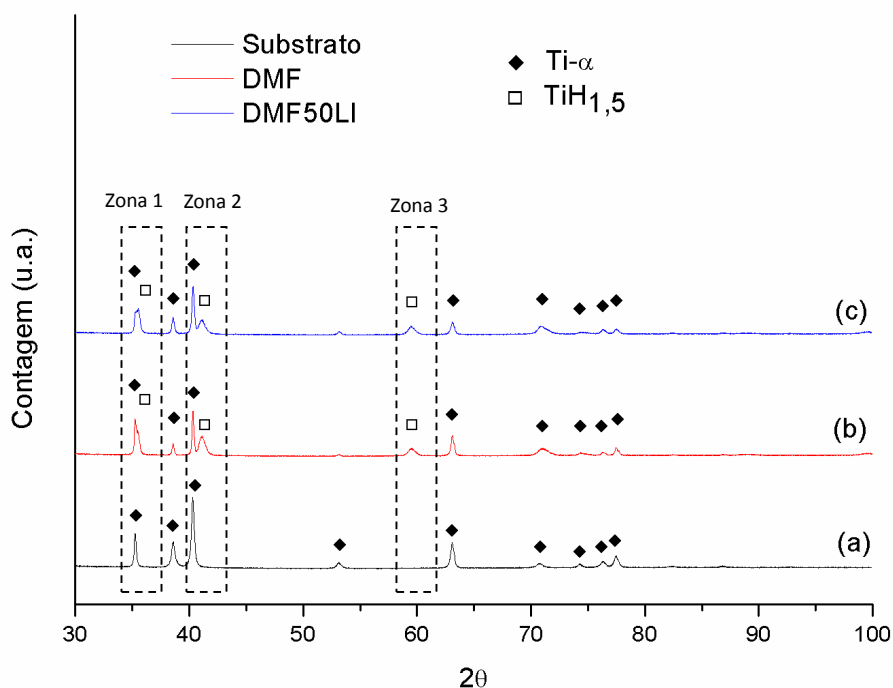
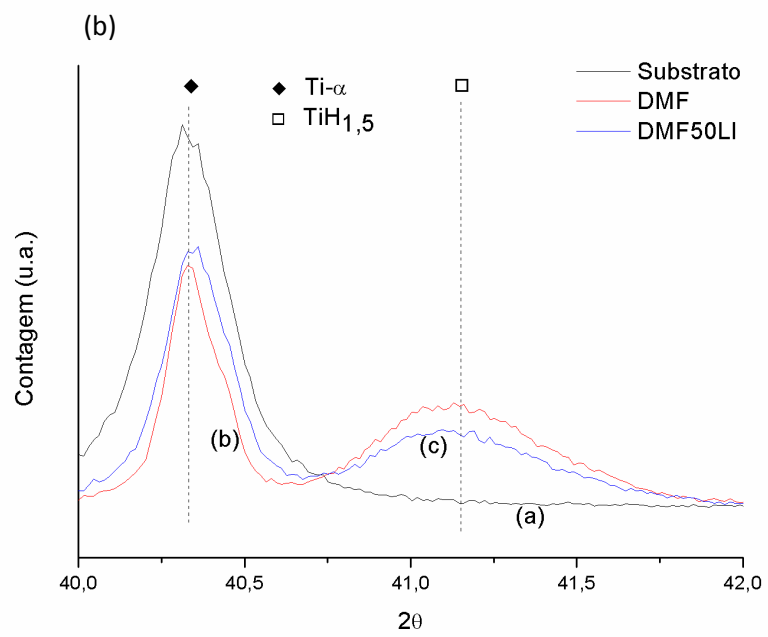
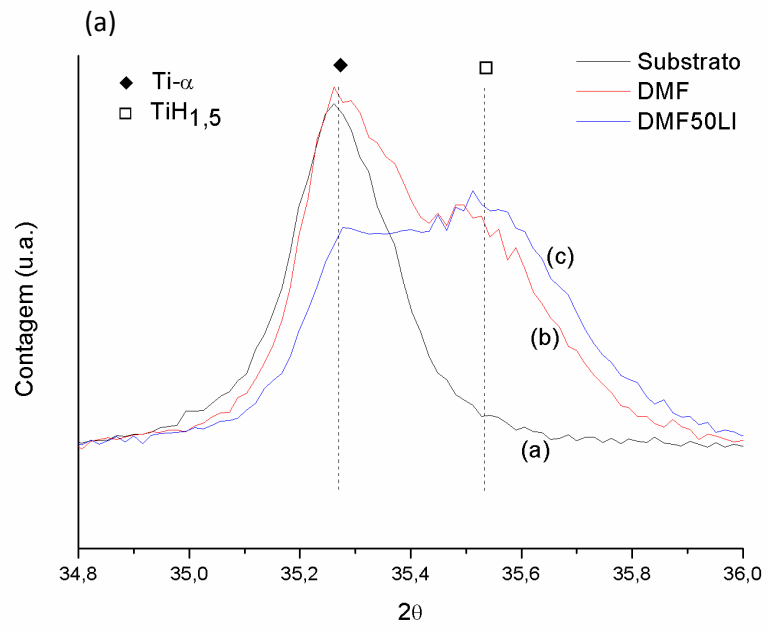


Figura 48. Difratoograma de raios X do substrato antes e após a deposição dos filmes de carbono obtidos a partir dos diferentes eletrólitos: (a) substrato; (b) DMF; (c) DMF50LI.

Figure 48. Diffractogramme de rayons X du substrat avant et après dépôt des films de carbone obtenus à partir des différents électrolytes : (a) substrat ; (b) DMF ; (c) DMF50LI.



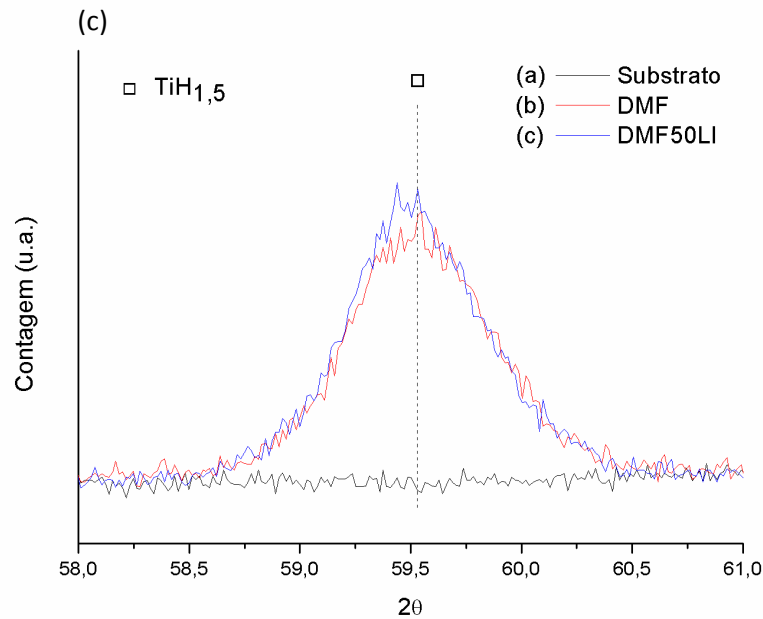


Figura 49. Detalhe do difratograma do substrato antes e após a deposição dos filmes de carbono a partir dos diferentes eletrólitos: (a) zona 1; (b) zona 2; (c) zona 3.

Figure 49. Détail du diffractogramme du substrat avant et après dépôt des films de carbone à partir des différents électrolytes : (a) zone 1 ; (b) zone 2 ; (c) zone 3.

### SIMS

### SIMS

As imagens de mapeamento SIMS em corte transversal do substrato antes do processo de deposição (Figura 50) mostram uma distribuição homogênea do titânio e dos demais elementos de liga (alumínio e vanádio). Da mesma forma os prováveis elementos que poderiam difundir para o substrato após o processo de deposição (hidrogênio, carbono e oxigênio) estão presentes de maneira bem distribuída em todo o substrato, sendo uma distribuição uniforme, como o caso do hidrogênio e do oxigênio ou formando aglomerados, como é o caso do carbono (Figura 51). Indicando que a presença desses elementos no substrato, após deposição, de maneira localizada somente poderia estar relacionada a um processo de difusão durante a deposição dos filmes.

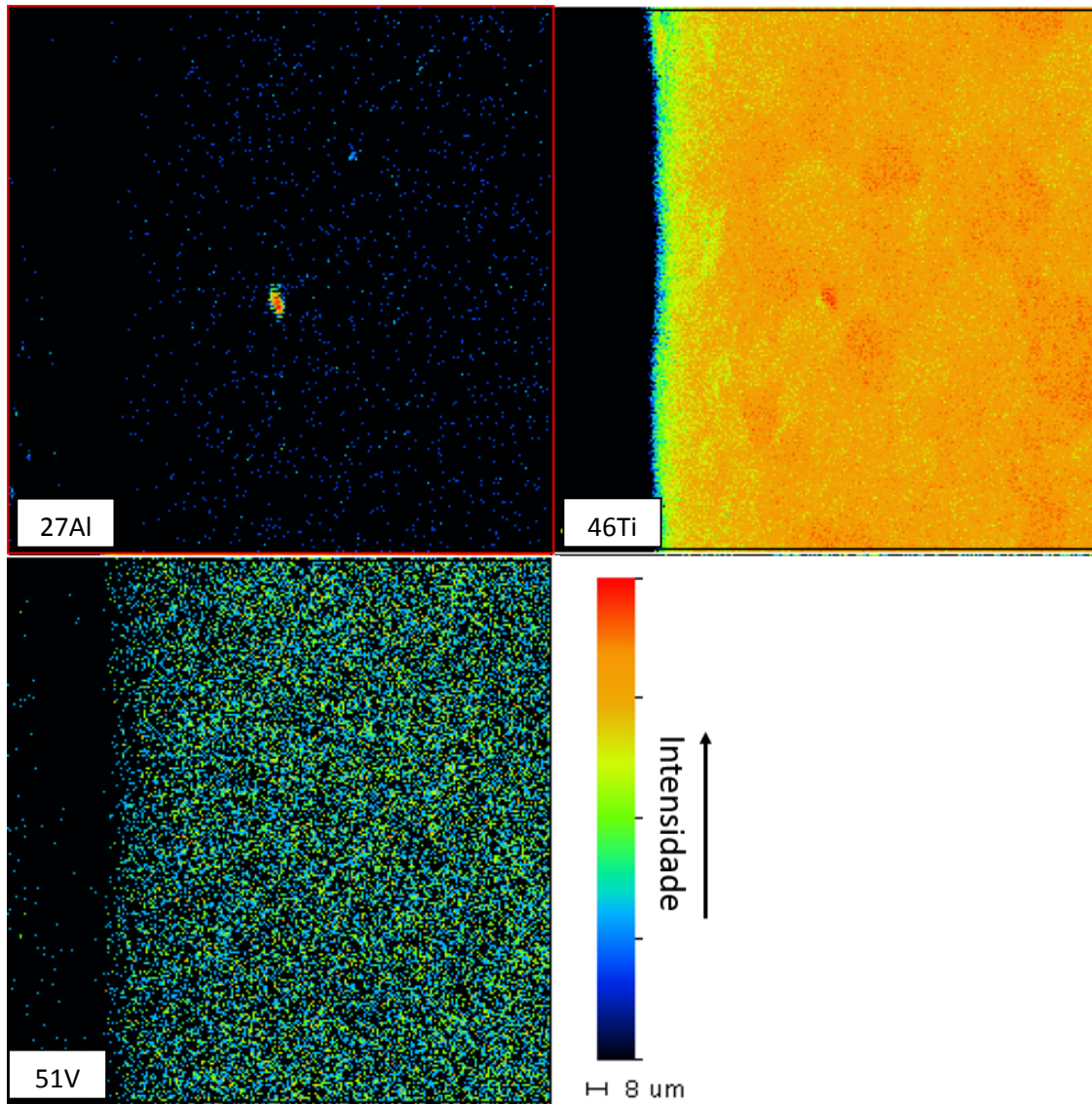


Figura 50. Mapeamento SIMS (Ti, Al e V) em corte transversal do substrato antes da deposição.

Figure 50. Cartographie SIMS (Ti, Al et V) en coupe transverse du substrat avant dépôt.



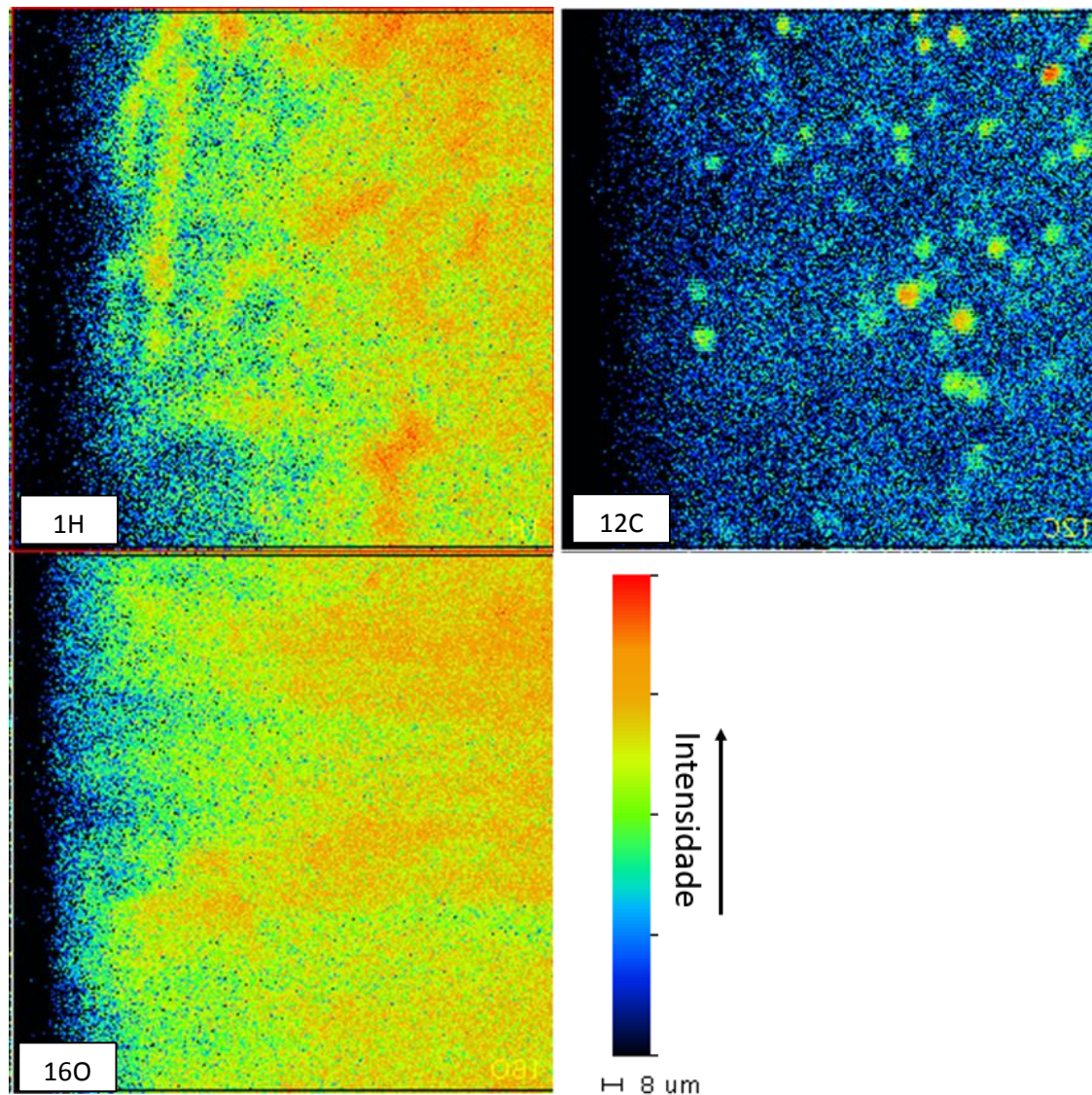


Figura 51. Mapeamento SIMS (C, O e H) em corte transversal do substrato antes da deposição.

Figure 51. Cartographie SIMS (C, O et H) en coupe transverse du substrat.

Após o processo de deposição, o mapeamento SIMS em corte transversal muda drasticamente (Figura 52), observa-se claramente o filme de carbono, com espessura de 14  $\mu\text{m}$ , em concordância com o filme observado na imagem Figura 45c em MEV para o mesmo sistema (DMF50LI), os mesmos aglomerados de carbono observados no substrato antes da deposição continuam presentes, indicando que não há difusão preferencial de carbono no substrato.

Observa-se para o mapeamento de hidrogênio uma camada de aumento de concentração logo abaixo do filme de carbono, indicando a zona de difusão de hidrogênio, a espessura de camada de 36  $\mu\text{m}$  também está de acordo com o observado por MEV para a camada de difusão (Figura 45). O mapeamento de hidrogênio também mostra certa



hidrogenação do filme de carbono, no entanto comparativamente com a camada de difusão, a quantidade de hidrogênio é baixa no filme.

O mapeamento de oxigênio não apresenta diferenças significativas na região do substrato, indicando a ausência de difusão de oxigênio no substrato, no entanto na região do filme há presença de certa quantidade de oxigênio, mostrando que há incorporação de oxigênio durante o processo de deposição, como inferido pelos resultados de espectroscopia Raman.

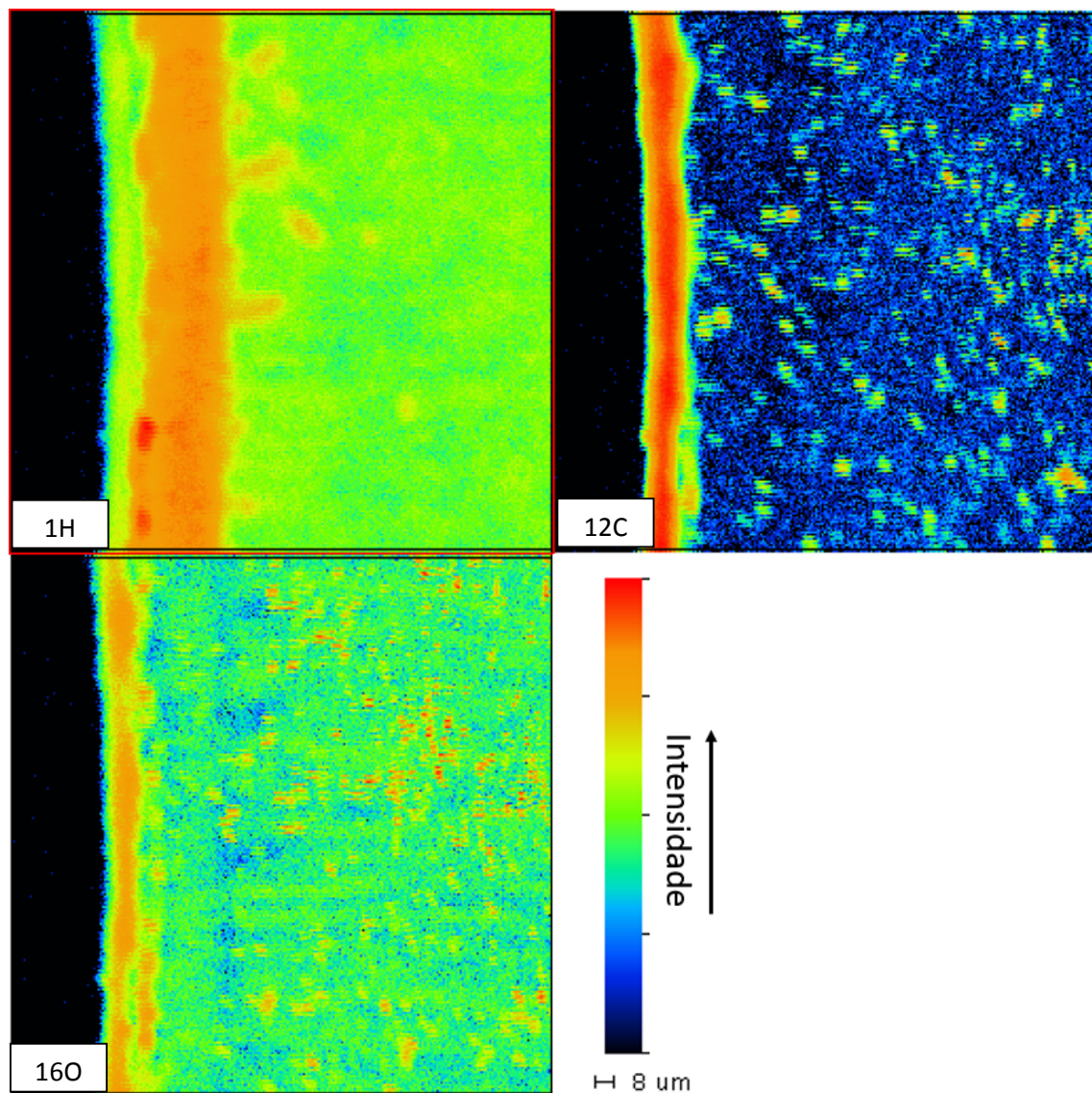


Figura 52. Mapeamento SIMS (C, O e H) em corte transversal do substrato revestido com carbono a partir do eletrólito DMF50LI.

Figure 52. Cartographie SIMS (C, O et H) en coupe transverse du substrat revêtu de carbone à partir de l'électrolyte DMF50LI.

*e. Conclusões parciais*

*e. Conclusions partielles*

A adição do líquido iônico prótico 2HEAL em DMF aumentou sensivelmente a condutividade do eletrólito, mesmo em concentrações muito baixas de dopante. Para 0,1% de 2HEAL, por exemplo, observou-se o aumento em mais de 100 vezes da condutividade da DMF.

As densidades de corrente de deposição para a DMF pura foram bastante baixas, da ordem de  $-1\text{mA/cm}^2$ . Para DMF há um período inicial onde a corrente mantém-se estável, seguido de uma queda na corrente até tornar-se constante novamente, indicando um período de nucleação e posterior crescimento do filme após a cobertura completa do substrato.

A adição do líquido iônico prótico aumenta as densidades de corrente em mais de 150 vezes, atingindo valores máximos de  $160\text{mA/cm}^2$ ,  $175\text{ mA/cm}^2$  e  $260\text{mA/cm}^2$ , para a adição de 0,03%, 0,05% e 0,1%, respectivamente. Mostrando, assim, a efetividade em relação à condutividade do eletrólito. O perfil das correntes de deposição apresenta um estágio inicial de nucleação do filme e posterior queda da corrente e estabilização, durante o crescimento dos filmes.

Não houve mudança mensurável na estrutura molecular do eletrólito com a adição do líquido iônico. No entanto, após a deposição houve uma redução da quantidade de espécies  $\text{CH}_3$  no eletrólito, indicando seu consumo durante a deposição, como previsto pelo mecanismo de formação dos filmes.

Observa-se uma clara mudança de morfologia nos filmes em comparação com o substrato sem revestimento. Nota-se, ainda, um aumento da rugosidade superficial com o aumento da quantidade de dopante.

Os filmes obtidos a partir de DMF pura apresentaram espessuras de camada de  $4,5\ \mu\text{m}$ . A adição de dopante acarretou um aumento significativo na espessura dos filmes, para o mesmo tempo de deposição, demonstrando uma melhora na taxa de deposição.

Os espectros Raman mostraram a formação de filmes de carbono amorfo com uma mistura de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , provavelmente hidrogenados e/ou oxigenados. A adição de LI aumentou a quantidade de hibridizações  $sp^3$  e hibridizações  $sp^2$ .

Durante o processo de eletrodeposição ocorre a formação de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho, que difunde no substrato formando uma camada de hidretos de titânio do tipo  $TiH_{1,5}$  com espessura máxima de  $35\mu m$  para DMF50LI.

f. Resumo dos resultados de elaboração e caracterizações química, morfológica e estrutural dos revestimentos

f. Résumé des résultats d'élaboration et des caractérisations chimique, morphologique et structurale des revêtements

Un facteur très sensible influant le processus d'électrodéposition est la conductivité de l'électrolyte. L'électrolyte constitué uniquement du liquide organique pur DMF a une très faible conductivité, qui nous a amené à étudier l'influence de faibles proportions de liquide ionique introduites comme électrolyte support. Nous avons mis en évidence que la présence du liquide ionique protique 2HEAL augmente considérablement la conductivité de l'électrolyte puisqu'il est possible d'observer une augmentation significative de la conductivité, dès l'addition de seulement 0,03% de liquide ionique. Pour de plus grandes quantités, la conductivité augmente de plus de 100 fois. Parallèlement à ceci, on notera que le pH de la solution est peu affecté par la quantité de liquide ionique ajoutée.

La variation de la densité de courant en fonction du temps de dépôt fournit des informations importantes sur la formation des films. Comme attendu pour un électrolyte résistif comme le DMF, les courants de dépôt sont très faibles. Les transitoires de courant, obtenues pour une tension fixe, font apparaître une forte augmentation du courant probablement liée à la phase d'activation et la polarisation des molécules organiques, ainsi qu'à l'initiation de la nucléation du film sur la surface. Au-delà d'un certain temps apparaît une diminution du courant et, originée d'un changement de surface, pour la couverture totale du substrat pour une couche de film, le dépôt commence, alors, à s'épaissir sur le substrat.

Dans les cas des électrolytes contenant du liquide ionique, l'augmentation de la conductivité, permet en un temps quasi identique d'atteindre des valeurs de courant beaucoup plus élevées. En effet, durant une période d'activation et de polarisation des molécules organiques, durant laquelle s'effectue la nucléation du film sur la surface du substrat, le courant croît et atteint un maximum au bout de 2 heures. Il décroît ensuite plus ou moins rapidement et atteint une valeur quasi-stable qui indique que la surface est

totallement recouverte. A ce stade un processus de croissance continu du film de carbone est établi.

Les analyses par spectroscopie infrarouge des électrolytes montrent que l'addition de 0,1% de liquide ionique 2HEAF dans la solution de dépôt à base de DMF n'entraîne aucune modification significative dans le spectre infrarouge du DMF puisque, quelle que soient les concentrations en 2HEAF, les mêmes bandes sont observées. Le même type d'analyse de la solution après dépôt n'a montré aucun changement dans la structure moléculaire du DMF, ce qui indique que les réactions sont exécutées d'une façon très limitée et la présence de nouvelles liaisons ne sont pas perceptibles. Par conséquent, nous considérons que l'électrolyte est stable jusqu'à la fin du dépôt, en ne consommant qu'une faible quantité du composé présent initialement.

L'analyse de la surface du substrat indique que l'alliage mécaniquement poli est relativement exempt de défauts. La rugosité du substrat, mesurée localement par AFM, est très faible,  $R_a$  ( $\sim 2$  nm),  $R_{rms}$  ( $\sim 2,5$  nm) et  $R_y$  ( $\sim 17$  nm), comparativement, même la rugosité à niveau macroscopique est faible, dans un autre ordre de grandeur, en montrant une rugosité moyenne de 90 nm. La surface est caractérisée par un faciès et une topographie très homogène qui ne peut être que favorable à l'adhérence du dépôt, offrant des sites uniformément répartis pour ancrer le film.

Après le dépôt des films de carbone il apparaît un net changement de faciès de la surface de l'échantillon, avec une microstructure globulaire qui conduit à une augmentation de la rugosité. Cette augmentation de la rugosité de 2 nm à 10 nm peut être observée au niveau local par AFM et du point de vue macroscopique, par interférométrie, avec une augmentation de 90 nm à 192 nm pour la rugosité moyenne. Le même effet d'augmentation de la rugosité a été observé pour les films obtenus à partir de DMF avec liquide ionique.

Ce phénomène peut être relié à la polarisation préférentielle de la surface ; le dépôt s'effectuant dans ce cas, sur les inhomogénéités de surface du substrat (pics de rugosité, défauts topographique macroscopiques), augmentant ainsi la rugosité locale et macroscopique.

Dans les images en coupe des films obtenus à partir du liquide organique pur (DMF), l'épaisseur moyenne de couche est de 4,5  $\mu\text{m}$ . Pour les électrolytes contenant

0,03%, 0,05% et 0,1% de liquide ionique, une microstructure globulaire, est observée mais ne semble pas évoluer avec la concentration de celui-ci.

Les analyses par microscopie optique confirment ces observations puisqu'il est observé une nette modification de la morphologie par rapport au substrat non revêtu alors qu'aucune modification de facies n'est observée lorsque la concentration en liquide ionique évolue de 0,03%, 0,05% à 0,1%. Cependant, la rugosité de surface des films augmente avec l'addition de liquide ionique.

L'un des effets attendus de l'addition de liquide ionique au DMF est de faciliter le processus de dépôt et par l'augmentation de l'épaisseur du revêtement. Le film formé, dont l'épaisseur augmente avec des quantités croissantes de 2HEAL, est couvrant.

Les spectres Raman des films carbone obtenus à partir de DMF ont deux bandes définies, centrées autour de  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1585\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont attribuées à la bande G (graphite polycristaline avec hybridations  $sp^2$ ) et à la bande de D (désordre de l'hybridation  $sp^2$ , attribuée à la présence d'hybridation  $sp^3$ ). Ceci suggère que la structure de ce film est composée d'un mélange de hybridation  $sp^3$  et  $sp^2$ , caractéristique d'un carbone amorphe. Outre ces deux bandes caractéristiques, les spectres montrent une autre bande autour de  $1450\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée à la déformation symétrique des hybridations  $sp^2$  des molécules C-CH induite par la présence d'hybridation  $sp^3$ .

Le ratio  $I_D/I_G$ , est l'un des paramètres les plus importants qui caractérisent la microstructure des films de carbone amorphe. Le ratio d'intensité  $I_D/I_G$  a été calculé et les valeurs sont de 0,73 pour le film obtenu à partir de DMF pur. Cette valeur est en accord avec ce qui est proposé dans la littérature, tant pour les films obtenus par électrodéposition, que pour ceux obtenus par d'autres techniques.

De même que pour le système obtenu à partir d'électrolytes de DMF pur, les films obtenus à partir d'électrolytes contenant des concentrations en liquide ionique de 0,03%, 0,05% à 0,1% les spectres Raman obtenus sont caractéristiques du carbone amorphe. Quelle que soit la quantité de liquide ionique ajouté à la solution, le spectre présente deux bandes D et G, et une troisième centrée sur  $1450\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la présence de hybridations  $sp^3$ .

L'analyse des bandes D et G permet d'interpréter, au moins qualitativement, l'influence de la quantité de liquide ionique introduite sur les hybridations  $sp^3$  et les cristallites de graphite. On peut constater que la position de la bande de D diminue avec des quantités croissantes de dopant, tandis que le ratio  $I_D/I_G$  augmente, indiquant une plus grande quantité d'hybridation  $sp^3$  avec des quantités croissantes de dopant.

De manière moins évidente le déplacement de la bande G, pour les films produits à partir de DMF pur, laisse supposer une réduction significative du nombre/taille des cristallites de graphite. Cependant, une augmentation significative de la quantité de dopant est requise pour conduire à une réduction importante des longueur d'onde.

Le substrat avant dépôt présente une microstructure typique de l'alliage Ti6Al4V, composée de grains équiaxes de  $\alpha$ -Ti et d'une faible quantité de  $\beta$ -Ti aux joints de grain. Après dépôt et enlèvement des films de carbone, l'observation de la surface du substrat après attaque métallographique, fait apparaître une modification importante de la microstructure. Nous observons en particulier la formation d'une microstructure à grains fins. Sur la micrographie MEB en section transverse de l'échantillon il est possible d'observer dans la zone éloigné de l'interface les grains de  $\alpha$ -Ti, alors que dans la zone interfaciale, il est bien mis en évidence un changement microstructural avec l'apparition de grains aciculaires, perpendiculaires à l'interface, caractéristique de l'hydrure de titane. Cette couche d'hydrure formée par la diffusion d'hydrogène lors de l'électrodéposition du carbone a une épaisseur moyenne de 35  $\mu\text{m}$ .

Nous avons mis en évidence qu'une augmentation de la teneur en liquide ionique de l'électrolyte, et par voie de conséquence de la conductivité du milieu, a une influence importante sur l'épaisseur de la couche affectée. La conductivité augmentant, la réaction conduisant à la formation d'hydrogène semble favorisée. Une partie de l'hydrogène naissant coalesce et conduit à un dégagement d'hydrogène à la cathode alors qu'une partie non négligeable diffuse dans l'alliage. Cette dernière est semble-t-il suffisante pour engendrer la formation d'hydrures et modifier la texture de l'alliage en faisant apparaître sur une épaisseur importante une texturation colonnaire au détriment des grains équiaxes préexistants.

Cependant, l'augmentation de la zone affectée par la diffusion d'hydrogène avec la teneur en liquide ionique de l'électrolyte n'est pas linéaire et continue. Il apparaît que

pour la concentration la plus élevée testée ici (0,1%), l'épaisseur de couche affectée par ce phénomène rediminue. Ce résultat peut être attribuable à la formation d'un film de carbone d'épaisseur suffisamment élevée pour constituer une barrière de diffusion de l'hydrogène. Nous pouvons émettre l'hypothèse que lorsque la conductivité du milieu augmente, il y a deux effets simultanés. D'une part l'augmentation de la quantité d'hydrogène produite, et d'autre part une augmentation de l'effet barrière de diffusion à l'hydrogène avec l'épaisseur de carbone déposé, en effet, l'adsorption de hydrogène dans des matériaux carbonés occur dans de nano et micro porosités, en considérant que les couches plus épaisses ont, probablement, plus de porosité et alors plus de *hydrogen traps*[162,163] il y aura moins de hydrogène qui passe travers la couche et arrive au substrat, donc la diffusion de hydrogène deviens de moins en moins important et la couche de diffusion à, alors, une épaisseur plus petit.

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X. L'analyse effectuée sur le substrat nu met bien en évidence la phase  $\alpha$  alors que la phase  $\beta$  entrés faible quantité n'est pas identifiable par cette technique. Après dépôt de carbone, il n'apparaît pas de signature caractéristique du carbone mais de nouveaux pics apparaissant à  $35,55^\circ$ ,  $41,2^\circ$  et  $59,5^\circ$  sont attribuables à l'hydrure de titane  $TiH_{1,5}$  présent dans la zone interfaciale du substrat

Les cartographies élémentaires faites par SIMS sur des coupes transverses, font apparaître clairement le film de carbone d'une épaisseur de  $14 \mu m$  dans le cas de l'électrolyte DMF50LI, en accord avec celle mesurée par MEB. Par cette technique, la présence dans la zone interfaciale du substrat d'une couche riche en hydrogène de  $36 \mu m$  d'épaisseur a été confirmée. La cartographie de l'oxygène ne fait pas apparaître de différence significative dans la région interfaciale du substrat, mais dans le film de carbone apparaît une certaine quantité d'oxygène, confirmée par spectroscopie Raman.



## **CAPÍTULO 4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS**

## **CHAPITRE 4. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE ET TRIBOLOGIQUE DES REVÊTEMENTS**

### *a. Propriedades interfaciais*

### *a. Propriétés interfaciales*

Para avaliar a influência do precursor orgânico sobre o mecanismo de falha do filme, *scratch tests* foram realizados aumentando progressivamente a carga durante o teste. As cargas críticas e a aparência das trilhas fornecem informações importantes sobre as propriedades interfaciais dos filmes.

Os filmes obtidos a partir de DMF não apresentaram nenhuma delaminação do revestimento, apenas deslocamento lateral de material, o que indica uma boa adesão entre o filme e o substrato, como pode ser visto nas imagens das trilhas na Figura 53a. A deformação plástica ocorre no início do teste, indicando que a carga mínima é suficiente para deformar permanentemente os filmes, como pode ser visto na Figura 54. Os valores marcados nas imagens representam as cargas críticas de deformação plástica e a variação destes valores está relacionado com limitações nas medições experimentais, nas imagens é claramente observado que a deformação plástica começa mesmo antes do teste, durante a pré-carga, que foi realizada a 3mN.

A adição do líquido iônico 2HEAL na solução de deposição não afetou de maneira significativa as propriedades interfaciais dos filmes de carbono, da mesma forma que para os sistemas sem dopante observam-se trilhas de *Scratch* com deformação plástica desde o início da aplicação da carga, como mostrado na Figura 53 e Figura 54. A carga aumenta progressivamente e somente deslocamento lateral de material é observado nas trilhas, sem delaminação do filme, indicando sua boa aderência ao substrato.



Figura 53. Trilhas de *scratch* dos filmes obtidos a partir de:(a) DMF; (b) DMF30LI; (c) DMF50LI; (d) DMF100LI.

Figure 53. Trace de rayures des films obtenus à partir de : (a) DMF ; (b) DMF30LI ; (c) DMF50LI ; (d) DMF100LI.

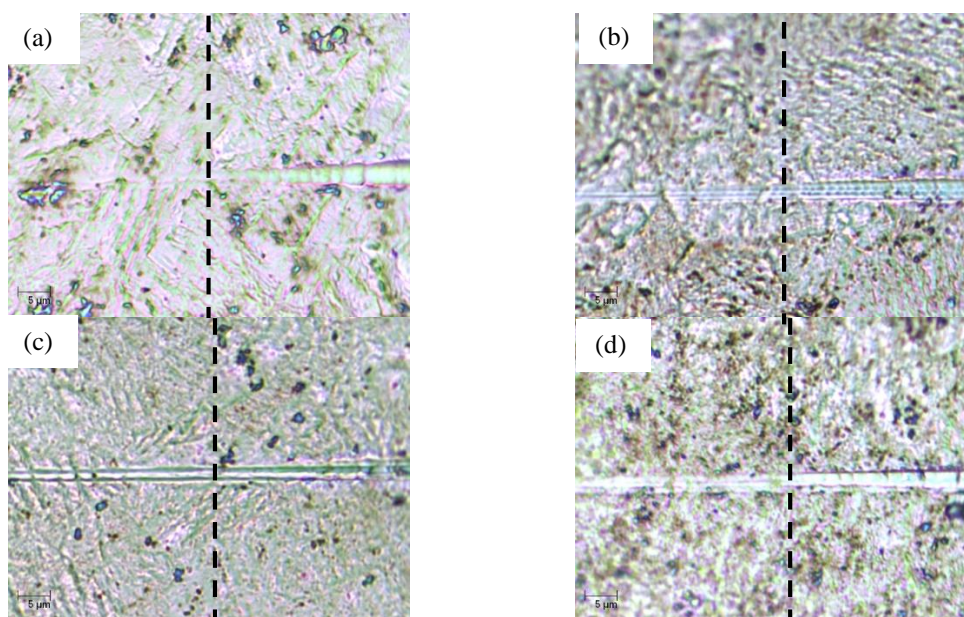
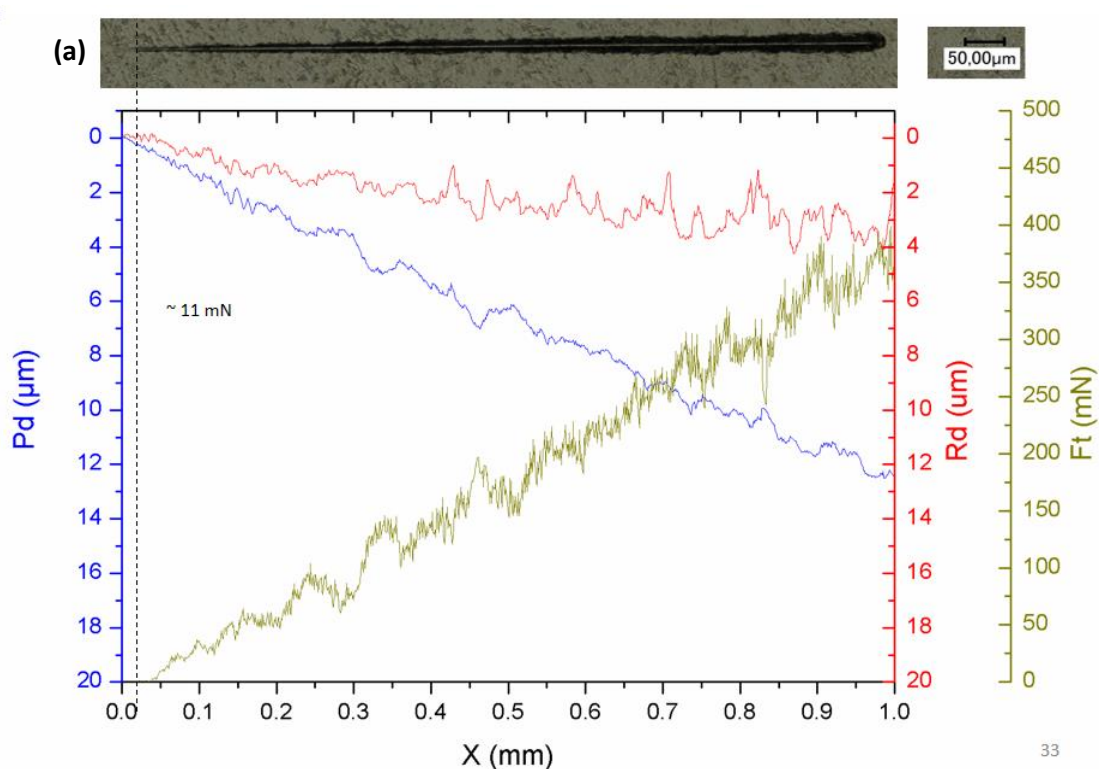


Figura 54. Início da deformação plástica para os sistemas: (a) DMF; (b) DMF30LI; (c) DMF50LI; (d) DMF100LI.

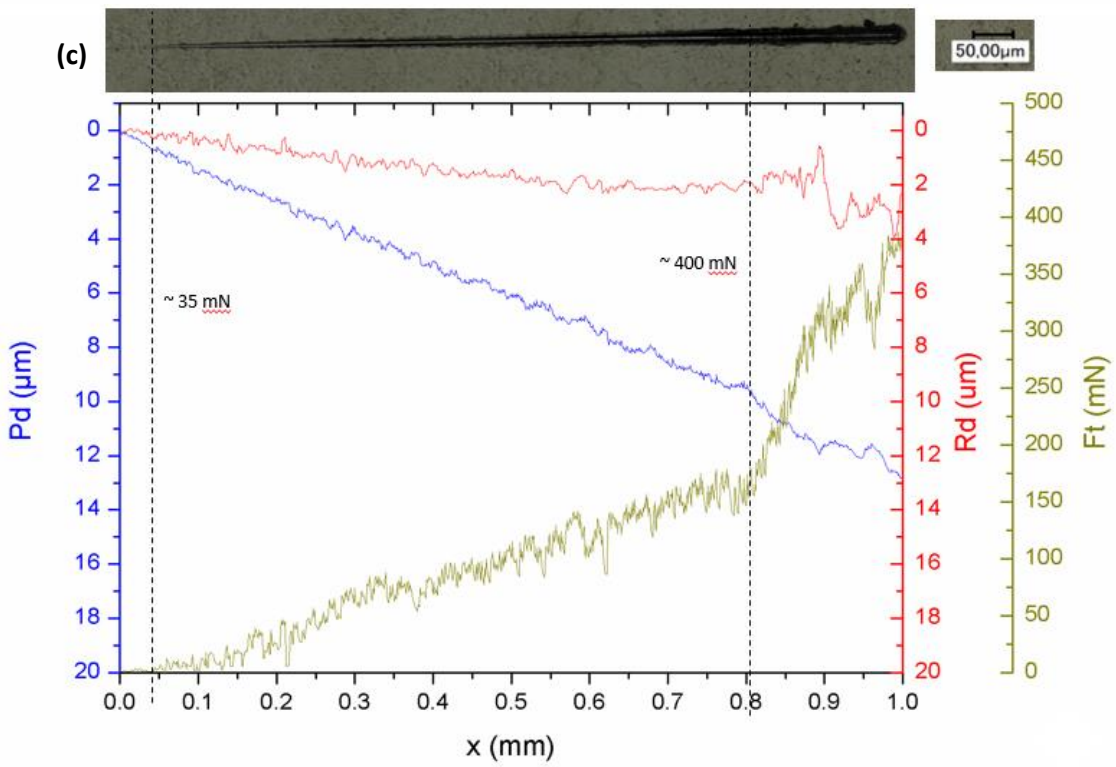
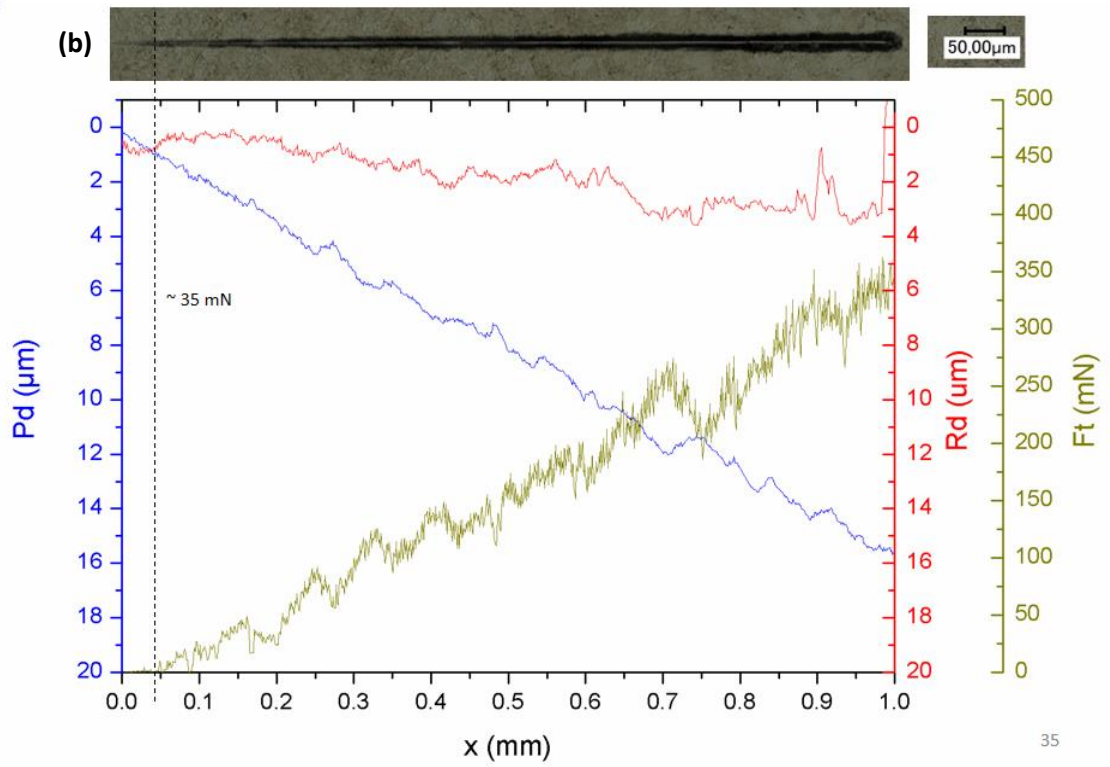
Figure 54. Début de la déformation plastique pour les systèmes : (a) DMF ; (b) DMF30LI ; (c) DMF50LI ; (d) DMF100LI.

Depois da deformação plástica inicial, os filmes começam a sofrer a ação do aumento da carga e o deslocamento lateral de material começa a aparecer (Figura 55). Este fenômeno ocorre em torno de 11 mN para os obtidos a partir de DMF.

O deslocamento lateral de material inicial com cargas levemente mais elevadas para os sistemas com adição de dopante, como pode ser observado para as cargas críticas mostradas nos perfis de penetração e força tangencial (Figura 55), em comparação com os filmes obtidos a partir das soluções orgânicas puras. Para o caso da DMF pura, o deslocamento iniciou em 11 mN e após a adição de dopante as cargas críticas para o início do deslocamento lateral de material variaram de 35 mN a 40 mN. Parece não haver uma influência importante da quantidade de líquido iônico para a carga crítica de deslocamento de material, tendo em vista que mesmo baixas concentrações de dopante já aumentaram seu valor, e a adição de uma quantidade maior, não resultou num acréscimo significativo da resistência ao deslocamento de material.



33





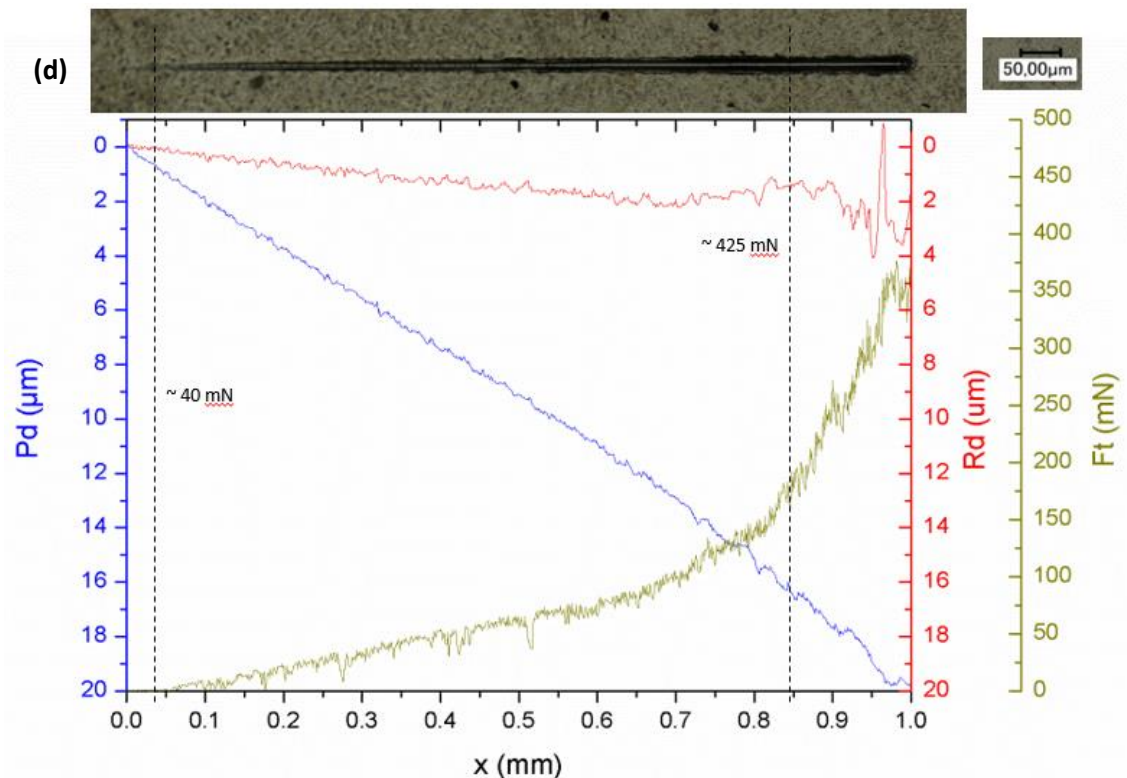


Figura 55. Perfis de penetração sob carga (*Penetration depth Pd*) e de penetração residual após o carregamento (*Residual depth Rd*) durante os testes de *nanoscratch* e força tangencial para os filmes obtidos a partir de: (a) DMF; (b) DMF30LI; (c) DMF50LI; (d) DMF100LI \* a primeira linha tracejada representa o início do aparecimento de deslocamento lateral de material e a segunda linha tracejada representa um aumento importante do deslocamento lateral de material.

Figure 55. Profils de pénétration sous charge (*Penetration depth Pd*) et de pénétration résiduelle après chargement (*Residual depth Rd*) enregistrés pendant l'essai de nanorayure (*nanoscratch*) et force tangentielle (*Ft*) pour les films obtenus à partir de : (a) DMF ; (b) DMF30LI ; (c) DMF50LI ; (d) DMF100LI. La première ligne pointillée représente le début de l'apparition des bourrelets latéraux et la deuxième ligne représente l'apparition d'écaillages latéraux de matière.

Este aumento da resistência ao deslocamento lateral de material pode estar relacionado ao aumento do caráter elástico dos filmes obtidos com a adição de dopante, como evidenciado pelo aumento do trabalho elástico mostrado na Tabela 10 e na Figura 55.

Pode-se obter através da variação da força tangencial uma estimativa do comportamento do coeficiente de atrito para cada sistema. Nota-se, na Figura 55a, que para o filme obtido a partir de DMF, a força tangencial não apresenta mudanças bruscas de comportamento, apenas oscilando em torno de uma reta que coincide com a taxa de aplicação da força normal, indicando um comportamento estável do coeficiente de atrito, como mais tarde será observado e discutido.

A avaliação do perfil de força tangencial para os sistemas que utilizaram dopante na obtenção dos filmes mostra que para uma baixa concentração de dopante o coeficiente de atrito não varia muito com o aumento da carga, sendo que a força tangencial aumenta de maneira gradual com mesma inclinação da força normal (Figura 55b). Os sistemas que utilizaram 0,05% e 0,1% de líquido iônico, mostram o mesmo comportamento até certa carga, quando há um aumento brusco da força tangencial, indicando uma mudança do coeficiente de atrito, provavelmente relacionada a formação de alguma descontinuidade ou falha localizada, que se prolonga até o fim do teste (Figura 55b e c).

Tabela 10. Trabalho elástico dos filmes obtidos a partir das soluções orgânicas com dopante.

Tableau 10. Travail élastique des films obtenus à partir des solutions organiques avec dopant.

	W <sub>elast</sub> /W <sub>total</sub>	
	Total	Final
DMF	68%	66%
DMF30LI	76%	73%
DMF50LI	77%	73%
DMF100LI	83%	80%

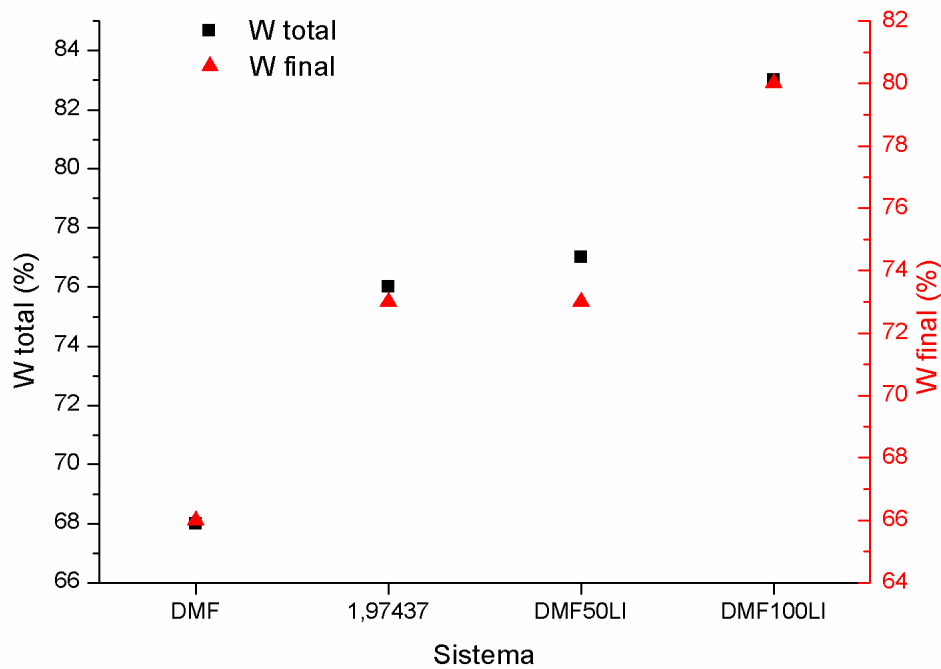


Figura 56. Trabalho elástico dos filmes obtidos a partir das soluções orgânicas com dopante.

Figure 56. Travail élastique des films obtenus à partir des solutions organiques avec dopant.

### b. Dureza et Módulo de Young

#### b. Dureté et module de Young

A análise da dureza dos revestimentos não é trivial, e apresenta uma série de limitações experimentais. Em todo caso, numa primeira avaliação é possível inferir algumas informações relevantes quanto à dureza dos revestimentos em comparação ao substrato sem revestimento. E, também em relação à camada de difusão de hidrogênio que se forma durante a deposição dos filmes.

As nanoindentações executadas na superfície de topo dos sistemas estudados resultaram em valores dispersos de dureza da superfície. Provavelmente isto esteja relacionado com a falta de homogeneidade superficial dos filmes em relação à baixa carga aplicada nos testes. De qualquer modo é possível verificar que o substrato apresenta uma dureza condizente com as ligas de titânio, em torno de 3500 MPa[19,164]. Dentre os filmes, todos apresentaram a mesma gama de durezas, entre 3000 MPa e 3500 MPa (Figura 57). Estes valores são relativamente menores que os tradicionalmente encontrados por filmes de carbono com alta quantidade de hibridização  $sp^3$ , que variam entre 10 GPa e 30 GPa[10,150,165–167], no entanto condizem com os observados por Thejaswini et al. [143].

Os valores de módulo de elasticidade do substrato sem revestimento (125 GPa) e dos filmes com e sem adição de líquido iônico 2HEAL estão apresentados na Figura 58. O substrato novamente apresenta valores condizentes coma literatura. No caso dos filmes de carbono, parece haver uma redução do módulo de elasticidade (módulo de Young) com o aumento da quantidade de líquido iônico 2HEAL, isto pode estar relacionado com o aumento do caráter elástico dos filmes associado ao aumento da quantidade de dopante, como evidenciado pelos perfis de penetração dos *scratch tests* (Figura 57). Chung [168] estudou a deposição e filmes de carbono amorfo sobre Si por PACVD e propôs uma relação direta entre a redução do módulo de elasticidade com o deslocamento da banda G para menores valores de comprimento de onda, o mesmo comportamento foi observado com a adição do líquido iônico.

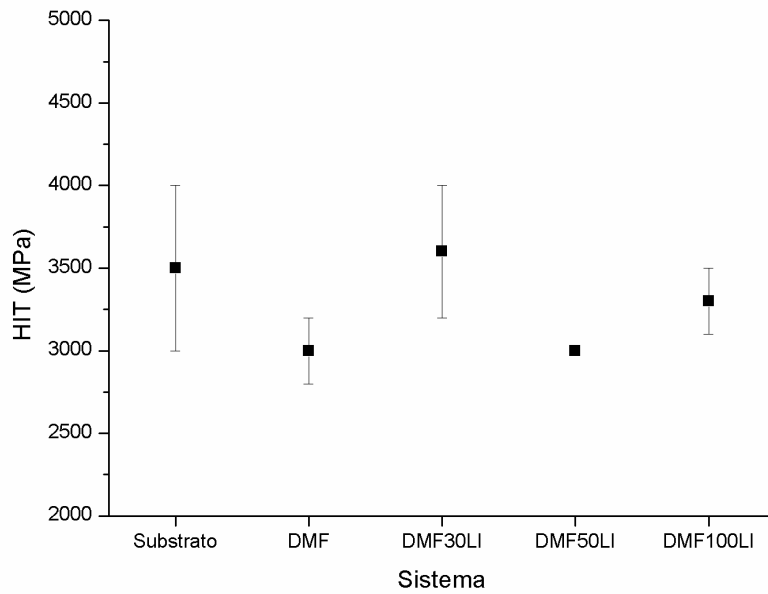


Figura 57. Influência do dopante na dureza dos filmes em comparação com, o substrato sem revestimento.

Figure 57. Influence du dopant sur la dureté des films par rapport au substrat non revêtu.

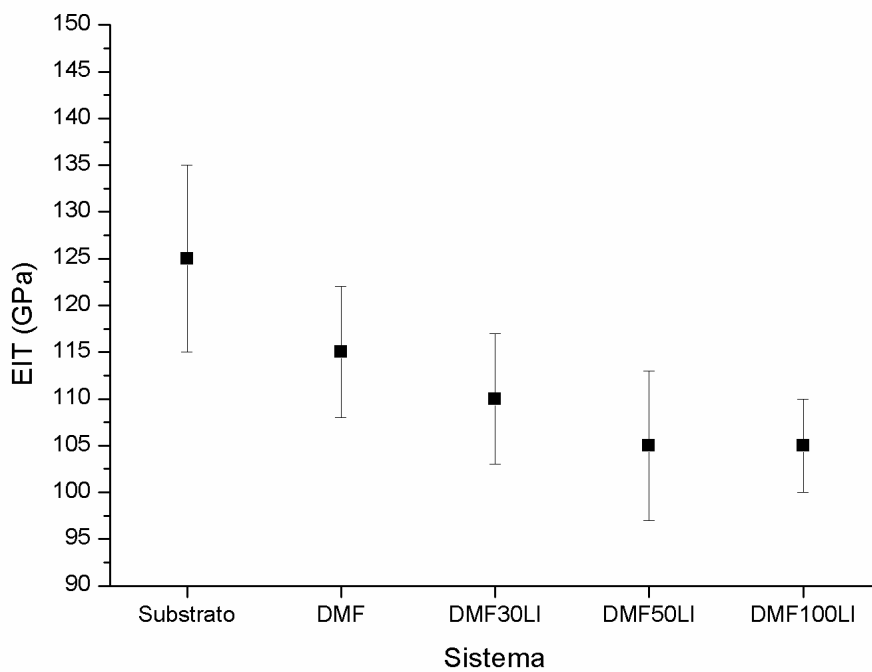


Figura 58. Influência do líquido iônico no módulo de Young dos filmes em comparação com, o substrato sem revestimento.

Figure 58. Influence du dopant sur le module d'Young des films par rapport au substrat non revêtu.



Visando avaliar a influência da camada de difusão na dureza e propriedades mecânicas dos sistemas estudados, foi executado um perfil de dureza em corte transversal, sobre o substrato e a camada de difusão para o sistema onde o filme de carbono foi obtido utilizando DMF50LI como eletrólito. Não foi possível fazer medidas de dureza em corte transversal do filme de carbono em função da espessura do filme e do efeito de borda após o processo de preparação. A Figura 59 mostra as posições de cada linha de indentação sobre o corte transversal.

Observa-se para o substrato sem difusão de hidrogênio valores de dureza na mesma faixa dos medidos para o substrato anteriormente (Figura 57). No entanto, observou-se um aumento significativo da dureza na camada de difusão. Além disso, quanto mais próximo da borda, maior a dureza da camada, indicando um possível gradiente de difusão em direção ao seio do substrato, reduzindo assim a quantidade de hidretos formados e conseqüentemente a dureza como um todo. Os altos valores de dureza condizem com os medidos para hidretos de titânio com estequiometria semelhante aqueles aqui obtidos (Figura 48)[169].

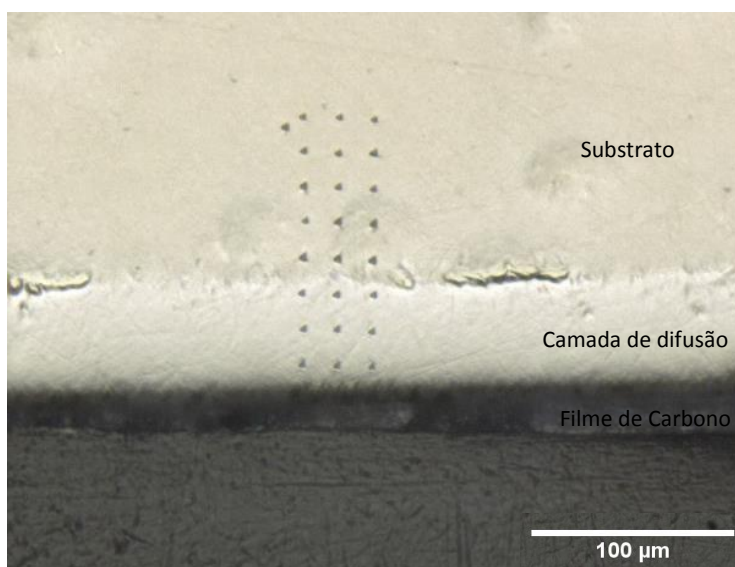


Figura 59. Imagem das posições de indentação para obtenção do perfil de dureza do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI.

Figure 59. Image des positions d'indentation pour l'obtention du profil de dureté du système revêtu avec le film obtenu à partir de DMF50LI.

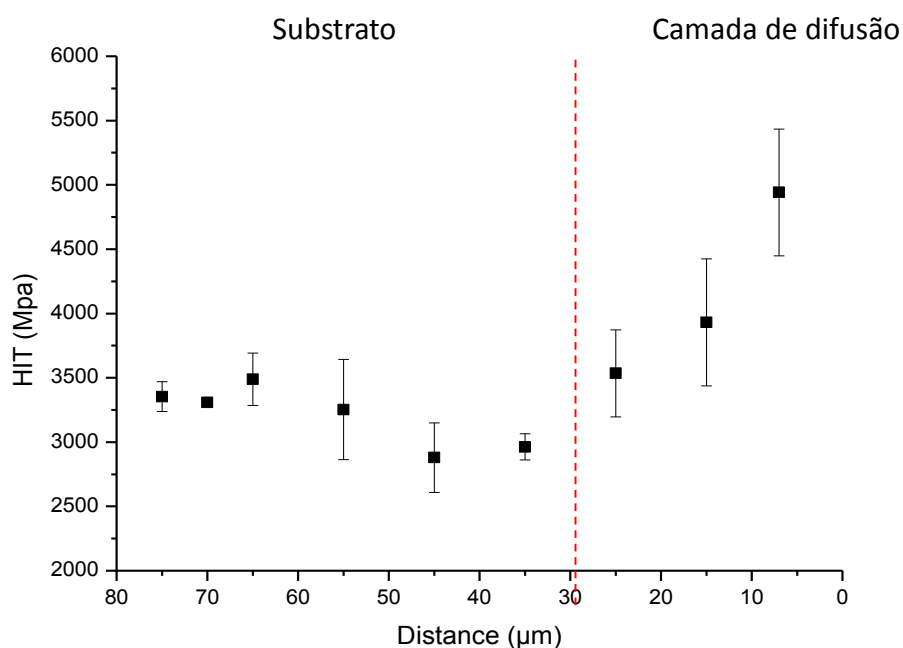


Figura 60. Perfil de dureza do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI.

Figure 60. Profil de dureté du système revêtu avec le film obtenu à partir de DMF50LI.

### c. Comportamento tribológico

### c. Comportement tribologique

Observou-se para o coeficiente de atrito do substrato sem revestimento, um período inicial em que as superfícies polidas deslizam em contato, sem a presença de partículas, seguido por um período que varia com os valores em torno de um valor médio, como mostrado na Figura 61. Esta oscilação é devido à presença de um grande número de partículas (terceiro corpo) originadas do desgaste do substrato, na região de contato entre os corpos[110,115].

A remoção de partículas durante o teste promove uma redução do coeficiente de atrito, que aumenta novamente quando novas partículas são formadas e injetadas na interface de contato.

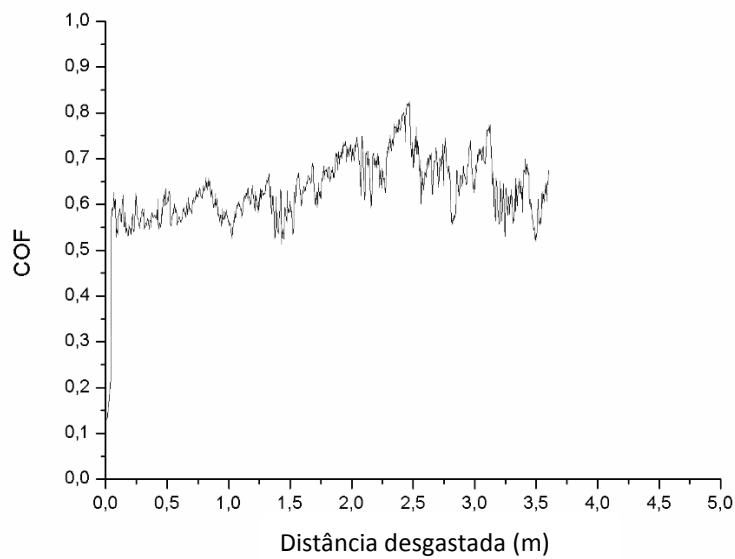
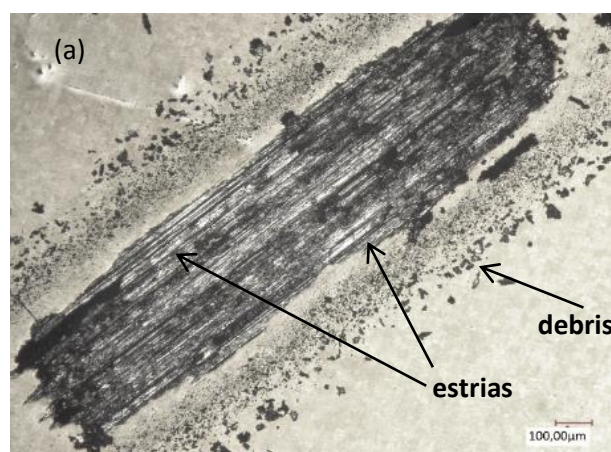


Figura 61. Variação do coeficiente de atrito (*coeficiente of friction – COF*) do substrato sem revestimento pela distância desgastada.

Figure 61. Variation du coefficient de frottement atrito (*coeficiente of friction – COF*) du substrat non revêtu par la distance glissée.

A análise das trilhas de desgaste mostra típicas estrias de desgaste abrasivo tanto na trilha (Figura 62a) quanto na contra face (Figura 62b e c). É possível observar, também, material aderido na contra face (Figura 62c), típico de desgaste adesivo, como era esperado para o comportamento frente ao desgaste de materiais metálicos[105]. Levando em conta esses dois fenômenos o mecanismo de desgaste do substrato é uma mescla de desgaste adesivo e abrasivo.



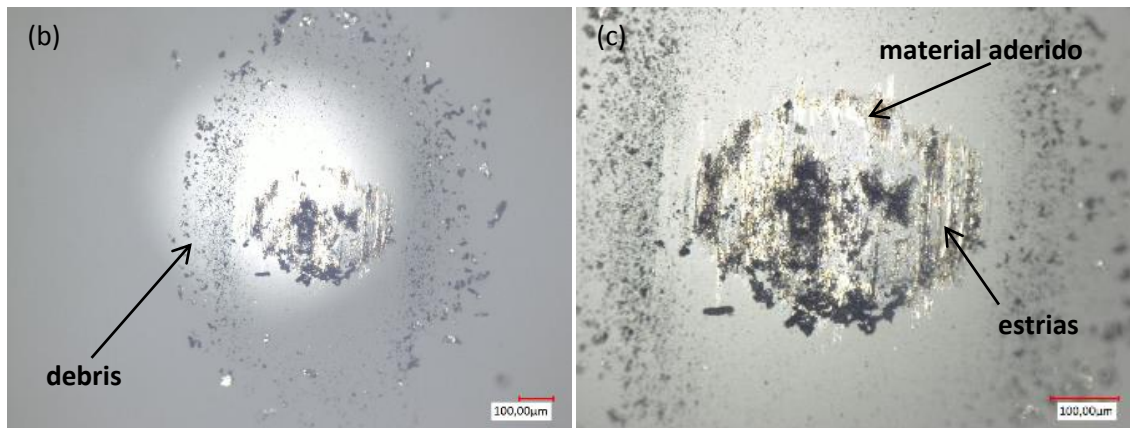


Figura 62. Aspecto do desgaste do substrato: (a) trilha; (b) contra face; (c) magnificação de (b).

Figure 62. Aspect de l'usure du substrat : (a) trace ; (b) contre face ; (c) grossissement de (b).

Para os ensaios de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF (Figura 63), o perfil inicial de COF tem valores bastante baixos, entre 0,2 e 0,3; este valor está em concordância com os valores típicos de filmes de carbono[63,170,171] e mantém-se neste intervalo até três metros de deslizamento, esta estabilidade do coeficiente de atrito havia sido observada pela análise da força tangencial nos *scratch tests*. Depois disso, o filme começa a fissurar-se e, conseqüentemente, o COF começa a aumentar e passa para valores de cerca de 0,7, valores estes coincidentes com aqueles do substrato sem revestimento.

O aspecto das trilhas de desgaste e da contra face de alumina, indicam o mesmo mecanismo observado para o substrato, as estrias de desgaste abrasivo podem ser vistas tanto na imagem em MO (Figura 64a) quanto em mais detalhe na imagem em MEV (Figura 64b). No entanto, observa-se uma redução do desgaste evidenciada pela redução da largura da trilha (Figura 64a) e a área desgastada da esfera de alumina (Figura 64c e d). Parece haver uma quantidade menor de material aderido na contra face de alumina, como indicado na Figura 64d.

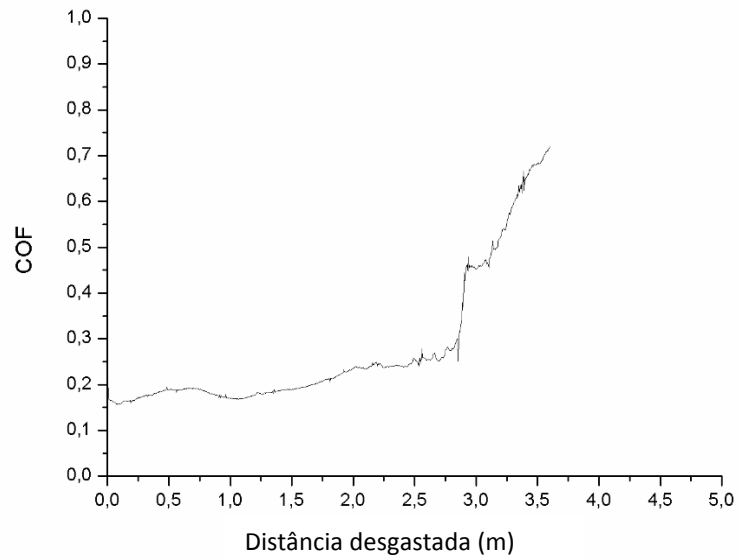


Figura 63. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF sem dopante pela distância desgastada.

Figure 63. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF sans dopant par la distance glissée.

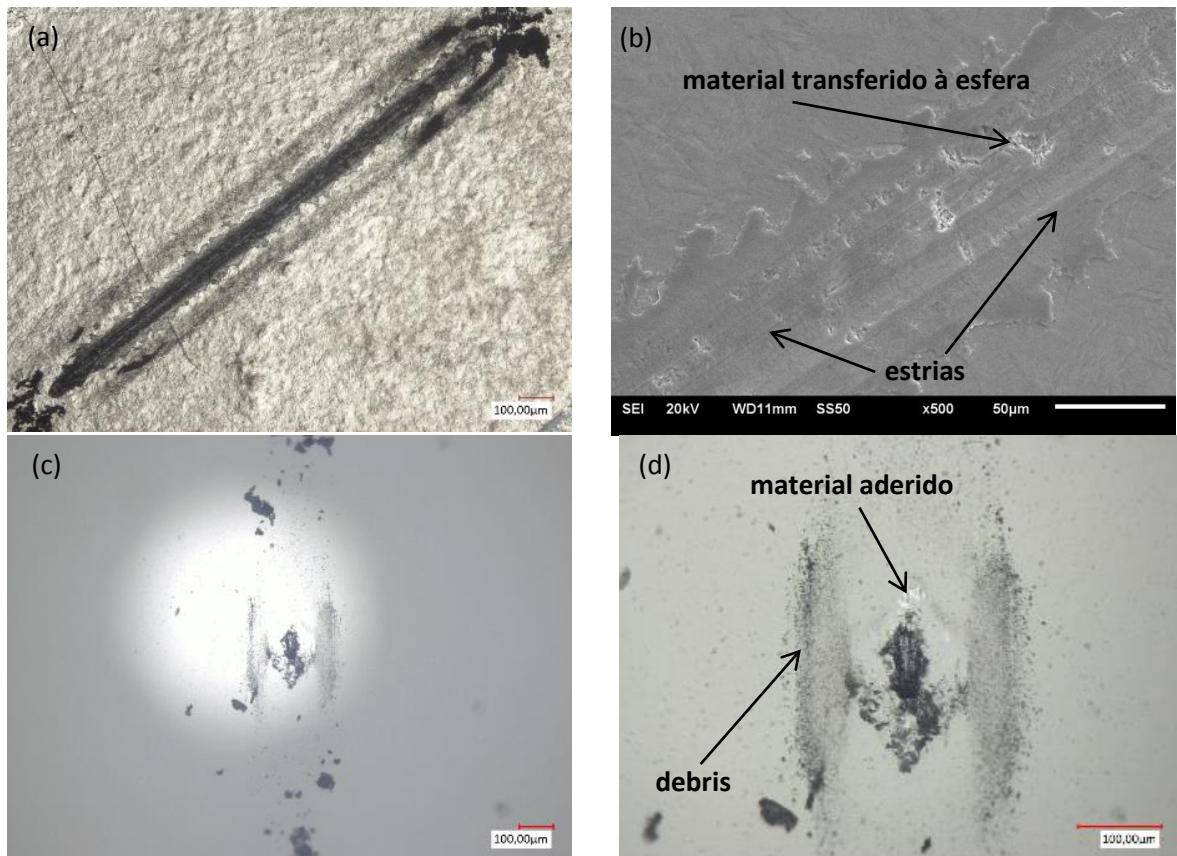


Figura 64. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF: (a) trilha MO; (b) trilha MEV; (c) contra face; (d) magnificação de (c).

Figure 64. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF : (a) trace MO ; (b) trace MEV ; (c) contre face ; (d) grossissement de (c).

Em todos os casos de desgaste estudados até o momento (substrato e revestimentos obtidos a partir das soluções orgânicas sem dopante) observou-se a presença de Debris nos entornos das trilhas e principalmente da esfera de alumina. De maneira mais importante no substrato sem revestimento e reduzindo em quantidade para o sistema revestido com o filme obtido a partir DMF.

Os filmes obtidos a partir de DMF com a adição de líquido iônico apresentaram comportamento tribológico bastante semelhante entre si. Mostrando um baixo coeficiente de atrito para a distância de deslizamento testada. O sistema onde foi utilizado 0,03% de dopante mostrou um aumento progressivo do coeficiente de atrito, que não ultrapassou 0,5 (Figura 65). Mesmo estando levemente acima do coeficiente de atrito típico dos filmes de carbono amorfo, ainda é um coeficiente relativamente menor que o apresentado pelo substrato sem revestimento.

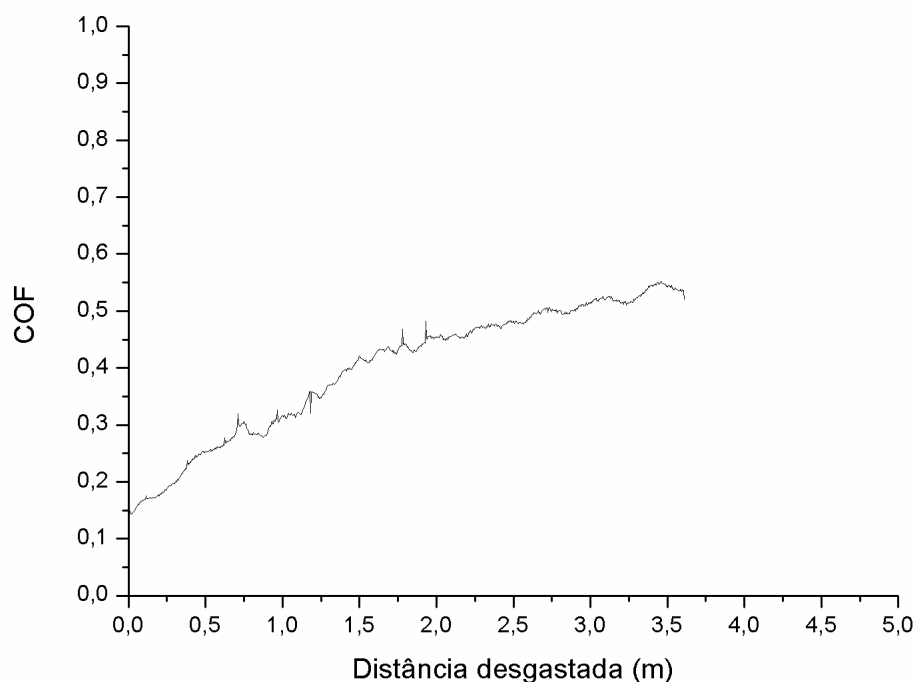


Figura 65. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF30LI pela distância desgastada.

Figure 65. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF30LI par la distance glissée.

O aspecto da trilha deste sistema mostra desgaste menos pronunciado que qualquer dos sistemas estudados anteriormente, quer seja em comparação ao substrato sem revestimento, quanto aos filmes obtidos a partir das soluções orgânicas puras.



Parece não haver a presença, ou ao menos não uma presença acentuada de estrias de desgaste abrasivo (Figura 66a), tanto no filme, quanto na contra face atritante. Ao passo que a análise da contra face (Figura 66b) mostra material aderido, indicando um mecanismo de desgaste preferencialmente adesivo, com presença de debris deslocados para as extremidades da área desgastada. Esta mudança do mecanismo de desgaste pode estar associada ao caráter mais elástico destes revestimentos, como mostrado pela análise do comportamento interfacial (Tabela 10).

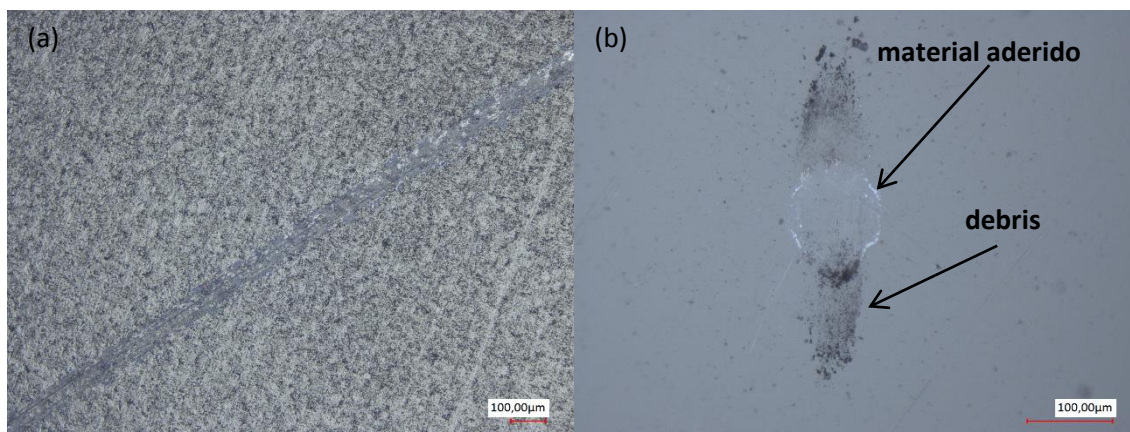


Figura 66. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF30LI: (a) trilha; (b) contra face.

Figure 66. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF30LI : (a) trace ; (b) contre face.

Comportamento semelhante foi observado para os filmes com maior quantidade de líquido iônico, no caso da adição de 0,05% (Figura 67) o coeficiente de atrito ficou abaixo de 0,2 por toda a distância de deslizamento testada. Apresentando desgaste leve quando analisando a trilha e novamente a presença de Debris e adesão de material na contra face (Figura 68).

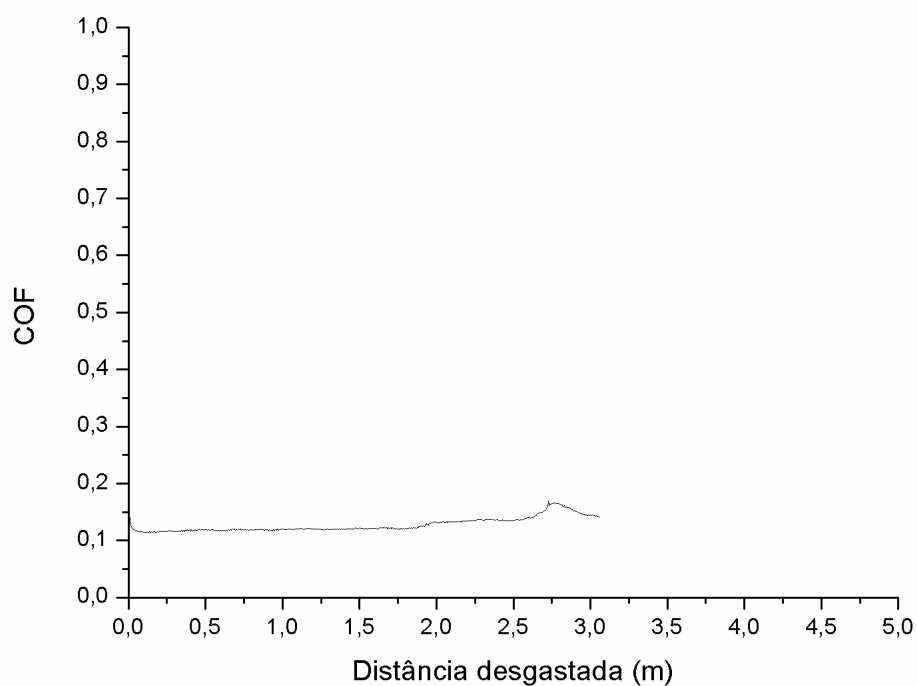


Figura 67. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI pela distância desgastada.

Figure 67. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF50LI par la distance glissée.

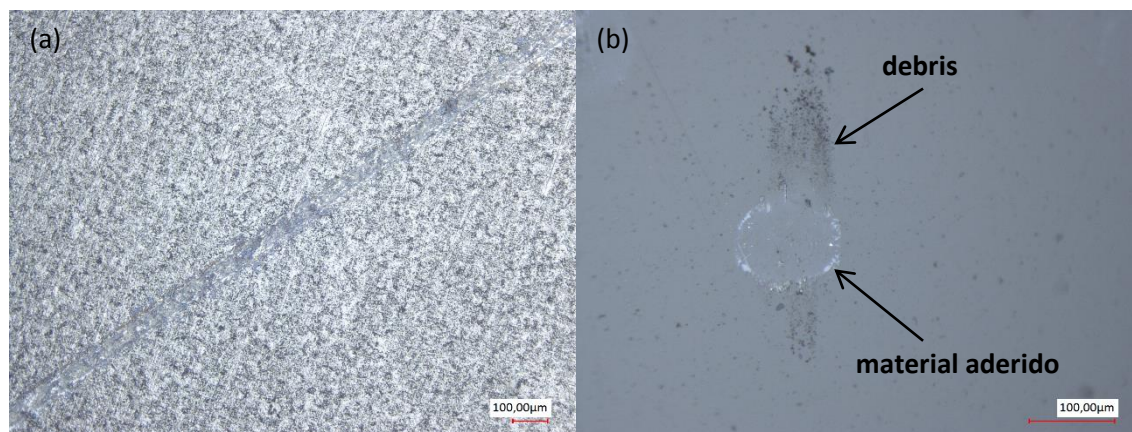


Figura 68. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF50LI: (a) trilha; (b) contra face.

Figure 68. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF50LI : (a) trace ; (b) contre face.

Para o caso da adição de 0,1% de líquido iônico o coeficiente de atrito ficou abaixo de 0,3 (Figura 69) e a análise da contra face e da trilha de desgaste mostrou um atrito leve, com presença de Debris e material aderido (Figura 70).



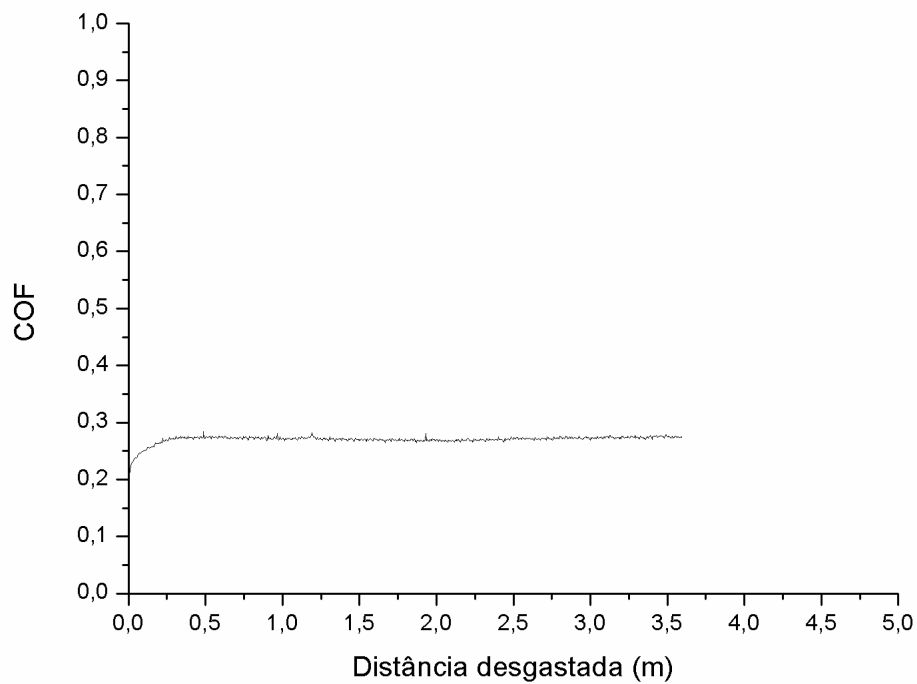


Figura 69. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF100LI pela distância desgastada.

Figure 69. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF100LI par la distance glissée.

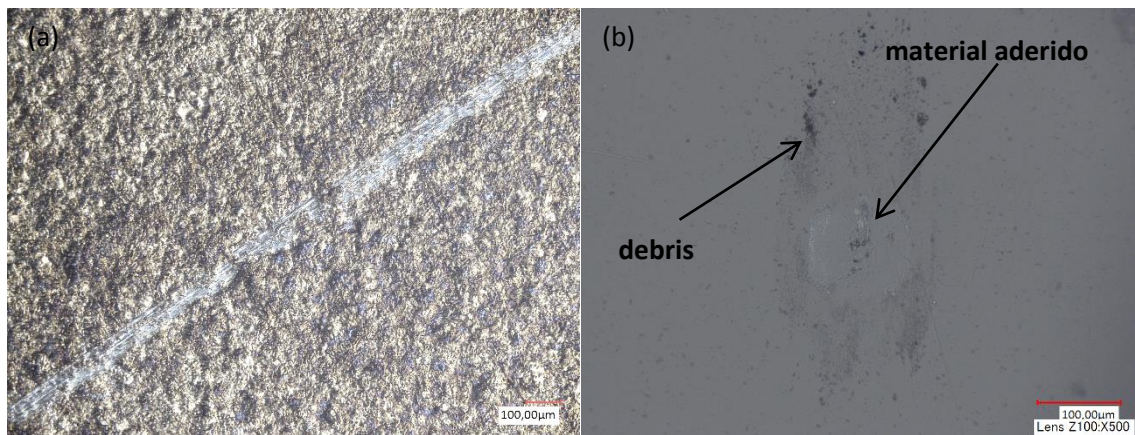


Figura 70. Aspecto do desgaste do sistema revestido com filme obtido a partir de DMF100LI: (a) trilha; (b) contra face.

Figure 70. Aspect de l'usure du système revêtu avec un film obtenu à partir de DMF100LI : (a) trace ; (b) contre face.

Observando comparativamente os perfis de coeficiente de atrito para todos os sistemas estudados (Figura 71) fica bastante clara a influência do tipo de eletrólito nas características mecânicas de superfície dos sistemas revestidos.

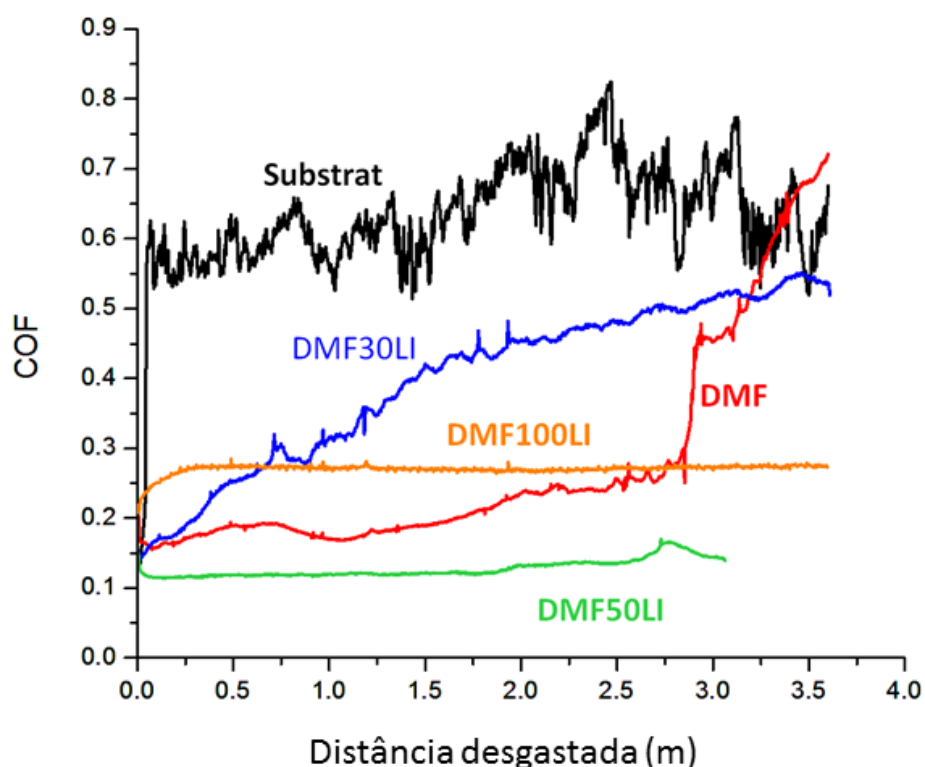


Figura 71. Variação do coeficiente de atrito do sistema revestido com filme obtido a partir dos eletrólitos testados pela distância desgastada.

Figure 71. Variation du coefficient de frottement du système revêtu avec un film obtenu à partir des électrolytes testés par la distance glissée.

A análise comparativa das trilhas de desgaste, mostrada na Figura 72 e das contra faces, mostrou que em relação aos filmes obtidos pelo mesmo precursor sem dopante e entre os filmes obtidos com diferentes concentrações de dopante não houve uma mudança significativa na largura das trilhas de desgaste. Por outro lado, houve um aumento da área desgastada da esfera, mostrando um aumento inicial com a adição de pequenas quantidades de dopante, e um aumento ainda mais importante com a adição de quantidades maiores de dopante.

Uma associação que pode ser feita em relação ao aumento da área desgastada da contra face é o aumento da quantidade de hibridizaçõessp<sup>3</sup> dos filmes, como pode ser observado na Figura 73, o aumento da área desgastada com o aumento da concentração de dopante acompanha o aumento do parâmetro estrutural I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, indicando que o aumento de hibridizaçõessp<sup>3</sup> no filme acarreta um aumento de dureza superficial e, conseqüentemente maior desgaste da contra face.

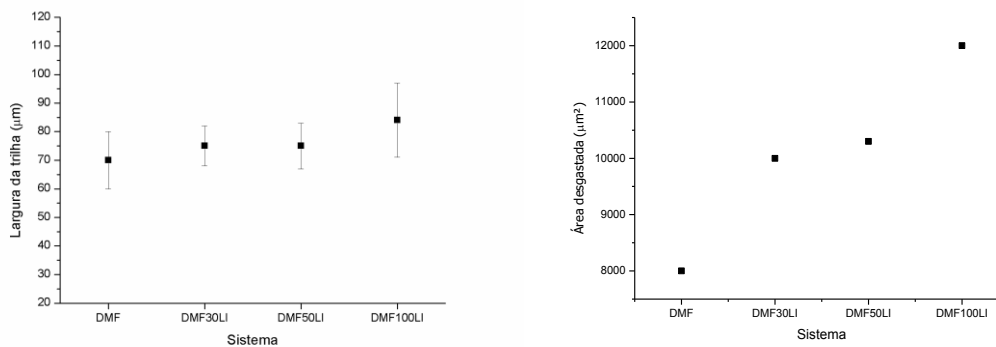


Figura 72. Influência do dopante nas medidas de (a) largura da trilha e (b) área desgastada da contra face.

Figure 72. Influence du dopant dans les mesures de (a) largeur de trace (b) area de la contre face.

Uma relação menos evidente evoca a presença de hibridizações  $sp^2$  no filme, o deslocamento da banda G para menores valores de comprimento de onda resulta numa redução em quantidade das hibridizações  $sp^2$  no filme, esta redução limitaria as características lubrificantes, aumentando o desgaste. A Figura 73, mostra que para adições de pequenas quantidades de dopante a influência das hibridizações  $sp^2$  não é tão significativa, contudo, maiores quantidades de dopante geram uma redução significativa dos mesmos, que faz com que haja um aumento do desgaste da contra face.

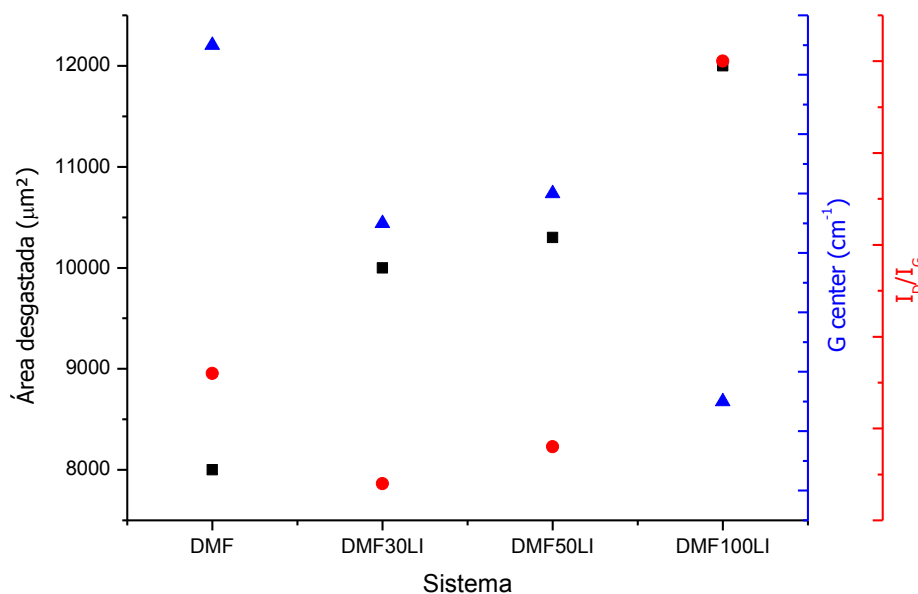


Figura 73. Relação entre o desgaste e os parâmetros estruturais dos filmes (posição da banda G e razão de intensidades das bandas D e G:  $I_D/I_G$ )

Figure 73. Relation entre usure et paramètres structuraux des films (position centrale de la bande G et ratio d'intensité des bandes D et G :  $I_D/I_G$ )

#### d. Conclusões parciais

#### d. Conclusions partielles

A partir dos resultados de *scratch tests* foi possível verificar a boa aderência dos filmes ao substrato, os quais não apresentaram delaminação, mas apenas deslocamento lateral de material, independente da presença ou não de dopante na solução de deposição.

Os filmes apresentam deformação plástica desde o início do ensaio, mesmo com a pré-carga aplicada. O líquido iônico gerou um aumento da resistência ao deslocamento lateral de material, que foi observado para cargas 4 vezes mais elevadas para os sistemas que contém dopante. Além disso, a adição do dopante modificou o caráter elástico/plástico dos filmes, sendo observado um aumento da porcentagem de trabalho elástico com o aumento da quantidade de líquido iônico.

As durezas medidas diretamente nos filmes de carbono apresentaram resultados inconclusivos. No entanto, observa-se uma tendência de redução do módulo de elasticidade com o aumento da quantidade de dopante, em concordância com os resultados observados para os cálculos de trabalho elástico dos mesmos.

Observa-se um gradiente de dureza na camada de difusão de hidrogênio, a qual apresenta maior dureza nas proximidades da superfície em função da maior disponibilidade de hidrogênio.

O substrato sem revestimento apresentou um desgaste intenso frente aos testes de fricção, sendo o mecanismo de desgaste uma mescla de adesivo e abrasivo, como evidenciado pela presença de estrias na trilha e na contra face e de transferência de material entre os corpos.

Os filmes obtidos a partir de DMF sem presença de dopante, apresentou o mesmo mecanismo de desgaste. Contudo o efeito do atrito foi muito menos intenso, este sistema desenvolveu um coeficiente de atrito bastante baixo, em torno de 0,2, que se manteve por um número de ciclos relativamente alto.

Os filmes obtidos a partir de DMF com a adição do líquido iônico apresentaram um mecanismo de desgaste preferencialmente adesivo, sem presença de estrias de

desgaste abrasivo. Desenvolveram um coeficiente de atrito menor que 0,3 por toda a distância testada. A análise das trilhas de desgaste e das contra faces mostrou um ligeiro aumento da área desgasta na contra face, provavelmente ligado ao aumento da quantidade de hibridizações  $sp^3$  e redução das hibridizações  $sp^2$ , impondo um efeito mais severo na esfera de alumina.

*e. Resumo da caracterização mecânica e tribológica dos revestimentos*

*e. Résumé de la caractérisation mécanique et tribologique des revêtements*

Les films obtenus à partir de DMF n'ont montré qu'une usure par repoussement latéral de matière lors des essais sclérométriques : aucune délamination n'a été observée, ce qui indique une bonne adhérence entre le film et le substrat. On peut aussi noter le caractère ductile plutôt que fragile des revêtements dans la gamme de charge testée. La déformation plastique se produit dès le début de l'essai, ce qui indique que la charge minimale (3mN) est suffisante pour déformer de façon permanente le film.

L'addition du liquide ionique dans la solution de dépôt n'affecte pas significativement les propriétés interfaciales des films de carbone. De la même façon que pour les systèmes élaborés sans dopants sont observés des traces avec une déformation plastique à partir du début d'application de la charge. Le repoussement latéral du matériau est observé sur les traces sans délamination du film, ce qui indique une bonne adhérence au substrat.

L'analyse de la dureté des revêtements est complexe, et présente une série de contraintes expérimentales, qui rend difficiles les mesures. En tout cas, à première vue, il est possible de déduire des informations pertinentes sur la dureté des revêtements par rapport au substrat non revêtu. Et, également, en ce qui concerne la diffusion de l'hydrogène formé au cours de la déposition de la couche de film.

Les nanoindentations effectuées sur la surface des systèmes étudiés montrent des résultats de la dureté de surface très dispersés, ce qui est probablement lié à l'absence d'homogénéité de la surface des films par rapport à la charge appliquée dans les tests. Quoiqu'il en soit, il est possible de vérifier que le substrat a une dureté cohérente avec la

littérature sur les alliages de titane, d'environ 3500 MPa. Parmi les films, tous ont montré la même gamme de dureté, comprise entre 3000 MPa et 3500 MPa. Ces valeurs sont relativement plus petites que celles traditionnellement trouvées pour les films de carbone avec grande quantité d'hybridation  $sp^3$ [35,172]. En tout cas, comme les films qui nous avons obtenus ont une quantité d'hybridations  $sp^2$  et présence de oxygène et hydrogène, les valeurs attendues sont conformes à celles rapportées dans la littérature pour de films du type a-C, comme montré dans le Tableau 1.

Les valeurs du module d'Young du substrat non revêtu est de 125 GPa et pour des films, avec et sans addition de dopants, il semble y avoir une réduction du module avec une quantité croissante de dopant qui peut être associée à une augmentation du caractère élastique, comme le montrent les profils de pénétration des essais de nanorayure, avec un profondeur de pénétration qui change de 12  $\mu m$  à 16  $\mu m$  – 20  $\mu m$ .

Pour évaluer l'effet de la couche de diffusion sur la dureté et les propriétés mécaniques des systèmes étudiés a été mis en œuvre un profil de dureté en coupe transversale sur le substrat et la couche de diffusion pour le système dans lequel le film de carbone a été obtenu, en utilisant comme électrolyte de référence le DMF50LI.

Les valeurs de dureté du substrat sans la diffusion de l'hydrogène sont dans la même gamme mesurée précédemment pour le substrat. Cependant, il y a une augmentation significative de la dureté dans la couche de diffusion. En outre, la plus proche du bord, plus la dureté augmente, ce qui indique un gradient de diffusion dans le substrat, réduisant ainsi la quantité d'hydrures et, par conséquent, la dureté dans son ensemble. Les valeurs élevées de dureté correspondent à celles mesurées pour les hydrures de titane avec la même stœchiométrie[169].

A été observé pour le coefficient de frottement du substrat sans le revêtement d'une période initiale dans laquelle les surfaces polies en contact glissent, sans la présence de particules, suivie par une période qui varie avec les valeurs autour d'une valeur moyenne. Cette oscillation est due à la formation et l'injection d'un grand nombre de particules (troisième corps) dans la zone de contact entre les corps.

L'analyse des traces d'usure montrent des stries typiques de l'usure par abrasion, à la fois sur la trace et la contre face. Il est également possible d'observer du matériau

adhérant à la surface, typique de l'usure adhésive. Compte tenu de ces deux phénomènes, le mécanisme d'usure du substrat est une combinaison d'usures abrasive et adhésive.

Pour les tests de frottement du film obtenu à partir de DMF, le COF initial a des valeurs très faibles, entre 0,2 et 0,3. Cette valeur est en accord avec des valeurs typiques des films de carbone et reste dans cette gamme jusqu'à 3m de glissement. Par la suite, le COF commence à augmenter et va à des valeurs d'environ 0,7. Cela montre que le film résiste à une certaine distance, quand il commence à se dégrader, révélant le substrat non revêtu.

L'analyse des traces d'usure et des contre-faces de l'alumine indique le même mécanisme qui a été observé pour le substrat. Cependant, il existe une réduction de l'usure en évidence par la réduction de la largeur de la trace et de la zone abrasée de la sphère d'alumine. Il semble y avoir une moindre quantité de matière adhérente dans la contre face.

Les films obtenus à partir de DMF avec addition de dopant ont présenté un comportement tribologique très semblable les uns aux autres, montrant un faible coefficient de frottement. Le système dans lequel a été utilisé 0,03% dopant a montré une augmentation progressive du coefficient de frottement qui ne dépasse pas 0,5. Bien que légèrement au-dessus du coefficient de frottement typiquement obtenu dans les systèmes revêtus de films de carbone amorphe, il est plus faible que celui du substrat non revêtu.

L'aspect de la trace d'usure du système était beaucoup moins prononcé que l'un des systèmes précédemment étudiés, que ce soit par rapport au substrat non revêtu ou par les films obtenus à partir des solutions organiques pures.

Il semble n'y pas avoir la présence marquée de stries de l'usure abrasive. Bien que l'analyse de la contre face montre du matériau adhérent, cela indique un mécanisme d'usure plutôt adhésif, avec la présence de débris déplacés vers les extrémités de la surface abrasée. Cette modification du mécanisme de l'usure peut être associée au caractère plus élastique de ces revêtements, comme indiqué par l'analyse du comportement interfacial.

Un comportement similaire a été observé pour les films avec une quantité de dopant plus élevée ; dans le cas de l'addition de 0,05%, le coefficient de frottement était inférieur à 0,2 tout au long de la distance de glissement. Le plan présente une légère usure

et de nouveau des débris et des transferts adhésifs sont visibles sur la contre face. Au cas de l'ajout de 0,1% de LI, le coefficient de frottement est inférieur à 0,3, l'analyse de la contre face et le suivi de l'usure ont montré une légère friction avec la présence de débris et de matériau collé.

L'analyse comparative des traces d'usure et des contre-faces a montré que, par rapport aux films obtenus par le même précurseur sans dopant et parmi les films avec différentes concentrations de dopant il n'y avait pas de modification significative de la largeur des pistes d'usure. D'autre part, une augmentation de la surface abrasée de la sphère montre une augmentation initiale avec l'addition de petites quantités de dopant, et encore plus augmentée avec l'addition de plus grandes quantités de dopant.

Une association qui peut être faite par rapport à l'augmentation de la surface abrasée de la contre face est quant à la quantité d'hybridation  $sp^3$ . L'augmentation de la zone abrasée avec l'augmentation de la concentration de dopant qui accompagne l'augmentation du paramètre structurel  $I_D/I_G$ , indique que l'augmentation de hybridations  $sp^3$  dans le film conduit à une augmentation de la dureté de surface et, par conséquent, à une plus grande usure de la contre face.



## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES GERAIS

Com este trabalho de pesquisa foi possível verificar a influência do líquido iônico prótico 2HEAL nas características e propriedades de filmes de carbono amorfo obtidos por eletrodeposição, possibilitando um melhor conhecimento da técnica de eletrodeposição na obtenção este tipo de filme.

A adição do líquido iônico, mesmo em concentrações bastante baixas, entre 0,03 Vol% e 0,1 Vol% acarretou um aumento na condutividade do eletrólito. A DMF pura apresentou uma condutividade de 0,45  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ao passo que a adição de 0,1 Vol% de 2HEAL aumentou a condutividade da solução para 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Esta modificação da condutividade do eletrólito refletiu num aumento significativo das densidades de corrente de deposição durante a formação dos filmes de carbono. Observou-se para os sistemas utilizando DMF pura como eletrólito uma densidade de corrente de deposição máxima de 1,2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , enquanto para o sistema utilizando 0,1 Vol% de 2HEAL uma densidade de corrente máxima de 260  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Mesmo após atingir a estabilidade nas últimas horas de deposição, durante a fase de espessamento do filme de carbono, as densidades de corrente observadas pelos sistemas onde o eletrólito possui certa quantidade de líquido iônico foram expressivamente maiores que àquelas observadas para a DMF pura. Comparativamente entre as três concentrações de líquido iônico estudadas, observou-se

que o aumento da quantidade de líquido iônico acarretou um aumento das densidades de corrente de deposição, como esperado pela análise da condutividade dos eletrólitos.

O aumento da densidade de corrente durante a deposição dos filmes de carbono está associado, essencialmente ao aumento da taxa de deposição dos filmes e, concomitantemente, ao aumento da produção de hidrogênio durante o processo. Isso se reflete, diretamente nas características morfológicas dos filmes obtidos. Nos filmes obtidos a partir de DMF pura, onde a taxa de nucleação do carbono é baixa, a morfologia é formada por grãos maiores. O aumento da taxa de deposição resulta numa nucleação mais rápida de carbono na superfície, existe menos tempo, portanto, para núcleos adjacentes de tocarem, levando a uma morfologia final bastante refinada. A nível macroscópico de isto resulta em uma morfologia mais homogênea e menor rugosidade média e máxima. A nível local, a rugosidade medida por AFM apresentou um aumento da rugosidade com a adição, bem como com o aumento da quantidade de líquido iônico. Este comportamento é esperado, tendo em vista o tamanho da área analisada por AFM, a análise de rugosidade concentra-se em poucos grãos, o que gera uma maior rugosidade para estruturas originadas de grãos menores, como é o caso dos sistemas obtidos a partir de soluções contendo líquidos iônicos.

O aumento da taxa de deposição dos filmes, indicado pelo aumento das densidades de corrente durante a deposição, foi comprovado pelo aumento da espessura dos filmes para as mesmas condições de deposição, variando apenas a quantidade de líquido iônico no eletrólito. Os filmes obtidos a partir de DMF sem adição de líquido iônico apresentaram espessura de camada média de 4,5  $\mu\text{m}$ . A adição de 0,03 Vol%, 0,05 Vol% e 0,1 Vol% de 2HEAL acarretaram um aumento na espessura de camada de 9,2  $\mu\text{m}$ , 11,2  $\mu\text{m}$  e 14,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Através de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman foi possível identificar o tipo de estruturação dos filmes de carbono, mostrando as bandas de ligações C-C com hibridizações do tipo  $\text{sp}^2$  ou  $\text{sp}^3$  no espectro de FT-IR. e as bandas D e G típicas de carbono amorfo nos espectros Raman. Além disso, a presença de uma terceira banda centrada em  $1450\text{ cm}^{-1}$  foi observada independente do eletrólito utilizado corrobora com a análise das bandas D e G, tendo em vista estar associada à presença de hibridizações  $\text{sp}^3$ . Os filmes, portanto, são compostos de carbono amorfo, com uma mistura de hibridizações  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ . Em adição, a análise da intensidade e do deslocamento das bandas

possibilita determinar de maneira comparativa a influência do líquido iônico na quantidade relativa de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , bem como na presença de *cluster* grafíticos. A adição do dopante acarretou um deslocamento da banda D para comprimentos de onda menores, acompanhado com um aumento da intensidade  $I_D/I_G$ , comportamento que caracteriza um aumento da quantidade de hibridizações  $sp^3$ . Ao mesmo tempo observou-se um deslocamento da banda G para menores comprimentos de onda, indicando a redução de quantidade e/ou tamanho de *cluster* grafíticos na estrutura do filme. Esta tendência segue para valores mais expressivos com o aumento da quantidade de líquido iônico no eletrólito.

Durante a eletrodeposição de carbono ocorre formação concomitante de hidrogênio, como proposto pelo mecanismo de redução associado ao processo. Este hidrogênio permeia pelo filme de carbono e difunde para o substrato, formando uma camada de hidretos de titânio sub superficial, como evidenciado por espectroscopia de massa de íons secundários. Os hidretos formados têm estequiometria  $TiH_{1,5}$ , independente do eletrólito utilizado, mostrando que o líquido iônico não influenciou no tipo de hidretos formado. Por outro lado, a presença de líquidos iônicos influenciou drasticamente na espessura da camada de difusão de hidrogênio. Observou-se para o sistema que utiliza DMF pura como eletrólito uma camada de hidretos com 6,7  $\mu m$  de espessura. A adição de 0,03 Vol% de 2HEAL aumentou essa camada de difusão para 26  $\mu m$ . Isto está relacionado com a maior disponibilidade de hidrogênio formado durante a deposição, fator observado visualmente e demonstrado pelo aumento das densidades de corrente. Num primeiro momento o aumento da quantidade de líquido iônico para 0,05 Vol% gerou uma produção ainda maior de hidrogênio, originando uma camada de hidretos com 35  $\mu m$  de espessura. Contudo nos sistemas onde os filmes foram obtidos a partir de eletrólitos com quantidades mais expressivas de líquido iônico, como 0,1 Vol% a camada de difusão observada teve apenas 15  $\mu m$  de espessura. Mesmo com o aumento da quantidade de hidrogênio nesse sistema, o aumento da espessura do filme de carbono aumenta a quantidade de armadilhas de adsorção do hidrogênio ao longo do filme o que limita a quantidade de hidrogênio que chega na superfície do substrato, conseqüentemente reduzindo o tamanho da camada de difusão.

Todos os filmes, independente da presença ou quantidade de dopante mostraram uma boa aderência ao substrato, não havendo delaminação dos filmes sob aplicação de uma carga crescente em *scratch test*. O líquido iônico aumentou a resistência ao

deslocamento lateral de material pela modificação do caráter elástico/plástico dos filmes, como mostrado pelo aumento do trabalho elástico com o aumento da quantidade de dopante. Novamente isto pode estar vinculado a formação de filmes com menor quantidade de hibridizações  $sp^2$ , Havendo menor quantidade de defeitos internos que barram o deslocamento do material e por conseguinte favorecem o trabalho elástico.

Mesmo inconclusivos, os resultados de nanoindentação mostraram uma dureza coerente com a literatura para filmes de carbono com baixa quantidade de hibridizações  $sp^3$ , em torno de 3000 a 3500 MPa. Observou-se ainda uma redução do módulo de elasticidade, com o aumento da quantidade de dopante, como esperado pelos resultados pelo comportamento mais elástico destes filmes, como indicado pelos resultados de *scratch test*. A camada de difusão no substrato, formada por hidretos de titânio, apresentou dureza elevada, variando entre 3500 MPa e 5500 MPa, dependendo da posição ao longo da camada de difusão, quanto mais próximo da superfície, na interface metal filme de carbono, maior a dureza.

O mecanismo de desgaste para o substrato sem revestimento e para os filmes obtidos a partir de DMF sem dopante é uma combinação de desgaste adesivo e abrasivo, apresentando transferência de material e estrias de desgaste tanto na trilha quanto na contra face. O substrato sem revestimento apresentou coeficiente de atrito em torno de 0,7, em concordância com os valores reportados pela literatura para ligas de titânio. Já o filme depositado a partir de DMF sem líquido iônico apresentou um coeficiente de atrito bastante baixo, entre 0,2 e 0,3, também em concordância com a literatura para filmes de carbono amorfo. Este coeficiente de atrito se mantém por 3 m de deslizamento, quando o filme começa a falhar e o coeficiente de atrito atinge os valores do substrato. Contudo, o desgaste efetivo no sistema revestido é muito menor do que o observado no substrato sem revestimento, observando-se uma redução da largura da trilha e da área desgastada na contra face.

A adição de líquido iônico modifica esse o mecanismo de desgaste, reduzindo o caráter abrasivo, observando-se apenas material aderido na contra face, mas sem presença de estrias. Além disso observou-se coeficientes de atritos bastante baixos, entre 0,15 e 0,30 ao longo de toda a distância desgastada, para os filmes obtidos a partir das soluções contendo 0,05 Vol% e 0,1 Vol% de líquido iônico, este baixo coeficiente de atrito reflete um desgaste leve, evidenciado pelas trilhas de desgaste estreitas e pequena área

desgastada na contra face. Os filmes obtidos a partir da solução contendo 0,03 Vol% de 2HEAL apresentaram coeficiente de atrito crescente ao longo de todo o ensaio, iniciando em 0,15 e finalizando em torno de 0,50. Mesmo com esse aumento do coeficiente de atrito o desgaste observado nestes filmes foi, também, bastante baixo, com trilhas estreitas e baixa área desgastada na contra face.

Três fatores influenciam na melhora da resistência ao desgaste dos sistemas revestidos em comparação com o substrato sem revestimento: (i) quantidade de hibridizações  $sp^3$ ; (ii) quantidade de hibridizações  $sp^2$ ; (iii) espessura do revestimento. Para o caso do filme obtido a partir de DMF pura, uma quantidade intermediária de hibridizações  $sp^3$  foi observada e contribuiu para o aumento da resistência, associado a isto, estes filmes apresentaram a maior quantidade de hibridizações  $sp^2$ , melhorando as características lubrificantes dos mesmos. Estas características conferiram o baixo coeficiente de atrito para estes filmes, no entanto, a baixa espessura do revestimento não foi suficiente para assegurar sua estabilidade ao longo de toda a distância atritada. No caso dos filmes com presença de líquidos iônicos, para baixas concentrações (0,03 Vol% e 0,05 Vol%) observou-se um leve aumento da quantidade de hibridizações  $sp^3$ , e uma redução da quantidade de *cluster* grafíticos, estes fenômenos associados não afetaram as características de coeficiente de atrito do material. Entretanto, o aumento da espessura do revestimento possibilitou a manutenção da resistência ao desgaste para maiores distâncias. Finalmente, para os sistemas a maior quantidade de líquido iônico, houve uma redução expressiva da quantidade de *cluster* grafíticos, reduzindo o caráter lubrificante dos filmes, por outro lado, o aumento na quantidade de hibridizações  $sp^3$  e na espessura do revestimento foi suficiente para uma resistência ao desgaste efetiva.

## CHAPITRE 5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Grâce à ces recherches, nous avons pu évaluer l'influence du liquide ionique protique 2HEAL sur les caractéristiques et les propriétés des films de carbone amorphe obtenus par dépôt électrolytique, ce qui permet une meilleure compréhension de la technique d'électrodéposition dans l'obtention de ce type de films.

L'addition de liquide ionique, même à des concentrations très faibles, de 0,03% à 0,1% en volume, conduit à une augmentation de la conductivité de l'électrolyte. Le DMF pur avait une conductivité de 0,45  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , tandis que l'addition de 0,1% en volume de 2HEAL a augmenté la conductivité de la solution à 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Ce changement dans la conductivité de l'électrolyte se traduit par une augmentation significative de la densité de courant de dépôt au cours de la formation des films de carbone. Pour les systèmes utilisant le DMF pur comme électrolyte une densité de courant maximale de 1,2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a été observée, alors que pour le système avec l'addition de 0,1% en volume de 2HEAL une densité maximale de courant de 260  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a été mesurée. Même après la stabilisation au cours des dernières heures de dépôt pendant l'épaississement de la couche de carbone, les densités de courant mesurées pour les systèmes où l'électrolyte contient une certaine quantité de liquide ionique sont significativement plus grandes que celles mesurées pour le DMF pur. La comparaison entre les trois concentrations de liquide ionique étudiées a montré que l'augmentation de la quantité de liquide ionique conduit à une augmentation de la densité de courant de dépôt comme prévu par l'analyse de la conductivité de l'électrolyte.

L'augmentation de la densité de courant lors du dépôt de couches de carbone est essentiellement associée avec une vitesse de dépôt accrue des films et, de façon concomitante, une augmentation de la production de l'hydrogène au cours du processus. Ceci se reflète directement sur les caractéristiques morphologiques des films. Dans les films obtenus à partir de DMF pur, où la vitesse de nucléation de carbone est faible, la morphologie est constituée par de gros grains. L'augmentation du taux de dépôt résulte en une nucléation rapide de carbone à la surface, limitant le temps nécessaire pour que des noyaux touchent les noyaux adjacents, conduisant à une morphologie finale très fine. Au niveau millimétrique, cela se traduit par une morphologie plus homogène et une rugosité moyenne et maximale plus faible. Localement, la rugosité de surface mesurée par AFM a montré une augmentation de rugosité avec l'augmentation de la quantité de liquide ionique. Ce comportement est explicable par la taille de la zone analysée par AFM, l'analyse de la surface se concentre sur quelques grains, ce qui conduit à une augmentation de la rugosité des structures provenant de petits grains, comme c'est le cas des systèmes dérivés de solutions contenant des liquides ioniques.

L'augmentation de la vitesse de dépôt des films, attestée par l'augmentation de la densité de courant pendant le dépôt a été mise en évidence par une augmentation de l'épaisseur des films pour les mêmes conditions de dépôt, en faisant varier seulement la quantité de liquide ionique dans l'électrolyte. Les films obtenus à partir de DMF sans addition de liquide ionique ont une épaisseur de couche moyenne de 4,5  $\mu\text{m}$ . L'addition de 0,03% en volume, 0,05% en volume et 0,1% en volume de 2HEAL a entraîné une augmentation de l'épaisseur à 9,2  $\mu\text{m}$ , 11,2  $\mu\text{m}$  et 14,0  $\mu\text{m}$  respectivement.

Par spectroscopie infrarouge et Raman nous avons pu identifier le type de structure des films de carbone. Les spectres IR ont montré des bandes des liaisons C-C avec hybridation  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Les bandes D et G typiques du carbone amorphe ont été observées dans le spectre Raman. En outre, la présence d'une troisième bande centrée à  $1450\text{ cm}^{-1}$  n'a été observée indépendamment de l'électrolyte utilisé et confirme la présence d'hybridations  $sp^3$ . Les films sont ainsi constitués de carbone amorphe avec une combinaison d'hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$ . En outre, l'analyse de l'intensité et du déplacement des bandes d'une manière comparative permettent de déterminer l'influence de la quantité de liquide ionique par rapport à la quantité d'hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  et aussi la présence de hybridations  $sp^2$ . L'addition du dopant a provoqué un déplacement de la bande D à des longueurs d'onde plus courtes, avec une augmentation de l'intensité  $I_D/I_G$ , comportement

qui caractérise une augmentation de la quantité d'hybridations  $sp^3$ . En parallèle nous avons observé un déplacement de la bande G à des longueurs d'onde plus faibles, ce qui indique une réduction de la quantité de hybridations  $sp^2$  dans la structure du film. Cette tendance suit l'augmentation de la quantité de liquide ionique dans l'électrolyte.

Au cours de l'électrodéposition du film de carbone, la formation concomitante d'hydrogène a lieu, tel que proposé par le mécanisme de réduction impliqué dans le processus. Cet hydrogène pénètre à travers le film de carbone et diffuse dans le substrat, amenant à la formation d'une couche d'hydrure de titane, comme en témoigne l'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires. Les hydrures ont une stœchiométrie du type  $TiH_{1,5}$ , indépendamment de l'électrolyte utilisé, indiquant que le liquide ionique n'affecte pas le procédé de formation des hydrures. D'autre part, la présence de liquides ioniques a influencé considérablement l'épaisseur de la couche de diffusion de l'hydrogène. Le système qui utilise le DMF pur comme électrolyte a engendré une couche d'hydrures de 6,7  $\mu m$  d'épaisseur. L'ajout de 0,03% en volume de 2HEAL a augmenté cette couche de diffusion à 26  $\mu m$ . Ceci est lié à la plus grande disponibilité de l'hydrogène formé pendant le dépôt, observé visuellement et démontré par l'augmentation des densités de courant. Dans un premier temps, augmenter la quantité de liquide ionique à 0,05% en volume produit une plus grande quantité d'hydrogène, en donnant une couche d'hydrures de 35  $\mu m$  d'épaisseur. Cependant, dans les systèmes où les films ont été obtenus à partir des électrolytes avec des quantités importantes de liquide ionique, tel que 0,1 % en volume, la couche de diffusion ne présente une épaisseur que de 15  $\mu m$ . En effet une plus grande quantité d'hydrogène dans le système augmentant l'épaisseur du film de carbone, augmente aussi la quantité des pièges d'adsorption de l'hydrogène dans le film, ce qui limite la quantité d'hydrogène qui atteint la surface du substrat, réduisant ainsi la taille de la couche de diffusion.

Tous les films, indépendamment de la présence ou de la quantité de dopant ont montré une bonne adhérence au substrat, sans délamination du film lors de l'application d'une charge croissante pendant les tests de nanorayure. L'ajout de liquide ionique a augmenté la résistance au repoussement latéral du matériau en modifiant le caractère élastique/plastique des films, comme indiqué par l'augmentation du travail élastique qui augmente proportionnellement avec la quantité de dopant. Là encore, cela peut être lié à la formation de films avec une moindre quantité de hybridations  $sp^2$ , car une plus petite



quantité de défauts internes empêcherait le déplacement permanent de la matière et donc favoriserait le travail élastique par rapport au travail plastique.

Même si les résultats de nanoindentation sont très dispersés, ils ont montré une gamme de dureté cohérente avec les valeurs de la littérature pour les films de carbone avec une faible quantité d'hybridation  $sp^3$  autour de 3000-3500 MPa. Nous avons également observé une diminution de module d'élasticité avec l'augmentation des quantités de dopant, comme on s'y attendait d'après les résultats par le comportement élastique de ces films, comme indiqué par les résultats d'essai de nanorayure. La couche de diffusion sur le substrat, formé d'hydrure de titane, a une dureté élevée, allant de 3500 MPa à 5500 MPa, en fonction de la position au long de la couche de diffusion, la plus proche de la surface dans l'interface avec la couche de carbone ont montré la dureté plus élevée.

Le mécanisme d'usure pour le substrat non revêtu et les films obtenus à partir de DMF sans agent de dopage est une combinaison d'usure adhésif et de l'usure par abrasion, nous avons observé le transfert de matériau à la fois sur la piste d'usure et sur la contre face et aussi des stries de abrasion. Le substrat a eu un coefficient de frottement autour de 0,7, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les alliages de titane. Déjà le film déposé à partir de DMF sans liquide ionique a montré un très faible coefficient de frottement compris entre 0,2 et 0,3, également en accord avec la littérature pour des films de carbone amorphe. Le coefficient de frottement est maintenue pendant 3 m de glissement, lorsque le film commence à l'échec, et le coefficient de frottement atteint le substrat. Cependant, l'usure réelle sur le système revêtu est beaucoup plus faible que celle observée dans le substrat non revêtu, nous avons observé une réduction de la largeur de la piste et aussi bien que sur l'area usée de la contre face.

L'ajout de liquide ionique a modifié le mécanisme d'usure, réduisant la nature abrasive de l'usure, observant le transfert de matériau à la contre face, mais sans la présence de stries. En outre, ces films ont présenté très faible coefficient de frottement, compris entre 0,15 et 0,30 pendant toute la distance glissée. De sorte que les films obtenus à partir des solutions contenant 0,05% en volume et 0,1% en volume de liquide ionique, ce coefficient de frottement faible reflète une usure légère, comme le montrent les pistes d'usure étroite et la petite zone usée sur la contre face. Les films obtenus à partir d'une solution contenant 0,03% en volume de 2HEAL ont montré un coefficient de frottement

faible mais qui augment continument au long de l'essai, à partir de 0,15 et se terminant à environ 0,50. Même avec cette augmentation du coefficient de frottement l'usure observée dans ces films était également très faible, avec des pistes étroites et bas usure sur la contre face.

Trois facteurs influent sur l'amélioration de la résistance à l'usure des systèmes revêtus par rapport au substrat non revêtu: (i) le degré d'hybridation  $sp^3$ ; (ii) quantité de hybridations  $sp^2$ ; (iii) l'épaisseur du revêtement. Dans le cas du film obtenu à partir de DMF pur une quantité intermédiaire d'hybridation  $sp^3$  a été observé et contribue à l'augmentation de la résistance qui lui est associée, ces films ont présenté la plus grande quantité de hybridations  $sp^2$ , qui conduisent à une amélioration des caractéristiques lubrifiantes. Ces caractéristiques confèrent faible coefficient de frottement pour ces films, cependant, la faible épaisseur du revêtement n'était pas suffisant pour assurer sa stabilité à distances glissées importantes. Dans le cas de la présence de liquide ionique avec faibles concentrations (0,03 Vol% et 0,05 Vol%) nous avons observé une légère augmentation de la quantité d'hybridation  $sp^3$  et une réduction de la quantité d'hybridations  $sp^2$ , ces phénomènes associés n'affecter pas les caractéristiques du coefficient de frottement. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur du revêtement permis maintenir la résistance à l'usure pour des distances plus longues. Enfin, pour des systèmes avec plus grand quantité de liquide ionique, il y avait une réduction significative de la quantité d'hybridations  $sp^2$ , ce qui réduit le caractère lubrifiant du film, d'autre part, l'augmentation de la quantité d'hybridation  $sp^3$  et l'épaisseur du revêtement est suffisante pour une résistance efficace à l'usure.

## CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS

Para continuidade deste trabalho de pesquisa algumas sugestões de trabalhos futuros serão propostas:

1. Verificar a estabilidade e degradação do líquido iônico prótico lactato de 2-hidroxietanolamina nas condições de operação do processo. Utilizando para tal os espectros de RMN comparativos do líquido iônico e do líquido iônico sob aplicação da tensão de 1200 V.

2. Caracterizar os filmes de carbono por RMN e XPS com o intuito de quantificar a quantidade relativa de hibridizações  $sp^2:sp^3$ .

3. Avaliar o efeito do tamanho da cadeia de carbono do líquido iônico, visando avaliar sua influência no aumento da condutividade da solução de deposição. Isto pode ser feito modificando o ânion do líquido iônico de lactato para acetato, propanoato, butanato e pentanoato, gerando líquidos iônicos de mesma família mas com diferentes comprimentos de cadeia.

4. Avaliar o efeito sinérgico do desgaste e da corrosão através de ensaios de Tribocorrosão.

## CHAPITRE 6. PERSPECTIVES

Pour assurer la continuité de cette recherche quelques suggestions pour des travaux futurs seront proposées:

1. Vérifier la stabilité et la dégradation du liquide ionique protique, le lactate de 2-hydroxyéтанolamine sous les conditions du processus d'électrodeposition. En utilisant des spectres RMN comparative du liquide ionique et du liquide ionique sous application d'une tension 1200 V.

2. Caractériser les films de carbone par RMN et XPS afin de quantifier la quantité relative d'hybridations  $sp^2$  :  $sp^3$ .

3. Pour évaluer l'effet de la longueur de la chaîne de carbone du liquide ionique, afin d'évaluer son influence sur l'augmentation de la conductivité de la solution de dépôt. Ceci peut être réalisé en modifiant l'anion du liquide ionique de lactate à l'acetate, le propanoate, le pentanoate et le butanoate en générant les liquides ioniques de la même famille mais de différentes longueurs de chaîne.

4. Pour évaluer l'effet synergique de l'usure et la corrosion grâce à des essais de tribocorrosion.

## REFERÊNCIAS

## REFERENCES

- [1] A. Bandyopadhyay, F. Espana, V.K. Balla, S. Bose, Y. Ohgami, N.M. Davies, Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1640–1648. doi:10.1016/j.actbio.2009.11.011.
- [2] C.Y. Zheng, F.L. Nie, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, R.Z. Valiev, Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained titanium with hierarchical porous surface, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5634–5640. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.062.
- [3] J.C. Fanning, Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe), *J. Mater. Eng. Perform.* 14 (2005) 788–791. doi:10.1361/105994905X75628.
- [4] P.-J. Arrazola, A. Garay, L.-M. Iriarte, M. Armendia, S. Marya, F. Le Maître, Machinability of titanium alloys (Ti6Al4V and Ti555.3), *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 2223–2230. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.020.
- [5] S.J. Bull, D.S. Rickerby, Compositional, microstructural and morphological effects on the mechanical and tribological properties of chromium nitrogen films, *Surf. Coat. Technol.* 43–44, Part 2 (1990) 732–744. doi:10.1016/0257-8972(90)90016-6.

- [6] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, K. Wallin, Friction and wear of coated surfaces — scales, modelling and simulation of tribomechanisms, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 1034–1049. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.105.
- [7] M.A. Sherbiny, J. Halling, Friction and wear of ion-plated soft metallic films, *Wear.* 45 (1977) 211–220. doi:10.1016/0043-1648(77)90075-8.
- [8] J. Jiang, R.D. Arnell, J. Tong, Some special tribological features of DLC coatings deposited on soft substrates, *Wear.* 211 (1997) 254–264.
- [9] F. Platon, P. Fournier, S. Rouxel, Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses, *Wear.* 250 (2001) 227–236. doi:10.1016/S0043-1648(01)00651-2.
- [10] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 37 (2002) 129–281.
- [11] T. Oh, C.K. Choi, K.-M. Lee, Investigation of a-C:F films as hydrogenated diamond-like carbon and low-k materials, *Thin Solid Films.* 475 (2005) 109–112. doi:10.1016/j.tsf.2004.07.022.
- [12] T. McKindra, M.J. O’Keefe, R. Cortez, Reactive sputter-deposition of oxygenated amorphous carbon thin films in Ar/O<sub>2</sub>, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 509–515. doi:10.1016/j.diamond.2011.02.002.
- [13] C. Donnet, Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review, *Surf. Coat. Technol.* 100 (1998) 180–186.
- [14] Y. Namba, Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 10 (1992) 3368. doi:10.1116/1.577829.
- [15] H. Wang, M.-R. Shen, Z.-Y. Ning, C. Ye, C.-B. Cao, H.-Y. Dang, et al., Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1074. doi:10.1063/1.116935.
- [16] H.-S. Zhu, J.-T. Jiu, Q. Fu, H. Wang, C.-B. Cao, Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase

- electrodeposition technique, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 141–145. doi:10.1023/A:1021130303447.
- [17] C. Cao, H. Zhu, H. Wang, Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids, *Thin Solid Films*. 368 (2000) 203–207.
- [18] H. Bomberger, F. Froes, P. Morton, *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*, Titanium Development Association, 1985.
- [19] *ASM Metals Handbook - Vol 02 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 10th ed., ASM International, 2004.
- [20] I.J. Polmear, *Light alloys: metallurgy of the light metals*, 2nd ed, E. Arnold, London ; New York, 1989.
- [21] *ASM Metals Handbook - Vol 15 - Casting*, 10th ed., ASM International, 2004.
- [22] M.J. Donachie, *Titanium: a technical guide*, 2nd ed, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [23] F.-J. Chen, C. Yao, Z.-G. Yang, Failure analysis on abnormal wall thinning of heat-transfer titanium tubes of condensers in nuclear power plant Part I: Corrosion and wear, *Eng. Fail. Anal.* 37 (2014) 29–41. doi:10.1016/j.engfailanal.2013.11.003.
- [24] M. Lewan, E. Partington, 5 - Food processing equipment construction materials, in: H.L.M. Lelieveld, J.T. Holah, D. Napper (Eds.), *Hyg. Food Process*. Second Ed., Woodhead Publishing, 2014: pp. 142–154. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978085709429250005X> (accessed June 3, 2014).
- [25] K. Hwang, C. ho Song, K. Saito, S. Kawai, Experimental study on titanium heat exchanger used in a gas fired water heater for latent heat recovery, *Appl. Therm. Eng.* 30 (2010) 2730–2737. doi:10.1016/j.applthermaleng.2010.07.027.
- [26] J. Fernández-Seara, R. Diz, F.J. Uhía, Pressure drop and heat transfer characteristics of a titanium brazed plate-fin heat exchanger with offset strip fins,

Appl. Therm. Eng. 51 (2013) 502–511.  
doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.08.066.

- [27] M. Bahraminasab, B.B. Sahari, K.L. Edwards, F. Farahmand, A. Jahan, T.S. Hong, et al., On the influence of shape and material used for the femoral component pegs in knee prostheses for reducing the problem of aseptic loosening, *Mater. Des.* 55 (2014) 416–428. doi:10.1016/j.matdes.2013.10.020.
- [28] W. Yan, J. Berthe, C. Wen, Numerical investigation of the effect of porous titanium femoral prosthesis on bone remodeling, *Mater. Des.* 32 (2011) 1776–1782. doi:10.1016/j.matdes.2010.12.042.
- [29] P.L. Walker Jr., Carbon: An old but new material revisited, *Carbon.* 28 (1990) 261–279. doi:10.1016/0008-6223(90)90001-F.
- [30] R.B. Heimann, S.E. Esvukov, Y. Koga, Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, *Carbon.* 35 (1997) 1654–1658. doi:10.1016/S0008-6223(97)82794-7.
- [31] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature.* 318 (1985) 162–163.
- [32] J.R. Galvão, Estudo das modificações microestruturais e mecânicas de filmes de a-C:H, a-C:N:H: e a-C:F:H irradiados com íons de N/sup +/- e Xe/sup ++/, (2007). <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/10434> (accessed May 21, 2014).
- [33] W.D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 8th ed, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2010.
- [34] Y. Rubin, M. Kahr, C.B. Knobler, F. Diederich, C.L. Wilkins, The higher oxides of carbon C<sub>8n</sub>O<sub>2n</sub> (n = 3-5): synthesis, characterization, and x-ray crystal structure. Formation of cyclo[n]carbon ions C<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 18, 24), C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 18, 24, 30), and higher carbon ions including C<sub>60</sub><sup>+</sup> in laser desorption Fourier transform mass spectrometric experiments, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 495–500. doi:10.1021/ja00002a017.



- [35] A.P. Mousinho, R.D. Mansano, M. Massi, L.S. Zambom, High density plasma chemical vapor deposition of diamond-like carbon films, *Microelectron. J.* 34 (2003) 627–629. doi:10.1016/S0026-2692(03)00065-X.
- [36] A. Grill, Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview, *Diam. Relat. Mater.* (n.d.) 166–170. doi:10.1016/S0925-9635(03)00018-9.
- [37] V. Gold, Glossary of terms used in physical organic chemistry, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983). doi:10.1351/pac198355081281.
- [38] A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, et al., Density, sp<sup>3</sup> fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 11089–11103. doi:10.1103/PhysRevB.62.11089.
- [39] J. Robertson, Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 220–223. doi:10.1103/PhysRevLett.68.220.
- [40] A.A. Voevodin, A.W. Phelps, J.S. Zabinski, M.S. Donley, Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 1264–1269. doi:10.1016/0925-9635(96)00538-9.
- [41] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 2953–2958. doi:10.1063/1.1660654.
- [42] T. Nakamura, T. Ohana, Photochemical modification of DLC films with oxygen functionalities and their chemical structure control, *Diam. Relat. Mater.* 33 (2013) 16–19. doi:10.1016/j.diamond.2012.12.013.
- [43] J. Heeg, M. Rosenberg, C. Schwarz, T. Barfels, M. Wienecke, Optimised plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) process for double layer diamond-like carbon (DLC) deposition on germanium substrates, *Vacuum.* 83 (2008) 712–714. doi:10.1016/j.vacuum.2008.05.015.
- [44] S.-Y. Chen, K.-L. Ou, W.-C. Huang, K.-T. Chu, S.-F. Ou, Phase transformation of diamond-like carbon/silver composite films by sputtering deposition, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2575–2580. doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.019.

- [45] Y. Bao, J. Gao, D.T. Gawne, Crack formation and its prevention in PVD films on epoxy coatings, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 15–21. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.05.037.
- [46] O.V. Penkov, V.E. Pukha, E.N. Zubarev, S.-S. Yoo, D.-E. Kim, Tribological properties of nanostructured DLC coatings deposited by C60 ion beam, *Tribol. Int.* 60 (2013) 127–135. doi:10.1016/j.triboint.2012.11.011.
- [47] F.G. Celii, J.E. Butler, Diamond Chemical Vapor Deposition, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (1991) 643–684. doi:10.1146/annurev.pc.42.100191.003235.
- [48] B. Druz, E. Ostan, S. Distefano, A. Hayes, V. Kanarov, V. Polyakov, et al., Diamond-like carbon films deposited using a broad, uniform ion beam from an RF inductively coupled CH<sub>4</sub>-plasma source, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 965–972. doi:10.1016/S0925-9635(97)00338-5.
- [49] T. Kitagawa, I. Yamada, N. Toyoda, H. Tsubakino, J. Matsuo, G.H. Takaoka, et al., Hard DLC film formation by gas cluster ion beam assisted deposition, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 201 (2003) 405–412.
- [50] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, et al., Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1416–1422. doi:10.1063/1.360979.
- [51] J.J. Cuomo, J.P. Doyle, J. Bruley, J.C. Liu, Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 466–468. doi:10.1063/1.104609.
- [52] I.G. Brown, CATHODIC ARC DEPOSITION OF FILMS, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 243–269. doi:10.1146/annurev.matsci.28.1.243.
- [53] A. Liu, T. Xu, Q. Ren, M. Yuan, W. Dong, W. Tang, Graphene modulated 2D assembly of plasmonic gold nanostructure on diamond-like carbon substrate for surface-enhanced Raman scattering, *Electrochem. Commun.* 25 (2012) 74–78. doi:10.1016/j.elecom.2012.09.027.

- [54] A. Liu, Q. Ren, T. Xu, M. Yuan, W. Tang, Morphology-controllable gold nanostructures on phosphorus doped diamond-like carbon surfaces and their electrocatalysis for glucose oxidation, *Sens. Actuators B Chem.* 162 (2012) 135–142. doi:10.1016/j.snb.2011.12.050.
- [55] P. Koidl, C. Wild, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, Plasma Deposition, Properties and Structure of Amorphous Hydrogenated Carbon Films, *Mater. Sci. Forum.* 52-53 (1990) 41–70. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.52-53.41.
- [56] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2797–2799. doi:10.1063/1.111428.
- [57] J. Fojt, Ti–6Al–4V alloy surface modification for medical applications, *Appl. Surf. Sci.* (2012). doi:10.1016/j.apsusc.2012.04.012.
- [58] C. Cao, H. Wang, H. Zhu, Carbon nitride films deposited from organic solutions by electrodeposition, *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 1786–1789.
- [59] T. Suzuki, Y. Manita, T. Yamazaki, S. Wada, T. Noma, Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 2067–2069. doi:10.1007/BF00353035.
- [60] T. Uda, T.H. Okabe, Y. Waseda, Y. Awakura, Electroplating of titanium on iron by galvanic contact deposition in NaCl–TiCl<sub>2</sub> molten salt, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 490–495. doi:10.1016/j.stam.2006.02.016.
- [61] A. Yli-Pentti, 4.11 - Electroplating and Electroless Plating, in: S.H.F.B.J.V.T. Yilbas (Ed.), *Compr. Mater. Process.*, Elsevier, Oxford, 2014: pp. 277–306. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080965321004131> (accessed October 2, 2014).
- [62] D. Guo, K. Cai, L. Li, Y. Huang, Z. Gui, H. Zhu, Electrodeposition of diamond-like amorphous carbon films on Si from *N*-dimethylformamide, *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000) 346–350.

- [63] Y. Li, G. Zhang, X. Hou, D. Deng, Synthesis and tribological properties of diamond-like carbon films by electrochemical anode deposition, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6527–6530. doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.070.
- [64] K. Cai, D. Guo, Y. Huang, H. Zhu, Evaluation of diamond-like carbon films deposited on conductive glass from organic liquids using pulsed current, *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000) 266–273. doi:10.1016/S0257-8972(00)00698-8.
- [65] D. Guo, K. Cai, L.-T. Li, Y. Huang, Z.-L. Gui, Evaluation of carbon films electrodeposited on different substrates from different organic solvents, *Appl. Phys. A.* 74 (2002) 69–72. doi:10.1007/s003390100838.
- [66] T. Manhabosco, T. Falcade, I.L. Muller, Influência do substrato na eletrodeposição de filmes de carbono a partir de líquidos orgânicos, in: Santiago, 2008.
- [67] M. Roy, A.K. Dua, A.K. Satpati, Electro-deposition of adherent films of H<sub>2</sub>-free quality diamond-like carbon materials on SS-304 substrates using nanocrystalline SnO<sub>2</sub> interlayer, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 60–67. doi:10.1016/j.diamond.2004.06.040.
- [68] J.-T. Jiu, L.-P. Li, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, Deposition of diamond-like carbon films by using liquid phase electrodeposition technique and its electron emission properties, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5801–5804. doi:10.1023/A:1012951904662.
- [69] R.S. Li, B. Liu, M. Zhou, Z.X. Zhang, T. Wang, B.A. Lu, et al., Effect of deposition voltage on the field emission properties of electrodeposited diamond-like carbon films, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4754–4757. doi:10.1016/j.apsusc.2008.10.053.
- [70] H. Pang, X. Wang, G. Zhang, H. Chen, G. Lv, S. Yang, Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6403–6407. doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.025.
- [71] B. Pandey, P.P. Pal, S. Bera, S.K. Ray, A.K. Kar, Effect of nickel incorporation on microstructural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon

- (DLC) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 789–799. doi:10.1016/j.apsusc.2012.08.101.
- [72] Q. Fu, J.-T. Jiu, C.-B. Cao, H. Wang, H.-S. Zhu, Electrodeposition of carbon films from various organic liquids, *Surf. Coat. Technol.* 124 (2000) 196–200. doi:10.1016/S0257-8972(99)00658-1.
- [73] T.M. Manhabosco, L.A.M. Martins, S.M. Tamborim, M. Ilha, M.Q. Vieira, F.C.R. Guma, et al., Cell response and corrosion behavior of electrodeposited diamond-like carbon films on nanostructured titanium, *Corros. Sci.* 66 (2013) 169–176. doi:10.1016/j.corsci.2012.09.015.
- [74] D. Huang, L. Wang, Q. Xue, Deposition of WO<sub>3</sub> doped amorphous hydrogenated carbon film by using liquid phase electrodeposition technique and its mechanical properties, *Solid State Sci.* 13 (2011) 653–657. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.012.
- [75] Q. Wang, S. Li, S. Wan, Investigation of field emission characteristics and microstructure of nickel-doped DLC nanocomposite films by electrochemical deposition, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures.* 46 (2012) 89–96. doi:10.1016/j.physe.2012.08.023.
- [76] F. Niu, J. Ma, L. Yu, P. Zhang, Electrochemical deposition and characterization of diamond-like carbon films doped with surface-capped silica nanoparticles, *Surf. Coat. Technol.* 221 (2013) 77–87. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.01.030.
- [77] W. He, R. Yu, H. Wang, H. Yan, Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes, *Carbon.* 43 (2005) 2000–2006. doi:10.1016/j.carbon.2005.03.023.
- [78] T.M. Manhabosco, Tribocorrosão da liga Ti6Al4V, liga nitretada, Ti6Al4V revestida por filmes Diamond-Like Carbon (DLC) e obtenção eletroquímica de filmes DLC, (2009). <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/16202> (accessed April 15, 2013).

- [79] R. Paul, S. Dalui, S.N. Das, R. Bhar, A.K. Pal, Hydrophobicity in DLC films prepared by electrodeposition technique, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1705–1711. doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.015.
- [80] A.I. Kulak, A.I. Kokorin, D. Meissner, V.G. Ralchenko, I.I. Vlasov, A.V. Kondratyuk, et al., Electrodeposition of nanostructured diamond-like films by oxidation of lithium acetylide, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 301–305. doi:10.1016/S1388-2481(03)00050-X.
- [81] Y. Yu, J. Zhang, Electrodeposition and characterization of Pd nanoparticles doped amorphous hydrogenated carbon films, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1929–1932. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.07.012.
- [82] A. Ispas, A. Bund, Electrodeposition in Ionic Liquids, *Electrochem. Soc. Interface.* (2014) 47.
- [83] R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.* (2001) 2399–2407. doi:10.1039/B107270F.
- [84] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Ionic Liquids, *Clean Prod. Process.* 1 (1999) 223–236. doi:10.1007/s100980050036.
- [85] B. Chan, N. Chang, M. Grimmer, The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 2005–2013.
- [86] P. Navarro, M. Larriba, J. García, F. Rodríguez, Thermal stability and specific heats of {[emim][DCA] + [emim][TCM]} mixed ionic liquids, *Thermochim. Acta.* 588 (2014) 22–27. doi:10.1016/j.tca.2014.04.026.
- [87] T.G. Coker, B. Wunderlich, G.J. Janz, Melting mechanisms of ionic salts. Tetra-n-nyl ammonium thiocyanate, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 3361–3368. doi:10.1039/TF9696503361.
- [88] J.E. Gordon, G.N.S. Rao, Fused organic salts. 8. Properties of molten straight-chain isomers of tetra-n-pentylammonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7445–7454. doi:10.1021/ja00492a001.

- [89] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2084. doi:10.1021/cr980032t.
- [90] D.M. Bajić, S.P. Šerbanović, E.M. Živković, J. Jovanović, M.L. Kiječčanin, Prediction and correlation of viscosity of binary mixtures of ionic liquids with organic solvents, *J. Mol. Liq.* 197 (2014) 1–6. doi:10.1016/j.molliq.2014.04.005.
- [91] Y. Shim, J. Duan, M.Y. Choi, H.J. Kim, Solvation in molecular ionic liquids, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 6411–6414. doi:10.1063/1.1611875.
- [92] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 35 (2006) 1475–1517. doi:10.1063/1.2204959.
- [93] U. Schröder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, et al., Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids, *New J. Chem.* 24 (2000) 1009–1015. doi:10.1039/B007172M.
- [94] J. Fuller, The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3881. doi:10.1149/1.1838106.
- [95] J. Serra Moreno, G. Maresca, S. Panero, B. Scrosati, G.B. Appetecchi, Sodium-conducting ionic liquid-based electrolytes, *Electrochem. Commun.* 43 (2014) 1–4. doi:10.1016/j.elecom.2014.02.010.
- [96] A.K. Nath, A. Kumar, Scaling of AC conductivity, electrochemical and thermal properties of ionic liquid based polymer nanocomposite electrolytes, *Electrochimica Acta.* 129 (2014) 177–186. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.101.
- [97] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2005.

- [98] J.A. Mitchell, Electrodeposition of Cobalt and Cobalt-Aluminum Alloys from a Room Temperature Chloroaluminate Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3448. doi:10.1149/1.1837235.
- [99] W.R. Pitner, Electrodeposition of Nickel-Aluminum Alloys from the Aluminum Chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 130. doi:10.1149/1.1836397.
- [100] P.K. Lai, M. Skyllas-Kazacos, Electrodeposition of aluminium in aluminium chloride/1-methyl-3-ethylimidazolium chloride, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 248 (1988) 431–440. doi:10.1016/0022-0728(88)85103-9.
- [101] Y. Zhao, T.J. VanderNoot, Electrodeposition of aluminium from room temperature AlCl<sub>3</sub>-TMPAC molten salts, *Electrochimica Acta.* 42 (1997) 1639–1643. doi:10.1016/S0013-4686(96)00271-X.
- [102] P.-Y. Chen, Electrochemistry of Gallium in the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room-Temperature Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3290. doi:10.1149/1.1392469.
- [103] C. Nanjundiah, Electrochemical Studies of Fe(II) and Fe(III) in an Aluminum Chloride-Butylpyridinium Chloride Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2474. doi:10.1149/1.2123587.
- [104] G.E. Gray, Stability of Sodium Electrodeposited from a Room Temperature Chloroaluminate Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3636. doi:10.1149/1.2048391.
- [105] G.W. Stachowiak, *Engineering tribology*, 3rd ed, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam ; Boston, 2005.
- [106] D.J. Whitehouse, *Surfaces and their measurement*, Kogan Page Science, London, 2004.
- [107] M. Eriksson, F. Bergman, S. Jacobson, On the nature of tribological contact in automotive brakes, *Wear.* 252 (2002) 26–36. doi:10.1016/S0043-1648(01)00849-3.



- [108] K. Holmberg, A concept for friction mechanisms of coated surfaces, *Surf. Coat. Technol.* 56 (1992) 1–10. doi:10.1016/0257-8972(92)90189-H.
- [109] A. Majumdar, B. Bhushan, Fractal Model of Elastic-Plastic Contact Between Rough Surfaces, *J. Tribol.* 113 (1991) 1. doi:10.1115/1.2920588.
- [110] J.-M. Georges, *Frottement, usure et lubrification: tribologie ou science des surfaces*, Eyrolles, 2000.
- [111] D. Bettge, J. Starcevic, Topographic properties of the contact zones of wear surfaces in disc brakes, *Wear.* 254 (2003) 195–202. doi:10.1016/S0043-1648(03)00012-7.
- [112] G. Amontons, De la résistance causée dans les machines, *Mem Acad Roy Sci.* (1699) 206–226.
- [113] C.A. Coulomb, Théorie des machines simples, *Mém Math Phys Acad Sci.* 10 (1785) 161–331.
- [114] R. Schnurmann, Amontons' Law, "Traces" of Frictional Contact, and Experiments on Adhesion, *J. Appl. Phys.* 13 (1942) 235–245. doi:10.1063/1.1714861.
- [115] B. Bhushan, *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley & Sons, 1999.
- [116] A. Aubert, J.P. Nabot, J. Ernoult, P. Renaux, Preparation and properties of MoS<sub>x</sub> films grown by d.c. magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 41 (1990) 127–134. doi:10.1016/0257-8972(90)90136-Z.
- [117] E.W. Roberts, Ultralow friction films of MoS<sub>2</sub> for space applications, *Thin Solid Films.* 181 (1989) 461–473. doi:10.1016/0040-6090(89)90515-4.
- [118] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The mechanical properties of wear-resistant coatings: I: Modelling of hardness behaviour, *Thin Solid Films.* 148 (1987) 41–50. doi:10.1016/0040-6090(87)90119-2.
- [119] T. Hisakado, The influence of surface roughness on abrasive wear, *Wear.* 41 (1977) 179–190. doi:10.1016/0043-1648(77)90200-9.

- [120] J.A. Sue, H.H. Troue, Friction and wear properties of titanium nitride coating in sliding contact with AISI 01 steel, *Surf. Coat. Technol.* 43–44, Part 2 (1990) 709–720. doi:10.1016/0257-8972(90)90014-4.
- [121] A. Calzado-Martín, A. Méndez-Vilas, M. Multigner, L. Saldaña, J.L. González-Carrasco, M.L. González-Martín, et al., On the role of RhoA/ROCK signaling in contact guidance of bone-forming cells on anisotropic Ti6Al4V surfaces, *Acta Biomater.* 7 (2011) 1890–1901. doi:10.1016/j.actbio.2010.11.035.
- [122] E.W. Brooman, Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: nickel-based candidates, *Met. Finish.* 102 (2004) 75–82. doi:10.1016/S0026-0576(04)84678-6.
- [123] X.M. Wang, S. Zhu, G.F. Han, Q. Chang, Microstructure Characterization and Mechanical Properties of Al- based Coating on Magnesium Alloy Prepared by Supersonic Particles Deposition, *Phys. Procedia.* 50 (2013) 267–271. doi:10.1016/j.phpro.2013.11.042.
- [124] M. Khaleghi, D.R. Gabe, M.O.W. Richardson, Characteristics of manganese phosphate coatings for wear- resistance applications, *Wear.* 55 (1979) 277–287. doi:10.1016/0043-1648(79)90159-5.
- [125] J. MA, D. YAN, J. HU, X. ZHANG, Y. LI, Reactive HVOF sprayed TiN-matrix composite coating and its corrosion and wear resistance properties, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 23 (2013) 1011–1018. doi:10.1016/S1003-6326(13)62560-1.
- [126] Y. Bao, J. Gao, D.T. Gawne, Crack formation and its prevention in PVD films on epoxy coatings, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 15–21. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.05.037.
- [127] G. Macfie, R.G. Compton, H.R. Corti, Electrical Conductivity and Solubility of KF in N,N-Dimethylformamide up to 125 °C, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 1300–1304. doi:10.1021/je0100241.
- [128] M. Anouti, J. Jacquemin, Structuring reductive media containing protic ionic liquids and their application to the formation of metallic nanoparticles, *Colloids*

- Surf. Physicochem. Eng. Asp. 445 (2014) 1–11.  
doi:10.1016/j.colsurfa.2013.12.064.
- [129] V.H. Alvarez, S. Mattedi, M. Martin-Pastor, M. Aznar, M. Iglesias, Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 997–1010. doi:10.1016/j.jct.2011.01.014.
- [130] T.M. Manhabosco, I.L. Muller, Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4082–4086. doi:10.1016/j.apsusc.2008.10.087.
- [131] ASM Metals Handbook - Vol 09 - Metallography and Microstructures, 10th ed., ASM International, 2004.
- [132] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [133] W. He, R. Yu, H. Wang, H. Yan, Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes, Carbon. 43 (2005) 2000–2006. doi:10.1016/j.carbon.2005.03.023.
- [134] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 11003 - Determinação da aderência, (2009).
- [135] V.H. Alvarez, S. Mattedi, M. Martin-Pastor, M. Aznar, M. Iglesias, Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate+(water, methanol, or ethanol)}, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 997–1010. doi:10.1016/j.jct.2011.01.014.
- [136] K. Sreejith, J. Nuwad, C. Pillai, Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC), Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 296–302.
- [137] B. Zhang, Y. Zhou, X. Li, J. Wang, G. Li, Q. Yun, et al., Li<sup>+</sup>-molecule interactions of lithium tetrafluoroborate in propylene carbonate + N,N-dimethylformamide

mixtures: An FTIR spectroscopic study, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 124 (2014) 40–45. doi:10.1016/j.saa.2014.01.001.

- [138] C.M.V. Ståkhandske, J. Mink, M. Sandström, I. Pápai, P. Johansson, Vibrational spectroscopic and force field studies of N,N-dimethylthioformamide, N,N-dimethylformamide, their deuterated analogues and bis(N,N-dimethylthioformamide)mercury(II) perchlorate, *Vib. Spectrosc.* 14 (1997) 207–227. doi:10.1016/S0924-2031(97)00003-9.
- [139] J. Zhang, L. Huang, L. Yu, P. Zhang, Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3896–3901. doi:10.1016/j.apsusc.2007.12.029.
- [140] S. Gupta, M. Pal Chowdhury, A.. Pal, Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 1680–1689. doi:10.1016/j.diamond.2004.02.006.
- [141] S. Gupta, M.P. Chowdhury, A.. Pal, Field emission characteristics of diamond-like carbon films synthesized by electrodeposition technique, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 426–434. doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.014.
- [142] J.F. Fuller, J. Szczepanski, M. Vala, Combination bands of small linear carbon clusters: an infrared isotopic study, *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 86–92. doi:10.1016/S0009-2614(00)00515-7.
- [143] H.C. Thejaswini, A.R. Hoskinson, B. Agasanapura, M. Grunde, J. Hopwood, Deposition and Characterization of Diamond-like Carbon Films by Microwave Resonator Microplasma at One Atmosphere, *Diam. Relat. Mater.* (n.d.). doi:10.1016/j.diamond.2014.06.004.
- [144] D. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Enhanced field emission properties of PECVD synthesized chlorine doped diamond like carbon thin films, *Surf. Coat. Technol.* 253 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.054.
- [145] Z. Seker, H. Ozdamar, M. Esen, R. Esen, H. Kavak, The effect of nitrogen incorporation in DLC films deposited by ECR Microwave Plasma CVD, *Appl. Surf. Sci.* (n.d.). doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.137.

- [146] X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang, H. Liu, Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 328–335. doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.005.
- [147] B. Ghosh, D. Ghosh, A. Ghosh, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, Electrodeposited diamond-like carbon (DLC) films on n-Si(100) substrates for photovoltaic application, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 25 (2014) 130–136. doi:10.1016/j.mssp.2013.10.005.
- [148] M.C. Tosin, A.C. Peterlevitz, G.I. Surdutovich, V. Baranauskas, Deposition of diamond and diamond-like carbon nuclei by electrolysis of alcohol solutions, *Appl. Surf. Sci.* 144 (1999) 260–264.
- [149] W.G. Cui, Q.B. Lai, L. Zhang, F.M. Wang, Quantitative measurements of sp<sup>3</sup> content in DLC films with Raman spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1995–1999. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.093.
- [150] X.B. Yan, T. Xu, G. Chen, H.W. Liu, S.R. Yang, Effect of deposition voltage on the microstructure of electrochemically deposited hydrogenated amorphous carbon films, *Carbon.* 42 (2004) 3103–3108. doi:10.1016/j.carbon.2004.07.016.
- [151] Y.F. Lu, S.M. Huang, Z. Sun, Raman spectroscopy of phenylcarbyne polymer films under pulsed green laser irradiation, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 945–951. doi:10.1063/1.371964.
- [152] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M.R. Anderson, Modeling studies of amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 30 (1984) 870–875. doi:10.1103/PhysRevB.30.870.
- [153] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films, *Phys. Rev. B.* 29 (1984) 3482–3489. doi:10.1103/PhysRevB.29.3482.
- [154] A. Rengan, J. Narayan, C. Jahnke, S. Bedge, J.L. Park, Ming Li, Characteristics of diamond-like carbon films formed by a hybrid laser-plasma ablation of graphite, *Mater. Sci. Eng. B.* 15 (1992) 15–24. doi:10.1016/0921-5107(92)90023-3.

- [155] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [156] T.J. Dines, D. Tither, A. Dehbi, A. Matthews, Raman spectra of hard carbon films and hard carbon films containing secondary elements, *Carbon.* 29 (1991) 225–231.
- [157] R.S. Li, E.Q. Xie, M. Zhou, Z.X. Zhang, T. Wang, B.A. Lu, Field emission properties of nitrogen incorporated DLC films prepared by electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2787–2790. doi:10.1016/j.apsusc.2008.08.010.
- [158] H. Liu, J. Cao, P. He, J. Feng, Effect of hydrogen on diffusion bonding of commercially pure titanium and hydrogenated Ti6Al4V alloys, *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 1108–1113. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.071.
- [159] P. He, L. Fan, H. Liu, J.C. Feng, Effects of hydrogen on diffusion bonding of TiAl-based intermetallics using hydrogenated Ti6Al4V interlayer, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 13317–13321. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.09.040.
- [160] D.V. Schur, S.Y. Zaginaichenko, V.M. Adejev, V.B. Voitovich, A.A. Lyashenko, V.I. Trefilov, Phase transformations in titanium hydrides, *Int. J. Hydrog. Energy.* 21 (1996) 1121–1124. doi:10.1016/S0360-3199(96)00058-4.
- [161] J. ZHAO, H. DING, W. ZHAO, X. TIAN, H. HOU, Y. WANG, Influence of hydrogenation on microstructures and microhardness of Ti6Al4V alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 18 (2008) 506–511. doi:10.1016/S1003-6326(08)60089-8.
- [162] H. Atsumi, Hydrogen bulk retention in graphite and kinetics of diffusion, *J. Nucl. Mater.* 307–311, Part 2 (2002) 1466–1470. doi:10.1016/S0022-3115(02)01069-3.
- [163] H. Atsumi, K. Tauchi, Hydrogen absorption and transport in graphite materials, *J. Alloys Compd.* 356–357 (2003) 705–709. doi:10.1016/S0925-8388(03)00290-1.
- [164] R., Welsch, Gerhard, Collings, E. W Boyer, American Society for Metals, *Materials properties handbook: titanium alloys*, ASM International, Metals Park, Ohio, 1994.

- [165] Y.J. Won, H. Ki, Effect of film gradient profile on adhesion strength, residual stress and effective hardness of functionally graded diamond-like carbon films, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 775–779. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.161.
- [166] D. Hofmann, S. Kunkel, K. Bewilogua, R. Wittorf, From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications, *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013) 357–363. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.06.094.
- [167] P.W. Shum, Z.F. Zhou, K.Y. Li, To increase the hydrophobicity, non-stickiness and wear resistance of DLC surface by surface texturing using a laser ablation process, *Tribol. Int.* 78 (2014) 1–6. doi:10.1016/j.triboint.2014.04.026.
- [168] J.-W. Chung, C.-S. Lee, D.-H. Ko, J.H. Han, K.Y. Eun, K.-R. Lee, Biaxial elastic modulus of very thin diamond-like carbon (DLC) films, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 2069–2074. doi:10.1016/S0925-9635(01)00481-2.
- [169] J.J. Xu, H.Y. Cheung, S.Q. Shi, Mechanical properties of titanium hydride, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 82–85. doi:10.1016/j.jallcom.2006.06.107.
- [170] M.F.B. Abdollah, Y. Yamaguchi, T. Akao, N. Inayoshi, N. Miyamoto, T. Tokoroyama, et al., Deformation–wear transition map of DLC coating under cyclic impact loading, *Wear.* 274–275 (2012) 435–441. doi:10.1016/j.wear.2011.11.007.
- [171] L. Yang, A. Neville, A. Brown, P. Ransom, A. Morina, Friction reduction mechanisms in boundary lubricated W-doped DLC coatings, *Tribol. Int.* 70 (2014) 26–33. doi:10.1016/j.triboint.2013.09.020.
- [172] J. Robertson, Mechanical properties and structure of diamond-like carbon, *Diam. Relat. Mater.* 1 (1992) 397–406. doi:10.1016/0925-9635(92)90137-D.