



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

**"Caracterização tribológica de filmes finos de
DLC-Si processados por PACVD"**



**Autor: Carlos Wagner Moura e Silva
Orientador: Prof. José Roberto Tavares Branco**



Março de 2005



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Carlos Wagner Moura e Silva

"Caracterização tribológica de filmes finos de DLC-Si processados por PACVD"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfície
Orientador: Prof. José Roberto Tavares Branco

Belo Horizonte, março de 2005

S586c Silva, Carlos Wagner Moura e.
"Caracterização tribológica de filmes finos de DLC-Si processados por PACVD" [manuscrito]. / Carlos Wagner Moura e Silva. – 2005.
xvii, 92 f.: il. color.; graf. ; tabs.

Orientador: Prof. José Roberto Tavares Branco.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto.
Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.
Área de concentração: Engenharia de Superfície.

1. Carbono - Dissertação. 2. Filmes finos - Dissertação.
3. Filmes finos - Propriedades mecânicas - Dissertação.
4. Tribologia - Dissertação.
I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais. II. Título.

CDU: 661.66

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

"CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DE FILMES FINOS DE DLC-Si PROCESSADOS POR PACVD"

Essa dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 21 de março de 2005, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. José Roberto Tavares Branco (Orientador/ REDEMAT)

Prof. Dr. Ricardo Pinheiro Domingues (REDEMAT)

Prof. Dr. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr. (COPPE/UFRJ)

Aos meus queridos pais, Geraldo e Terezinha, meu companheiro irmão, Ronan, e a minha dedicada esposa Janice, pelo amor e apoio constante.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por essa oportunidade de vivenciar interna e conscientemente o meu desenvolvimento pessoal: corpo, alma e espírito.

Aos meus familiares e amigos que estiveram sempre presentes nessa nova caminhada.

Ao Prof. Dr. José Roberto Tavares Branco pela amizade e orientação.

Aos professores e funcionários da Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT) e da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), pelo incentivo e suporte técnico dado ao desenvolvimento dos trabalhos.

Aos colegas pesquisadores do Setor de Tecnologia Metalúrgica da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (SDT/CETEC), em especial aos do Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies (LEMS) e Laboratório de Metalografia, pelo incentivo e suporte técnico dado ao desenvolvimento dos trabalhos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr. e Dr. Jailton Carreteiro Damasceno, pesquisadores do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ, Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo apoio técnico dado a este trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
2.3. Justificativas para o Trabalho	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Filmes de Carbono Tipo Diamante (DLC)	5
3.1.1. O Diamante, a Grafite e o <i>DLC</i>	5
3.1.2. Deposição de Filmes de Carbono Amorfo	11
3.1.2.1. Técnicas de Deposição	11
3.1.2.2. A Técnica de <i>rf-PACVD</i>	11
3.1.3. Estrutura Atômica de Filmes de <i>DLC</i>	13
3.1.4. Propriedades Mecânicas do <i>DLC</i>	14
3.1.4.1. Dureza e Módulo de Elasticidade	14
3.1.4.2. Tensões Residuais e Aderência	16
3.1.4.3. Coeficiente de Atrito e Resistência ao Desgaste	18
3.2. Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado com Silício Incorporado	19
4. PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1. Caracterização dos Filmes	26
4.1.1. Aderência	26
4.1.1.1. Aderência por Riscamento no Plano (<i>Scratch Test</i>)	26
4.1.1.2. Aderência por Penetração no Plano (<i>Indentation Test</i>)	30
4.1.2. Penetração Instrumentada	33
4.1.2.1. Medidas de Dureza Martens e Módulo de Elasticidade	34
4.1.3. Morfologia	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Espessura, Rugosidade e Topografia	42
5.2. Dureza Martens e Módulo de Elasticidade Efetivo	46
5.2.1. Filmes de <i>DLC-Si</i> depositados sobre Aço Inox Austenítico	46

5.2.2. Filmes de <i>DLC-Si</i> depositados sobre Policarbonato	48
5.3. Aderência	59
5.3.1. Avaliação da Aderência por Riscamento no Plano de filmes de <i>DLC-Si</i> depositados sobre Aço Inox Austenítico	59
5.3.2. Avaliação da Aderência por Riscamento no Plano de filmes de <i>DLC-Si</i> depositados sobre Policarbonato	67
5.3.3. Avaliação da Aderência por Penetração no Plano de filmes de <i>DLC-Si</i> depositados sobre Aço Inox Austenítico e Policarbonato	75
6. CONCLUSÕES	80
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	81
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Os estados de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1 [5].	5
Figura 3.2. Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono [5].	6
Figura 3.3. Representação das estruturas cristalinas do diamante (a) e da grafite (b) [53] ...	6
Figura 3.4. “Diagrama de fases ternário” de ligas de carbono amorfo hidrogenado [5].	9
Figura 3.5. Representação esquemática de um sistema de deposição por <i>rf-PACVD</i> [6]. ...	12
Figura 3.6. Fração de sítios sp^3 (hidrogenados ou não), concentração de hidrogênio, densidade e <i>gap</i> óptico <i>versus self-bias</i> , para filme de a-C:H depositados por <i>PACVD</i> empregando metano e benzeno como gases fornecedores de C [5].	13
Figura 3.7. Representação esquemática da estrutura de uma ilha de a-C:H [5].	14
Figura 3.8. Variação da dureza do a-C:H em função do <i>self-bias</i> , para filmes produzidos com metano e benzeno [5].	15
Figura 3.9. Variação do módulo de Young do a-C:H em função do <i>self-bias</i> , para filmes produzidos com metano [5].	15
Figura 3.10. Medidas de nanoindentação sobre filmes a-C:H como função do <i>self-bias</i> mostrando os valores de dureza (●) e módulo de Young (○) [44].	16
Figura 3.11. Variação do coeficiente de atrito com a umidade relativa para filmes a-C:H e filmes ta-C [5].	18
Figura 3.12. Variação da (a) taxa de deposição e da (b) razão Si/(C+Si) em relação à fração de SiH_4 na mistura gasosa para um <i>self-bias</i> de -800V [6].	20
Figura 3.13. Variação da composição atômica de filmes <i>DLC-Si</i> preparados com 0,2 e 2,0vol.% de SiH_4 no plasma em relação ao <i>self-bias</i> [6].	20
Figura 3.14. Variação das tensões residuais internas (●) e dureza (□) para filmes <i>DLC-Si</i> [10].	21
Figura 3.15. Comportamento da dureza de filmes <i>DLC-Si</i> em relação à concentração de Si. A linha pontilhada indica a faixa de dureza para filmes de <i>DLC</i> [43].	21
Figura 3.16. Variação da tensão interna em relação à fração de SiH_4 utilizada na mistura gasosa para filmes de <i>DLC-Si</i> depositados por <i>rf-PACVD</i> com $V_B = -800V$ [12]. .	22
Figura 3.17. Representação esquemática da estrutura de um filme de <i>DLC</i> : a) <i>DLC</i> puro; b) <i>DLC</i> com Si incorporado.	23
Figura 3.18. Espectro de efusão de hidrogênio para filmes de a-C:H puro e com concentrações de Si de 5at.%, 26at.%, 39at.% [18].	24

Figura 3.19. Evolução do coeficiente de atrito entre filmes de <i>DLC-Si</i> e esferas de aço: (a) filme de <i>DLC</i> puro; (b) <i>DLC-Si</i> com 0,5at.%; (c) <i>DLC-Si</i> com 5at.%; (d) <i>DLC-Si</i> com 9,5at.% ^[24]	25
Figura 3.20. Espectros Raman para filmes de <i>DLC-Si</i> com teores de Si de 2at.%, 5at.%, 10at.%, 15at.%, 26at.% ^[18]	25
Figura 4.1. Equipamento de ensaio da adesão prática por riscamento Revetest [®] . Em detalhe o sistema de aplicação de carga com emissão acústica e o sistema de observação dos eventos.	27
Figura 4.2. Representação esquemática de um ensaio de riscamento ^[59]	28
Figura 4.3. Coeficiente de atrito efetivo <i>versus</i> carga vertical aplicada para recobrimento de TiN sobre aço rápido ^[36]	29
Figura 4.4. Representação esquemática do ensaio de aderência por penetração no plano usando penetrador Rockwell C ^[47]	31
Figura 4.5. Representação esquemática da geometria da superfície de uma amostra quando solicitada com esforços compressivos, P, onde: h_{max} , h_c , h_e e h_f são, respectivamente, profundidade máxima de penetração, profundidade de contato, recuperação elástica durante o descarregamento e profundidade final de impressão ^[64] ..	33
Figura 4.6. Representação esquemática de uma curva típica de carga-descarga <i>versus</i> profundidade de penetração ^[66]	34
Figura 4.7. Representação esquemática do perfil efetivo de uma superfície ^[67]	37
Figura 4.8. Equipamento para análise de topografia e textura Talysurf: (a) mecanismo de leitura, (b) imagem 3D da ponta de contato de um circuito integrado ^[68]	39
Figura 4.9. Representação esquemática da metodologia de cálculo do R_a ^[67]	40
Figura 4.10. Representação esquemática da metodologia de determinação do R_y ^[67]	40
Figura 5.1. Fotografias dos filmes de <i>DLC</i> com silício incorporado: (a) 2% SiH ₄ , (b) 5% SiH ₄ e (c) 10% SiH ₄	42
Figura 5.2. (a) Imagem 3D da superfície de um filme de <i>DLC-Si</i> com 5% de silano. (b) Perfil 2D utilizado para verificação da espessura do filme.	43
Figura 5.3. Imagem 3D da textura superficial do conjugado <i>DLC-Si/PC</i> : (a) 2% SiH ₄ , (b) 5% SiH ₄ , (c) 10% SiH ₄	45
Figura 5.4. Curvas carga-descarga <i>versus</i> profundidade de penetração para conjugados <i>DLC-Si/inox</i> com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano, para valores de carga de 3mN.	47

Figura 5.5. Curvas carga-descarga <i>versus</i> profundidade de penetração para conjugados <i>DLC-Si/PC</i> com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano, para valores de carga de 2mN e 3mN.	50
Figura 5.6. Curvas carga-descarga <i>versus</i> profundidade de penetração para conjugados <i>DLC-Si/PC</i> e para o policarbonato, para valor de carga de 10mN: (1) suporte mecânico dos filmes independentemente do teor de silano; (2) aparecimento de <i>pop-in</i> ; (3) os conjugados assumem um comportamento mecânico parecido com o do policarbonato, independentemente do teor de silano; (4) aparecimento de <i>pop-out</i>	51
Figura 5.7. Representação esquemática do processo de fratura de um conjugado: a) contato do penetrador com o filme; b) início de aplicação da carga “L” e formação de uma região deformada plasticamente; c) surgimento de uma falha coesiva sob o penetrador; d) descarregamento da carga “L” com delaminação do filme e “fechamento” da falha coesiva.	52
Figura 5.8. Representação esquemática do processo de fratura de um conjugado (Bull, 1998): Região 0: resposta elástica do conjugado à carga de aplicação; Região I: início de uma resposta elasto-plástica à carga de aplicação, predominantemente no recobrimento; Região IIa: início de fratura no recobrimento ao longo das diagonais da indentação; Região IIb: repetição desses eventos com o aumento da carga aplicada; Região III: resposta da deformação elasto-plástica do substrato à carga de aplicação ^[73]	52
Figura 5.9. Imagem de (a) uma micropenetração no policarbonato e (b) no conjugado <i>DLC-Si/PC</i> , produzido com 5% SiH ₄ , com penetrador Berkovich e carga de aplicação 100mN. Foram observados valores diferentes para a aresta “L1” e a ocorrência de uma fratura no filme. Microscopia óptica.	55
Figura 5.10. Imagem de microscopia de força atômica, 3D, de uma micropenetração realizada num conjugado <i>DLC-Si/PC</i> . O filme foi produzido com 5% de silano e o ensaio realizado utilizando penetrador Berkovich com carga de aplicação 10mN. Nota-se, nesta imagem, a estrutura filamentar do filme.	56
Figura 5.11. Imagem de microscopia de força atômica, 3D, de uma nanopenetração realizada num conjugado <i>DLC-Si/inox</i> . O filme foi produzido com 5% de silano e o ensaio realizado utilizando penetrador Berkovich com carga de aplicação 10mN. As saliências em destaque são artefatos que devem ser desconsiderados para a observação da imagem. Nota-se, nesta imagem, a estrutura filamentar do filme.	57

Figura 5.12. Imagem de microscopia de força atômica, 3D invertida, de uma micropenetração realizada num conjugado <i>DLC-Si/PC</i> . O filme foi produzido com 5% de silano e o ensaio realizado utilizando penetrador Berkovich com carga de aplicação 10mN.	58
Figura 5.13. Imagem de risco no conjugado <i>DLC-Si/inox</i> produzido em atmosfera com 2% silano, utilizando carga crescente até o valor máximo de 20N: (a) deformação plástica do conjugado; (b) primeira falha adesiva ($L_{c1} = 1,5N$), destacada no detalhe, seguida de grande área de delaminação do filme no interior da trilha do risco; (c) falhas coesivas no interior da trilha ($L_c = 4N$) com o aparecimento de pequenas delaminações no interior e nas bordas da mesma (no detalhe destaca-se um fragmento de filme); (d) ($L_c = 7N$) e (e) ($L_{c2} = 13N$) aumento contínuo na frequência da ocorrência dessas falhas; (f) final da trilha do risco com grande área de delaminação interfacial ($L_c = 20N$). Microscopia óptica .50X.	60
Figura 5.14. Valores de carga crítica (L_c) obtidos com análise visual para os conjugados <i>DLC-Si/inox</i> com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano: (a) primeira falha adesiva e (b) 100% de exposição do substrato.	61
Figura 5.15. Comparação entre a profundidade e largura no final do ensaio de riscamento dos conjugados <i>DLC-Si/inox</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.	63
Figura 5.16. Imagens 3D do final do riscamento realizado nos conjugados <i>DLC-Si/inox</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.	64
Figura 5.17. Curvas coeficiente de atrito efetivo (μ_{ef}) versus carga aplicada para os conjugados <i>DLC-Si/inox</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano.	65

Figura 5.18. Evolução das falhas mecânicas no conjugado <i>DLC-Si/inox</i> , produzidos em atmosfera com 5% silano, em função do μ_{ef} : (a) deformação plástica do conjugado com o aparecimento de falhas coesivas (contato penetrador/filme); (b) aumento na frequência da ocorrência dessas falhas e início de falhas adesivas no interior e bordas da trilha do risco; (c) aumento contínuo da ocorrência dessas falhas; (d) aumento na frequência da ocorrência de falhas adesivas culminando na exposição total do substrato (contato penetrador/substrato). Risco produzido com carga crescente até o valor máximo de 20N. Microscopia óptica .50X.	66
Figura 5.19. (a) Imagem de risco produzido no conjugado <i>DLC-Si/PC</i> produzido em atmosfera com de 2% silano, com carga crescente até o valor máximo de 20N (lupa .18X). (b) No início do risco observa-se falhas provocadas por esforços de tração (microscopia óptica .100X); (c) durante o riscamento ($L_c = 5N$), há formação de trincas por conformação com a falha promovida por flambagem do filme (microscopia óptica .100X); aumento contínuo na frequência da ocorrência de falhas: (d) para $L_c = 13N$ (microscopia óptica .100X) e (e) para $L_c = 20N$ (microscopia óptica .200X), sem a delaminação do filme.	68
Figura 5.20. Típico efeito da carga progressiva L sobre o sinal de emissão acústica e a força tangencial para um filme de $SiN_{1,3}$ sobre policarbonato, durante um ensaio de riscamento com penetrador Rockwell C ^[76]	69
Figura 5.21. Gráfico de Emissão Acústica \times Carga Aplicada \times Força Tangencial para os conjugados <i>DLC-Si/PC</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N.	70
Figura 5.22. Evolução das falhas mecânicas em filmes de <i>DLC-Si/PC</i> , produzidos em atmosfera com 2% silano: (a) deformação plástica do conjugado com o aparecimento de falhas coesivas (microscopia óptica .100X); (b) aumento contínuo na frequência da ocorrência de falhas coesivas (microscopia óptica .100X); (c) aumento da ocorrência de falhas coesivas sem aparente delaminação do filme (microscopia óptica .200X). Risco produzido com carga crescente até o valor máximo de 20N.	71
Figura 5.23. Comparação entre a profundidade e largura no final do ensaio de riscamento dos conjugados <i>DLC-Si/PC</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.	73

Figura 5.24. Imagens 3D do final do riscamento realizado nos conjugados <i>DLC-Si/PC</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.	74
Figura 5.25. Representação esquemática da dinâmica de medição do diâmetro da trinca lateral provocada por um penetrador Rockwell C: (a) uma penetração no conjugado <i>DLC-Si/PC</i> produzido com 5% SiH ₄ e carga de aplicação 10kg (microscopia óptica .50X). Na imagem, D/2 (raio da trinca) é a distância entre o centro da impressão e a borda da trinca lateral. (b) Imagens 3D da penetração mostrando o formato da impressão. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.	75
Figura 5.26. Comparação entre o comportamento das curvas de aderência características para os conjugados <i>DLC-Si/PC</i> com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano.	76
Figura 5.27. Comparação entre a profundidade e largura final de penetração com carga de 20kg para os conjugados <i>DLC-Si/PC</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. Imagem obtida pela técnica de perfilometria.	77
Figura 5.28. Imagens 3D de penetrações realizadas nos conjugados <i>DLC-Si/PC</i> : (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20kg. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite ^[5,54,55]	8
Tabela III.2. Algumas aplicações para os filmes <i>DLC</i> ^[42,56]	10
Tabela IV.1. Amostras de <i>DLC-Si</i> produzidas por <i>rf-PACVD</i>	26
Tabela V.1. Espessura dos filmes de <i>DLC-Si</i> sobre o policarbonato.	42
Tabela V.2. Rugosidade média (<i>Ra</i>) e rugosidade máxima (<i>Ry</i>) de filmes <i>DLC-Si</i>	43
Tabela V.3. Dureza Martens e Módulo de Elasticidade Efetivo dos conjugados <i>DLC-Si/inox</i> e do substrato de aço inox austenítico.	46
Tabela V.4. Dureza Martens e Módulo de Elasticidade Efetivo dos conjugados <i>DLC-Si/PC</i> e do substrato de policarbonato.	48
Tabela V.5. Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de <i>DLC-Si/inox</i>	61
Tabela V.6. Evolução das falhas mecânicas em filmes de <i>DLC-Si/inox</i> em função do μ_{ef}	62
Tabela V.7. Valores de Carga Crítica ao riscamento para os conjugados <i>DLC-Si/PC</i>	72
Tabela V.8. Tenacidade interfacial à fratura de filmes <i>DLC-Si/PC</i>	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Parâmetros para ensaios de riscamento no <i>DLC-Si/inox</i>	30
Quadro 4.2. Parâmetros para ensaios de riscamento no <i>DLC-Si/PC</i>	30
Quadro 4.3. Parâmetros para ensaios de penetração no plano.	32
Quadro 4.4. Parâmetros para a obtenção de curvas carga-descarga <i>versus</i> profundidade. .	37
Quadro 4.5. Parâmetros para ensaios de rugosidade dos filmes <i>DLC-Si</i>	41
Quadro 4.6. Parâmetros para ensaios de perfilometria 3D dos filmes de <i>DLC-Si</i>	41

RESUMO

A presente dissertação de mestrado aborda a caracterização mecânica e tribológica de filmes de carbono tipo diamante com silício incorporado (*silicon-incorporated diamond-like carbon* - *DLC-Si*) sobre substratos macios. Para isso foram depositados filmes duros de *DLC-Si* sobre substratos de aço inoxidável austenítico (*DLC-Si/inox*) e policarbonato (*DLC-Si/PC*), pela técnica de *rf-PACVD*, com diferentes teores de silano em mistura silano + metano ($\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$). A caracterização dos conjugados foi realizada por meio das técnicas de nanopenetração instrumentada tipo carga/descarga, aderência por riscamento e por penetração no plano, perfilometria e microscopia de força atômica. Os resultados obtidos mostraram que a variação do teor de Si incorporado nos filmes de *DLC* não influenciou significativamente a rugosidade ou o módulo de elasticidade efetivo dos filmes. Contudo, para o conjugado *DLC-Si/inox*, o aumento do teor de silício melhorou a adesão prática dos filmes aos substratos, mantendo elevadas as suas durezas, sugerindo assim uma melhora nas propriedades tribológicas dos conjugados. Já para os conjugados *DLC-Si/PC*, os resultados obtidos mostram que para a caracterização mecânica destes à penetração faz-se necessário o uso de cargas inferiores a 2mN ou recursos metodológicos que permitam eliminar o efeito do substrato na resposta mecânica do conjugado.

Palavras-chave: adesão prática, penetração instrumentada, sistema filme duro/substrato macio, *DLC-Si*.

ABSTRACT

The dissertation deals with mechanical and tribological characterization of silicon-incorporated diamond-like carbon films (DLC-Si) onto soft substrates. DLC-Si hard films were deposited onto stainless steel (DLC-Si/steel) and polycarbonate substrates (DLC-Si/PC) by rf-PAVCD technique, from gaseous mixtures of silane + methane ($\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$) with different contents of methane. The characterization of the composites was carried out by means of instrumented nanoindentation, adherence under scratching and in-plane indentation testing, profilometry and atomic force microscopy. The results show that Si incorporation did not influence significantly roughness, hardness or Young's Modulus. However, the increase in Si incorporation improved the adhesion of coatings, without any significant effect on hardness, which indicates an improvement in the tribological performance of the compounds. The results for the DLC-Si/PC system, though, indicate that for the mechanical characterization of this composite it is necessary to use indentation load values smaller than 2mN or methods that allow the elimination of the influence of the substrate in the mechanical behavior of the system.

Key words: effective adhesion, instrumented indentation, hard coating/soft substrate, DLC-Si.

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais procura-se recobrir ferramentas e matrizes com camadas cerâmicas que lhes conferem alta resistência ao desgaste e, portanto, ganho de desempenho. Filmes de *DLC* (*Diamond-Like Carbon* - Carbono tipo Diamante) têm alta dureza e baixo coeficiente de atrito contra metais, com grande potencial para atuar também como camadas auto-lubrificantes e propiciar redução do uso de lubrificantes, o que resulta em benefício ambiental^[1,2]. No entanto, as possibilidades de emprego desses filmes se estendem para muitas outras aplicações, envolvendo dispositivos de alto desempenho, como as janelas inteligentes^[3,4], meios magnéticos, sistemas micro-eletromecânicos e micro-opto-eletrônicos, sistemas ópticos^[5,6], como faróis e lentes, componentes de sistemas de transmissão de potência para veículos de transporte, entre outros. Sendo assim, é cada vez maior o interesse por esses filmes.

Esses atributos do *DLC* resultam de sua estrutura peculiar constituída por uma rede amorfa de átomos de carbono em estados de hibridização diferentes. No entanto, essas camadas retêm tensões residuais compressivas, o que compromete seu uso^[1,2,4-9]. Para contornar essa limitação, a incorporação de outros elementos ao *DLC* tem sido investigada^[6,10].

Nesse contexto, a incorporação de silício nos filmes de *DLC* tem sido investigada, o que tem se revelado uma solução em potencial para algumas das desvantagens do *DLC* puro. Os resultados já disponíveis na literatura indicam que a incorporação do silício em *DLC* reduz a tensão residual^[10,11], aumenta a taxa de deposição do filme por *PACVD*^[12] (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* ou deposição química de vapor assistida por plasma), pode promover a aderência a substratos diversos^[13-15], sem perda de dureza^[16,17] e mantendo elevada a estabilidade térmica dos filmes resultantes^[18-20]. A incorporação de silício ainda inibe a grafitação e perda de hidrogênio^[21,22], reduz o coeficiente de atrito independentemente da umidade relativa^[23,24], aumenta a resistência à oxidação, umidade e à corrosão dos filmes^[25,26]. Portanto, com a incorporação de metais as notáveis propriedades do *DLC* continuam ampliando seu campo de aplicações tecnológicas^[12,27,28].

A avaliação das características do sistema recobrimento/substrato pode ser realizada por diversos ensaios que procuram qualificar e quantificar aspectos relacionados à topografia,

microestrutura, dureza, aderência, resistência ao desgaste, capacidade de propagar ou reter trincas, entre outras, e muito dessa avaliação pode ser realizada por meio de investigações tribológicas^[1,2,7,8].

Tribologia é o campo da ciência e tecnologia que trata da interação das superfícies em movimento relativo, onde fenômenos como fricção e desgaste são estudados^[2].

A principal propriedade do conjugado recobrimento/substrato é a aderência do recobrimento ao substrato e existem vários ensaios para caracterizá-la, tais como o ensaio de penetração (*indentation test*)^[29-31] e o ensaio de riscamento (*scracth test*)^[32-36]. E, complementando esse estudo tribológico do conjugado, podem-se obter outras informações importantes que irão caracterizar esse filme, tais como:

- morfologia^[37], tenacidade do recobrimento à fratura (K_{IC}) e tenacidade interfacial à fratura do conjugado (K_{II})^[29,38-40];
- espessura, dureza e tensões residuais intrínsecas ao crescimento do filme^[6,41-44];
- estrutura e composição química^[6,41-44];
- resistência à corrosão e porosidade^[25,26,29].

O conjugado de interesse, *DLC-Si* (*silicon-incorporated diamond-like carbon* ou Carbono tipo Diamante com Silício incorporado) preparado por *PACVD* e depositado sobre substrato macio (aço inox austenítico e policarbonato), apresenta um desafio para a quantificação da adesão prática do recobrimento (aderência obtida por meio de ensaios tribológicos) devido à baixa dureza do substrato em relação ao filme o que prejudica a análise dos resultados, culminando na necessidade de uma investigação sistematizada.

Na tentativa de contribuir para esses estudos, o Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies do SDT/CETEC/REDEMAT, em parceria com o Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ, realizou esse trabalho sobre a influência do teor de silício em filmes *DLC* na sua aderência e comportamento à penetração, quando depositado sobre aço inoxidável austenítico e policarbonato.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Contribuir para o desenvolvimento de filmes finos duros auto-lubrificantes do tipo *DLC-Si*.

2.2. Objetivos Específicos

- Investigar o comportamento à penetração de filmes de *DLC-Si* depositados sobre aço inoxidável austenítico e sobre policarbonato.
- Avaliar o efeito do teor de Silício incorporado aos filmes sobre suas propriedades mecânicas e tribológicas, por meio de técnicas específicas (penetração instrumentada, aderência por riscamento e por penetração) e auxiliares (perfilometria tridimensional e microscopia de força atômica).

2.3. Justificativas para o Trabalho

Filmes de *DLC* têm alta tensão residual que compromete seu uso, principalmente sua aderência^[1,2,7,8]. Para contornar essa limitação as equipes do Laboratório de Filmes Finos da COPPE e do Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies do CETEC têm investigado os benefícios da incorporação de Si^[6,10,31,45], mediante processos distintos de deposição. Nessas investigações uma questão central é a influência do Si sobre a dureza e aderência dos filmes, propriedades determinantes do sucesso dos respectivos processos. No entanto, as metodologias para a determinação dessas propriedades ainda são objeto de investigação. Portanto, com o intuito de contribuir para o desenvolvimento desses filmes investiu-se na aplicação de ensaios de penetração e riscamento para medir-se dureza e aderência de filmes finos duros sobre substratos macios.

O ensaio de riscamento é o mais utilizado para a caracterização da aderência de sistemas revestimento/substrato. Entretanto, ainda existem algumas dificuldades na análise dos resultados dessa técnica, como, por exemplo, a correlação entre a indicação do sinal acústico percebido pelo equipamento (sugerindo tal ponto como sendo o da carga crítica para um evento catastrófico) e o ponto fisicamente observado através da microscopia óptica correspondente à falha^[46,47]. Também há controvérsia sobre a relação entre carga crítica e aderência^[38]. Sendo assim, técnicas utilizando ensaios de penetração têm sido desenvolvidas e avaliadas como práticas alternativas para se avaliar quantitativamente a adesão prática de materiais compósitos^[31,46-48], possibilitando o cálculo da sua tenacidade interfacial à fratura^[39,47]. Contudo, não foram encontrados, nas bases de dados consultadas (acervo técnico do CETEC e UFOP/REDEMAT, Periódicos CAPES, “*Web of Science*” e “*Science Direct*”), trabalhos de outras equipes de instituições nacionais de ciência e tecnologia, que não do LEMS, que tenham empregado a técnica de penetração em plano para avaliação de aderência. Em escala internacional, a técnica ainda é pouco utilizada, apesar de estar clara a sua relevância.

Fato semelhante acontece para ensaios de penetração instrumentada, ensaios utilizados para a determinação de dureza e módulo de elasticidade de materiais, em escala nanométrica, por meio de levantamento de curvas de carga-descarga \times profundidade de penetração. Entretanto, ainda existem algumas dificuldades na análise dos resultados dessa técnica, como por exemplo, eliminar a influência do substrato dos resultados de dureza e módulo de conjugados, principalmente no caso de filme fino duro/substrato macio^[49,50]. Sendo assim, técnicas de análise dessas curvas geradas por ensaios de penetração instrumentada têm sido desenvolvidas e avaliadas como práticas alternativas para se superar essas dificuldades. Em escala internacional, esse método é bem difundido para filmes finos sobre substratos diversos. Entretanto, poucos foram os trabalhos^[51,52] encontrados nas bases de dados consultadas, com a autoria de outras equipes de instituições nacionais de ciência e tecnologia que não do LEMS, que tenham empregado essa técnica para a caracterização de filmes finos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Filmes de Carbono Tipo Diamante (*DLC*)

3.1.1. O Diamante, a Grafite e o *DLC*

O carbono é um elemento notável, central no desenvolvimento da vida e com características distintas e que ainda surpreende em termos da diversidade de configurações atômicas que tem podido formar consigo mesmo ou com outros elementos. Ele pode se apresentar nos estados de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1 (figura 3.1) e suas formas alotrópicas apresentam propriedades significativamente diferentes, conforme os estados de hibridização dos seus átomos.

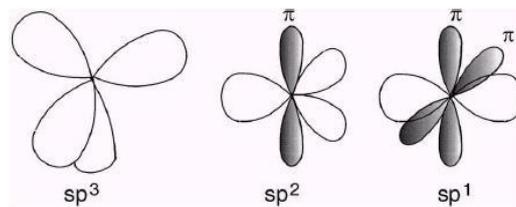


Figura 3.1. Os estados de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1 [5].

Na natureza, o carbono é encontrado em duas formas puras e cristalinas, a grafite e o diamante, em torno das quais a humanidade tem construído aplicações e cultura por séculos. No diamante, um semiconductor, os átomos de carbono estão no estado de hibridização sp^3 e, por isso, ele tem alta dureza^[5]. Em cada sítio sp^3 , os quatro elétrons de valência do carbono constituem cada um, um vértice dum tetraedro regular formado pela hibridização sp^3 , gerando assim quatro ligações σ com os átomos vizinhos. Os dois elétrons de cada ligação σ ocupam, então, os estados σ da banda de valência, estando separados dos estados vazios σ^* da banda de condução, por um *gap* de energia (energia necessária para que um elétron “salte” da banda de valência para a banda de condução) relativamente grande (5,5eV), figura 3.2. A força das ligações σ faz do diamante o sólido mais duro conhecido.

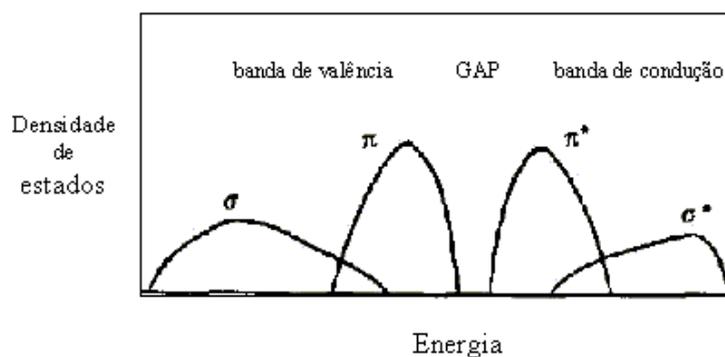


Figura 3.2. Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono^[5].

A outra forma natural do carbono, o grafite, é formada por um empilhamento de camadas de carbono com hibridização sp^2 , onde três dos quatro elétrons de valência formam uma estrutura planar trigonal composta por ligações σ fortes. O quarto elétron restante compõe um orbital π localizado em posição normal ao plano de ligações σ , podendo formar então ligações π com orbitais π de sítios adjacentes. Essas ligações, mais fracas que as ligações σ , são tratadas como forças de van der Waals e juntamente com as ligações σ fazem da grafite um material anisotrópico. As ligações π formam, em geral, estados ocupados π na banda de valência e estados vazios π^* na banda de condução. As ligações π ficam perto do nível de Fermi e o *gap* de energia entre os estados π e π^* é pequeno^[5]. A figura 3.3 mostra as estruturas do diamante e da grafite.

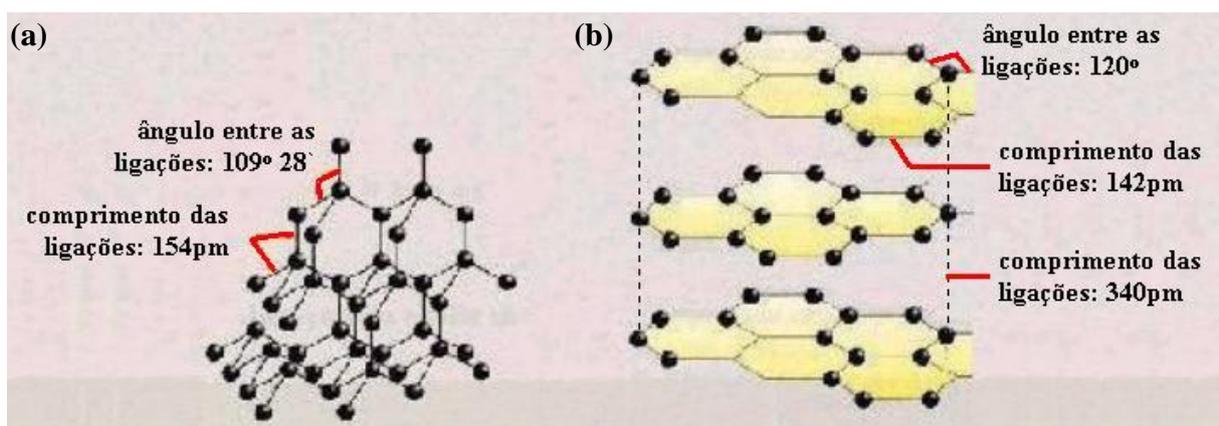


Figura 3.3. Representação das estruturas cristalinas do diamante (a) e da grafite (b)^[53].

Sendo assim, conhecendo as propriedades únicas que possui o diamante e a sua condição de não ser estável nas condições ambientes, entende-se o grande interesse por parte da

comunidade científica em sintetizá-lo. Diamantes sintéticos metaestáveis produzidos por meio de crescimento de fases cristalinas sob baixas pressões, mediante vaporização de cristais de diamante^[8,54], foram produzidos no início do século XX dando partida ao desenvolvimento de novos processos de síntese. Em 1970, Aisenberg, usando deposição por feixe direto de íons, produziu um material constituído de estados de hibridização sp^2 e sp^3 , com propriedades semelhantes às do diamante e contendo significativa quantidade de hidrogênio^[2]. A esse material deu-se o nome de Carbono tipo Diamante ou *DLC*.

As ligações sp^3 do *DLC* conferem a ele alta dureza, inércia química e eletroquímica, e propriedades ópticas atrativas em função do seu alto *gap*. Contudo, a presença das ligações sp^2 , se não controlada, compromete todas essas propriedades^[5,54,55], tabela III.1.

Filmes de *DLC* não consistem somente de carbono amorfo (a-C), mas também de ligas hidrogenadas (a-C:H). Apresentada por Jacob e Moller (1993), a figura 3.4 mostra a composição das várias formas de filmes *DLC* por meio de um “diagrama de fases ternário”^[5].

Tabela III.1. Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite^[5,54,55].

Propriedades	Material		
	Diamante	Carbono amorfo	Grafite
Estrutura cristalina	Cúbica $a = 3,567\text{Å}$	Amorfa, mistura de sítios sp^2 e sp^3	Hexagonal $a = 2,47\text{Å}$ $c = 6,79\text{Å}$
Densidade (g cm^{-3})	3,515	ta-C = 3,1 a-C:H duro = 1,6-2,2 a-C:H macio = 1,2-1,6 ta-C:H = 2,4	2,267
Estabilidade Química	Inerte, ácidos inorgânicos	Inerte, ácidos e solventes inorgânicos	Inerte, ácidos inorgânicos
Dureza (GPa)	100	ta-C = 80 a-C:H duro = 10-20 a-C:H macio = <10 ta-C:H = 50	-
Transparência	Ultra Violeta Visível Infravermelho	Visível Infravermelho	Opaco
Gap óptico (eV)	5,5	ta-C = 2,5 a-C:H duro = 1,1-1,7 a-C:H macio = 1,7-4 ta-C:H = 2,0-2,5	0
sp^3 (%)	100	ta-C = 80-88 a-C:H duro = 40 a-C:H macio = 60 ta-C:H = 70	zero
H (%)	zero	ta-C = 0 a-C:H duro = 30-40 a-C:H macio = 40-50 ta-C:H = 30	zero

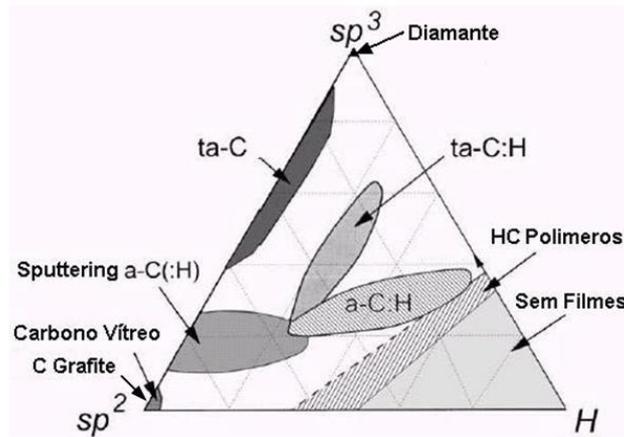


Figura 3.4. “Diagrama de fases ternário” de ligas de carbono amorfo hidrogenado^[5].

No canto inferior esquerdo desse diagrama estão os a-Cs com formação grafítica (C grafite), tais como o carbono vítreo. Já no canto inferior direito, é mostrada uma faixa que limita um triângulo cujas composições não levam à formação de filmes, pois as moléculas desta região se apresentam no estado gasoso. Nessa região polímeros hidrocarbonetados tipo polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$ são formados por átomos de carbonos ligados em cadeias lineares longas, ficando as outras duas bandas de valência restantes do carbono para serem usadas em ligações duplas ou com outros elementos, como o hidrogênio^[5].

Técnicas de deposição de vapor, tais como a de pulverização catódica ou *sputtering*, têm sido desenvolvidos para produzir a-Cs com maior percentual de ligações sp^3 , gerando uma quantidade maior de interconexões entre as moléculas, o que formaria redes com ligações fortes de C-C com alta cristalinidade. Sendo assim, segundo McKenzie (1996), se houver um aumento significativo na fração de ligações sp^3 a denominação sugerida para esse a-C é a de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) para distinguí-lo do a-C sp^2 . A deposição por pulverização catódica também serve para a produção de filme com característica grafítica, denominado carbono amorfo hidrogenado com baixo teor de hidrogênio (a-C:H)^[5].

Alguns métodos de deposição, tal como a deposição por *PACVD*, podem produzir composições no interior do diagrama, produzindo um carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) com um aspecto mais polimérico. Esse carbono amorfo contém uma porcentagem da ligação sp^3 não muito grande comparado com o ta-C, sendo que seu teor de hidrogênio está na faixa de 30 a 40%. Porém, um filme com maior índice de ligações sp^3 e menor índice de hidrogênio pode ser produzido por meio de reatores de *PACVD* com alta densidade de plasma. A alta

densidade de plasma promoveria uma maior desorganização e bombardeamento das moléculas, retirando hidrogênio das mesmas e substituindo-o por carbono, resultando em redes com maior conectividade. E esse filme seria, conforme Weiler (1994), chamado de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H). E finalizando, na parte superior do diagrama é onde se encontra os filmes mais parecidos com o diamante. Os espaços em branco do diagrama não são representados, pois ainda não foram produzidos filmes com essas características ou não foram estudados. Portanto, a posição específica de um material *DLC* nesse diagrama é determinada pelo sistema de deposição e seus parâmetros^[5].

Assim sendo, os filmes de *DLC* constituem materiais promissores para aplicações em vários campos da engenharia, tabela III.2.

Tabela III.2. Algumas aplicações para os filmes de *DLC*^[42,56].

Propriedade	Tipo de uso	Aplicação
Transparência no visível e na região do infravermelho	Recobrimentos ópticos	Recobrimentos anti-reflectivos e resistentes ao desgaste.
Alta dureza, resistência à corrosão e ao desgaste, baixo coeficiente de atrito.	Recobrimentos tribológicos	Recobrimentos protetores para dispositivos eletrônicos e ferramentas de corte.
Inércia química.	Recobrimentos quimicamente passivados	Camada protetora e anti-corrosiva para implantes biológicos e dispositivos eletrônicos.

3.1.2. Deposição de Filmes de Carbono Amorfo

3.1.2.1. Técnicas de Deposição

São vários os processos e técnicas para produção de filmes de *DLC*, processos que resultam em filmes de interesse científico e tecnológico^[5,44,54]. Entre as técnicas de deposição destacam-se a deposição física de vapor (*PVD - physical vapour deposition*) e a deposição química de vapor (*CVD - chemical vapour deposition*)^[2]. Técnicas de *PVD* constituem um grupo de processos nos quais a deposição de filmes ocorre por evaporação de um material sólido em alto vácuo, por meio de processos físicos. Técnicas de *CVD*, por outro lado, consistem em processos onde um sólido será depositado atomisticamente sobre um substrato através da interação química de gases reativos. Para ambas as técnicas, durante o processo de deposição é usual a utilização de algum tipo de bombardeamento iônico do filme, o que, associado à quantidade de hidrogênio presente no recobrimento, influenciará diretamente nas propriedades do material depositado^[44]. O hidrogênio, além de determinar a estrutura do filme em conjunto com os estados de hibridização do carbono, passiva as ligações insaturadas, controlando as propriedades elétricas e ópticas dos filmes, podendo afetar também as tensões internas^[56].

Dentre as técnicas de *CVD*, a mais utilizada é a deposição química de vapor assistida por plasma (*PACVD*)^[5] por possibilitar reações químicas em temperaturas mais baixas que as utilizadas nos processos convencionais de *CVD*. Isso permite aumentar em muito a diversidade de substratos a serem depositados.

3.1.2.2. A Técnica de *rf-PACVD*

A técnica de *rf-PACVD* (*radio frequency plasma assisted chemical vapour deposition* ou deposição química de vapor assistida por plasma de rádio-freqüência) pode ser implementada num reator com dois eletrodos de áreas iguais (sistema simétrico) ou áreas diferentes (sistema

assimétrico). A formação do plasma ocorre por meio da ionização de um gás introduzido entre esses dois eletrodos. Em sistemas assimétricos o eletrodo maior pode ser uma parte do próprio reator (câmara de deposição) e o eletrodo menor o porta-substratos. Para esse trabalho específico de mestrado foi utilizado um sistema assimétrico onde o catodo (eletrodo menor) é alimentado por um gerador de rádio-freqüência e o anodo (eletrodo maior) é aterrado ao circuito elétrico do equipamento. A figura 3.5 mostra esquematicamente um sistema de deposição por *rf-PACVD*.

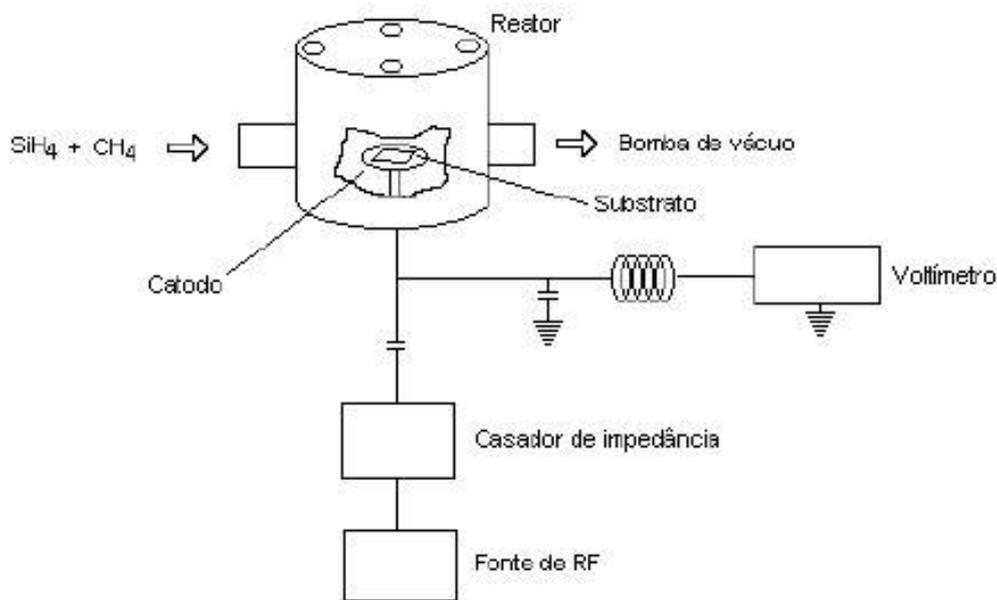


Figura 3.5. Representação esquemática de um sistema de deposição por *rf-PACVD*^[6].

Nesse sistema de deposição, pode-se polarizar o substrato por meio de um potencial negativo (*self-bias*) que atrairá para si íons positivos do gás ionizado, provocando seu auto-bombardeamento, estimulando assim alterações pertinentes no filme^[5,6]. Em geral, as rádio-freqüências utilizadas variam de 100kHz a 40MHz, sob pressões entre 50mtorr a 5torr. Nessas condições, as densidades de elétrons e íons positivos variam entre 10^9 e 10^{12}cm^{-3} , e os elétrons possuem energias entre 1 e 10eV^[6].

3.1.3. Estrutura Atômica de Filmes de *DLC*

A definição das propriedades dos filmes de *DLC* preparados por *rf-PACVD* é consequência dos parâmetros de deposição que caracterizam o bombardeio dos filmes^[6]. Para filmes derivados do metano, quanto maior é o aumento do *self-bias*, menores serão as quantidades de hidrogênio e de sítios sp^3 nos filmes, como mostra a figura 3.6^[5].

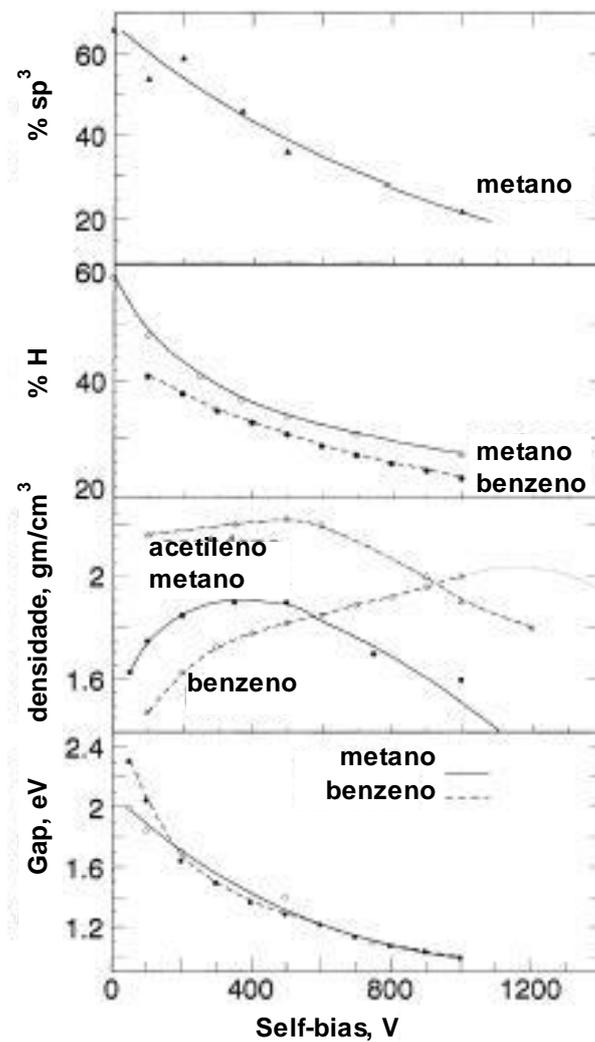


Figura 3.6. Fração de sítios sp^3 (hidrogenados ou não), concentração de hidrogênio, densidade e *gap* óptico *versus self-bias*, para filme de a-C:H depositados por *PACVD* empregando metano e benzeno como gases fornecedores de C^[5].

Modelos de estrutura molecular têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, todos baseados nas propriedades das ligações σ e π ^[5]. Modelos teóricos são construídos a partir da elasticidade de cada ligação individualmente e do grau de coordenação da rede.

Um dos modelos estruturais mais aceitos atualmente é o proposto por Robertson e O'Reilly (1987). O modelo propõe que sítios sp^2 tendem a se arranjar numa forma planar, formando pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp^2 distribuídos numa matriz amorfa sp^3 , figura 3.7. A organização desses sítios sp^2 controlaria as propriedades elétricas e o *gap* óptico, porque seus estados π estão muito próximos do nível de Fermi, enquanto a matriz sp^3 controlaria as propriedades mecânicas^[5].

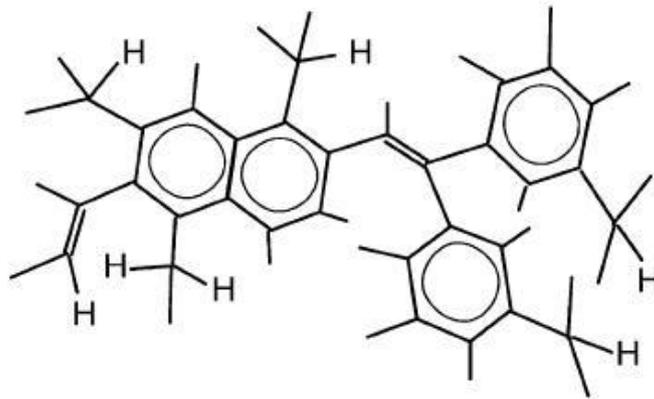


Figura 3.7. Representação esquemática da estrutura de uma ilha de a-C:H^[5].

3.1.4. Propriedades Mecânicas do DLC

3.1.4.1. Dureza e Módulo de Elasticidade

Muitas das propriedades mecânicas de filmes finos de a-C:H são medidas com técnicas de ultramicroindentação, tais como dureza e módulo de Young ou de elasticidade^[5].

Jiang *et al.* (1989) investigaram a relação entre a dureza e o módulo de elasticidade de filmes a-C:H produzidos com metano e a variação do *self-bias*, figuras 3.8 e 3.9, respectivamente^[5]. A figura 3.8 mostra que a dureza é baixa para baixos valores de *self-bias* (filmes a-C:H

poliméricos); aumenta passando por um máximo, declinando em seguida com o aumento contínuo do *self-bias*, indicando a formação de filmes com caráter mais grafítico. Já o módulo de elasticidade, figura 3.9, é maior para baixos valores de *self-bias*, estando seu máximo em torno de 100V, acontecendo, então, decréscimo do módulo com o aumento de *self-bias*. Koidl *et al.* (1990) continuaram a investigação sobre dureza com filmes produzidos com benzeno, mas, a dureza dos filmes obtidos atingiu um máximo com valores de *self-bias* em torno de 1.000V (figura 3.8). Tais valores de dureza foram justificados, para o caso do metano, pela dependência dos mesmos à densidade e ao módulo de elasticidade do filme e, para o caso do benzeno, também pela dependência à densidade do filme^[5].

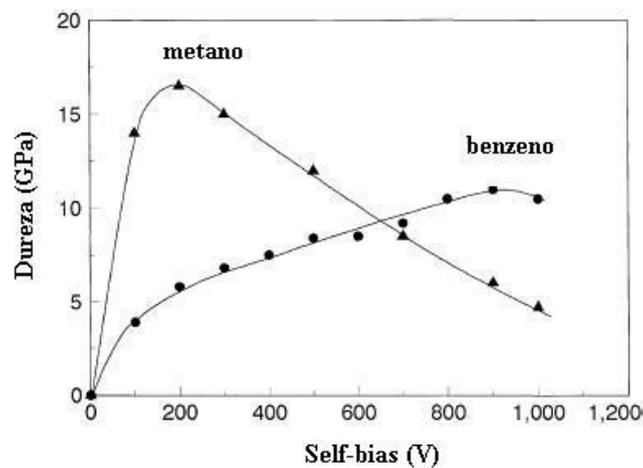


Figura 3.8. Variação da dureza do a-C:H em função do *self-bias*, para filmes produzidos com metano e benzeno^[5].

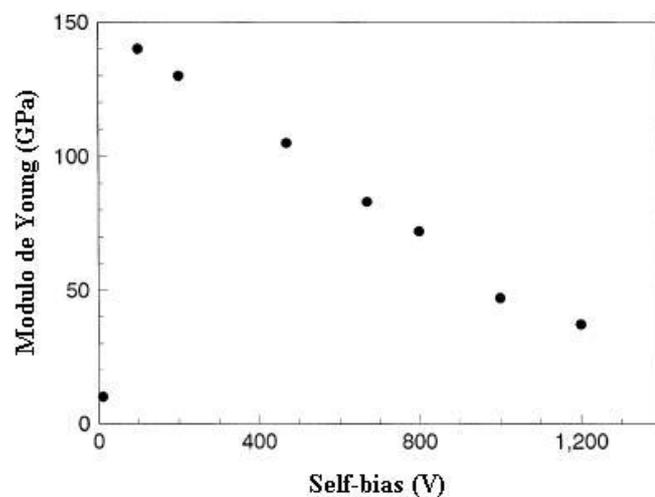


Figura 3.9. Variação do módulo de Young do a-C:H em função do *self-bias*, para filmes produzidos com metano^[5].

Comportamento semelhante também foi observado por Bull^[44] para filmes a-C:H, derivados do metano, depositados por *rf-PACVD* (figura 3.10).

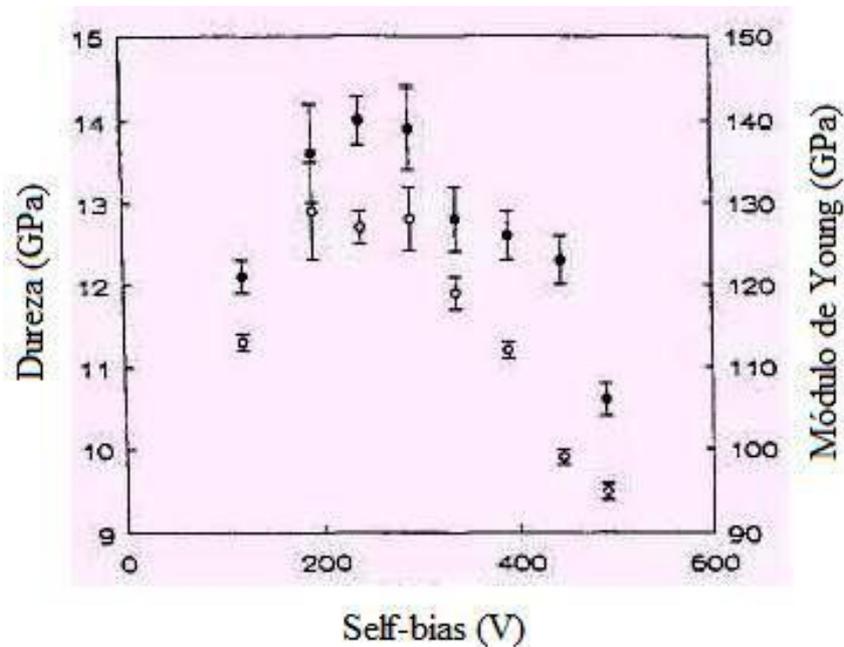


Figura 3.10. Medidas de nanoindentação sobre filmes a-C:H como função do *self-bias* mostrando os valores de dureza (●) e módulo de Young (○)^[44].

3.1.4.2. Tensões Residuais e Aderência

Uma das funções de filmes de *DLC* mais procurada é como camada protetora contra desgaste. Pensando assim, quanto maior a espessura do filme, maior seria sua vida útil. Contudo, essa espessura é limitada pela tensão compressiva do filme. Um filme de espessura h delaminará quando a energia elástica por unidade de volume esperado para a tensão, σ , exceder a energia de fratura da superfície, γ , ou seja, superará a sua força de adesão, inequação 3.1^[5]:

$$h \geq \frac{4\gamma E}{\sigma^2} \quad (3.1)$$

onde E é o módulo de elasticidade.

Tensões residuais podem ser introduzidas no recobrimento de várias maneiras. Processos de deposição envolvem temperaturas altas em relação à temperatura ambiente. A diferença de coeficientes de dilatação entre o filme e o substrato produz tensões residuais na interface filme/substrato durante o resfriamento, podendo até fraturar o filme. O bombardeamento de íons com alta energia durante o crescimento também gera tensões residuais. Essas tensões na interface são cisalhantes e produzem forças que mantêm a tensão biaxial no revestimento, forçando o substrato a se fletir^[3].

Em consequência das elevadas tensões residuais apresentadas pelos filmes de *DLC*, eles podem ser separados em dois grandes grupos: *DLC* puro e *DLC* com incorporação de metais ou com camadas intermediárias. O primeiro tende a ser usado onde a pressão de contato é relativamente baixa e onde o calor gerado também é baixo. O outro grupo se destaca para as aplicações nas quais ocorreriam um maior choque térmico, podendo acontecer numa temperatura acima de 300°C^[42].

Várias estratégias têm sido usadas para possibilitar o aumento da espessura do filme de *DLC*, buscando-se garantir uma boa adesão entre o filme e o substrato. Uma possibilidade é a pré-ativação do substrato^[5,9,28]. Isso pode-se conseguir com a limpeza da superfície do substrato por um bombardeamento iônico antes da deposição. Recentemente tem sido notado que não há necessariamente uma correlação direta entre o módulo de elasticidade e a tensão residual, mostrando que é possível produzir filmes com alto módulo e baixa tensão^[5].

É possível, também, promover uma modificação da superfície do substrato ou usar multicamadas para promover um alívio da tensão residual. Nitretação a plasma pode ser usada como um processo de pré-ativação do substrato^[9,28] e carbetos de silício, cromo ou tungstênio podem ser depositados antes do filme de *DLC*^[5]. Há registros de filmes ta-C espessos formados com deposição sobre camadas intermediárias menos duras, tais como alumínio, cobre ou titânio. A idéia é que a camada intermediária absorva os efeitos de tensão compressiva^[5].

Outra alternativa que tem sido investigada é a incorporação de outros elementos, inclusive metais, nos filmes de *DLC*. A incorporação de metais reduz a tensão residual, aumenta a dureza e a tenacidade, produzindo, contudo, filmes opacos^[5]. Já filmes *DLC* com silício

incorporado têm apresentado uma redução na tensão residual interna^[10-13], com alta taxa de deposição do filme^[12] apresentando uma boa aderência a substratos diversos^[13-15], com alta dureza^[16,17].

3.1.4.3. Coeficiente de Atrito e Resistência ao Desgaste

Filmes de *DLC* apresentam baixos valores de coeficiente de atrito^[5,9]. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de a superfície do diamante ser normalmente inerte, já que suas ligações insaturadas são passivadas por ligações C-H, sugerindo, assim, que tais ligações mais fracas seriam quebradas em detrimento das ligações C-C, preservando a sua estrutura. Contudo, estudos nessa área revelaram que o coeficiente de atrito dos filmes de *DLC* aumenta fortemente com a umidade (figura 3.11)^[5].

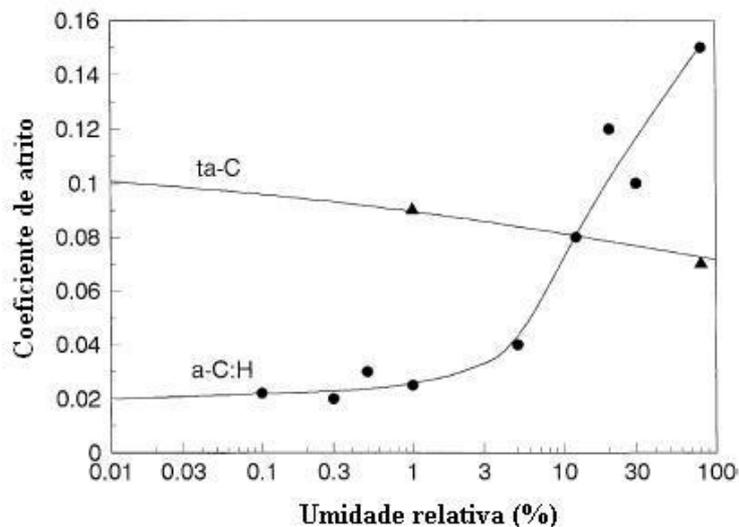


Figura 3.11. Variação do coeficiente de atrito com a umidade relativa para filmes a-C:H e filmes ta-C^[5].

Outra propriedade interessante dos filmes de *DLC* é sua elevada resistência ao desgaste. A taxa de desgaste é inversamente proporcional à dureza do filme e já foram registrados valores de taxa de desgaste na ordem de $10^{-9} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ para o ta-C e de 10^{-6} a $10^{-7} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ para o a-C:H^[5]. Contudo, para temperaturas acima de 400°C , a baixa estabilidade térmica dos filmes

de *DLC* pode permitir a grafitação das redes sp^3 e a perda de hidrogênio da sua estrutura molecular, resultando em altas taxas de desgaste^[6].

3.2. Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado com Silício Incorporado

A tensão residual interna nos filmes de *DLC* é o maior inibidor da sua utilização em aplicações tribológicas porque, como já foi comentado, contribui para uma baixa adesão do sistema filme/substrato e limita a espessura do filme. Buscando superar essa limitação, pesquisadores têm investigado os benefícios da incorporação de metais nos filmes, com destaque para o silício^[6,10,13].

Nesse contexto, a incorporação de silício nos filmes de *DLC* (*DLC-Si*) tem se mostrado uma solução em potencial para algumas das desvantagens do *DLC* puro: redução da tensão residual^[10,11] mantendo alta a dureza^[16,17], aumento da taxa de deposição do filme por *PACVD*^[12], melhora da aderência a substratos diversos^[13-15]. A incorporação de Si ainda inibi a grafitação e perda de hidrogênio^[21,22], mantendo baixo o coeficiente de atrito independentemente da umidade relativa^[23,24], aumentando a resistência à oxidação, umidade e corrosão^[25,26].

O silício tem três efeitos benéficos principais: pode promover ligações sp^3 por meio químico sem promover hibridização sp^2 ; aumenta a estabilidade térmica do hidrogênio e mantém baixo o coeficiente de atrito para condições de umidade elevada^[5].

Damasceno *et al.*^[6,12] desenvolveram filmes de *DLC-Si* a partir de misturas gasosas com diferentes concentrações de SiH_4 e CH_4 , com várias condições de *self-bias*, utilizando a técnica *rf-PACVD*. Os resultados obtidos mostraram que, aumentando a proporção de SiH_4 na mistura SiH_4+CH_4 , há um aumento da concentração de Si incorporado e da taxa de deposição do filme, figura 3.12. Já com o aumento do *self-bias*, e o conseqüente aumento do bombardeio iônico, átomos de hidrogênio seriam arrancados da superfície do filme em formação, diminuindo, assim, a fração de hidrogênio nos filmes, figura 3.13.

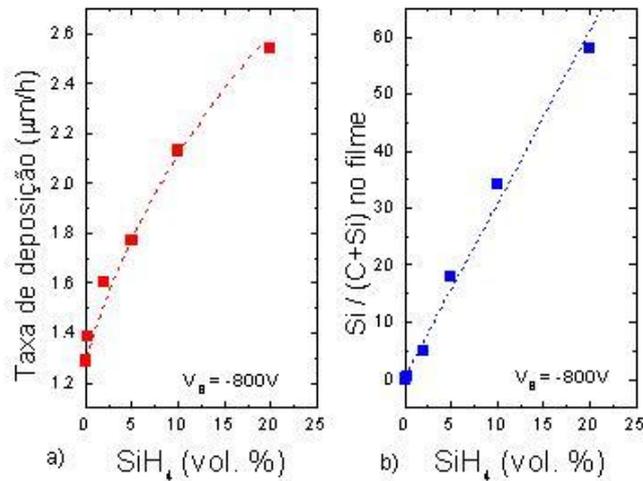


Figura 3.12. Variação da (a) taxa de deposição e da (b) razão Si/(C+Si) em relação à fração de SiH_4 na mistura gasosa para um *self-bias* de $-800V$ ^[6].

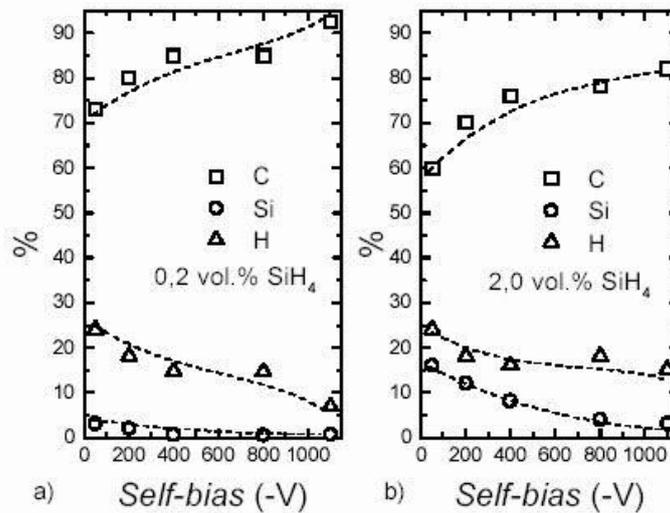


Figura 3.13. Variação da composição atômica de filmes *DLC-Si* preparados com 0,2 e 2,0vol.% de SiH_4 no plasma em relação ao *self-bias*^[6].

Baia Neto *et al.*^[10] e Vassell *et al.*^[43] investigaram a influência da incorporação de silício nos filmes de *DLC*. Eles observaram que a incorporação de silício nos filmes possibilitou uma significativa redução dos valores de tensão interna, enquanto os valores de dureza se mantiveram estáveis para uma faixa de percentual atômico de Si, figuras 3.14 e 3.15.

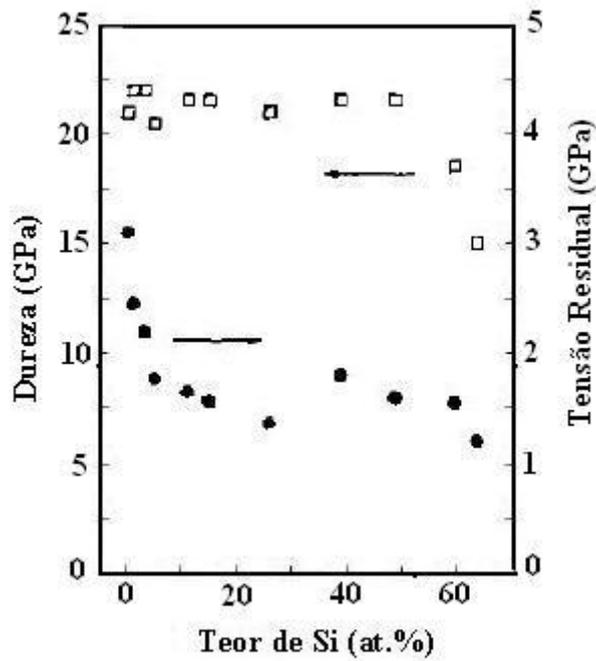


Figura 3.14. Variação das tensões residuais internas (●) e dureza (□) para filmes $DLC-Si^{[10]}$.

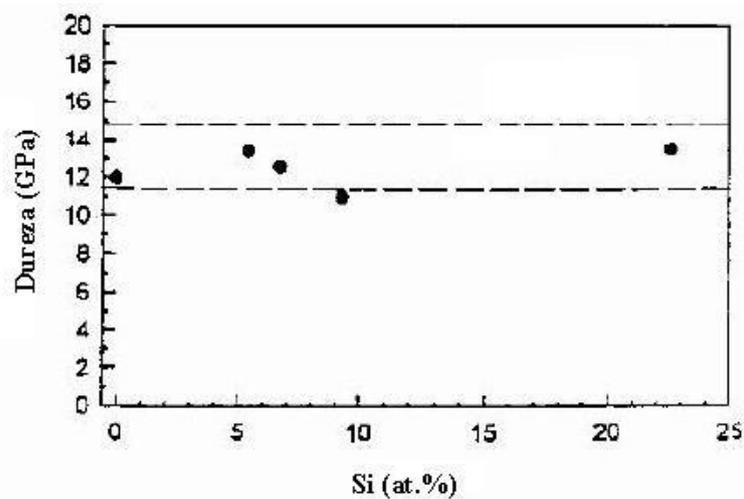


Figura 3.15. Comportamento da dureza de filmes $DLC-Si$ em relação à concentração de Si. A linha pontilhada indica a faixa de dureza para filmes de $DLC^{[43]}$.

Damasceno *et al.*^[6,12], investigando filmes de $DLC-Si$ derivados de metano (CH_4) e silano (SiH_4), também observou semelhante comportamento para seus filmes: o aumento do teor de Si incorporado no filme, proporcionado pelo aumento do teor de SiH_4 na mistura SiH_4+CH_4 , promoveu uma significativa redução dos valores de tensão residual, figura 3.16, mantendo um patamar elevado para os valores de dureza.

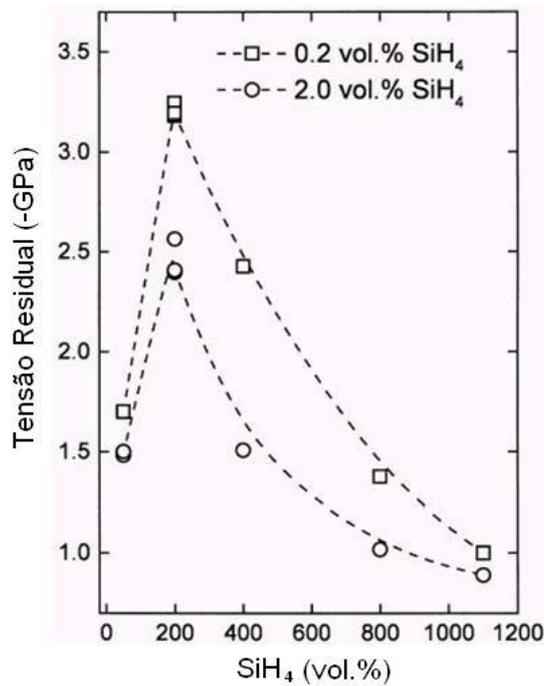


Figura 3.16. Variação da tensão interna em relação à fração de SiH₄ utilizada na mistura gasosa para filmes de *DLC-Si* depositados por *rf-PACVD* com $V_B = -800V$ ^[12].

Baia Neto *et al.*^[10] e Camargo JR. *et al.*^[18], utilizando-se das técnicas de espectroscopia de infravermelho e de recuo elástico (*ERDA - elastic recoil detection analysis*), concluíram que átomos de carbono são substituídos por átomos de Si na estrutura do filme de *DLC-Si*, figura 3.17. Segundo esses autores, com a incorporação de Si na estrutura do *DLC*, um mecanismo de alívio de tensões seria gerado em virtude de uma contribuição que o Si daria para o aumento do número de coordenação médio da rede (Z), uma vez que^[10,18]:

- as ligações com o hidrogênio não são alteradas pela adição de silício;
- os átomos de silício, que substituem os átomos de carbono, só apresentam número de coordenação quatro;
- resultados de espectroscopia Raman sugerem um aumento da razão sp^3/sp^2 .

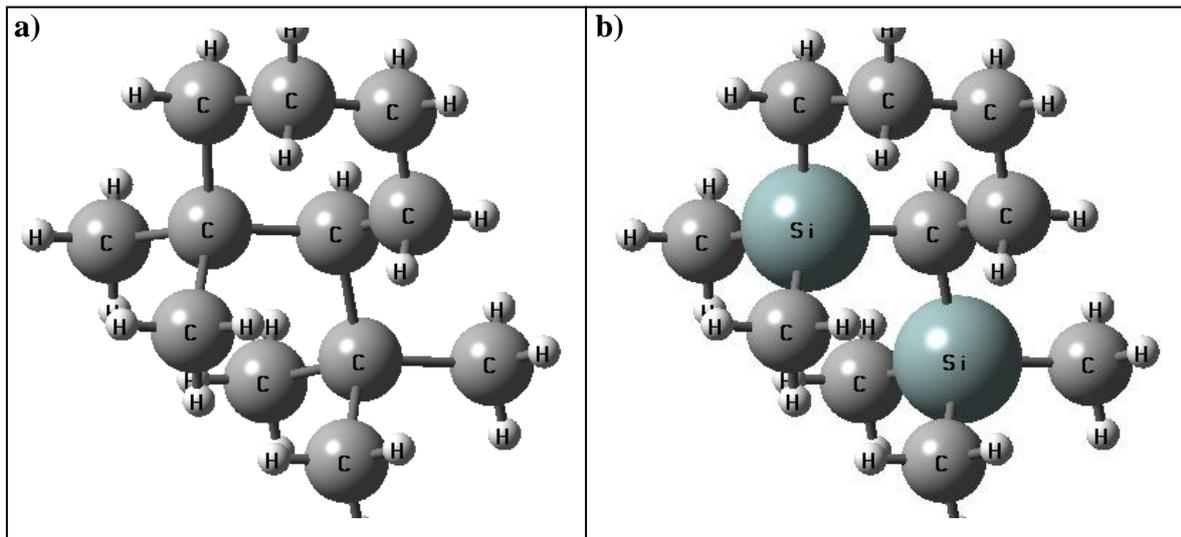


Figura 3.17. Representação esquemática da estrutura de um filme de *DLC*: a) *DLC* puro; b) *DLC* com Si incorporado.

Continuando os seus trabalhos de investigação sobre o mecanismo de alívio de tensões provocado pela incorporação de Si em filmes de *DLC*, Baia Neto *et al.*^[10] e Camargo JR. *et al.*^[18,21] utilizaram medidas de efusão de hidrogênio em amostras com diferentes concentrações de Si (figura 3.18) e seus resultados mostraram que, com o aumento do teor de Si no filme o pico de efusão fica mais largo e se desloca para temperaturas mais elevadas. Para filmes de a-C:H, picos estreitos podem ser atribuídos, segundo diversas observações experimentais, à explosão de vazios (poros) isolados e picos largos a uma alta densidade de poros interconectados. Sendo assim, segundo os autores, a figura 3.18 mostra a superposição de ambos os mecanismos: à medida que se adiciona Si o mecanismo de evolução de hidrogênio por dessorção através de uma rede de poros predomina sobre aquele através da explosão de poros isolados. A incorporação de Si resultaria então num material menos compacto, com uma maior densidade de poros, o que poderia contribuir para o alívio de tensões nos filmes.

Wu e Hon^[57,58], também pesquisaram sobre filmes de *DLC-Si*. E sobre o mecanismo de alívio de tensões para filmes de *DLC-Si*, eles concluíram que o fato de ser o comprimento da ligação Si-C (1,89Å) maior que o da ligação C-C (1,54Å) poderia permitir uma maior flexibilidade da estrutura quando solicitada.

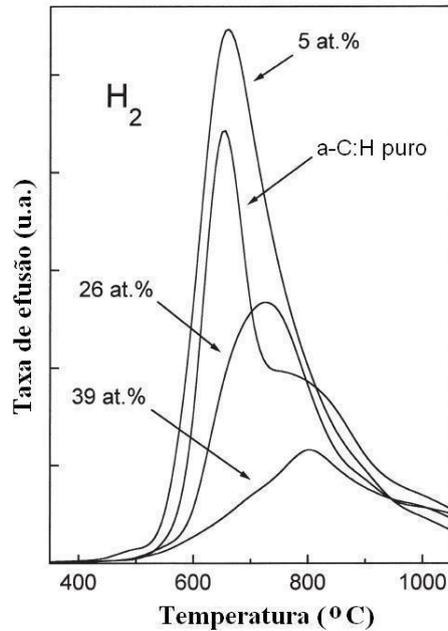


Figura 3.18. Espectro de efusão de hidrogênio para filmes de a-C:H puro e com concentrações de Si de 5at.%, 26at.%, 39at.%^[18].

Outra importante propriedade tribológica, o coeficiente de fricção, foi investigada por Oguri *et al.*^[23] e Kim *et al.*^[24]. Segundo esses autores, a incorporação de Si nos filmes de *DLC* diminuiu o coeficiente de atrito entre o filme e a esfera de aço utilizado, além de estabilizar o coeficiente de atrito com o aumento do teor de Si incorporado no filme, figura 3.19.

Um outro efeito importante da incorporação de Si em filmes *DLC* é a inibição do processo de grafitação e perda de hidrogênio com a temperatura. Camargo JR. *et al.*^[18] e Damasceno *et al.*^[6], utilizando espectroscopia Raman mostraram que a presença de Si na estrutura de filmes de *DLC* inibem a perda de hidrogênio. Segundo as observações desses pesquisadores, o formato do espectro Raman para os filmes de *DLC-Si* não sofre grandes alterações com o aumento do teor de Si incorporado, figura 3.20, além de deslocar o pico G para números de onda mais baixos. Esse último indicaria uma redução do caráter sp^2 dos filmes de *DLC-Si*, uma vez que o Si somente faz ligações com coordenação quatro e isso diminuiria a probabilidade de que a estrutura do filme viesse a sofrer uma transformação do tipo $sp^3 \rightarrow sp^2$, devido à estabilização da mesma pelos átomos de Si.

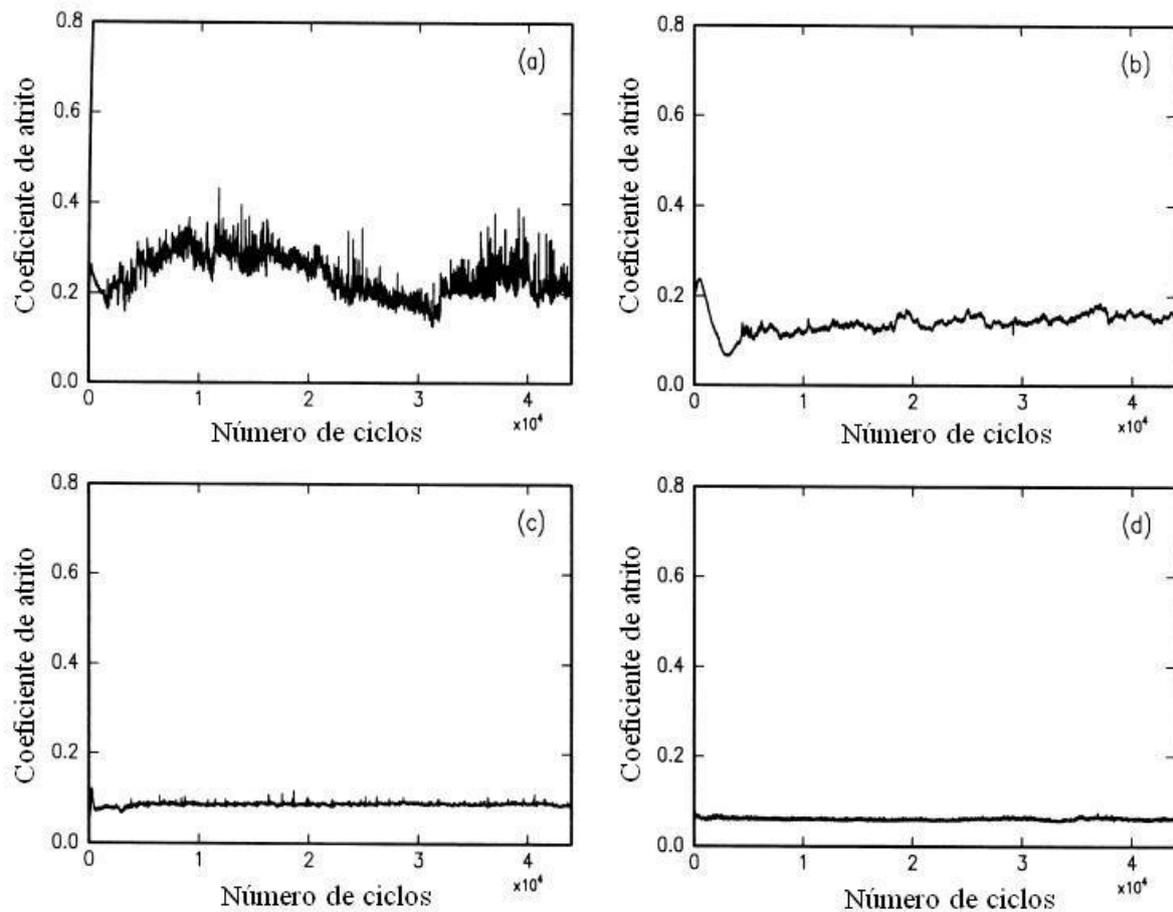


Figura 3.19. Evolução do coeficiente de atrito entre filmes de *DLC-Si* e esferas de aço: (a) filme de *DLC* puro; (b) *DLC-Si* com 0,5at.%; (c) *DLC-Si* com 5at.%; (d) *DLC-Si* com 9,5at.%^[24].

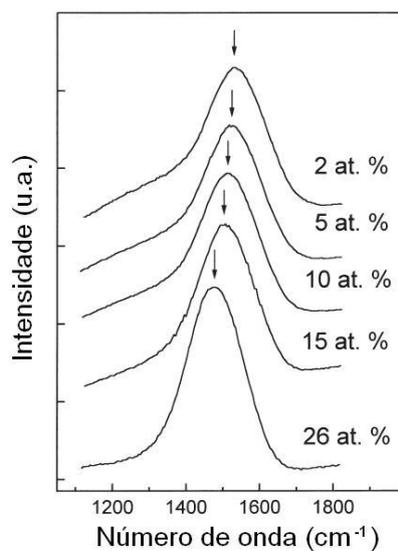


Figura 3.20. Espectros Raman para filmes de *DLC-Si* com teores de Si de 2at.%, 5at.%, 10at.%, 15at.%, 26at.%^[18].

4. PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia proposta para esse trabalho constitui-se da realização de avaliações tribológicas comparativas da aderência pelas técnicas de riscamento e penetração no plano, tendo, como material para investigação, filmes de *DLC-Si* depositados por *rf-PACVD* sobre substratos de policarbonato (*DLC-Si/PC*) e aço inox austenítico (*DLC-Si/inox*). Esses filmes foram produzidos pelo Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ com porcentagens de silano (SiH_4), metano (CH_4), *self-bias* e espessura (t), conforme mostrado na tabela IV.1.

Tabela IV.1. Amostras de *DLC-Si* produzidas por *rf-PACVD*.

% SiH_4	% CH_4	Bias (-V)	t (μm)	Substrato
2	98	400	1	policarbonato e aço inox
5	95	400	1	
10	90	400	1	

4.1. Caracterização dos Filmes

4.1.1 Aderência

4.1.1.1. Aderência por Riscamento no Plano (*Scratch Test*)

A aderência de um recobrimento é dada pela energia necessária para separá-lo de um substrato sobre o qual foi depositado. Se a aderência for inadequada à aplicação, pode ocorrer desprendimento do recobrimento e exposição do substrato, podendo levar o conjugado substrato/recobrimento a uma falha catastrófica^[30]. O recobrimento se separa do substrato para minimizar a energia elástica armazenada^[32]. Os critérios de atribuição de falha supõem

que a carga na qual ocorre um evento (carga crítica para o evento) é uma boa medida da aderência do filme ao substrato^[33].

Sendo assim, o ensaio de riscamento foi desenvolvido para testar a capacidade que o recobrimento possui de resistir ao arrancamento provocado por um penetrador. Esse ensaio foi desenvolvido para avaliar a adesão prática, o coeficiente de atrito e a tenacidade de recobrimentos, mas pode também ser usado para medir a dureza de materiais. A figura 4.1 mostra um equipamento utilizado para realizar o ensaio.



Figura 4.1. Equipamento de ensaio da adesão prática por riscamento Revetest[®]. Em detalhe o sistema de aplicação de carga com emissão acústica e o sistema de observação dos eventos.

O teste de riscamento consiste, então, num ensaio que pode impor a uma superfície um processo de falha. O ensaio baseia-se em deslocar um penetrador com ponta de diamante do tipo Rockwell C sobre o recobrimento, com carga constante ou progressiva, provocando um risco, figura 4.1. A carga crítica, L_c , é associada a um evento bem definido. Pode-se obter a carga crítica para o momento em que, durante o riscamento, o recobrimento é destacado parcial ou totalmente. Quanto maior a carga crítica melhor a performance do recobrimento^[35]. A carga crítica é dada pela equação 4.1:

$$L_c = \left(\frac{\pi \cdot d_c^2}{8} \right) \left(\frac{2 \cdot E \cdot W}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

onde L_c a é carga crítica; d_c é a largura da trilha formada pelo risco; E é o Módulo de Young do recobrimento, que tem espessura t ; W é o trabalho de adesão, dado por: $W = \gamma_s + \gamma_r - \gamma_{sr}$, sendo γ_s é a energia superficial do substrato, γ_r é energia superficial do recobrimento e γ_{sr} a energia superficial do sistema recobrimento/substrato^[59].

Durante o teste de riscamento, esquematizado na figura 4.2, quando atingida a carga crítica, o recobrimento pode trincar-se ou desprender-se do substrato. Quando isso ocorre, ruídos emitidos pelos processos de fratura do recobrimento são captados por um transdutor piezelétrico e apresentados em forma de gráficos pelo software específico do equipamento. A análise da aderência entre o substrato e o recobrimento então será feita com a comparação desses gráficos e uma análise visual da superfície riscada. A partir desse ensaio de riscamento, considerando-se a razão entre a força tangencial, F_t , e a força normal, F_n , pode-se obter o coeficiente de atrito efetivo do material em estudo, μ_{ef} , equação 4.2:

$$\mu_{ef} = \frac{F_t}{F_n} \quad (4.2)$$

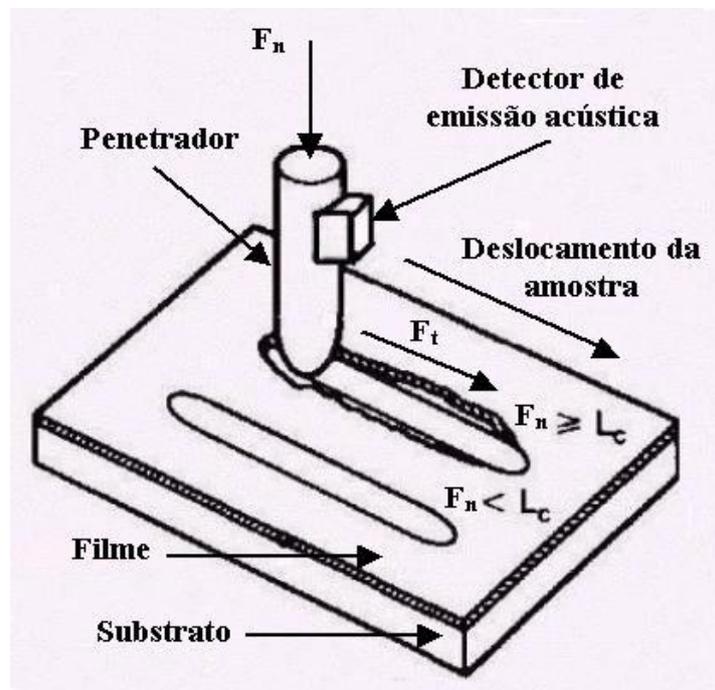


Figura 4.2. Representação esquemática de um ensaio de riscamento^[59].

Um desses gráficos que podem ser gerados com os dados obtidos com o ensaio de riscamento é o gráfico de coeficiente de atrito *versus* força normal. Dyrda *et al.*^[36], durante a realização de ensaios de riscamento de filmes de nitreto de titânio (TiN) sobre aço rápido, notou que nos gráficos de coeficiente de atrito *versus* carga aplicada (F_n), figura 4.3, o filme de TiN apresentava um comportamento friccional até uma carga de aproximadamente 4,8kg e, imediatamente, outro comportamento com o aumento da carga. Tal mudança foi confirmada com observações por microscopia óptica. Ele então ajustou segmentos de reta a essas regiões do gráfico e obteve um valor de carga crítica com o cruzamento desses segmentos de reta. Sendo assim, ele concluiu que houve um evento catastrófico pontual significativo que permitiu uma mudança no comportamento friccional do filme. E a esse evento pontual ele determinou como sendo correspondente a carga crítica para falha do recobrimento.

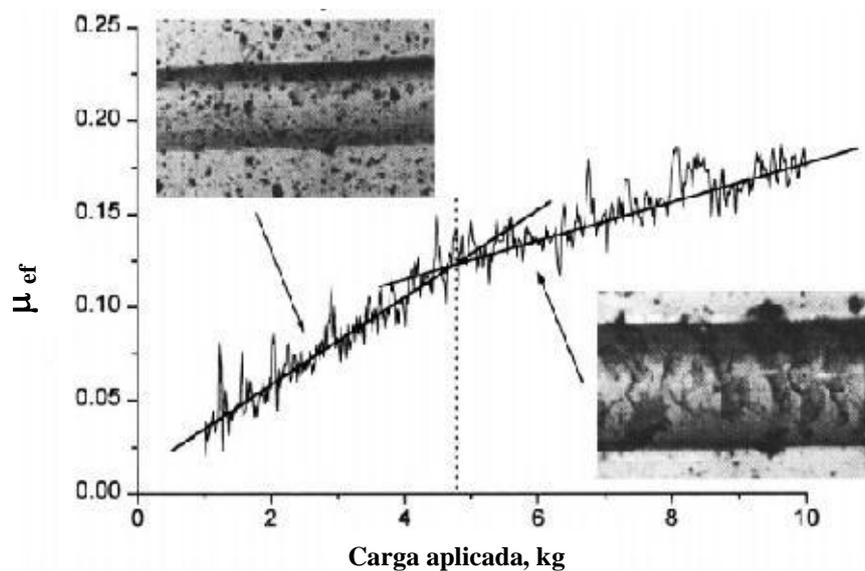


Figura 4.3. Coeficiente de atrito efetivo *versus* carga vertical aplicada para recobrimento de TiN sobre aço rápido^[36].

O estado da superfície também interfere na determinação de cargas críticas. Para baixos valores de rugosidade da superfície (valores menores que 100nm), o riscamento não acusa cargas críticas diferentes quando executados paralelamente ou perpendicularmente à direção de polimento. Quando a rugosidade aumenta, os valores de cargas críticas para riscamentos executados paralelamente à direção de polimento são maiores^[60].

Sendo assim, os ensaios de aderência por riscamento no plano foram realizados num equipamento de ensaio REVETEST Scracth Tester, do fabricante CSEM[®], atualmente

denominado CSM Instruments. O Revetest[®], figura 4.1, é um equipamento instrumentado e controlado por software específico. Os parâmetros utilizados para os ensaios nos conjugados *DLC-Si/inox* e *DLC-Si/PC* encontram-se nos quadros 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tipo de carregamento	Progressivo
Tipo de penetrador	Rockwell C
Carga de aplicação	20N
Velocidade de aplicação	60N/min
Velocidade de deslocamento horizontal	30N/min
Sensibilidade de emissão acústica	3
Quantidade de riscos	3

Quadro 4.1. Parâmetros para ensaios de riscamento no *DLC-Si/inox*.

Tipo de carregamento	Progressivo
Tipo de penetrador	Rockwell C
Carga de aplicação	20N
Velocidade de aplicação	60N/min
Velocidade de deslocamento horizontal	30N/min
Sensibilidade de emissão acústica	20
Quantidade de riscos	3

Quadro 4.2. Parâmetros para ensaios de riscamento no *DLC-Si/PC*.

Os riscos foram realizados a uma distância de 5mm da borda das amostras, aproximadamente. A distância entre os riscos foi determinada durante os ensaios.

4.1.1.2. Aderência por Penetração no Plano (*Indentation Test*)

O ensaio de riscamento é o ensaio de aderência mais utilizado para a caracterização de filmes duros. Entretanto, ainda existem algumas dificuldades na análise dos resultados dessa técnica, como, por exemplo, a correlação entre a indicação do sinal acústico percebido pelo equipamento (sugerindo tal ponto como sendo o da carga crítica para o evento catastrófico) e o ponto fisicamente observado através do microscópio óptico^[46]. Sendo assim, técnicas que utilizam somente ensaios de penetração têm sido desenvolvidas como práticas alternativas para se avaliar quantitativamente o estado de adesão de materiais compósitos^[31,46-48],

possibilitando o cálculo da tenacidade à fratura do filme e da tenacidade interfacial à fratura do conjugado^[39,40,47,48].

Sendo uma técnica de carregamento estático, o ensaio consiste na realização de penetrações com cargas diversas contra um filme duro, até que uma carga crítica, P_{cr} , promova uma trinca lateral que emerge, preferencialmente, na periferia da indentação. A técnica é ilustrada na figura 4.4. Para realizar tal ensaio é utilizado um penetrador Rockwell C e as trincas são observadas por meio de microscopia óptica. As trincas laterais medidas são relacionadas com a adesão prática do revestimento ao substrato. A deformação plástica do substrato, induzida pelo penetrador, força o filme na superfície em torno da impressão, para deformá-lo elasticamente. A energia de tensão armazenada no filme representa a força necessária para o destacamento do mesmo. Sendo assim, a taxa de liberação de energia da trinca interfacial é igual à taxa de liberação da energia de tensão crítica da interface. O raio da delaminação é, assim, uma referência para a medida da adesão prática.

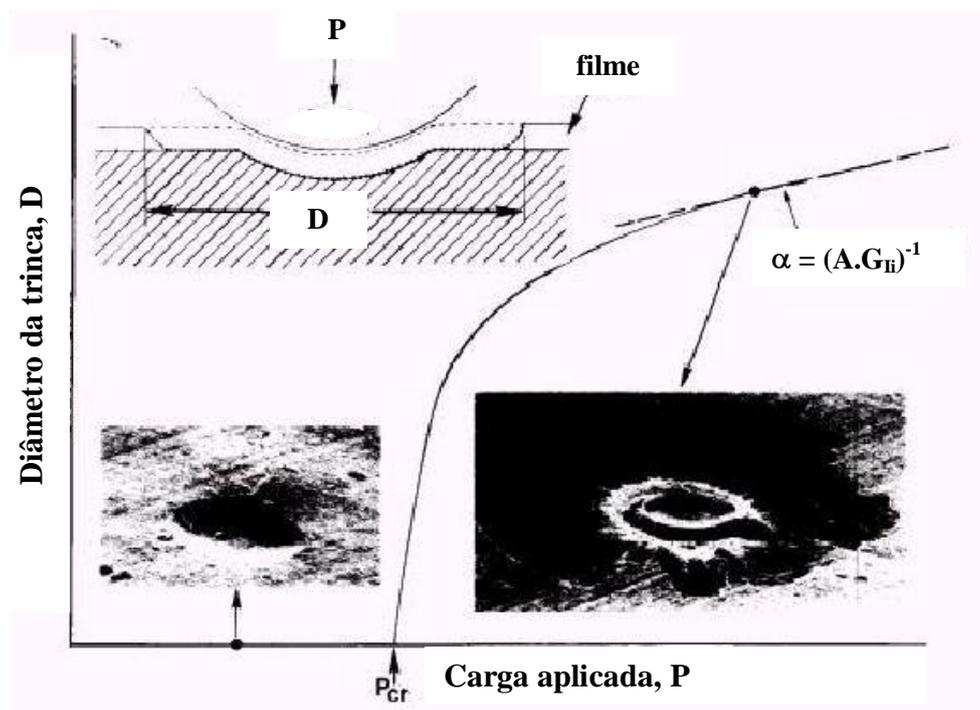


Figura 4.4. Representação esquemática do ensaio de aderência por penetração no plano usando penetrador Rockwell C^[47].

Da inclinação da parte linear da função tamanho de trinca lateral *versus* carga aplicada, α , quando conhecido o material em análise (constante A), pode ser inferida a taxa de liberação de

energia de deformação (*strain-energy release rate* - G_{II})^[61], propriedade utilizada para o cálculo da tenacidade interfacial à fratura, K_{II} , equação 4.3:

$$K_{II} = \left(\frac{G_{II} \cdot E_c}{1 - \nu_c^2} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

onde, E_c e ν_c são o módulo de elasticidade e o coeficiente Poisson do revestimento, respectivamente^[47].

Essa interessante abordagem foi proposta por Jindal *et al.*^[47], após ter adaptado uma aproximação introduzida primeiramente por Chiang (1981), que implica numa medida quantitativa da adesão prática. A aproximação é empírica e similar ao modelo de indentação de Palmqvist, empregando o diâmetro lateral da trinca contra a carga da penetração que a promove, para avaliar quantitativamente a adesão prática como uma medida de tenacidade interfacial à fratura^[40,47,48].

Sendo assim, os ensaios de aderência por penetração no plano foram realizados num durômetro Wolpert/Instron. Para realizar esses testes, um penetrador Rockwell C foi utilizado com as cargas programadas para ensaios de dureza Vickers. Depois das impressões feitas, as amostras foram observadas num microscópio óptico com aumento de .50x, onde as trincas laterais foram medidas. Os parâmetros utilizados para os ensaios nos conjugados *DLC-Si/Inox* e *DLC-Si/PC* encontram-se no quadro 4.3.

Tipo de penetrador	Rockwell C
Carga de aplicação	3, 5, 10, 20, 50kg
Tempo de aplicação	15s
Quantidade de penetrações	3

Quadro 4.3. Parâmetros para ensaios de penetração no plano.

As penetrações foram realizadas a uma distância de 5mm da borda das amostras, aproximadamente. A distância entre as penetrações foi determinada durante os ensaios.

4.1.2. Penetração Instrumentada

Ensaio de penetração têm sido usados para a medição de propriedades mecânicas de materiais, tais como dureza e módulo de elasticidade. Em tais ensaios, uma ponta dura, tipicamente de diamante, é pressionada contra a amostra com uma carga conhecida que, após uma fração de tempo determinada, é descarregada, figura 4.5. A área da impressão deixada pelo penetrador na amostra é medida e a dureza, H , é definida como razão entre a carga máxima, P , e a área projetada do penetrador, A_p , conforme a equação 4.4^[62-64]:

$$H = \frac{P}{A_p} \quad (4.4)$$

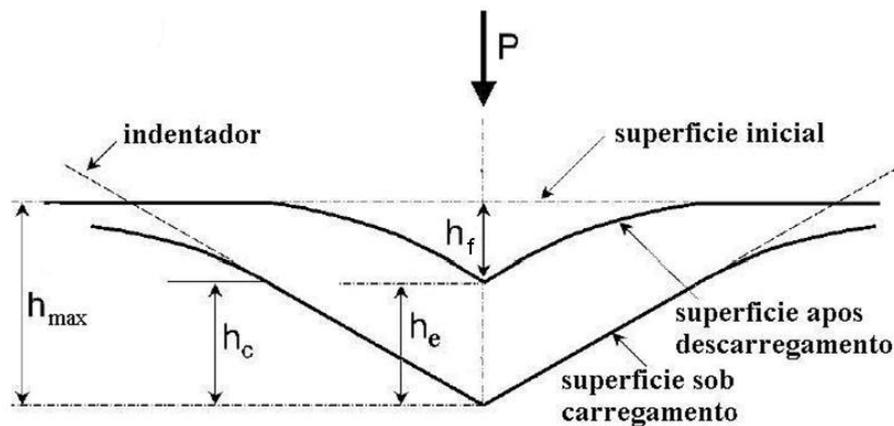


Figura 4.5. Representação esquemática da geometria da superfície de uma amostra quando solicitada com esforços compressivos, P , onde: h_{max} , h_c , h_e e h_f são, respectivamente, profundidade máxima de penetração, profundidade de contato, recuperação elástica durante o descarregamento e profundidade final de impressão^[64].

Sendo assim, baseado no conceito típico de dureza (resistência de um material à penetração)^[62,65], os ensaios de penetração são divididos em 3 faixas^[62]:

- Macroindentação: $2N \leq P \leq 30kN$;
- Microindentação: $P < 2N$; $h > 200nm$;
- Nanoindentação: $h \leq 200nm$.

Onde P é a carga aplicada e h a profundidade de penetração.

4.1.2.1. Medidas de Dureza Martens e Módulo de Elasticidade

Como mencionado, as duas propriedades mecânicas mais frequentemente medidas usando-se técnicas de indentação são a dureza e o módulo de elasticidade. Sendo assim, adotou-se para esse trabalho a técnica de penetração instrumentada para a determinação da Dureza Martens, HM , e do Módulo de Elasticidade Efetivo, E^* , dos filmes *DLC-Si*.

Uma curva típica de carga-descarga *versus* profundidade de penetração quase-estática é mostrada na figura 4.6. Durante o processo de carregamento, o penetrador avança contra o material, devido à deformação elástica e plástica do mesmo. Ao final dessa etapa, a carga de aplicação é mantida por tempo determinado sobre o material, momento em que o penetrador continua avançando contra o material, devido à readaptação da estrutura do mesmo àquela situação. Vencida essa etapa, durante o processo de descarregamento, o material sofre uma recuperação elástica, variável de acordo com a sua natureza^[62-64].

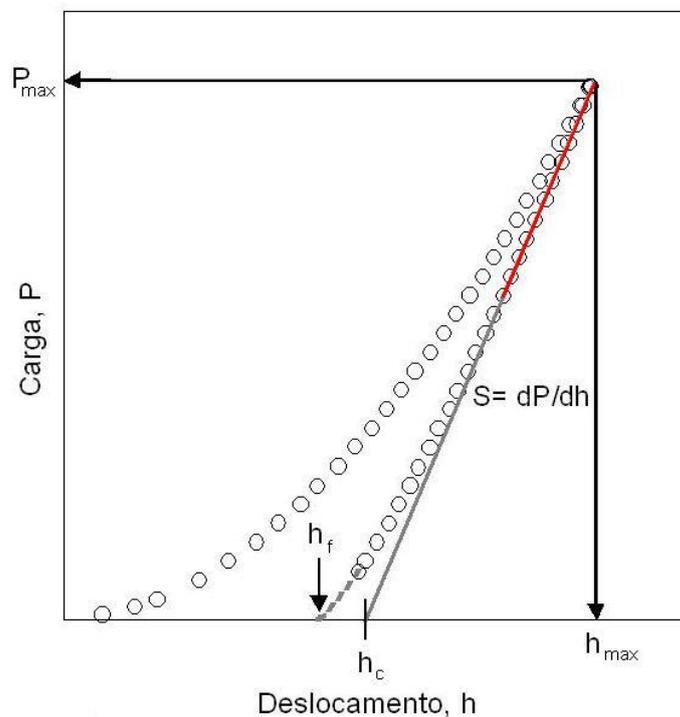


Figura 4.6. Representação esquemática de uma curva típica de carga-descarga *versus* profundidade de penetração^[66].

Uma grande vantagem de se usar essa técnica é que se podem obter muito mais informações do que apenas a dureza. Entretanto, os resultados obtidos dependem do modelo da análise escolhido e podem ser muito sensíveis aos detalhes dessa análise, como, por exemplo, respeitar o limite entre 10 e 20% da espessura do filme, para a penetração máxima no filme, a fim de se minimizar a influência do substrato no resultado do ensaio^[62-64].

Existem três pontos importantes que devem ser observados numa curva de carga-descarga *versus* profundidade de penetração: a carga máxima de penetração, P_{max} , a profundidade máxima de penetração, h_{max} , e a rigidez de contato no descarregamento, $S = dP/dh$, essa última definida como a inclinação da porção superior da curva de descarregamento durante o seu estágio inicial. A exatidão das medidas de dureza e módulo de elasticidade depende diretamente de como esses parâmetros são medidos experimentalmente.

Sendo assim, segundo este modelo, o parâmetro de dureza a ser adotado para este trabalho, a dureza Martens (HM), pode ser definida como a razão entre a carga de aplicação, F , e a área da superfície do indentador em contato com a superfície da amostra, $A_s(h)$, após o “ponto zero” de penetração (momento em que o indentador toca a superfície da amostra). Como o penetrador a ser usado nesse ensaio é o “Berkovich” e a profundidade de penetração, h , será retirada da curva de carregamento, a dureza Martens é determinada como mostra a equação 4.5 e expressa em N/mm^2 :

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} = \frac{F}{26,44.h^2} \quad (4.5)$$

Na Dureza Martens encontram-se componentes das deformações plástica e elástica, fato que possibilita a utilização desse parâmetro de dureza para todos os tipos de materiais^[62].

O Módulo de Elasticidade Reduzido, E_r , calculado segundo a metodologia proposta por Doerner e Nix^[66], pode ser inferido a partir da rigidez de contato no descarregamento, S . Sendo assim, segundo esses pesquisadores, na figura 4.6, o h_c é o ponto de interseção da tangente, $S=dP/dh$, à curva de descarregamento com o eixo da profundidade h , tangente, esta, obtida a 1/3 da parte superior da curva de descarregamento.

A rigidez de contato no descarregamento, S , pode ser expressa pela equação 4.6:

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi}} E_r \quad (4.6)$$

onde β é uma constante que depende da geometria do penetrador ($\beta = 1,034$ para um indentador Berkovich), A é a área da superfície do indentador em contato com a superfície da amostra ($A = 24,56.h_c^2$ para um indentador Berkovich) e E_r é o módulo de elasticidade reduzido, visto que a deformação elástica acontece tanto na amostra quanto no penetrador. O módulo de elasticidade reduzido, E_r , será determinado como mostra a equação 4.7 e expresso em N/mm^2 [62-64].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4.7)$$

Onde E e ν são o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson da amostra, respectivamente, e E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson do penetrador, respectivamente. Para o indentador de diamante Berkovich são assumidos os valores de $E_i = 1,14 \times 10^6 \text{N/mm}^2$ e $\nu_i = 0,07$ [62-64].

O valor do E_r é medido pelo equipamento utilizado para o ensaio de nanoindentação. Fica a critério do usuário assumir esse valor para os seus experimentos ou calcular o valor do Módulo de Elasticidade Efetivo: $E^* = [E/(1-\nu^2)]$, parte integrante da equação 4.7, caso não se conheça o correto valor do coeficiente de Poisson dos materiais sintéticos.

Sendo assim, como a composição química do material a ser estudado varia de acordo com o filme, optou-se por calcular a dureza Martens, HM , e Módulo de Elasticidade Efetivo, E^* , uma vez que estes parâmetros podem ser utilizados para todos os tipos de materiais [62] e, no caso do E^* , não se tem certeza sobre o correto valor do coeficiente de Poisson para essas amostras.

Os ensaios de penetração instrumentada foram realizados num ultramicrodurômetro DUH-W201S, do fabricante Shimadzu™. Os parâmetros utilizados para a obtenção das curvas

carga-descarga *versus* profundidade de penetração, quadro 4.4, foram ajustados buscando-se respeitar o critério de 10 a 20% da espessura do filme como profundidade máxima de penetração^[62-64], durante experiências preliminares realizadas nos conjugados *DLC-Si/inox*.

Tipo de ensaio	Carga/descarga
Tipo de penetrador	Berkovich
Carga de aplicação	3mN
Tempo de aplicação	10s
Velocidade de aplicação	0,4739mN/s
Espaçamento entre penetrações	50 μ m
Quantidade de penetrações	10

Quadro 4.4. Parâmetros para a obtenção de curvas carga-descarga *versus* profundidade.

4.1.3. Morfologia

A topografia e textura da superfície de um material são resultado direto do seu processo de produção ou acabamento. Tomando-se uma pequena porção da superfície, observam-se certos elementos que compõem essas características (figura 4.7)^[67].

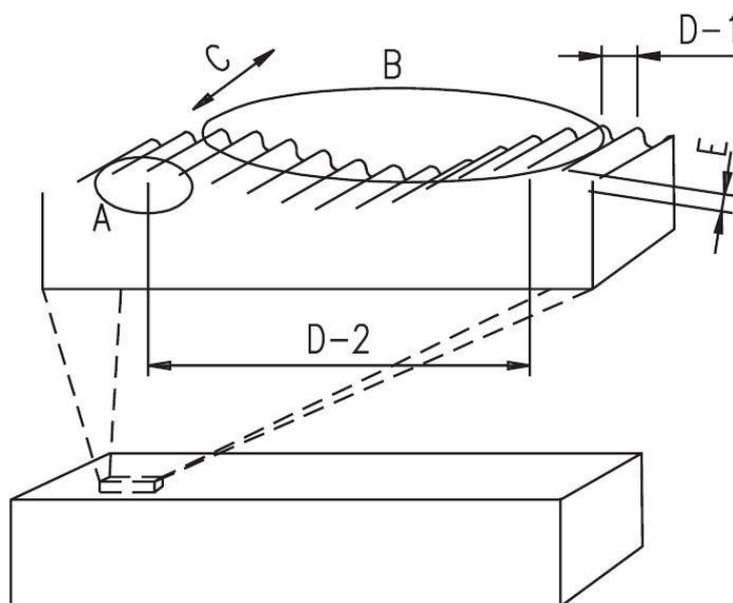


Figura 4.7. Representação esquemática do perfil efetivo de uma superfície^[67].

Num perfil efetivo de uma superfície, figura 4.7, pode-se observar:

- A) Rugosidade ou textura superficial primária: é o conjunto das irregularidades causadas pelo processo de produção.
- B) Ondulação ou textura superficial secundária: é o conjunto das irregularidades causadas por vibrações ou deflexões do sistema de produção ou do tratamento térmico.
- C) Orientação das irregularidades: é a direção geral dos componentes da textura superficial, classificados como:
- perfil (orientação) periódico - quando os sulcos têm direções definidas;
 - perfil (orientação) aperiódico - quando os sulcos não têm direções definidas.
- D) Passo das irregularidades: é a média das distâncias entre as saliências:
- D1: passo das irregularidades da textura primária;
- D2: passo das irregularidades da textura secundária.
- O passo pode ser designado pela frequência das irregularidades.
- E) Altura ou amplitude das irregularidades.

Sendo assim, uma técnica bem eficiente para esse tipo de caracterização é a de perfilometria tridimensional e bidimensional que, além de permitir o cálculo da rugosidade da superfície e da espessura do filme pela diferença de altura entre o filme e o substrato, possibilita uma análise da textura superficial em escala nanométrica e a visualização da topografia da superfície com a geração de uma imagem tridimensional^[68,69].

A leitura perfilométrica consiste no apalpamento de uma superfície através de um estilete (apalpador) que desloca um sistema de *LVDT* (*Linear Variable Differential Transformer* - transformador diferencial linear variável), figura 4.8a. Esse deslocamento, transmitido mecanicamente para o sistema *LVDT*, gera impulsos elétricos que são digitalizados e

transmitidos a um computador onde é feita a montagem da imagem e sua posterior análise, figura 4.8b.

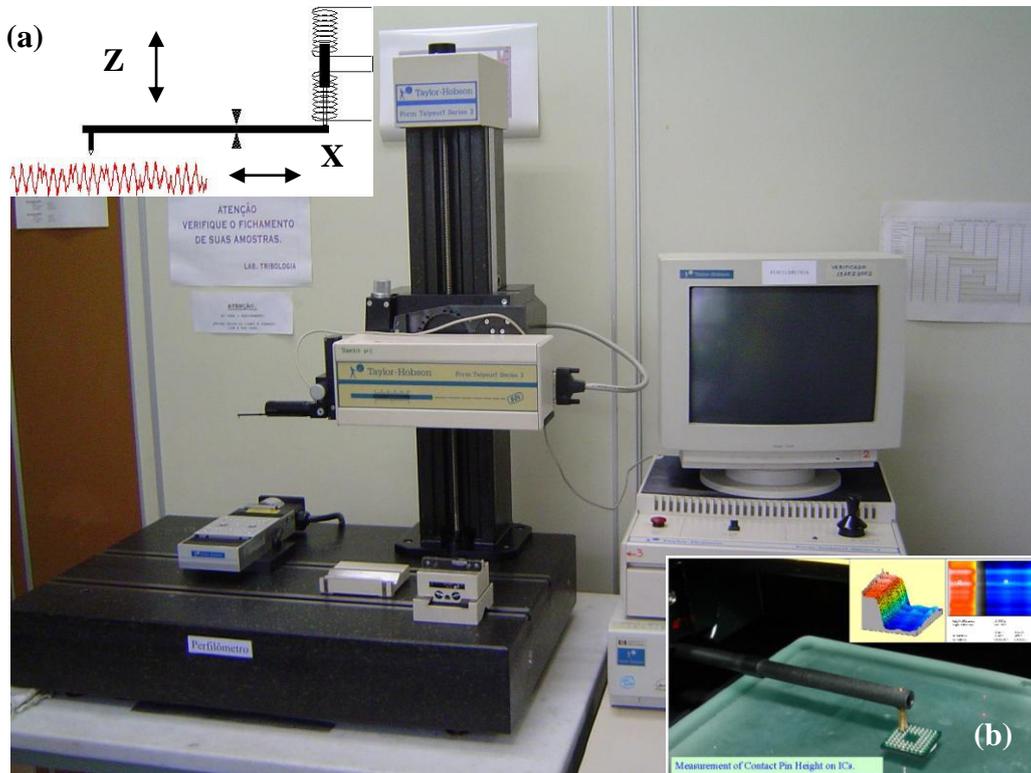


Figura 4.8. Equipamento para análise de topografia e textura Talysurf: (a) mecanismo de leitura, (b) imagem 3D da ponta de contato de um circuito integrado^[68].

Dos parâmetros utilizados para avaliar a textura superficial, os comumente utilizados são os de rugosidade média (R_a) e rugosidade máxima (R_y). R_a é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_n), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição (l_m) formado pelo somatório dos comprimentos de amostragem (equação 4.8)^[67,70]. A rugosidade média pode corresponder à altura de um retângulo cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e pela linha média, tendo por comprimento o percurso de medição, figura 4.9.

$$R_a = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} \quad (4.8)$$

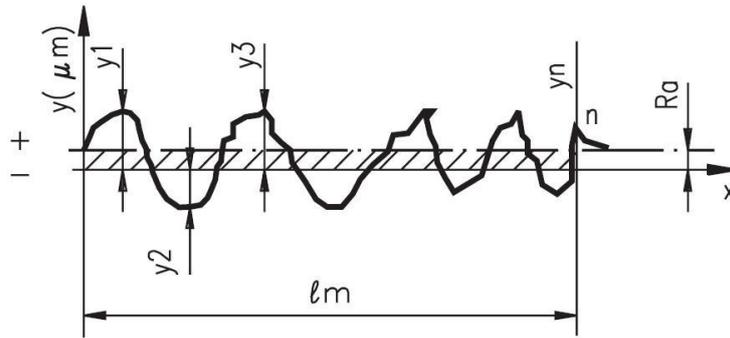


Figura 4.9. Representação esquemática da metodologia de cálculo do R_a [67].

O parâmetro R_a pode ser usado para os seguintes casos:

- controlar continuamente a rugosidade nas linhas de produção;
- controlar a rugosidade de superfícies em que o acabamento apresenta sulcos de usinagem bem orientados (torneamento, fresagem, etc.);
- controlar a rugosidade de superfícies de pouca responsabilidade, como no caso de acabamentos com fins apenas estéticos.

Já a rugosidade máxima (R_y) é definida como o maior valor das rugosidades parciais (Z_i) que se apresenta no percurso de medição (l_m) [67,70]. Por exemplo, na figura 4.10, o maior valor parcial é o Z_3 , localizado no terceiro comprimento de amostragem (*cut off*) e que corresponde à rugosidade R_y .

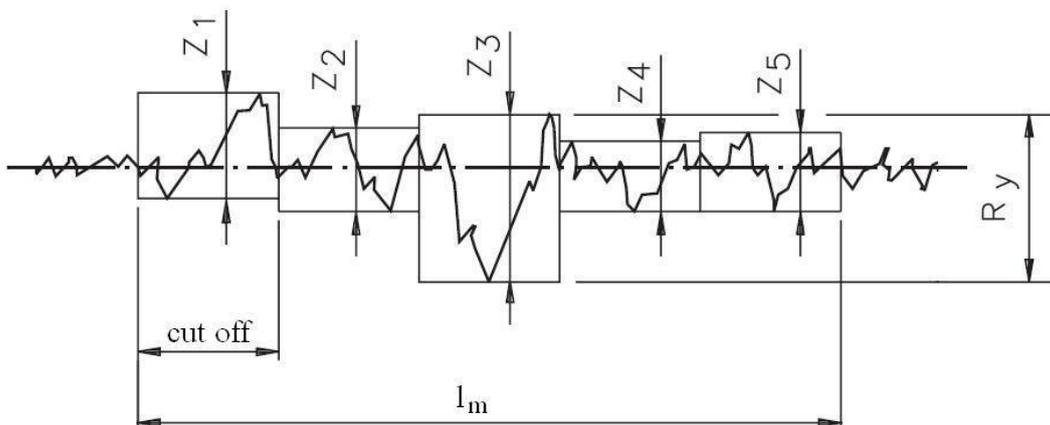


Figura 4.10. Representação esquemática da metodologia de determinação do R_y [67].

Esse parâmetro pode ser empregado nos seguintes casos:

- superfícies de vedação;
- assentos de anéis de vedação;
- superfícies dinamicamente carregadas;
- parafusos altamente carregados;
- superfícies de deslizamento em que o perfil efetivo é periódico.

Sendo assim, os ensaios de perfilometria foram realizados num perfilômetro “Form Talysurf Series”, do fabricante Taylor Hobson Limited. O Talysurf, figura 4.8, é um equipamento utilizado para análise de textura superficial e topografia, cálculo de espessura e volume de materiais, práticas que auxiliam na análise de desgaste e aderência. Os parâmetros utilizados para a realização dos ensaios de rugosidade e perfilometria tridimensional, que foram mantidos fixos para todas as amostras, encontram-se nos quadros 4.5 e 4.6, respectivamente.

Comprimento de amostragem (<i>cut-off</i>)	0,25mm
Percurso de leitura (lm)	2,5 mm
Quantidade de leituras	5
Direção da leitura	aleatória

Quadro 4.5. Parâmetros para ensaios de rugosidade dos filmes *DLC-Si*.

Percurso de leitura (eixo x)	200 μ m
Espaçamento entre leituras (eixo y)	1 μ m
Número de leituras	100
Resolução na vertical (eixo z)	0,64nm
Resolução na horizontal (eixo x)	250nm
Resolução na horizontal (eixo y)	1000nm

Quadro 4.6. Parâmetros para ensaios de perfilometria 3D dos filmes de *DLC-Si*.

Nos casos em que houve a necessidade de um maior detalhamento topográfico foi empregada a técnica de microscopia de força atômica (*AFM – Atomic Force Microscopy*).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espessura, Rugosidade e Topografia

Quando do recebimento dos conjugados *DLC-Si/inox* e *DLC-Si/PC*, produzidos pela COPPE/UFRJ, foi realizada uma inspeção visual das amostras onde já se pôde observar alguma influência do silício nos filmes *DLC-Si*. Tal influência diz respeito a uma mudança na coloração das amostras recebidas, figura 5.1.

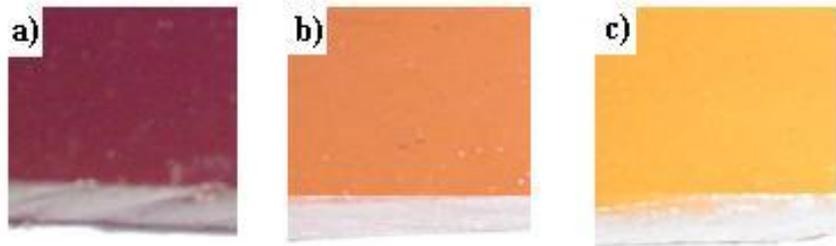


Figura 5.1. Fotografias dos filmes de *DLC* com silício incorporado: (a) 2% SiH_4 , (b) 5% SiH_4 e (c) 10% SiH_4 .

Foi realizada também uma verificação da espessura t_{nominal} dos filmes depositados sobre policarbonato (PC), tabela V.1, filmes preparados para tal medição. A espessura t_{medido} dos filmes foi determinada por meio de perfilometria tridimensional, figura 5.2, medindo-se um degrau feito nas amostras.

Tabela V.1. Espessura dos filmes de *DLC-Si* sobre o policarbonato.

$\% \text{SiH}_4$	$t_{\text{nominal}} (\mu\text{m})$	$t_{\text{medido}} (\mu\text{m})$	Substrato
2	1	$1 \pm 0,15$	policarbonato
5	1	$1 \pm 0,18$	
10	1	$1 \pm 0,14$	

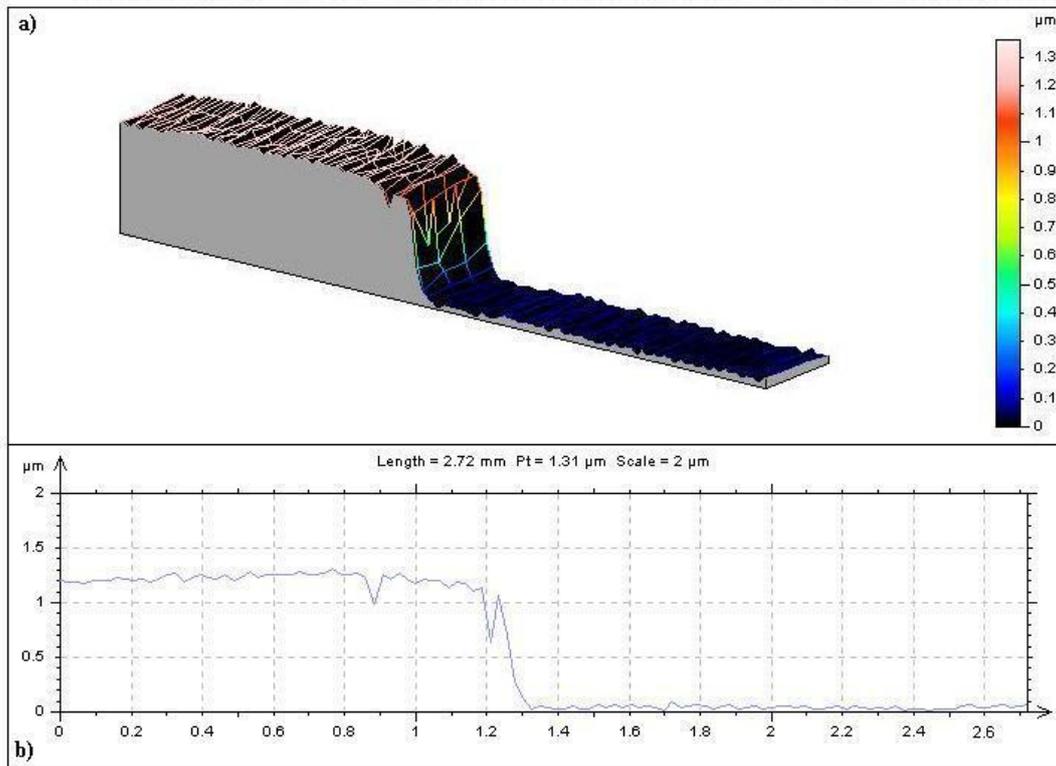


Figura 5.2. (a) Imagem 3D da superfície de um filme de *DLC-Si* com 5% de silano. (b) Perfil 2D utilizado para verificação da espessura do filme .

Medidas de rugosidade média (R_a) e rugosidade máxima (R_y) foram realizadas, tabela V.2.

Tabela V.2. Rugosidade média (R_a) e rugosidade máxima (R_y) de filmes *DLC-Si*.

% SiH₄	R_a (nm)	R_y (nm)	Substrato
2	10 ± 1	189 ± 54	PC
	11 ± 1	175 ± 44	Inox
5	10 ± 1	176 ± 61	PC
	11 ± 1	180 ± 55	Inox
10	11 ± 1	180 ± 56	PC
	10 ± 1	173 ± 50	Inox

Pelos resultados mostrados na tabela V.2, a variação da composição dos filmes *DLC-Si* não influenciou significativamente na textura superficial do material, figura 5.3. Contudo, apesar de os valores de rugosidade R_a dos filmes serem muito próximos, independentemente dos substratos, isso não garante que o processo de crescimento dos filmes foi o mesmo, uma vez que a técnica de deposição *CVD* foi assistida por plasma. Para esse caso específico, é esperado que a superfície do substrato sofra modificações em contato com o plasma antes da deposição e que o filme, no valor de *self-bias* em que foi depositado (-400V), apresente uma estrutura filamentar que reproduziria a topografia dos substratos^[6], além de uma menor densidade com o aumento do percentual de SiH_4 na mistura SiH_4+CH_4 ^[10,18,21].

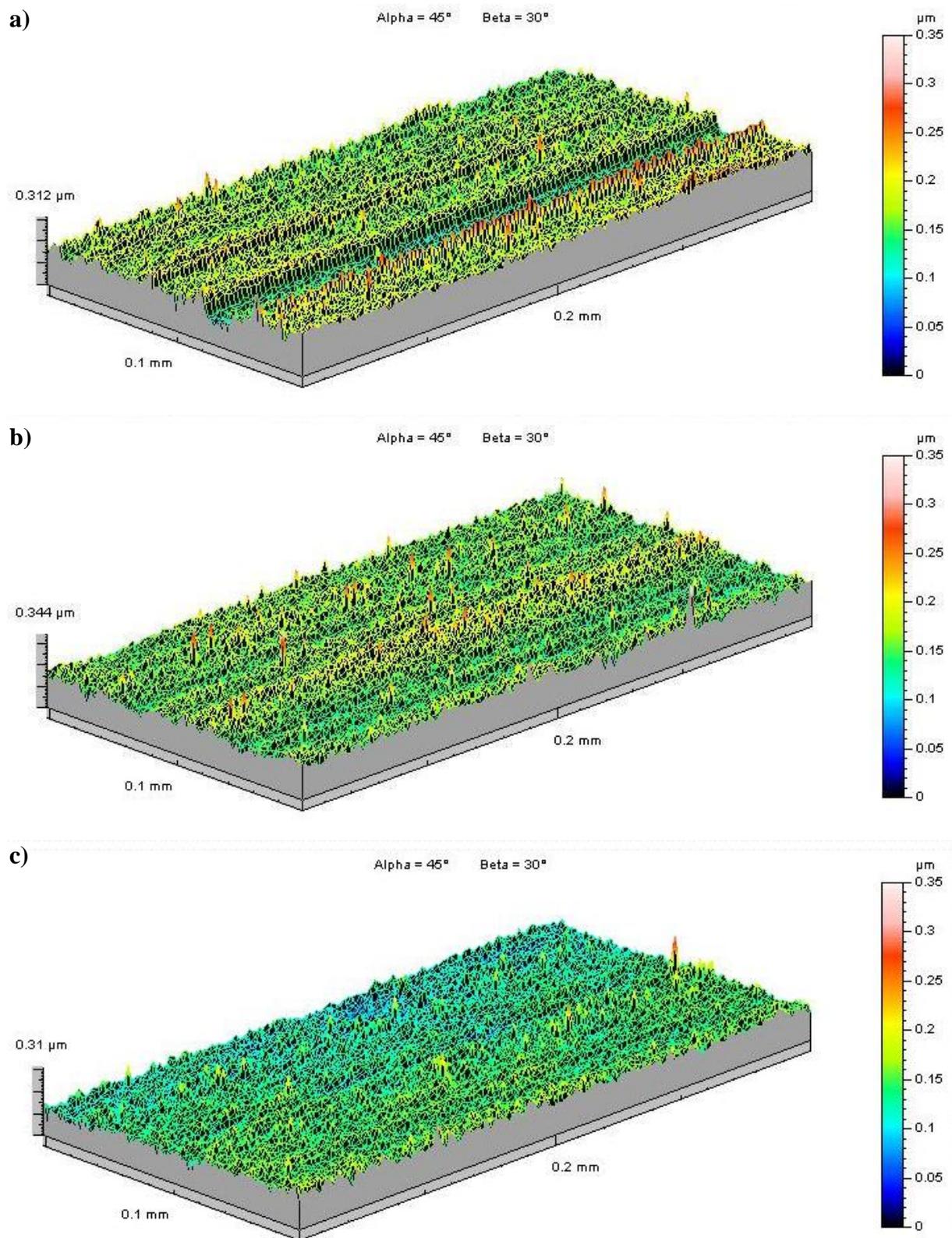


Figura 5.3. Imagem 3D da textura superficial do conjugado *DLC-Si/PC*: (a) 2% SiH_4 , (b) 5% SiH_4 , (c) 10% SiH_4 .

5.2. Dureza Martens e Módulo de Elasticidade Efetivo

5.2.1. Filmes de *DLC-Si* depositados sobre Aço Inox Austenítico

Curvas carga-descarga *versus* profundidade de penetração foram levantadas para os conjugados *DLC-Si/inox* e para o substrato de aço inox austenítico. Na tabela V.3 são mostrados os valores de Dureza Martens (HM) e Módulo de Elasticidade Efetivo (E^*) calculados, tão como a carga aplicada no ensaio (F) e a profundidade máxima de penetração (h_{max}). Procurou-se concentrar as penetrações no centro das amostras.

Tabela V.3. Dureza Martens e Módulo de Elasticidade Efetivo dos conjugados *DLC-Si/inox* e do substrato de aço inox austenítico.

% SiH₄	t_{nominal} (nm)	F (mN)	h_{max} (nm)	HM (GPa)	E* (GPa)
2	1 x 10 ³	3	107 ± 7	10 ± 1	185 ± 32
5	1 x 10 ³	3	108 ± 6	10 ± 1	188 ± 20
10	1 x 10 ³	3	109 ± 6	10 ± 1	191 ± 19
Substrato	500 x 10 ³	10	365 ± 34	2,9 ± 0,3	117 ± 49

Conforme é verificado na tabela V.3, para os ensaios realizados com os conjugados *DLC-Si/inox*, observou-se que, para uma mesma carga aplicada (3mN), não houve uma significativa mudança nos valores da profundidade máxima de penetração, valores situados dentro da faixa limite de 10 a 20% da espessura do filme^[62-64]. Essa resposta mecânica dos diferentes conjugados levou ao cálculo de um mesmo valor de dureza para os filmes, valores na faixa do *DLC* puro ($H = 10 - 20\text{GPa}$)^[5,44], indicando que a variação da composição dos filmes nos conjugados *DLC-Si/inox* não influenciou na resistência à penetração no filme.

Para o Módulo de Elasticidade Efetivo a variação da composição dos filmes também não foi significativa, sendo os valores maiores que os registrados para o *DLC* puro ($E = 110 - 130\text{GPa}$)^[5,44]. Esse comportamento do filme *DLC-Si*, também observado por Baia Neto *et al.*^[10], Vassell *et al.*^[43] e Damasceno *et al.*^[6,12], já era esperado, uma vez que, segundo a literatura, a incorporação de Si nos filmes de *DLC* resulta num material menos compacto, com uma maior densidade de vazios^[10,18,21], provocando um relaxamento estrutural do filme quando solicitado^[57,58], o que contribuiria para um alívio nas tensões residuais desse material, figuras 3.14 e 3.16. Contudo, foi observado nas curvas carga-descarga *versus* profundidade de penetração, figura 5.4, uma sensível diferença entre a recuperação elástica do filme preparado com 2% SiH_4 e os demais, para um mesmo esforço compressivo. Tal situação talvez possa ser explicada pelo fato de que segundo observações de Damasceno *et al.*^[6,12], com o aumento do teor de silício incorporado no filme haja uma acentuada redução dos valores de tensão residual interna no mesmo.

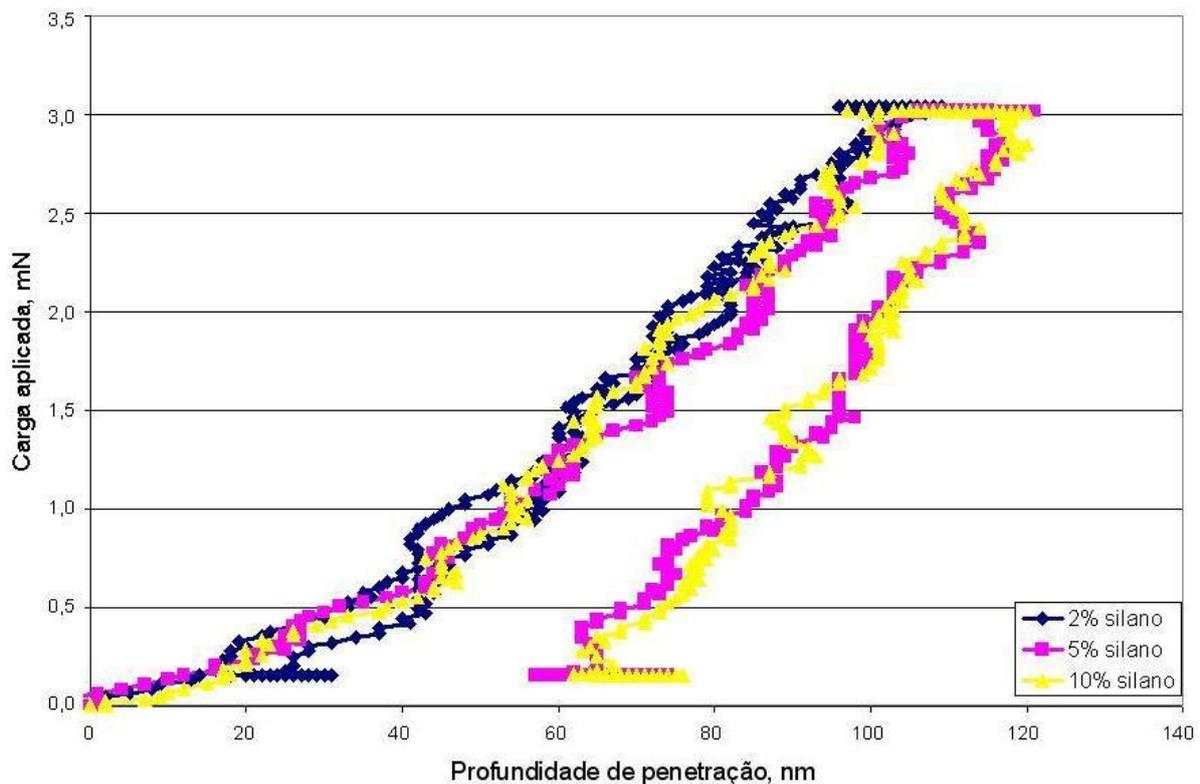


Figura 5.4. Curvas carga-descarga *versus* profundidade de penetração para conjugados *DLC-Si/inox* com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano, para valores de carga de 3mN.

5.2.2. Filmes de *DLC-Si* depositados sobre Policarbonato

Curvas carga-descarga *versus* profundidade de penetração foram levantadas para os conjugados *DLC-Si/PC* e para o substrato de policarbonato. Na tabela V.4 são mostrados os valores de Dureza Martens (HM) e Módulo de Elasticidade Efetivo (E^*) calculados, tão como a carga aplicada no ensaio (F) e a profundidade máxima de penetração (h_{max}). Procurou-se concentrar as penetrações no centro das amostras.

Tabela V.4. Dureza Martens e Módulo de Elasticidade Efetivo dos conjugados *DLC-Si/PC* e do substrato de policarbonato.

% SiH₄	t_{nominal} (nm)	F (mN)	h_{max} (nm)	HM (GPa)	E* (GPa)
2	1 x 10 ³	3	374 ± 5	0,8 ± 0,1	12,9 ± 0,5
5	1 x 10 ³	3	666 ± 68	0,3 ± 0,1	3,8 ± 1,2
10	1 x 10 ³	3	842 ± 13	0,2 ± 0,1	3,2 ± 0,1
Substrato	4.000 x 10 ³	10	1.655 ± 153	0,2 ± 0,1	3,8 ± 0,4

Analisando os resultados apresentados na tabela V.4, nota-se que, para um mesmo valor de carga compressiva F, com o aumento do teor de Si incorporado no filme de *DLC* há um aumento significativo na h_{max} e, conseqüentemente, uma diminuição dos valores das propriedades mecânicas. Uma hipótese que talvez justifique esse comportamento mecânico do conjugado *DLC-Si/PC* à penetração seja a grande diferença entre os valores de dureza calculados para os filmes de *DLC-Si* sobre inox e o valor calculado para o PC. Contudo, isso somente se aplicará se for assumido que os filmes depositados sobre aço inox e sobre o PC tenham a mesma estrutura, uma vez que os parâmetros de deposição utilizados para a produção dos filmes, com suas respectivas misturas, foram os mesmos para ambos os substratos. Porém, independentemente de qualquer variável de processo, fica claro que há uma forte participação do substrato na resposta mecânica do conjugado *DLC-Si/PC* ao esforço compressivo^[71,72] e isso influenciou diretamente no cálculo das propriedades mecânicas do filme, mesmo para baixos valores de carga de aplicação.

Buscando compreender os valores de dureza e E^* obtidos com os ensaios de penetração nos conjugados *DLC-Si/PC*, foram analisadas as curvas carga-descarga *versus* profundidade de penetração dos mesmos, figura 5.5, e comparado as curvas desses com a curva do PC, figura 5.6. E com essa análise das curvas foi observado um fato interessante: o aparecimento de *pop-in* e *pop-out* nas curvas dos conjugados durante as etapas de carregamento e descarregamento, respectivamente.

Geralmente, o aparecimento de *pop-in* está relacionado com a ocorrência de uma falha coesiva no filme^[29], figura 5.7, ou adesiva na interface^[73], figura 5.8. Durante a etapa de carregamento de um ensaio de penetração num sistema recobrimento/substrato, falhas coesivas no filme, causadas por esforços trativos, podem ser geradas numa região abaixo do penetrador (figura 5.7). Nessa região, a resistência a tais esforços está diretamente relacionada com o valor de tensão residual compressiva do filme, ou seja, quanto maior a tensão residual compressiva, maior será a resistência aos esforços trativos, e conseqüentemente, maior o valor de carga necessário para gerar essa falha. Sendo assim, isso permitiria, momentaneamente, um deslocamento maior do penetrador (aparecimento de *pop-in* durante o carregamento, figura 5.6) até que o substrato oferecesse uma resistência à penetração. Já durante a etapa de descarregamento, aconteceria uma delaminação na interface do conjugado, provocando o aparecimento de *pop-out* (figura 5.6). Na ocorrência de *pop-out* no descarregamento, o conjugado recuperar-se-ia elasticamente em três estágios: a) recuperação elástica do conjugado; b) delaminação do filme provocada pela descontinuidade da recuperação elástica do substrato que sofreu deformação plástica; c) continuação da recuperação elástica do filme até o alcance da deformação plástica sofrida pelo mesmo e o “fechamento” da falha coesiva pela própria tensão compressiva do material. O aparecimento de *pop-in* ainda seria favorecido se a diferença entre a dureza do filme e a dureza o substrato for consideravelmente grande. Essas falhas que podem ocorrer no conjugado, não necessariamente, são propagadas até surgirem na superfície do filme.

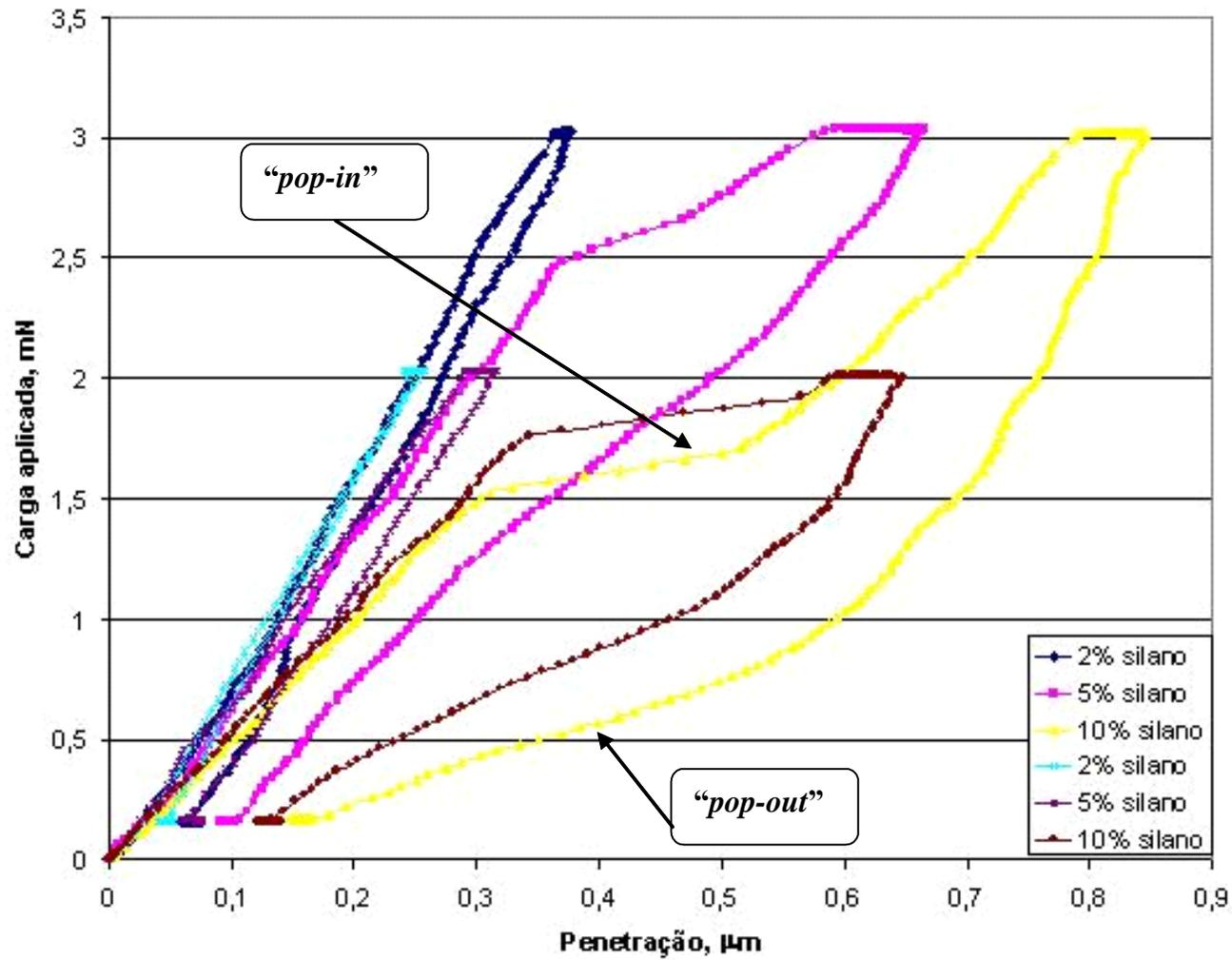


Figura 5.5. Curvas carga-descarga *versus* profundidade de penetração para conjugados *DLC-Si/PC* com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano, para valores de carga de 2mN e 3mN.

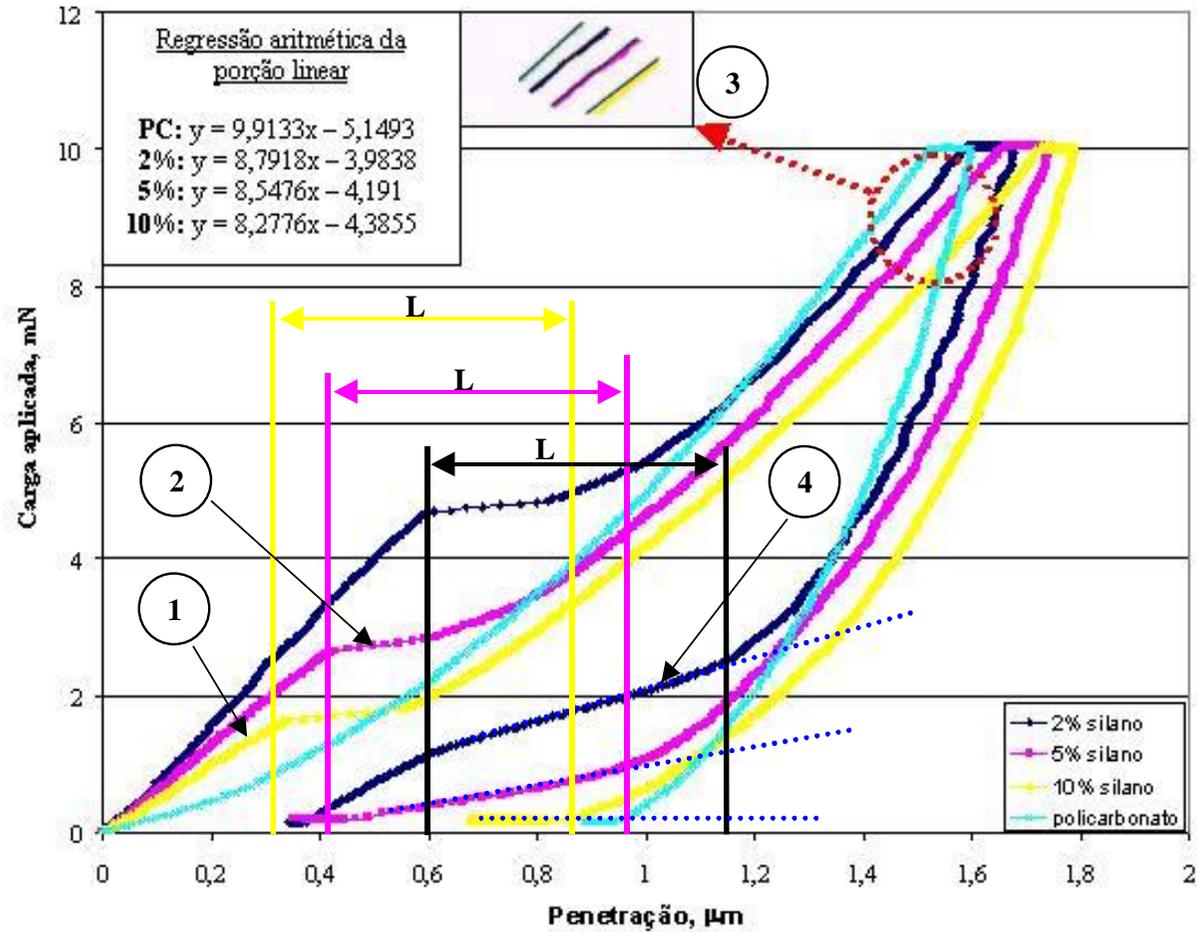


Figura 5.6. Curvas carga-descarga *versus* profundidade de penetração para conjugados *DLC-Si/PC* e para o policarbonato, para valor de carga de 10mN: (1) suporte mecânico dos filmes independentemente do teor de silano; (2) aparecimento de *pop-in*; (3) os conjugados assumem um comportamento mecânico parecido com o do policarbonato, independentemente do teor de silano; (4) aparecimento de *pop-out*.

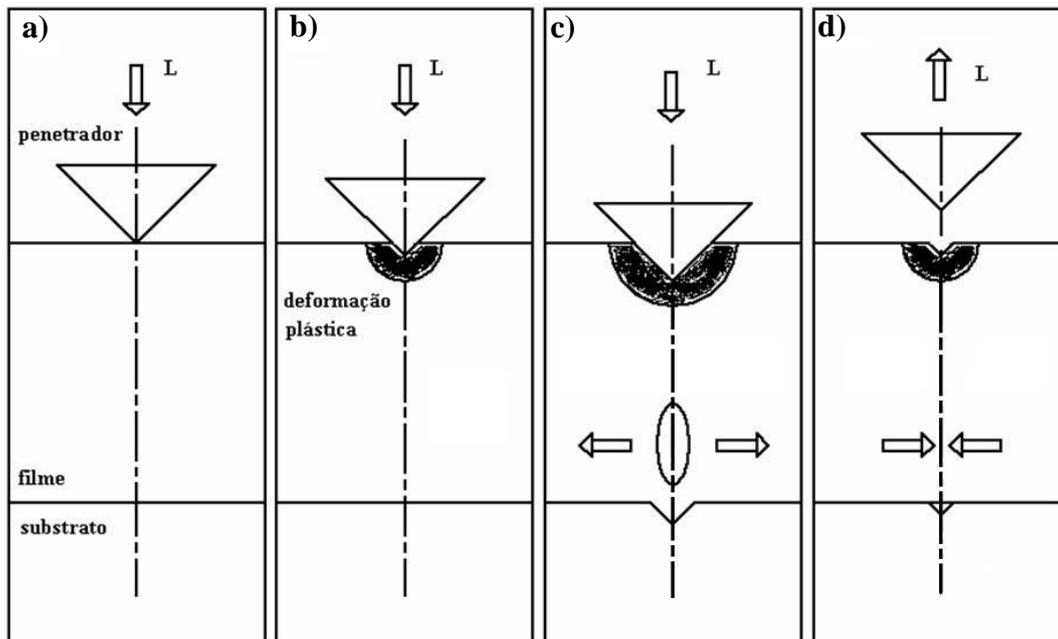


Figura 5.7. Representação esquemática do processo de fratura de um conjugado: a) contato do penetrador com o filme; b) início de aplicação da carga “L” e formação de uma região deformada plasticamente; c) surgimento de uma falha coesiva sob o penetrador; d) descarregamento da carga “L” com delaminação do filme e “fechamento” da falha coesiva.

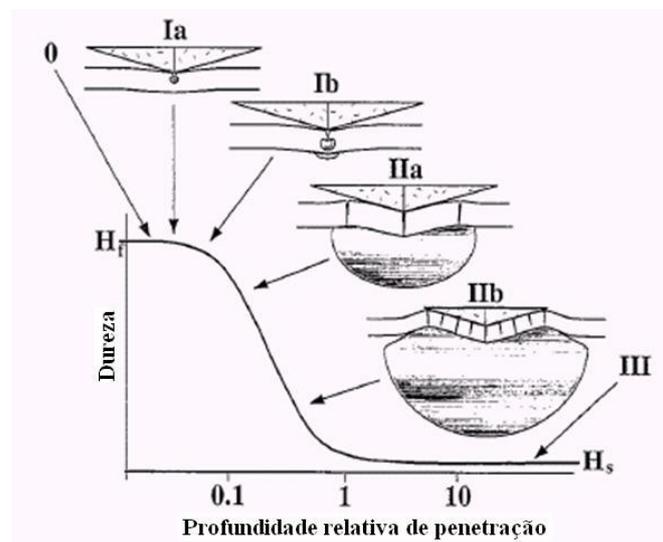


Figura 5.8. Representação esquemática do processo de fratura de um conjugado (Bull, 1998): Região 0: resposta elástica do conjugado à carga de aplicação; Região I: início de uma resposta elasto-plástica à carga de aplicação, predominantemente no recobrimento; Região IIa: início de fratura no recobrimento ao longo das diagonais da indentação; Região IIb: repetição desses eventos com o aumento da carga aplicada; Região III: resposta da deformação elasto-plástica do substrato à carga de aplicação^[73].

Nesse contexto, observando o gráfico da figura 5.5, nota-se que mesmo diminuindo a carga de aplicação para 2mN, a falta de suporte mecânico causada pelo substrato de PC possibilitou uma profundidade máxima de penetração superior ao limite máximo estabelecido para se evitar a influência do substrato (20% da espessura do filme, $h = 0,2\mu\text{m}$), mesmo para o filme em que se esperaria uma maior resistência à penetração (*DLC-Si* produzido com 2% de silano).

Sendo assim, a princípio, o comportamento apresentado pelas curvas carga-descarga *versus* profundidade para os conjugados *DLC-Si/PC*, figura 5.6, poderia ser analisado da seguinte maneira:

- (1) Durante o carregamento, até aproximadamente a profundidade de penetração de $0,35\mu\text{m}$, o suporte mecânico dos filmes é mantido independentemente do teor de silano. Contudo, é nítida uma diferença entre as inclinações das curvas apresentadas pelos filmes. Isso indica uma significativa influência do teor de silício incorporado na resposta mecânica dos filmes: quanto maior o teor de Si incorporado no filme, maior o relaxamento da estrutura buscando distribuir a energia aplicada sem o rompimento das ligações C-Si. Tais ligações são eletronegativamente mais fracas que as ligações C-C, contudo, mais longas^[57,58].
- (2) A partir da profundidade de penetração de $0,35\mu\text{m}$, as curvas começam a apresentar *pop-in*. Porém, nota-se que para o filme com maior teor de silício incorporado, menor foi a carga necessária para provocar esse fenômeno. Isso talvez possa ser explicado pelo fato de que a tensão residual do filme de *DLC* diminua com o aumento do teor de silício incorporado^[6,10,12] e isso, conseqüentemente, diminuiria a resistência do filme aos esforços trativos abaixo do penetrador (figura 5.7).
- (3) Continuando a aplicação de carga, após o aparecimento de *pop-in* na fase de carregamento das curvas, os conjugados assumem um comportamento mecânico que se assemelha ao comportamento mecânico do policarbonato, independentemente do teor de silano (detalhe na figura 5.6), até ser alcançada a carga máxima de aplicação.

(4) Durante o descarregamento, há o aparecimento de *pop-out* nas curvas, fenômeno que acontece em todos os conjugados. Uma hipótese para esse evento seria uma delaminação do filme provocada por uma deformação plástica do substrato diferenciada da deformação sofrida pelo filme. Isso permitiria que o filme continuasse a sua recuperação elástica ao passo que o substrato não o acompanharia, uma vez que sua recuperação elástica já teria finalizado.

Ainda, independentemente da quantidade de silício no filme, na curva carga-descarga *versus* profundidade de penetração, a distância (L) entre o início do *pop-in* e o início do *pop-out* é a mesma. Na figura 5.6, o início do *pop-out* se dá na intersecção do segmento de reta traçado na porção linear do *pop-out* com o fim da curva de descarregamento.

Porém, para esse caso específico, como a pressão localizada (HM) sob o ponto de aplicação de carga (F_n) é muito alta ($HM = F_n / \text{Área de contato do penetrador Berkovich}$), avaliou-se também a possibilidade de se ter alcançado o limite de tensão da região de transição elasto-plástico do policarbonato, promovendo, assim, a sua fratura frágil^[74], o que ocasionaria uma perda de sustentação mecânica do filme. A questão então é: houve ou não uma fratura no filme? As possíveis respostas foram investigadas por microscopia óptica e microscopia de força atômica (*AFM*). Por apresentar um comportamento intermediário entre os filmes produzidos com 2 e 10% de silano, o conjugado *DLC-Si/PC* produzido com 5% de silano foi escolhido para essa investigação.

Para investigar se houve fratura no filme, ensaios preliminares de penetração instrumentada foram realizados no policarbonato e no conjugado *DLC-Si/PC* produzido com 5% SiH_4 , com penetrador Berkovich e cargas de aplicação entre 2mN e 100mN. Dessa avaliação inicial, foram escolhidas as cargas de 3, 10, 25 e 100mN para configurarem a situação a ser estudada.

Uma micropenetração foi realizada no policarbonato (figura 5.9a) e no conjugado *DLC-Si/PC* (figura 5.9b), com carga de aplicação de 100mN. Empregando microscopia óptica, a aresta da impressão deixada pelo penetrador (L_1) foi medida e os valores obtidos foram de 21 μm e 17 μm para o PC e o conjugado, respectivamente, indicando assim a influência do filme na resposta à penetração. Foi também observada uma fratura na superfície do filme. Ensaios com

cargas menores (cargas acima citadas) foram também realizados, contudo, não foi possível a observação visual das penetrações com essa técnica. Então, foram feitas imagens de *AFM*.

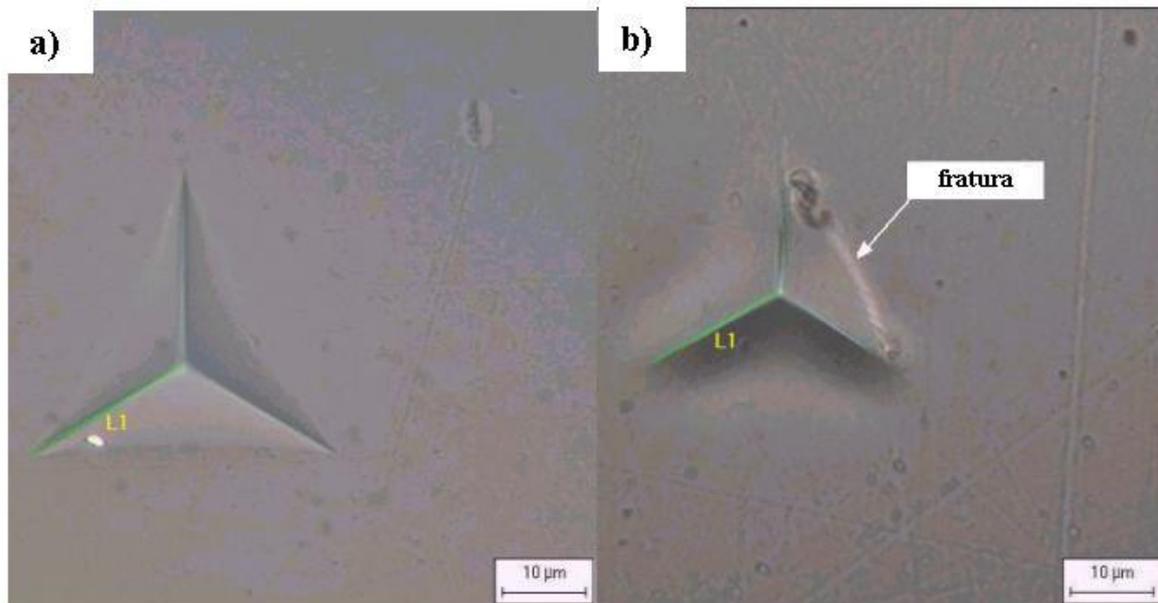


Figura 5.9. Imagem de (a) uma micropenetração no policarbonato e (b) no conjugado *DLC-Si/PC*, produzido com 5% SiH_4 , com penetrador Berkovich e carga de aplicação 100mN. Foram observados valores diferentes para a aresta “L1” e a ocorrência de uma fratura no filme. Microscopia óptica.

Imagens de *AFM* (3D) da penetração realizada no conjugado *DLC-Si/PC* com carga de aplicação de 10mN, figura 5.10, não revelaram nenhum indicativo de ocorrência de falhas na superfície do filme como foi observado na imagem de microscopia óptica, figura 5.9b, para um valor de carga de aplicação 10 vezes maior. Observa-se ainda que não houve uma boa definição da impressão deixada pelo penetrador Berkovich na superfície do filme, como mostrada na figura 5.9, ou diferentemente do conjugado *DLC-Si/inox* com o filme produzido com 5% de silano, figura 5.11.

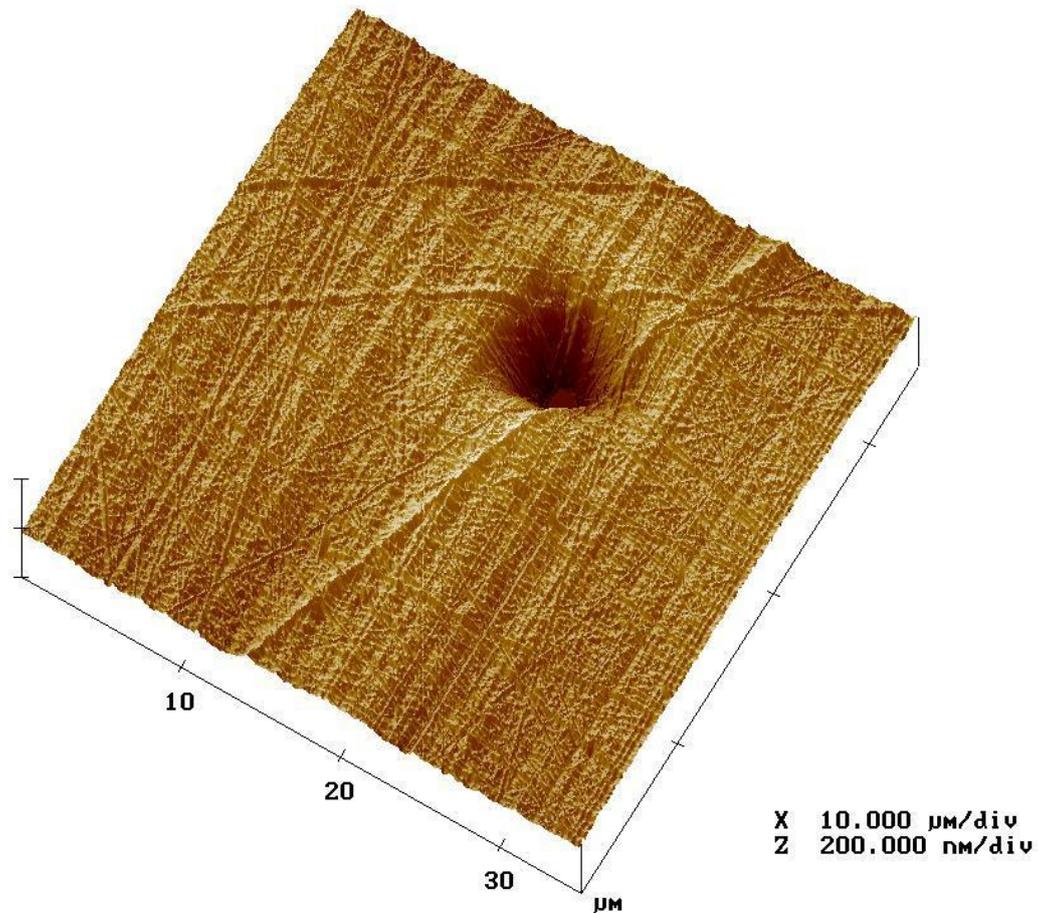


Figura 5.10. Imagem de microscopia de força atômica, 3D, de uma micropenetração realizada num conjugado *DLC-Si/PC*. O filme foi produzido com 5% de silano e o ensaio realizado utilizando penetrador Berkovich com carga de aplicação 10mN. Nota-se, nesta imagem, a estrutura filamentar do filme.

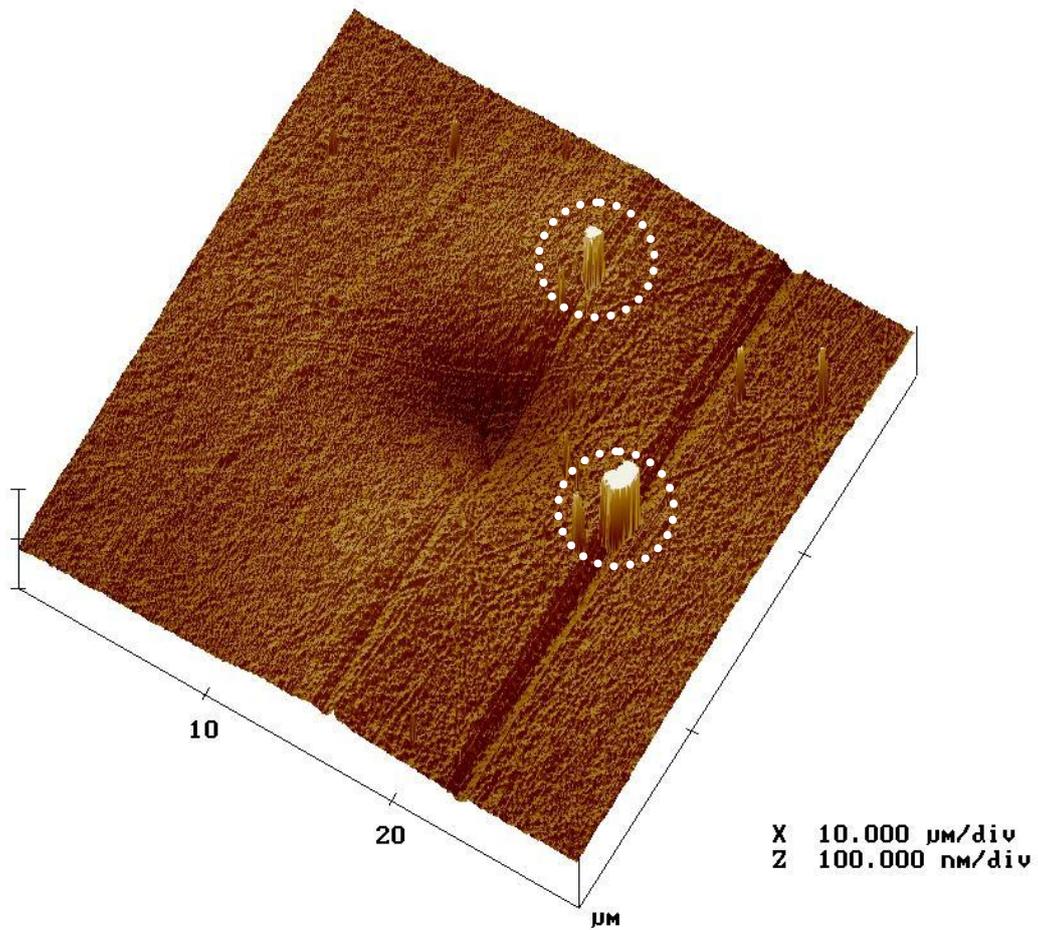


Figura 5.11. Imagem de microscopia de força atômica, 3D, de uma nanopenetração realizada num conjugado *DLC-Si/inox*. O filme foi produzido com 5% de silano e o ensaio realizado utilizando penetrador Berkovich com carga de aplicação 10mN. As saliências em destaque são artefatos que devem ser desconsiderados para a observação da imagem. Nota-se, nesta imagem, a estrutura filamentar do filme.

Imagens *AFM* tridimensionais invertidas da penetração realizada no conjugado *DLC-Si/PC* com carga de aplicação de 10mN, também foram geradas para a observação da superfície de impressão deixada pelo penetrador, figura 5.12. Nessas imagens também não foram notadas evidências de ocorrência de falhas na superfície do filme que foi deformada plasticamente pelo penetrador durante o processo de aplicação de carga.

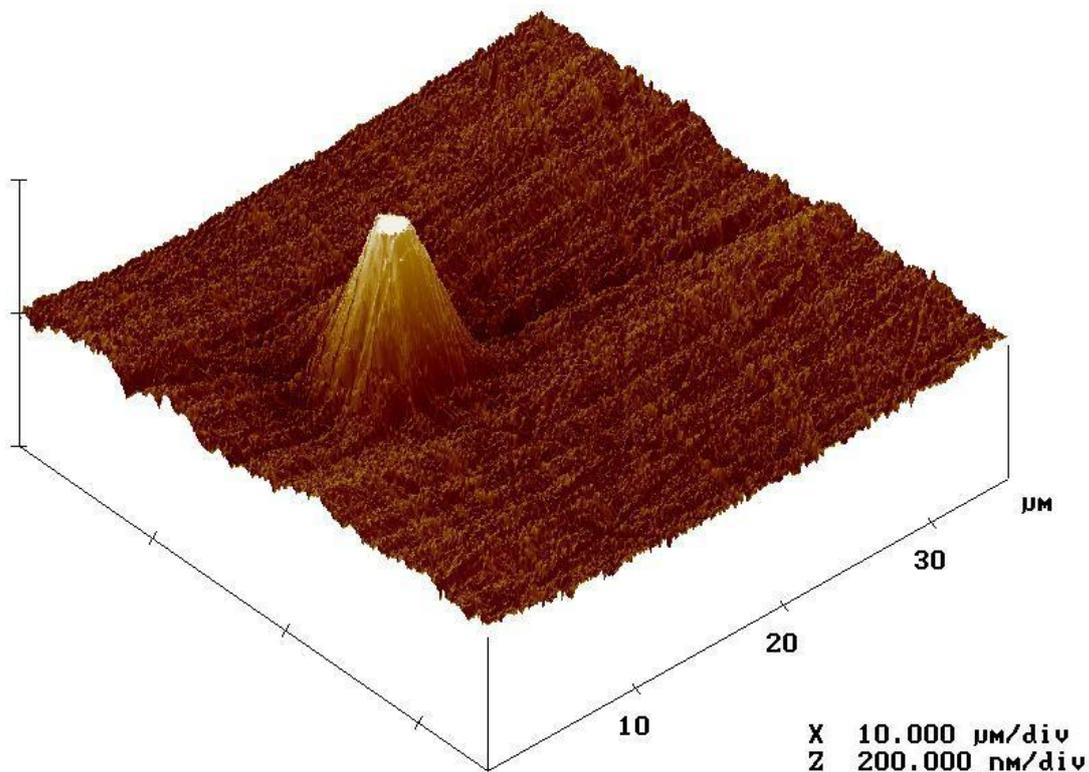


Figura 5.12. Imagem de microscopia de força atômica, 3D invertida, de uma micropenetração realizada num conjugado *DLC-Si/PC*. O filme foi produzido com 5% de silano e o ensaio realizado utilizando penetrador Berkovich com carga de aplicação 10mN.

Sendo assim, avaliando os resultados obtidos com as técnicas utilizadas para observar a presença de fraturas na superfície do filme e na superfície de impressão, para as baixas cargas utilizadas na realização dos ensaios de penetração instrumentada não foram observadas falhas na superfície do filme. Então, associando esta afirmação com o não aparecimento de *pop-in* na curva carga-descarga *versus* profundidade de penetração do PC, figura 5.6, para as mesmas condições utilizadas para o filme, dentre as hipóteses propostas, a escolhida foi a que sugere

que o filme sofreria uma falha coesiva causada por esforços trativos numa região abaixo do penetrador, onde a resistência a tais esforços estaria diretamente relacionada com o valor de tensão residual compressiva do filme: quanto maior a tensão residual compressiva (controlada pelo teor de Si incorporado), maior a resistência aos esforços trativos, e conseqüentemente, maior o valor de carga necessário para gerar essa falha (fato que foi observado na figura 5.6).

5.3. Aderência

5.3.1. Avaliação da Aderência por Riscamento no Plano de filmes de *DLC-Si* depositados sobre Aço Inox Austenítico

Os ensaios foram realizados numa temperatura média de 23°C e umidade relativa do ar de 60%. Procurou-se observar as falhas que ocorreram no filme e registrar os valores de carga crítica, L_c , para a primeira falha adesiva que ocorrer na borda do risco (L_{c1}), ainda no seu início, e para 100% de exposição do substrato (L_{c2}).

A título de exemplo, a figura 5.13 mostra as falhas ocorridas no conjugado *DLC-Si/inox* produzido em atmosfera com 2% silano, com carga crescente até o valor máximo de 20N: (a) deformação plástica do conjugado filme/substrato; (b) primeira falha adesiva ($L_{c1} = 1,5N$), destacada no detalhe, seguida de uma grande área de delaminação do filme no interior da trilha do risco; (c) falhas coesivas no interior da trilha ($L_c = 4N$) com o aparecimento de pequenas delaminações no interior e nas bordas da mesma (no detalhe destaca-se um fragmento de filme); (d) ($L_c = 7N$) e (e) ($L_{c2} = 13N$) aumento contínuo na frequência da ocorrência dessas falhas; (f) final da trilha do risco com grande área de delaminação interfacial ($L_c = 20N$). A metodologia para definição das falhas coesivas e adesivas é a mesma adotada por Bull^[75].

Um fato interessante observado durante os ensaios de riscamento foi que o filme com menor quantidade de silício incorporado apresentou uma maior fragmentação do filme. Talvez isso seja um reflexo da diminuição da tensão residual identificada por Damasceno *et al.*^[6,12].

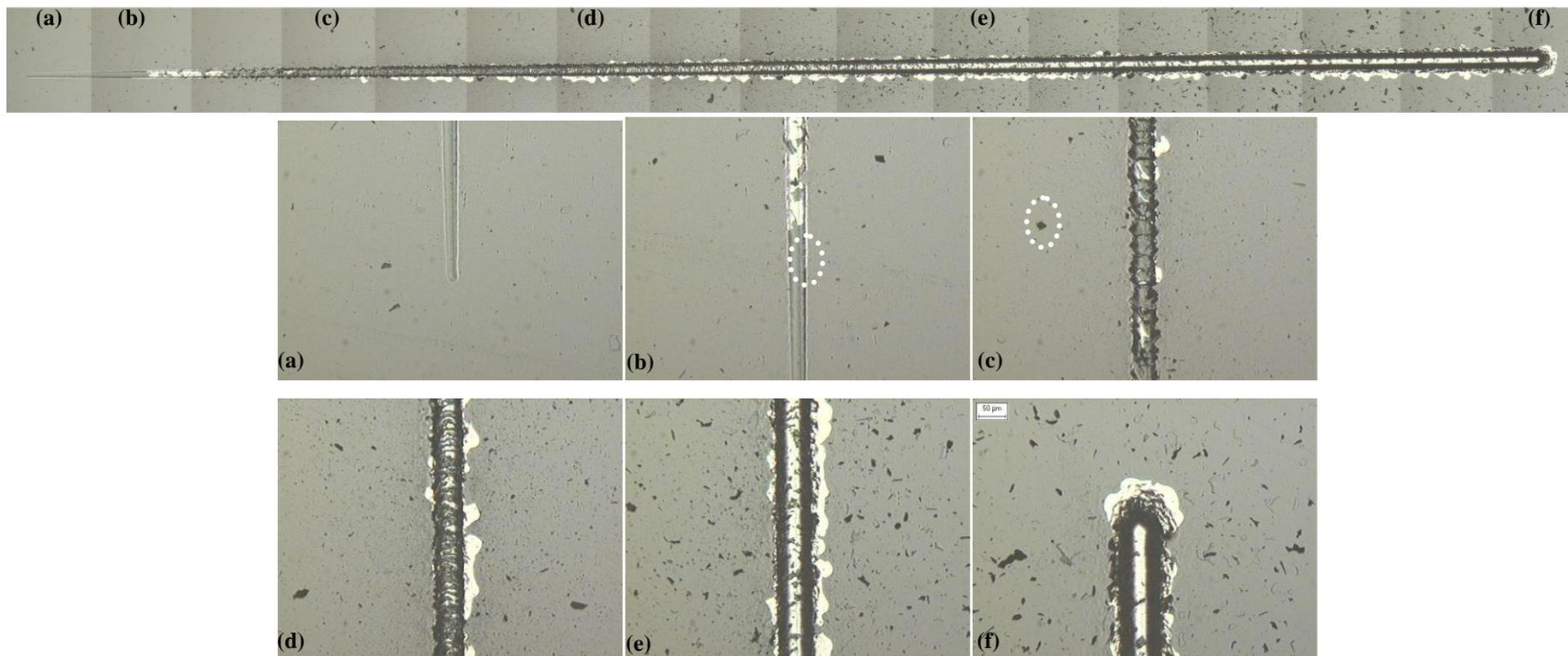


Figura 5.13. Imagem de risco no conjugado *DLC-Si/inox* produzido em atmosfera com 2% silano, utilizando carga crescente até o valor máximo de 20N: (a) deformação plástica do conjugado; (b) primeira falha adesiva ($L_{c1} = 1,5N$), destacada no detalhe, seguida de grande área de delaminação do filme no interior da trilha do risco; (c) falhas coesivas no interior da trilha ($L_c = 4N$) com o aparecimento de pequenas delaminações no interior e nas bordas da mesma (no detalhe destaca-se um fragmento de filme); (d) ($L_c = 7N$) e (e) ($L_{c2} = 13N$) aumento contínuo na frequência da ocorrência dessas falhas; (f) final da trilha do risco com grande área de delaminação interfacial ($L_c = 20N$). Microscopia óptica .50X.

Os resultados obtidos de L_{c1} e L_{c2} , figura 5.14, para os conjugados *DLC-Si/inox* estão apresentados na tabela V.5. A análise feita foi visual utilizando um microscópio óptico.

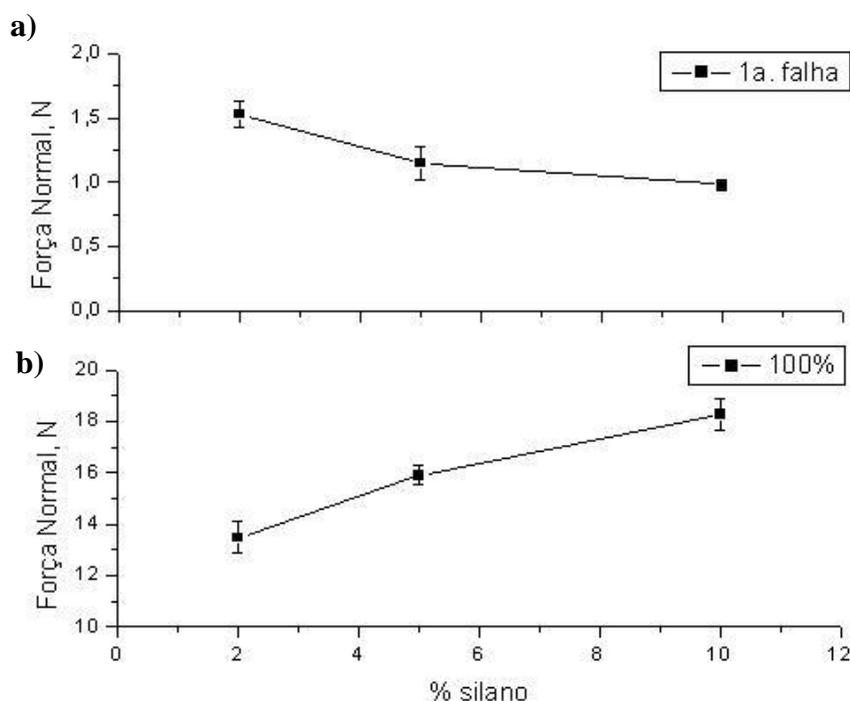


Figura 5.14. Valores de carga crítica (L_c) obtidos com análise visual para os conjugados *DLC-Si/inox* com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano: (a) primeira falha adesiva e (b) 100% de exposição do substrato.

Tabela V.5. Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de *DLC-Si/inox*.

% SiH_4	Valores de Carga Crítica (N)		Propriedades Mecânicas (GPa)	
	L_{c1}	L_{c2}	HM	E^*
2	1,52 ± 0,10	13,46 ± 0,60	10 ± 1	185 ± 32
5	1,14 ± 0,13	15,90 ± 0,38	10 ± 1	188 ± 20
10	0,98 ± 0,04	18,26 ± 0,60	10 ± 1	191 ± 19

Quanto ao comportamento apresentado pelos conjugados para a primeira falha adesiva (L_{c1}), figura 5.14a, foi observada uma tendência de decréscimo da carga crítica para esse tipo de falha com o aumento da concentração de SiH_4 . Esse comportamento já era esperado uma vez

que, segundo a literatura, a tensão residual interna dos filmes de *DLC* é compressiva e diminui com a incorporação de silício^[6,10,12,43]. Sendo menor a tensão compressiva no filme, menor será também a sua resistência aos esforços trativos atrás do penetrador, esforços geradores de falhas coesivas. Já para a carga crítica de delaminação total, figura 5.14b, a carga necessária para provocar o destacamento do filme aumenta com o aumento do teor de silício incorporado. Como o Si incorporado diminui a tensão residual interna do filme de *DLC*, com o aumento dos esforços compressivos à frente do penetrador, esforços geradores de falhas adesivas, o filme produzido com menor teor de Si teria maior probabilidade de sofrer flambagem por esforços compressivos à frente do penetrador, culminando assim na delaminação do filme. Vale lembrar que, a deformação plástica final sofrida pelos conjugados foi a mesma, figuras 5.15 e 5.16, e que os valores de μ_{ef} , tabela V.6. foram calculados.

Tabela V.6. Evolução das falhas mecânicas em filmes de *DLC-Si/inox* em função do μ_{ef} .

Eventos durante o riscamento	% SiH ₄		
	2	5	10
deformação plástica do filme com início de falhas coesivas	–	μ_{ef} entre 0,02 e 0,08	μ_{ef} entre 0,02 e 0,08
aumento das falhas coesivas e início das falhas adesivas	μ_{ef} entre 0,02 e 0,17	μ_{ef} entre 0,08 e 0,17	μ_{ef} entre 0,08 e 0,17
aumento das falhas adesivas	μ_{ef} entre 0,17 e 0,20	μ_{ef} entre 0,17 e 0,20	–

Valores de carga crítica para os conjugados *DLC-Si/inox* foram obtidos também com a análise das curvas coeficiente de atrito efetivo (μ_{ef}) versus carga aplicada, figura 5.17. Com essa metodologia, os valores de carga crítica são obtidos com o cruzamento dos segmentos de reta ajustados para as várias inclinações observadas nas curvas. Nota-se que os valores de carga crítica (Lc_2) observados são bem próximos dos valores estipulados com a análise visual por microscopia óptica. Observa-se também nesses gráficos uma transição do contato penetrador/filme para o contato penetrador/substrato, figura 5.18. Com valores de μ_{ef} na ordem de 0,02, o penetrador em contato com o filme provoca uma deformação plástica do

mesmo no início do risco. Com o aumento da carga aplicada, esse μ_{ef} aumenta com o aparecimento de falhas coesivas e pequenas falhas adesivas até alcançar valores de μ_{ef} na ordem de 0,17, patamar onde a partir daí falhas adesivas maiores permitem uma maior exposição do substrato possibilitando um maior contato penetrador/substrato, tabela V.6.

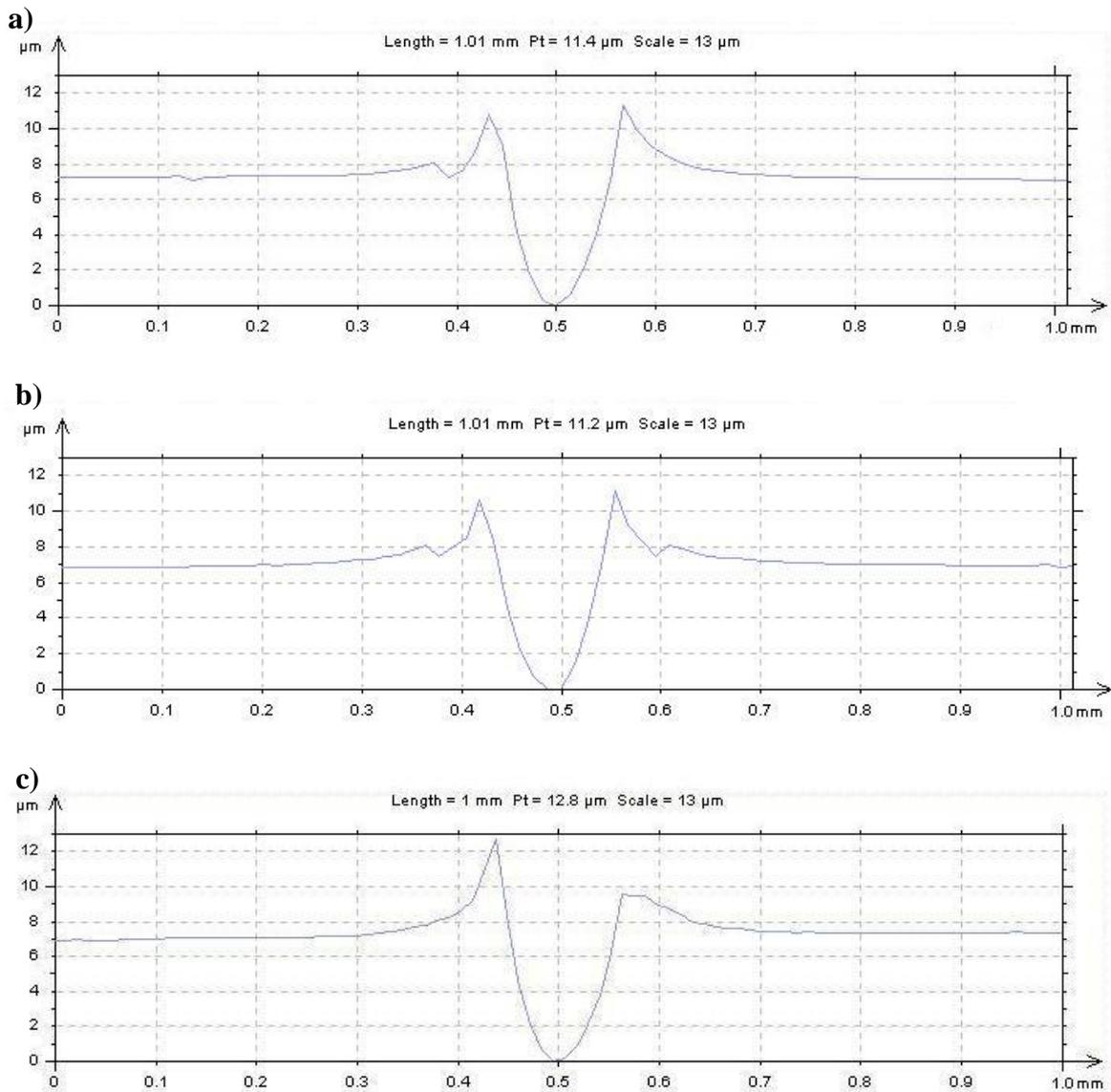


Figura 5.15. Comparação entre a profundidade e largura no final do ensaio de riscamento dos conjugados *DLC-Si/inox*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.

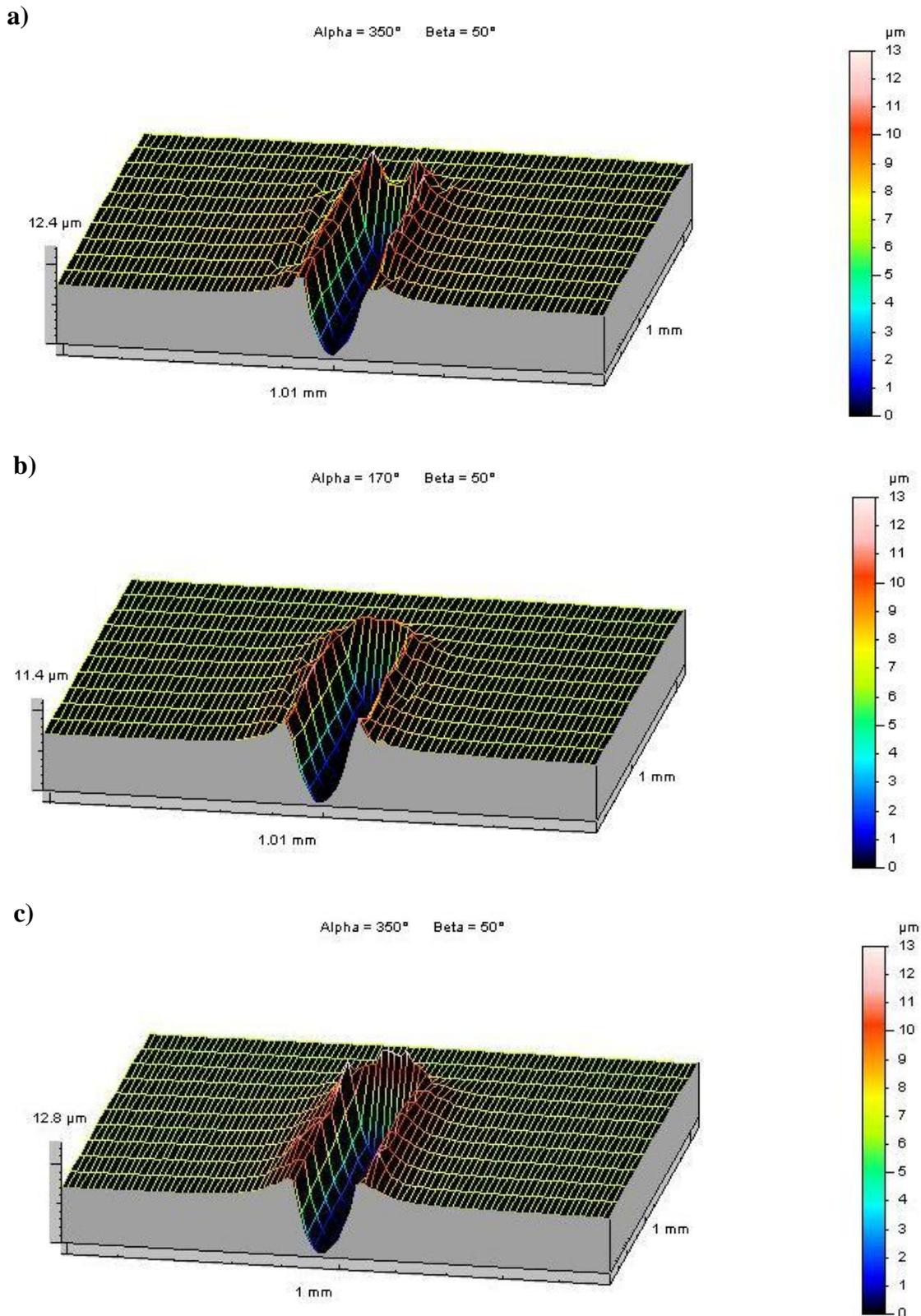


Figura 5.16. Imagens 3D do final do riscamento realizado nos conjugados *DLC-Si/inox*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.

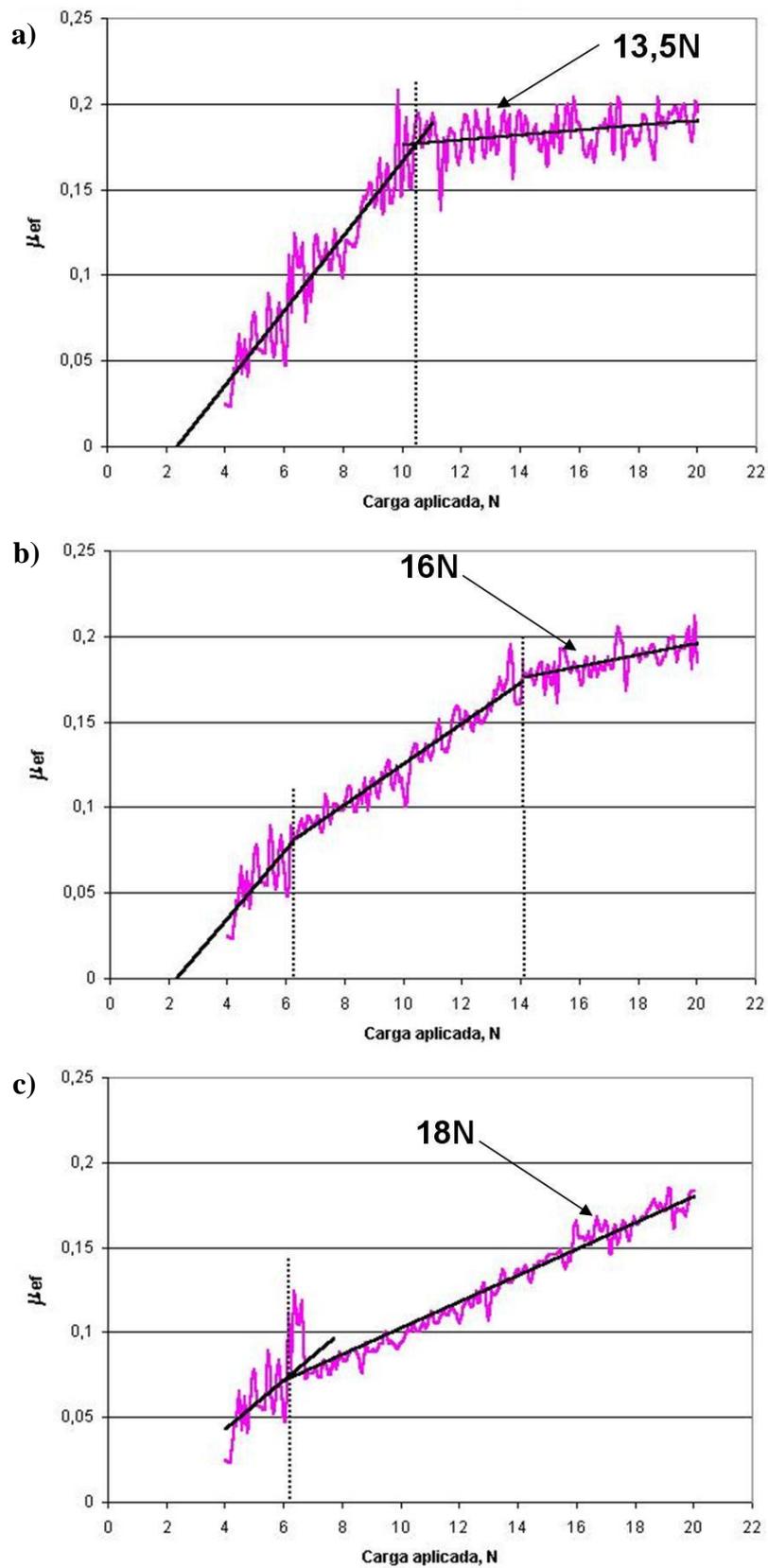


Figura 5.17. Curvas coeficiente de atrito efetivo (μ_{ef}) versus carga aplicada para os conjugados *DLC-Si/inox*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano.

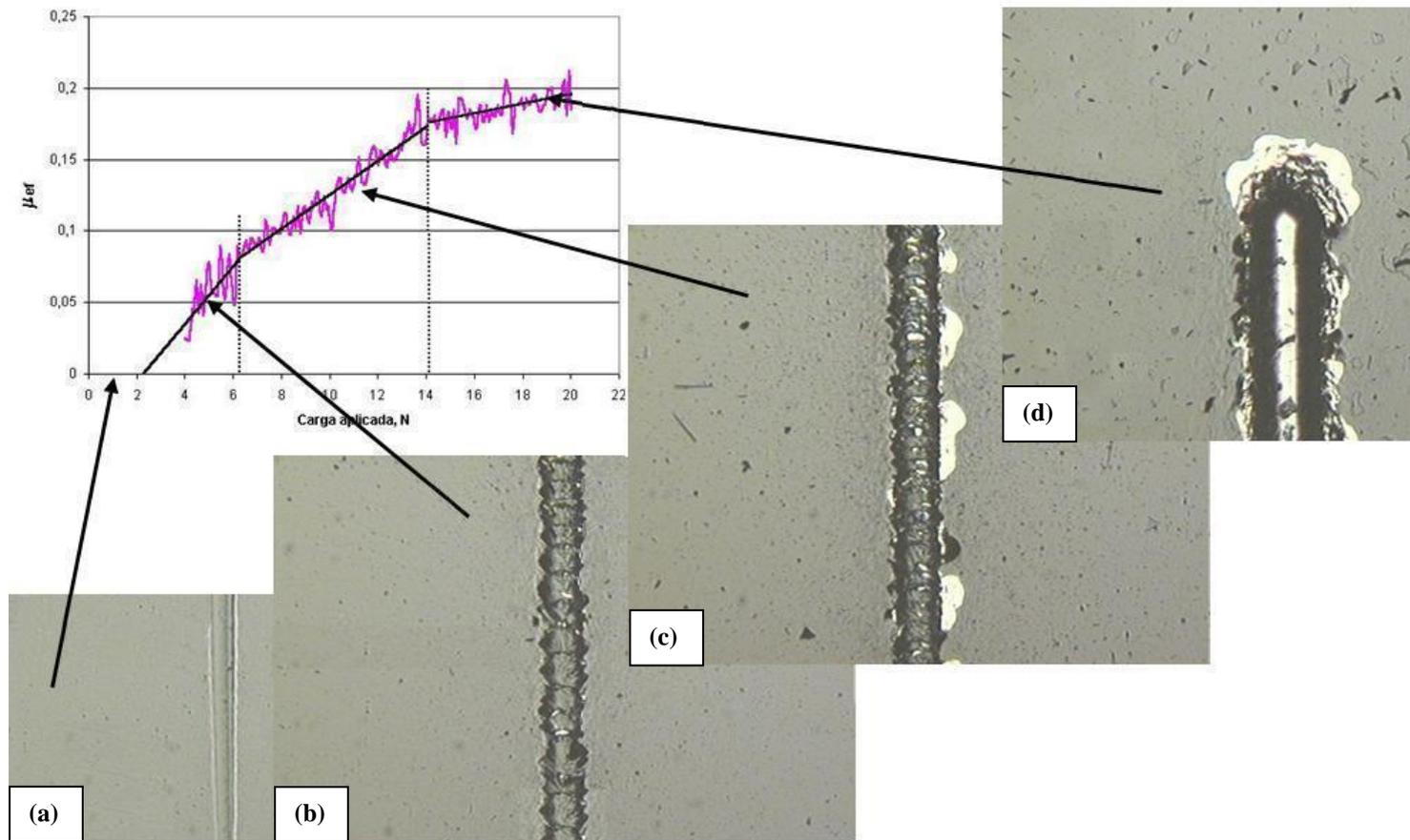


Figura 5.18. Evolução das falhas mecânicas no conjugado *DLC-Si/inox*, produzidos em atmosfera com 5% silano, em função do μ_{ef} : (a) deformação plástica do conjugado com o aparecimento de falhas coesivas (contato penetrador/filme); (b) aumento na frequência da ocorrência dessas falhas e início de falhas adesivas no interior e bordas da trilha do risco; (c) aumento contínuo da ocorrência dessas falhas; (d) aumento na frequência da ocorrência de falhas adesivas culminando na exposição total do substrato (contato penetrador/substrato). Risco produzido com carga crescente até o valor máximo de 20N. Microscopia óptica .50X.

5.3.2. Avaliação da Aderência por Riscamento no Plano de filmes de *DLC-Si* depositados sobre Policarbonato

A exemplo dos ensaios realizados com os conjugados de *DLC-Si/inox*, para os ensaios de riscamento nos *DLC-Si/PC* procurou-se analisar visualmente, através de microscopia óptica, as falhas que ocorreram no filme e registrar os valores de carga crítica. Muitas falhas coesivas foram observadas ao longo do risco, contudo, nenhuma delaminação do filme ficou aparente.

A título de exemplo, a figura 5.19 mostra as falhas ocorridas no conjugado *DLC-Si/PC* produzido em atmosfera com 2% silano, com carga crescente até o valor máximo de 20N: no início do risco foram observadas falhas provocadas por esforços de tração (*ductile tensile cracking*) (Fig. 5.19.b); durante o riscamento ($L_c = 5N$), trincas por conformação (*conformal cracking*) foram promovidas por flambagem do filme (*buckling failure*) (Fig. 5.19.c); continua a ocorrência de trincas por conformação com o aumento da intensidade da flambagem do filme ($L_c = 13N$) (Fig. 5.19.d); continua a ocorrência de trincas por conformação com aumento da intensidade da flambagem do filme ($L_c = 20N$), contudo, sem a delaminação do mesmo (Fig. 5.19.e). A metodologia para definição das falhas foi a adotada por Bull^[75].

Como notado no ensaio de penetração instrumentada, a grande diferença entre a dureza do filme em relação ao substrato provocou no conjugado um comportamento ao risco muito próximo ao do policarbonato.

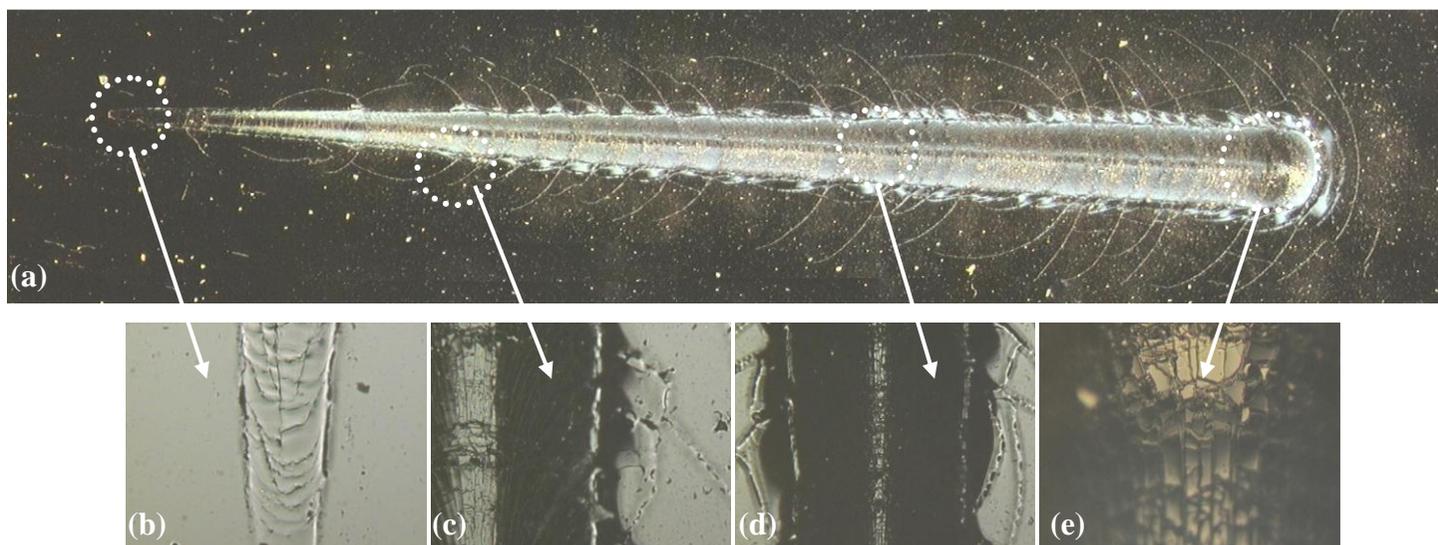


Figura 5.19. (a) Imagem de risco produzido no conjugado *DLC-Si/PC* produzido em atmosfera com 2% silano, com carga crescente até o valor máximo de 20N (lupa .18X). (b) No início do risco observa-se falhas provocadas por esforços de tração (microscopia óptica .100X); (c) durante o riscamento ($L_c = 5N$), há formação de trincas por conformação com a falha promovida por flambagem do filme (microscopia óptica .100X); aumento contínuo na frequência da ocorrência de falhas: (d) para $L_c = 13N$ (microscopia óptica .100X) e (e) para $L_c = 20N$ (microscopia óptica .200X), sem a delaminação do filme.

Segundo Rats *et al.*^[76], uma maneira eficaz para se analisar ensaios de riscamento de um sistema filme duro/substrato polimérico é gerar um gráfico de “Emissão Acústica \times Carga Aplicada \times Força Tangencial”. De acordo com esses pesquisadores, durante um ensaio de riscamento de um sistema filme duro/substrato polimérico, uma carga crítica será gerada para uma falha coesiva do filme, L_{c1} , falha que será identificada por um aumento abrupto do sinal de emissão acústica, figura 5.20. Com o aumento progressivo da carga aplicada, surgirá então um sinal de emissão acústica devido a uma alta ocorrência de falhas no filme, culminando numa falha adesiva. A carga crítica para essa falha adesiva, L_{c2} , corresponderá no gráfico ao ponto mais alto da curva de emissão acústica. Para uma mudança significativa no comportamento da força tangencial, também é atribuída a ocorrência de uma falha adesiva.

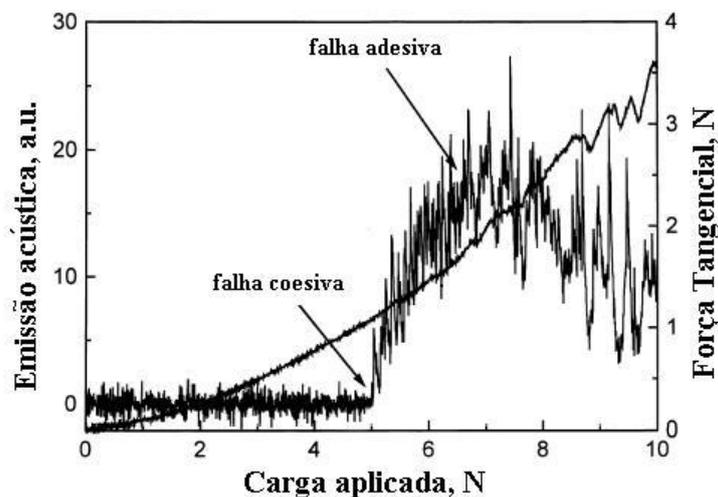


Figura 5.20. Típico efeito da carga progressiva L sobre o sinal de emissão acústica e a força tangencial para um filme de $\text{SiN}_{1,3}$ sobre policarbonato, durante um ensaio de riscamento com penetrador Rockwell C^[76].

Sendo assim, gráficos de “Emissão Acústica \times Carga Aplicada \times Força Tangencial” foram gerados para os conjugados DLC-Si/PC , figuras 5.21 e 5.22. Observando os gráficos, valores de carga crítica para falhas coesivas (L_{c1}) e falhas adesivas (L_{c2}) foram obtidos através da análise da emissão acústica, tabela V.7. Valores de carga crítica para falhas adesivas (L_{c3}), também foram obtidos por meio da análise das curvas de força tangencial (tabela V.7).

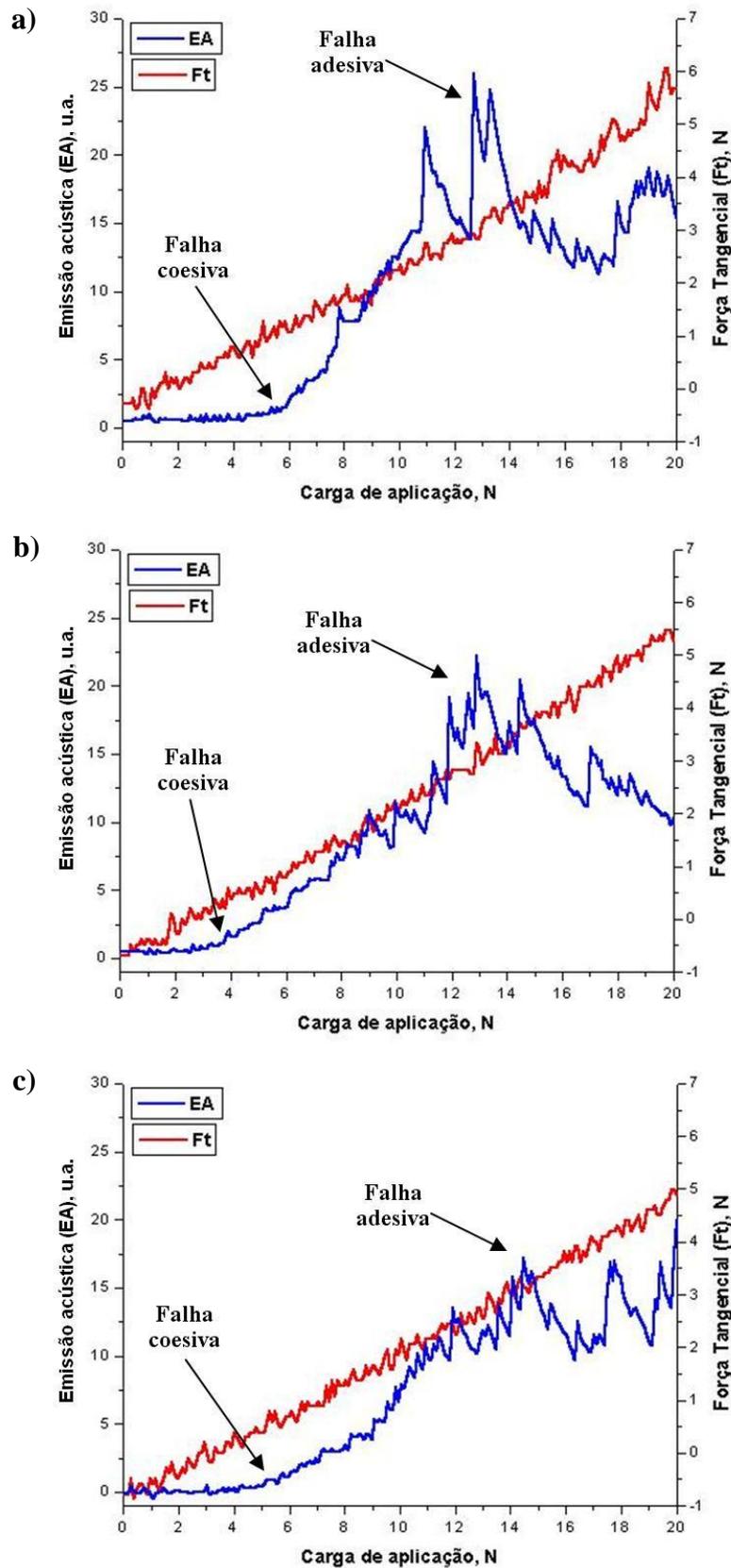


Figura 5.21. Gráfico de Emissão Acústica \times Carga Aplicada \times Força Tangencial para os conjugados *DLC-Si/PC*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N.

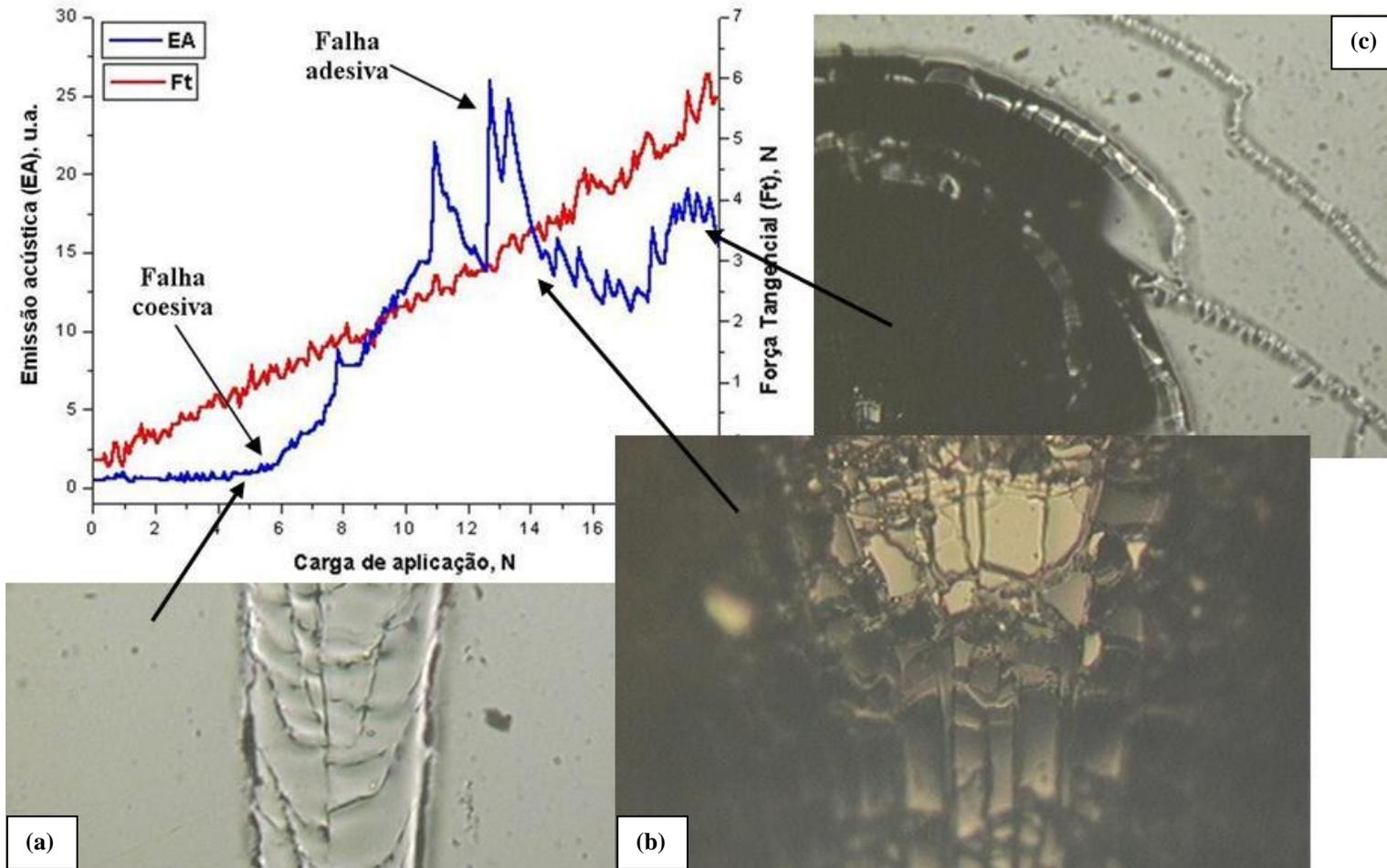


Figura 5.22. Evolução das falhas mecânicas em filmes de *DLC-Si/PC*, produzidos em atmosfera com 2% silano: (a) deformação plástica do conjugado com o aparecimento de falhas coesivas (microscopia óptica .100X); (b) aumento contínuo na frequência da ocorrência de falhas coesivas (microscopia óptica .100X); (c) aumento da ocorrência de falhas coesivas sem aparente delaminação do filme (microscopia óptica .200X). Risco produzido com carga crescente até o valor máximo de 20N.

Tabela V.7. Valores de Carga Crítica ao riscamento para os conjugados *DLC-Si/PC*.

Valores de Carga Crítica (N)	% SiH ₄		
	2	5	10
Lc₁	6	4	6
Lc₂	8 - 11	8 - 12	12 - 14
Lc₃	13	indefinido	indefinido

Pelos resultados obtidos, analisando-se apenas os valores absolutos de carga crítica registrados para os conjugados, não foi possível perceber diferença significativa entre o comportamento dos conjugados ao riscamento. Contudo, analisando a figura 5.21, nota-se que, com o aumento do teor de Si no filme, cria-se uma região de transição de falha coesiva/adesiva cada vez mais suave. Isso demonstra uma capacidade do filme em se deformar acompanhando o substrato sem, necessariamente, sofrer delaminação. Tal comportamento deve ter relação com a diminuição da tensão residual do filme proporcionada pela presença de silício^[6,10,12,43], indicando assim, um aumento na tenacidade interfacial à fratura.

Outra hipótese para esse comportamento, a exemplo do que aconteceu para o riscamento no conjugado *DLC-Si/inox*, é o fato de ser esperado que o Módulo de Elasticidade Efetivo (E*) aumente com a concentração de silício no filme, o que permitiria uma maior resistência do filme aos esforços de tração, retardando o seu rompimento e destacamento, figura 5.22. Isso poderia explicar a tendência de queda da força tangencial (Ft) com o aumento da porcentagem de silício incorporado nos filmes, para um mesmo valor de carga (figura 5.21). Vale lembrar que, a deformação plástica final sofrida pelos conjugados foi a mesma, figuras 5.23 e 5.24.

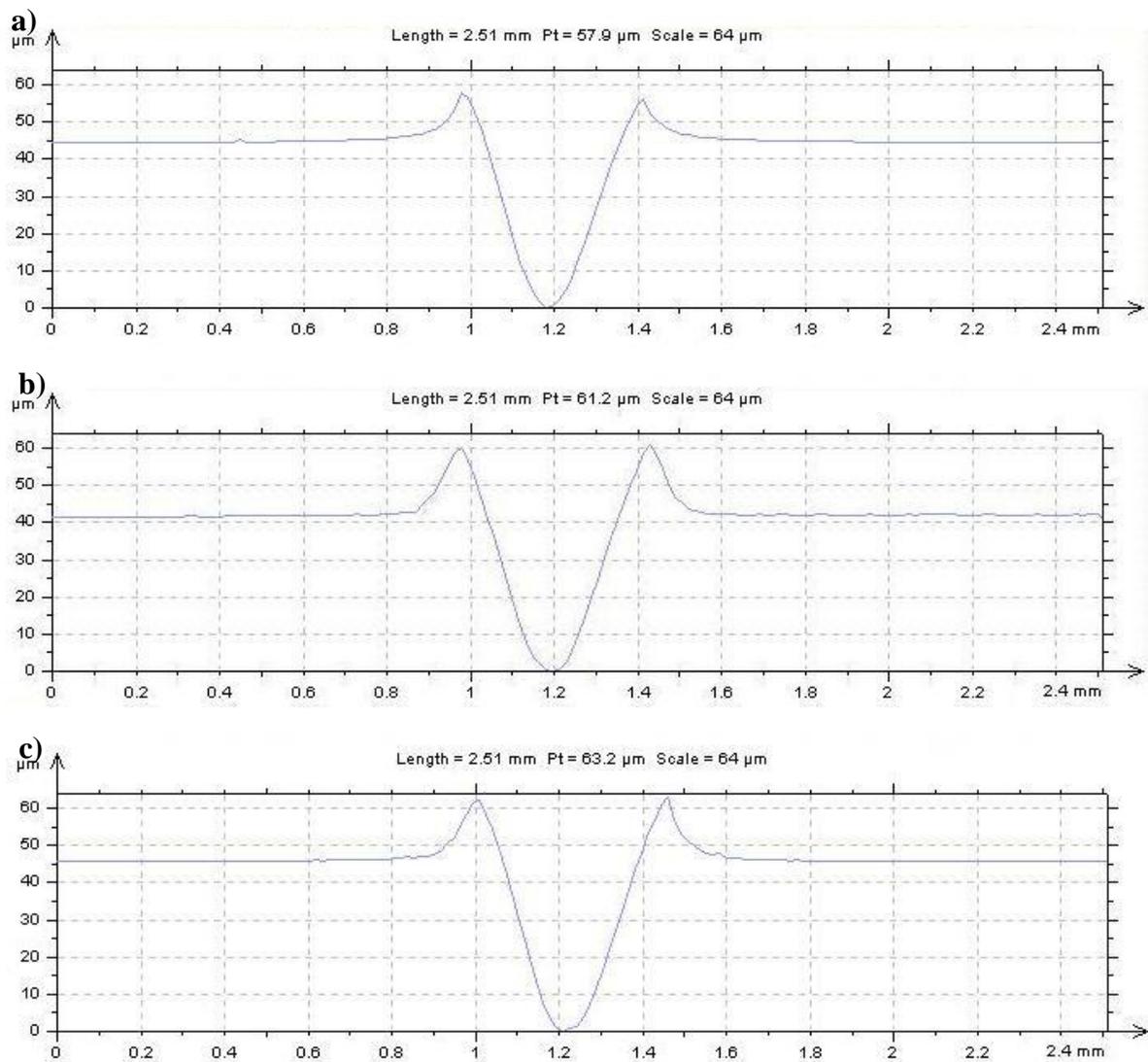


Figura 5.23. Comparação entre a profundidade e largura no final do ensaio de riscamento dos conjugados *DLC-Si/PC*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.

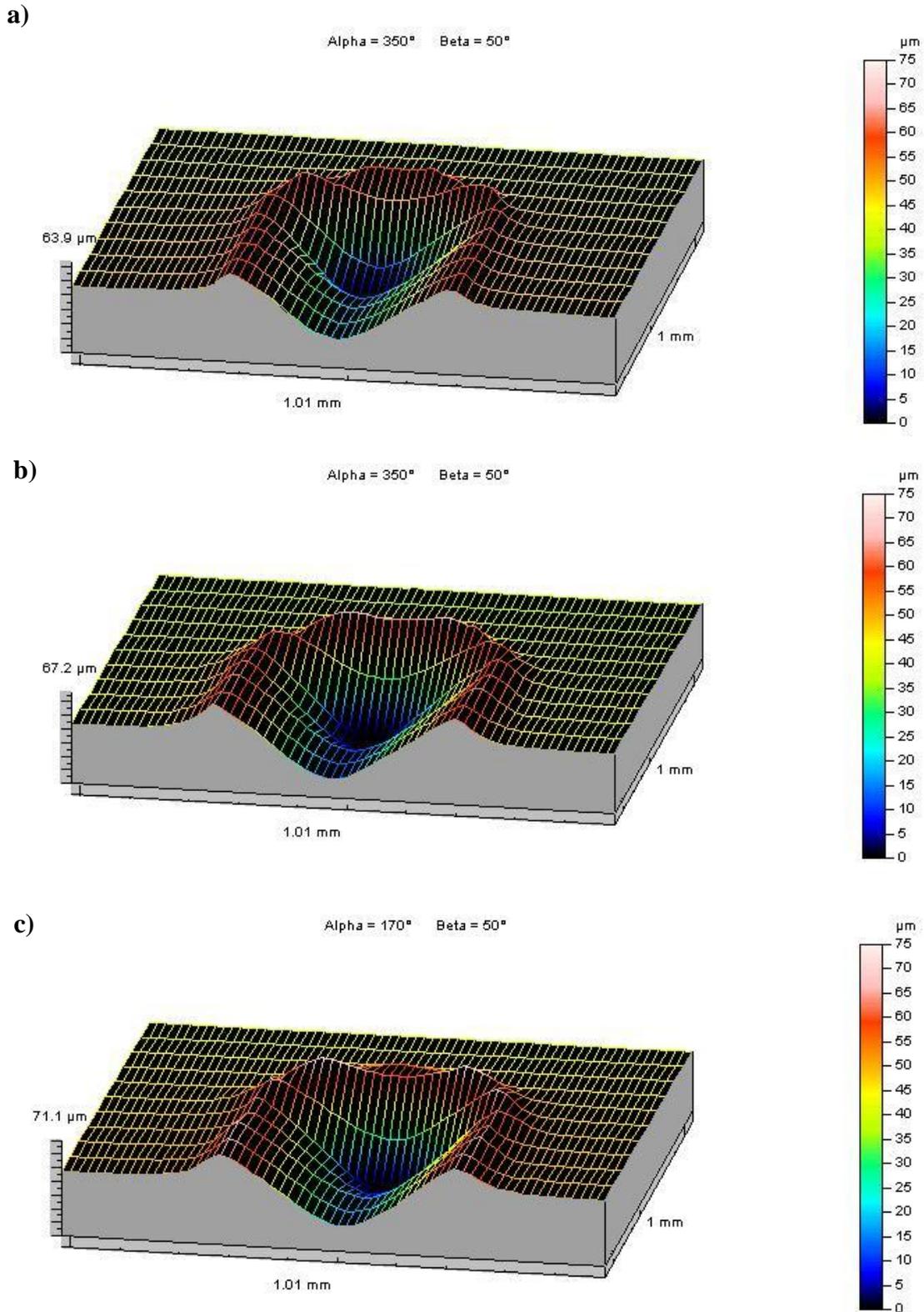


Figura 5.24. Imagens 3D do final do riscamento realizado nos conjugados *DLC-Si/PC*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20N. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.

5.3.3. Avaliação da Aderência por Penetração no Plano de filmes de *DLC-Si* depositados sobre Aço Inox Austenítico e Policarbonato

Com o intuito de otimizar o experimento, ensaios preliminares de penetração foram realizados nos conjugados *DLC-Si/inox* e *DLC-Si/PC*. Com as configurações permitidas pelo equipamento disponibilizado para esse trabalho, não foi possível avaliar, por meio dessa técnica, a aderência do conjugado *DLC-Si/inox*. O valor máximo de carga disponível no equipamento (150kg) não foi suficiente para promover trincas laterais nesse conjugado. Sendo assim, somente foram obtidos resultados para o conjugado *DLC-Si/PC*.

A adesão prática dos filmes de *DLC-Si* ao policarbonato foi avaliada através da correlação carga aplicada *versus* diâmetro da trinca lateral. Para tanto, penetrações com cargas variadas utilizando penetrador Rockwell C foram feitas e valores de diâmetro de trincas laterais registrados, figura 5.25. A partir das medidas dos diâmetros das trincas laterais, observadas por microscopia óptica, foram traçadas as curvas de aderência características, figura 5.26.

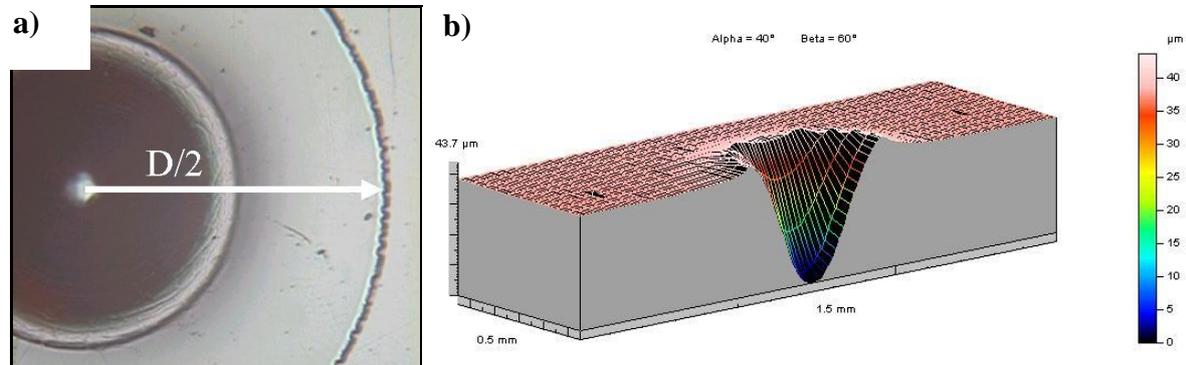


Figura 5.25. Representação esquemática da dinâmica de medição do diâmetro da trinca lateral provocada por um penetrador Rockwell C: (a) uma penetração no conjugado *DLC-Si/PC* produzido com 5% SiH_4 e carga de aplicação 10kg (microscopia óptica .50X). Na imagem, $D/2$ (raio da trinca) é a distância entre o centro da impressão e a borda da trinca lateral. (b) Imagens 3D da penetração mostrando o formato da impressão. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.

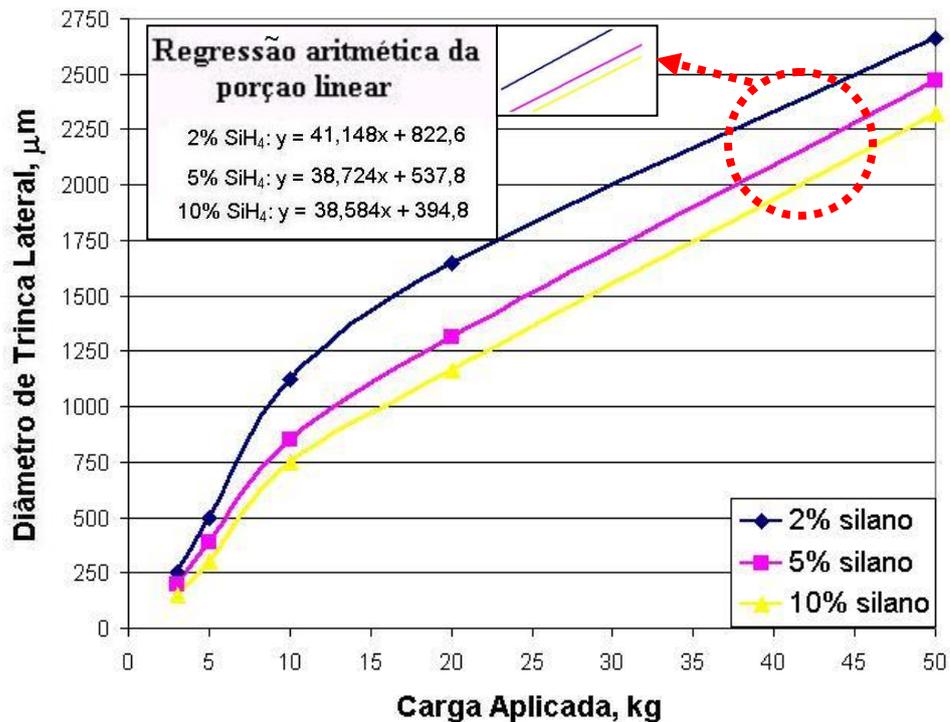


Figura 5.26. Comparação entre o comportamento das curvas de aderência características para os conjugados *DLC-Si/PC* com concentrações de 2%, 5% e 10% de silano.

A aderência do recobrimento ao substrato pode ser avaliada, qualitativamente, comparando-se os segmentos lineares das curvas de aderência, figura 5.26. Quanto maior a inclinação destes segmentos menor é a aderência do filme. Sendo assim, se compararmos entre si os resultados de aderência obtidos para os conjugados *DLC-Si/inox*, figura 5.14, os resultados obtidos para os conjugados *DLC-Si/PC*, figura 5.26, sugerem que os filmes produzidos em atmosfera com 5 e 10% SiH₄ podem apresentar uma adesão prática do filme melhor do que as dos filmes produzidos com 2%, para uma mesma deformação plástica, figuras 5.27 e 5.28. Contudo, não se percebe diferença entre o comportamento da adesão para os filmes produzidos com 5 e 10% SiH₄.

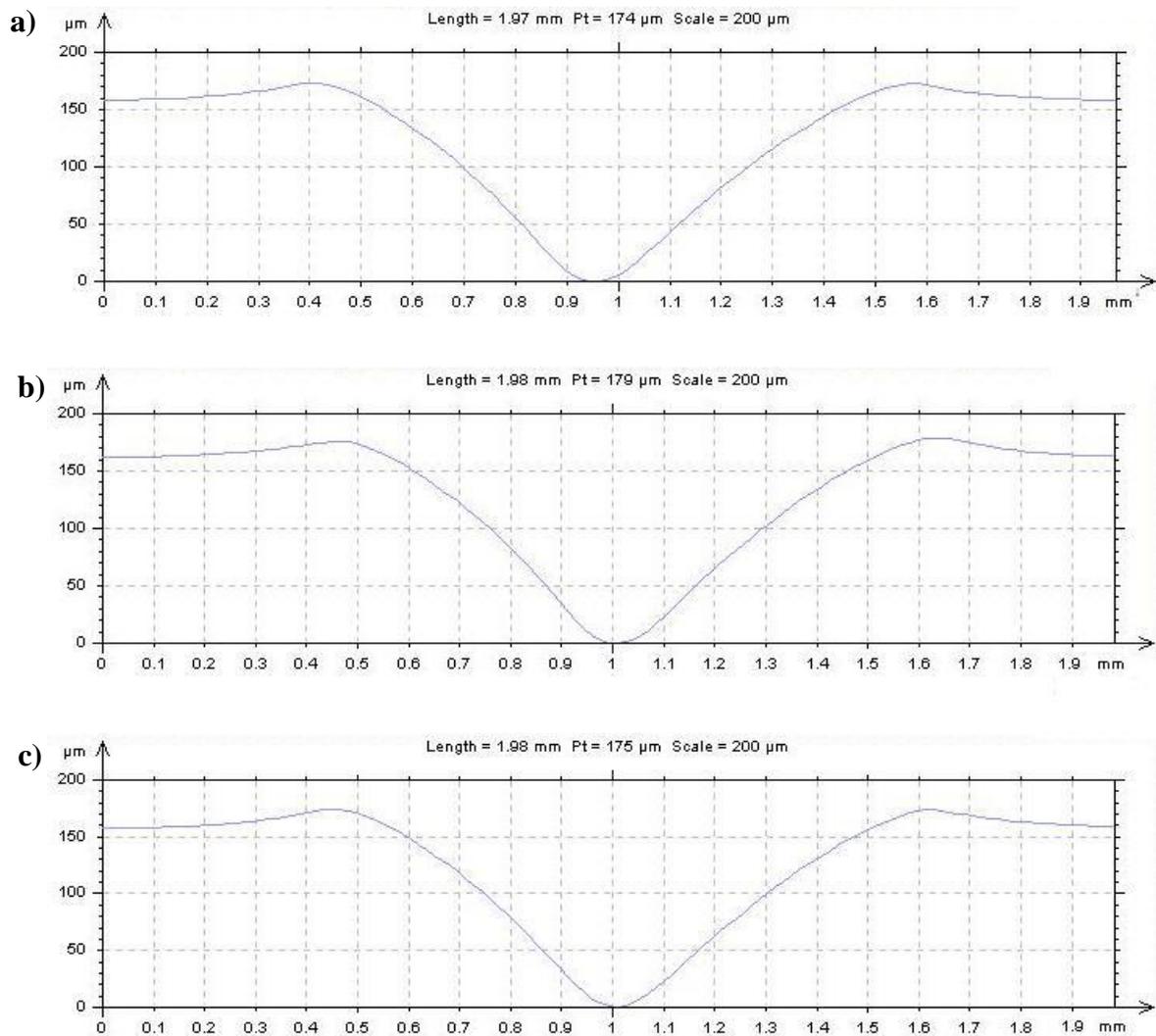


Figura 5.27. Comparação entre a profundidade e largura final de penetração com carga de 20kg para os conjugados *DLC-Si/PC*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. Imagem obtida pela técnica de perfilometria.

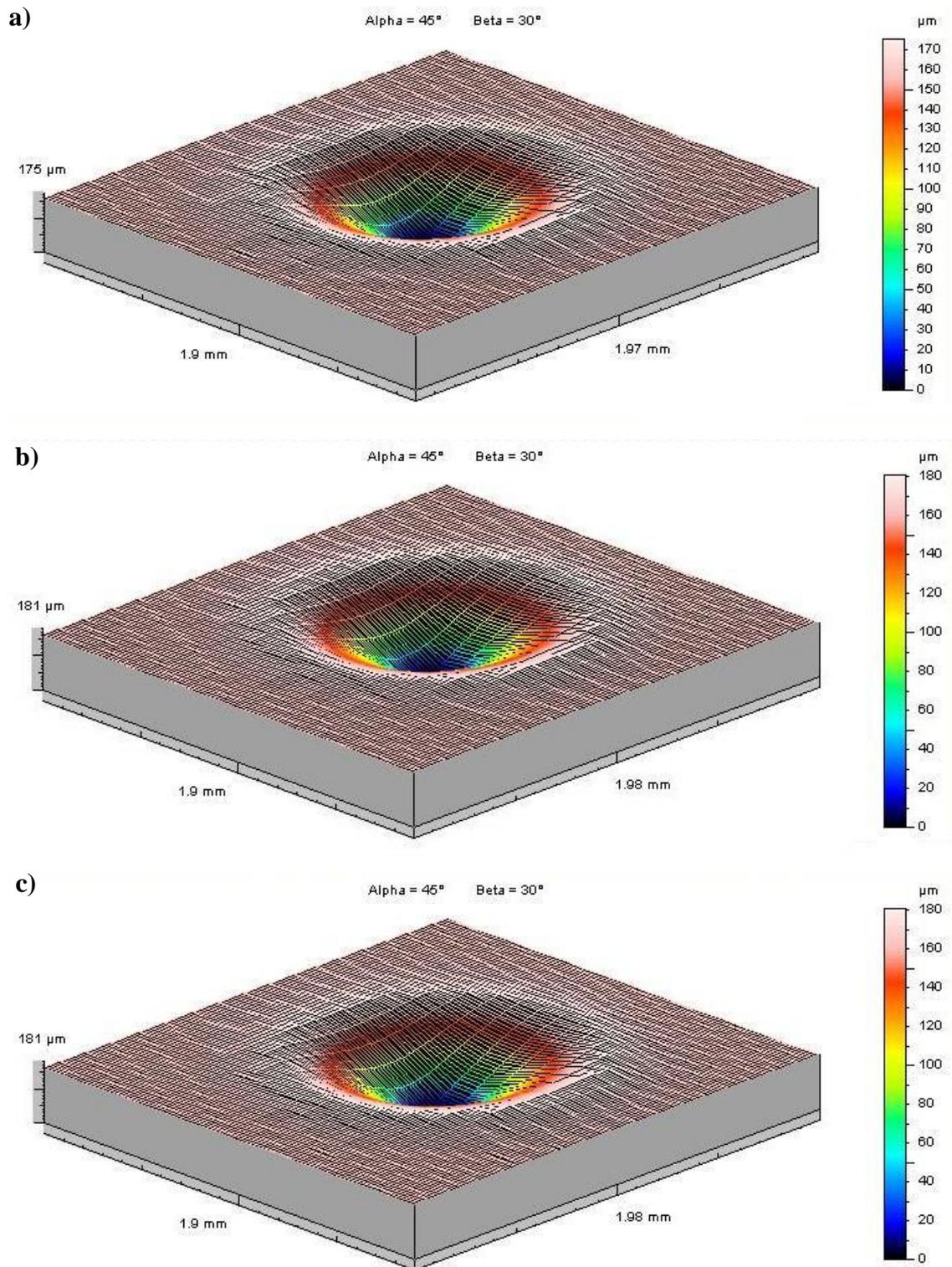


Figura 5.28. Imagens 3D de penetrações realizadas nos conjugados *DLC-Si/PC*: (a) 2% de silano, (b) 5% de silano e (c) 10% de silano. O ensaio foi realizado utilizando penetrador Rockwell C para uma carga de aplicação final de 20kg. A imagem foi obtida pela técnica de perfilometria.

A título de especulação, a tenacidade interfacial à fratura, K_{Ii} , dos conjugados *DLC-Si/PC* foi calculada utilizando a equação 4.3 (tabela V.8.):

$$K_{Ii} = \left(\frac{G_{Ii} \cdot E_c}{1 - \nu_c^2} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

onde, G_{Ii} é a taxa de liberação de energia para deformação, E_c é o módulo de elasticidade e ν_c é o coeficiente Poisson do revestimento. Para tanto, considerou-se que os valores de E^* calculados para os filmes depositados sobre aço inox são iguais aos dos filmes depositados sobre o PC. Também foi inferido o valor de G_{Ii} da inclinação da parte linear da função tamanho de trinca lateral *versus* carga aplicada, $\alpha = (A \cdot G_{Ii})^{-1}$, considerando A como um fator comum para todas as amostras ($A = 1$). A análise desses resultados sugere que a adesão prática do filme melhora com o aumento do teor de silício incorporado uma vez que a sua capacidade de absorver energia sem romper aumenta.

Tabela V.8. Tenacidade interfacial à fratura de filmes *DLC-Si/PC*.

SiH₄	G_{Ii}	E^*	K_{Ii}
%	(x10 ⁻³) Kgf.mm ⁻¹	GPa	MPa.m ^{1/2}
2	24,3	185	67,1
5	25,8	188	69,6
10	25,9	191	70,3

6. CONCLUSÕES

A variação do teor de Si incorporado nos filmes de *DLC* não influenciou significativamente na rugosidade, na dureza e no módulo de elasticidade efetivo dos filmes. Contudo, o aumento do teor de silício diminuiu a tensão residual, mantendo elevada a dureza e melhorando a aderência do filme aos substratos, conseqüentemente, melhorando a performance tribológica do recobrimento.

Os ensaios de penetração instrumentada com cargas mínimas de até 3mN é suficiente para a caracterização mecânica do sistema *DLC-Si/inox*, objeto deste estudo. Contudo, estes valores não são adequados para o sistema *DLC-Si/PC*. Para este sistema se faz necessária a utilização de técnicas de nanopenetração instrumentada ou de recursos metodológicos que permitam eliminar o efeito do substrato na resposta mecânica do conjugado.

Qualitativamente, a técnica de avaliação da adesão prática por penetração no plano mostrou-se eficaz para determinar o estado de adesão dos filmes aos substratos, possibilitando o cálculo da tenacidade interfacial à fratura.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos com os gráficos “coeficiente de atrito efetivo (μ_{ef})” *versus* “carga aplicada” e “Emissão Acústica \times Carga Aplicada \times Força Tangencial”, gerados por meio de informações de ensaios de riscamento, mostraram de uma maneira mais objetiva como valores de carga crítica podem ser obtidos para sistemas filme duro/substrato duro e filme duro/substrato macio.

Os resultados qualitativos de tenacidade interfacial à fratura obtidos com a técnica de penetração no plano mostraram o grande potencial dessa técnica para a caracterização da aderência de sistemas filme duro/substrato duro e filme duro/substrato macio.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Continuar a investigação da tenacidade interfacial à fratura dos filmes de *DLC-Si* sobre substratos diversos.

Aprofundar o entendimento sobre o surgimento de *pop-in* e *pop-out* nas curvas “carga-descarga/profundidade de penetração” para filmes finos.

Avançar nos estudos sobre a influência do substrato no comportamento mecânico e tribológico de filmes finos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASM HANDBOOK. Surface Engineering: Surface Engineering of Carbide, Cermet and Ceramic Cutting Tools. 1996.
- [2] HOLMBERG, K; MATTHEWS, A. Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering. Amsterdam: Editora Elsevier Science B.V., 1994.
- [3] GOMES, Sammuel H.F; BRANCO, José R.T. Desenvolvimento de Vidros Ópticos Eletrônicos - Projeto CETEC MTFV. 2004. Relatório (Relatório Técnico Final) – LEMS/CETEC, 2004.
- [4] PROENÇA, Reinaldo Trindade. Pesquisa e Desenvolvimento de Filmes Finos Eletrocromicos para Produção de Janelas Inteligentes Visando Eficiência Energética em Edificações. 2004. Proposta de Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – UFMG, 2004.
- [5] ROBERTSON, J, Diamond-like Amorphous Carbon, Materials Science and Engineering, R.37, p. 129-281, 2002.
- [6] DAMASCENO, Jailton Carreiro. Deposição e Caracterização de Filmes de Carbono Amorfo com Silício e Oxigênio Incorporados sobre Substratos de Policarbonato. 2004. 139 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE/UFRJ, 2004.
- [7] MATTHEWS, A; ESKILDSEN, S.S, Engineering Applications for Diamond-Like Carbon, Diamond and Related Materials, v.3, p. 902-911, 1994.
- [8] CHIANG, Y; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering, 1997.

- [9] SATURNINO, D.M; GOMES, S.H.F; MOURA, C.W; BRANCO, J.R.T. Processing and Characterization of a Hybrid PACVD Diamond-Like Carbon Film for Tribological Applications. In: V MEETING ON DIAMOND, AMORPHOUS CARBON, NANOTUBES AND RELATED MATERIALS, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- [10] BAIA NETO, A.L; SANTOS, R.A; JUNIOR, F.L.F. et al., Relation between Mechanical and Structural Properties of Silicon-Incorporated Hard a-C:H Films, Thin Solid Films, v.293, p. 206-211, 1997.
- [11] GANGOPADHYAY, A.K; WILLERMET, P.A; TAMOR, M.A; VASSELL, W.C, Amorphous Hydrogenated Carbon Films for Tribological Applications I. Development of Moisture Insensitive Films having Reduced Compressive Stress, Tribology International, v.30, p. 9-18, 1997 .
- [12] DAMASCENO, J.C; CAMARGO JR., S.S; FREIRE JUNIOR, F.L; CARIUS, R, Deposition of Si-DLC Films with High Hardness, Low Stress and High Deposition Rates, Surface and Coatings Technology, v.133-134, p. 247-252, 2000.
- [13] WU, W.J; HON, M.-H, The Effect of Residual Stress on Adhesion of Silicon-Containing Diamond-Like Carbon Coatings, Thin Solid Films, v.345, p. 200-207, 1999.
- [14] MICHLER, J; TOBLER, M; BLANCK, E, Thermal Annealing Behaviour of Alloyed DLC Films on Steel: Determination and Modeling of Mechanical Properties, Diamond and Related Materials, v.8, p. 510-516, 1999.
- [15] GANGOPADHYAY, A.K; WILLERMET, P; VASSEL, W.C; TAMOR, M.A, Amorphous Hydrogenated Carbon Films for Tribological Applications. 2. Films Deposited on Aluminium Alloys and Steel, Tribology International, v.30, p. 19-31, 1997.
- [16] De MARTINO, C; DEMICHELIS, F; TAGLIAFERRO, A, Characteristics of a-C:H:Si Films Deposited by R.F. Sputtering Under Various Deposition Conditions, Diamond and Related Materials, v.3, p. 547-550, 2000.

- [17] De MARTINO, C; FUSCO, G; MINA, G. et al., Improvement of Mechanical Properties of a-C:H by Silicon Addition, *Diamond and Related Materials*, v.6, p. 559-563, 1997.
- [18] CAMARGO JR., S.S; BAIA NETO, A.L; SANTOS, R. et al., Improved High-Temperature Stability of Si Incorporated a-C:H Films, *Diamond and Related Materials*, v.7, p. 1155-1162, 1998.
- [19] CAMARGO JR., S.S; SANTOS, R.A; BAIA NETO, A.L. et al., Structural Modifications and Temperature Stability of Silicon Incorporated Diamond-Like a-C:H Films, *Thin Solid Films*, v.332, p. 130-135, 1998.
- [20] WU, W.J; HON, M.H, Thermal Stability of Diamond-Like Carbon Films with Added Silicon, *Surface and Coatings Technology*, v.111, p. 134-140, 1999.
- [21] CAMARGO JR., S.S; SANTOS, R.A; BEYER, W, Characterization of DLC:Si Films by the Gas Effusion Technique, *Diamond and Related Materials*, v.9, p. 658-662, 2000.
- [22] BAIA NETO, A.L; CAMARGO JR., S.S;.CARIUS, R. et al., Annealing Effects on Near Stoichiometric a-SiC:H Films, *Surface and Coatings Technology*, v.120-121, p. 395-400, 1999.
- [23] OGURI, K; ARAI, T, Friction Coefficient of Si-C, Ti-C and Ge-C Coatings with Excess Carbon Formed by Plasma-Assisted Chemical Vapor-Deposition, *Thin Solid Films*, v.208, p. 158-160, 1992.
- [24] KIM, M.G; LEE, K.R; EUN, K.Y, Tribological Behavior of Silicon-Incorporated Diamond-Like Carbon Films, *Surface and Coatings Technology*, v.112, p. 204-209, 1999.
- [25] VASSELL, W.C; GANGOPADHYAY, A.K; POTTER, T.J. et al., Characterization of Silicon-Stabilized Amorphous Hydrogenated Carbon, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.6, N. 4, p. 426-432, 1997.

- [26] KLAGES, C.P; DIETZ, A; HOING, T; THYEN, R. et al., Deposition and Properties of Carbon-Based Amorphous Protective Coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.80, p. 121-128, 1996.
- [27] DAMASCENO, J.C; CAMARGO JR., S.S; CREMONA, M, Deposition and Evaluation of DLC–Si Protective Coatings for Polycarbonate Materials, *Thin Solid Films*, v.420-421, p. 195-199, 2002.
- [28] MORI, H; TACHIKAWA, H, Increased Adhesion of Diamond-Like Carbon–Si Coatings and its Tribological Properties, *Surface and Coatings Technology*, v.149, p. 224-229, 2002.
- [29] VELOSO, Guilherme da Silva. Adesão de Recobrimentos para Barreira Térmica de ZrO₂-CaO Tratados Termicamente a 773 K, ao ar. 2003. 166 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, 2003.
- [30] QUADRO, Alexandre L. Performance e Aderência de Ferramentas Revestidas com TiN. 1997. 65 folhas. Relatório (Relatório Final de Bolsa de Aperfeiçoamento) - Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies/CETEC, 1997.
- [31] MOURA, C.W; DAMASCENO, J.C; CAMARGO JR., S.S; BRANCO, J.R.T. Adhesion Evaluation of DLC-Si Films Through in-plane Indentation. In: V MEETING ON DIAMOND, AMORPHOUS CARBON, NANOTUBES AND RELATED MATERIALS, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- [32] BULL, S.J; RICKERBY, D.S, Failure Modes in Scratching Adhesion Testing, *Surface and Coatings Technology*, v.42, p. 149-164, 1990.
- [33] BULL, S.J, Failure Modes in Scratching Adhesion Testing, *Surface and Coatings Technology*, v.50, p. 25-32, 1991.

- [34] MOREIRA, Audrey R; CUSTÓDIO, Gislene; ALVES, Heleno R; SILVA, Ismael F; PEREIRA, João; GUIMARÃES, Márcia A. Estudo do Ensaio de Riscamento e suas Aplicações no Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies – LEMS/CETEC. 2002. 33 folhas. Relatório (Trabalho Final de Curso - Tribologia de Materiais para Engenharia) – REDEMAT, 2002.
- [35] MAGALHÃES, D.S; REZENDE, C.V; SILVA, I.F; VIEIRA, G.S; MOREIRA, A.R; BRANCO, J.R.T. Análise de Falhas sob Riscamento em Recobrimentos de TiN. In: III SIMPÓSIO DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA FERRAMENTAS, Gramado, Brasil, 2001.
- [36] DYRDA, K; SAYER, M, Critical Loads and Effective Frictional Force Measurements in the Industrial Scratch Testing of TiN on M2 Tool Steel, Thin Solid Films, v.355-356, p. 277-283, 1999.
- [37] MOURA, C.W.; BRANCO, J.R.T. 3D Dimensional Analysis of Surface Replica. In: XIV IMEKO WORLD CONGRESS, Tampere, Finlândia, 1997.
- [38] ALVES, Heleno Rocha. Microestrutura, Dureza e Tenacidade de WC-Co-18% Processados por "HVOF". 2000. 242 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, 2000.
- [39] VOLINSKY, A.A; MOODY, N.R; GERBERICH, W.W, Interfacial Toughness Measurements for Thin Films on Substrates, Acta Materialia, v.50, p. 441-466, 2002.
- [40] LI, X; BHUSHAN, B, Evaluation of Fracture Toughness of Ultra-Thin Amorphous Carbon Coatings Deposited by Different Deposition Techniques, Thin Solid Films, v.355-356, p. 330-336, 1999.
- [41] DENG, J.G; BRAUN, M, DLC Multilayer Coatings for Wear Protection, Diamond and Related Materials, v.4, p. 936-943, 1995.

- [42] MATTHEWS, A; ESKILDSEN, S.S, Engineering Applications for Diamond-Like Carbon, Diamond and Related Materials, v.3, p. 902-911, 1994.
- [43] VASSEL, W.C; GANGOPADHYAY, A.K; POTTER, T.J. et al., Characterization of Silicon-Stabilized Amorphous Hydrogenated Carbon, Journal of Materials Engineering and Performance, v.6, N.4, p. 426-432, 1997.
- [44] BULL, S.J, Tribology of Carbon Coatings - DLC, Diamond and Beyond, Diamond and Related Materials, v.4, p. 827-836, 1995.
- [45] SATURNINO, Daniel; BRANCO, José R.T. Desenvolvimento Experimental de Tecnologia para a Produção de Células Solares de Baixo Custo - Projeto CETEC MTFV. 2004. Relatório (Relatório Técnico Anual de Bolsa de Desenvolvimento Tecnológico) – LEMS/CETEC, 2004.
- [46] FAN, O.H; FERNANDES, A; PEREIRA, E. E; GRACIO, J, Evaluation of Adherence of Diamond Coating by Indentation Method, Vacuum, v.52, p. 163-167, 1999.
- [47] JINDAL, P.C; QUINTO, D.T; WOLFE, G.J, Adhesion Measurements of Chemically Vapor Deposited and Physically Vapor Deposited Hard Coatings on WC-Co Substrates, Thin Solid Films, v.154, p. 361-375, 1987.
- [48] KIM, J; JEONG, J; LEE, K; KWON, D, A New Indentation Cracking Method for Evaluating Interfacial Adhesion Energy of Hard Films, Thin Solid Films, v.441, p. 172-179, 2003.
- [49] MOURA, C.W; DAMASCENO, J.C; CAMARGO JR., S.S; COSTA, A.L.M; ANDRADE, M.S; BRANCO, J.R.T. Influência do Substrato nas Medidas de Propriedades Mecânicas de Filmes de DLC-Si através de Ensaios de Penetração Instrumentada. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT), Porto Alegre, Brasil, 2004.

- [50] WOIRGARD, J; TROMAS, C; GIRARD, J.C; AUDURIER, V, Study of the Mechanical Properties of Ceramic Materials by the Nanoindentation Technique, Journal of the European Ceramic Society, v.18, p. 2297-2305, 1998.
- [51] FOERSTER, C.E; LEPIENSKI, C.M; SERBENA, F.C; ZAWISLAK, F.C, Ion Irradiation Hardening of C₆₀ Thin Films, Thin Solid Films, v.340, p. 201-204, 1999.
- [52] FOERSTER, C.E; GARCIA, I.T.S; ZAWISLAK, F.C, Ion Irradiation Effects on Hardness and Elastic Modulus in AZ 1350J™ Photoresist Film, Thin Solid Films, v.411, p. 256-261, 2002.
- [53] NOVAIS, V.L.D. Química: Volume Único. São Paulo: Atual Editora, 1996.
- [54] DESHPANDEY, C.V, Diamond and Diamond-Like Films - Deposition Processes and Properties, Journal of Vacuum Science and Technology, v.A7, N.3, p. 2294-2302, 1989.
- [55] LIFSHITZ, Y, Diamond-Like Carbon—Present Status, Diamond and Related Materials, v.8, p. 1659–1676, 1999.
- [56] GRILL, A, Diamond-Like Carbon: State of the Art, Diamond and Related Materials, v.8, p. 428-434, 1999.
- [57] WU, W.J; HON, M.H, The Effect of Residual Stress on Adhesion of Silicon-Containing Diamond-Like Carbon Coatings, Thin Solid Films, v.345, p. 200-207, 1999.
- [58] WU, W.J; HON, M.H, The Structure and Residual Stress in Si Containing Diamond-Like Carbon Coating, Thin Solid Films, v.307, p. 1-5, 1997.
- [59] BULL, S.J; RICKERBY, D.S, New Developments in the Modelling of the Hardness and Scratch Adhesion of Thin Films, Surface and Coatings Technology, v.42, p. 149-164, 1990.

[60] LARSSON, M; BROMARK, M; HEDENQVIST, P; HOGMARK, S, Deposition and Mechanical Properties of Multilayered PVD Ti-TiN Coatings, Surface and Coatings Technology, v.76-77, p. 202-205, 1995.

[61] DIETER, G. E. Metalurgia Mecânica. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

[62] ISO/FDIS 14577-1, Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method, 2002.

[63] OLIVER, W.C; PHARR, G.M, Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology, Journal Materials Research, v.19, p. 3-20, 2004.

[64] LI, X; BHUSHAN, B, A Review of Nanoindentation Continuous Stiffness Measurement Technique and its Applications, Materials Characterization, v.48, p. 11-36, 2002.

[65] VAN VLACK, L.H. Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais. Rio de Janeiro: Campus Editora, 1994.

[66] DOERNER, M.F; NIX, W.D, A Method for Interpreting the Data from Depth Sensing Indentation Instruments, Journal of Materials Research, v.1, p. 601-609, 1996.

[67] Metrologia: Aula 18 – Rugosidade. Telecurso 2000, Cursos Profissionalizantes. Disponível em

<http://bibvirt.futuro.usp.br/textos/tem_outros/cursoprofissionalizante/tc2000/tecnico.html>
acesso em 21/01/2004.

[68] The Form Talysurf Series 2 – Operator’s Handbook. Rank Taylor Hobson Limited, 1994.

[69] MOURA, C.W; BRANCO, J.R.T. 3D Dimensional Analysis of Surface Replica. In: XIV IMEKO WORLD CONGRESS, Tampere, Finlândia, 1997.

[70] ISO 3274, Instruments for the measurements of surface roughness by the profile method – Contact (stylus) instruments of consecutive profile transformation – Contact profile meters, system M, 1974.

[71] TIAN, J; HAN, Z. et al., Two-Step Penetration: A Reliable Method for the Measurement of Mechanical Properties of Hard Coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.176, p. 267-271, 2004.

[72] SAHA, R; NIX, W.D, Effects of the Substrate on the Determination of Thin Film Mechanical Properties by Nanoindentation, *Acta Materialia*, v.50, p. 23-38, 2002.

[73] KORSUNSK, A.M; McGURK, M.R; BULL, S.J; PAGE, T.F, On the Hardness of Coated Systems, *Surface and Coatings Technology*, v.99, p. 171-183, 1998.

[74] INBERG, J.P.F; TAKENS, A; GAYMANS, R.J, Strain Rate Effects in Polycarbonate and Polycarbonate/ABS Blends, *Polymer*, v.43, p. 2795-2802, 2002.

[75] BULL, S.J, Failure Mode Maps in the Thin Film Scratch Adhesion Test, *Tribology International*, v.30, p. 491-498, 1997.

[76] RATS, D; HAJEK, V; MARTINU, L, Micro-Scratch Analysis and Mechanical Properties of Plasma-Deposited Silicon-Based Coatings on Polymer Substrates, *Thin Solid Films*, v.340, p. 33-39, 1999.

PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO

1. MOURA, C.W; DAMASCENO, J.C; CAMARGO JR., S.S; BRANCO, J.R.T, Adhesion Evaluation of DLC-Si Films Through in-plane Indentation. In: V MEETING ON DIAMOND, AMORPHOUS CARBON, NANOTUBES AND RELATED MATERIALS, Rio de Janeiro, Brasil, 2003. Trabalho submetido para publicação na revista Materials Research. Correções solicitadas por revisor Ad Hoc já foram realizadas e submetidas à revista.
2. SATURNINO, D.M; GOMES, S.H.F; MOURA, C.W; BRANCO, J.R.T, Processing and Characterization of a Hybrid PACVD Diamond-Like Carbon Film for Tribological Applications. In: V MEETING ON DIAMOND, AMORPHOUS CARBON, NANOTUBES AND RELATED MATERIALS, Rio de Janeiro, Brasil, 2003. Trabalho submetido para publicação na revista Materials Research.
3. MOURA, C.W; DAMASCENO, J.C; CAMARGO JR., S.S; COSTA, A.L.M; ANDRADE, M.S; BRANCO, J.R.T, Influência do Substrato nas Medidas de Propriedades Mecânicas de Filmes de DLC-Si através de Ensaios de Penetração Instrumentada. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT), Porto Alegre, Brasil, 2004.