

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGEM

TUANY KASIOROWSKI NEVES

**INFLUÊNCIA DA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO E DA NITRETAÇÃO NA ADESÃO E
NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS À BASE DE
CARBONO**

CURITIBA

2017

TUANY KASIOROWSKI NEVES

**INFLUÊNCIA DA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO E DA NITRETAÇÃO NA ADESÃO E
NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS À BASE DE
CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Eng. Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Diego Torres.

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo César Soares Jr.

CURITIBA

2017

Dados da Catalogação na Publicação
Pontifícia Universidade Católica do Paraná
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/PUCPR

N511i
2017 Neves, Tuany Kasiorowski
Influência da técnica de deposição e da nitretação na adesão e no comportamento tribológico de revestimentos à base de carbono / Tuany Kasiorowski Neves; orientador: Ricardo Diego Torres ; coorientador: Paulo César Soares Jr. -- 2017
110 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Curitiba, 2017
Bibliografia: f. 100-110

1. Engenharia mecânica. 2. Revestimentos. 3. Matéria – Propriedades. 4. Dureza. 5. Tribologia. I. Torres, Ricardo D., 1961-. II. Soares Junior, Paulo César. II. Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título

CDD. 20. ed. – 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO

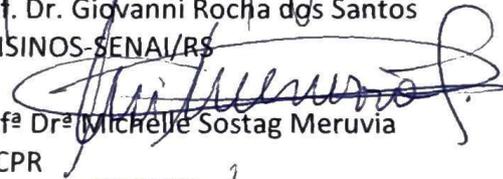
Tuany Kasiorowski Neves

Influência da Técnica de Deposição e da Nitretação na Adesão e no Comportamento Tribológico de Revestimentos à Base de Carbono

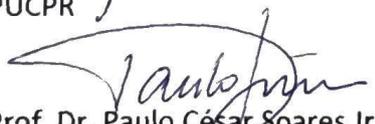
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola Politécnica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



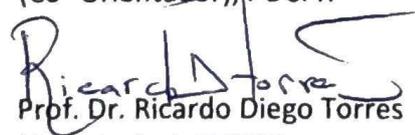
Prof. Dr. Giovanni Rocha dos Santos
UNISINOS-SENAI/RS



Prof.ª Dr.ª Michelle Sostag Meruvia
PUCPR



Prof. Dr. Paulo César Soares Jr.
(Co-Orientador), PUCPR



Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
(Orientador), PUCPR

Curitiba, 19 de maio de 2017

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao meu orientador, Professor Ricardo, pela orientação, pelo conhecimento compartilhado e principalmente pela grande amizade que foi fortalecida durante este tempo.

Ao professor Paulo, por sempre estar disponível para ajudar e auxiliar de todas as formas possíveis, sendo uma delas a orientação do meu trabalho.

À professora Michelle, que além de dispor de tempo para avaliar meu trabalho, também contribuiu consideravelmente na orientação e formação do meu mestrado.

Ao Professor Carlos Laurindo, pela ajuda nos testes de tribologia e tribocorrosão.

Aos meus colegas, Luciane, Denise, Sérgio, André, Paola, Ana, Guilbert e Leticia, pelas ajudas, momentos de descontração e apoio durante este tempo.

Ao meu parceiro de vida Ney, que me apoiou, não somente nas escolhas, como também, nas pequenas coisas do dia-a-dia, que foram fundamentais para que este trabalho fosse realizado.

Aos meus familiares, principalmente meu pai Marcus e minha mãe Marli, que sempre me ensinaram o valor do estudo e sempre me apoiaram em todas as decisões da minha vida.

À Dona Jane, que sempre fez o necessário para me ajudar e garantir que tudo que eu necessitasse fosse atendido.

À PUC-PR pelo acesso e oportunidade que tive e à CAPES pela bolsa concedida, para que eu conseguisse concluir meu mestrado.

Ao Dr. JianLiang Lin do *SouthWest Research Institute* e toda sua equipe de pesquisa, que depositaram os revestimentos de estudo e que disponibilizou tempo para sanar todas as dúvidas envolvidas.

E ao professor Gelson da UEPG e sua equipe de pesquisa que nos ajudaram com os testes de dureza e espectroscopia Raman.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste projeto, revestimentos *Diamond-like Carbon (DLC)* foram depositados sobre substrato de aço nitretado e não nitretado por três técnicas de deposição: *High Power Impulse Magnetron sputtering (HiPIMS)*, *Plasma Enhanced Magnetron Sputtering (PEMS)* e *Plasma Immersion Ion Deposition (PIID)*. Através da espectroscopia Raman foi possível caracterizar os revestimentos de acordo com a quantidade de ligações sp^2 e sp^3 . O revestimento depositado pela técnica PEMS+PIID apresentou maior quantidade de ligações sp^3 e o revestimento depositado pela técnica PIID apresentou maior quantidade de ligações sp^2 . A dureza dos revestimentos foi medida através de um nanodurômetro e observou-se valores entre 7 GPa e 20 GPa. Os revestimentos depositados por PEMS+PIID apresentaram as maiores durezas seguido dos revestimentos depositados por HiPIMS e dos filmes depositados por PIID. Observou-se um comportamento semelhante para os valores de módulo de elasticidade com valores variando entre 60 GPa e 135 GPa. Os testes de desgaste foram realizados a seco e foi possível observar valores de coeficiente de atrito abaixo de $f=0,15$ para todas as amostras. O DLC depositado pela técnica PIID apresentou os menores valores de coeficiente de atrito, os menores valores de taxa de desgaste foram observados no filme depositado por PEMS+PIID. Não observou-se o rompimento do revestimento durante o ensaio de desgaste em nenhuma das amostras. Os testes de tribocorrosão mostraram que os revestimentos depositados pela técnica HiPIMS foram muito degradados pelo meio corrosivo, havendo fratura e degradação do revestimento. No filme depositado por PEMS+PIID também observou-se o rompimento do revestimento através de um desgaste contínuo. Na avaliação da adesão, foi possível perceber que os revestimentos depositados por HiPIMS apresentaram melhor adesão. Também foram observados melhores resultados para aqueles filmes depositados sobre substrato nitretado. Através dos ensaios realizados, foi possível perceber que as ligações sp^2 e sp^3 foram determinantes para o desempenho mecânico e tribológico. Revestimentos com maior quantidade de ligações sp^3 apresentaram maiores valores de dureza e menores valores de taxa ao desgaste. Para os revestimentos com maior quantidade de ligações sp^2 , foi possível observar menores valores de coeficiente de atrito causados pela melhor lubrificidade deste filme.

ABSTRACT

In this research, Diamond-like Carbon (DLC) coatings were deposited on nitrated and non-nitrated substrate by three deposition techniques: High Power Impulse Magnetron sputtering (HiPIMS), Plasma Enhanced Magnetron Sputtering (PEMS) and Plasma Immersion Ion Deposition (PIID). By Raman spectroscopy it was possible to characterize the coatings by the amount of sp^2 and sp^3 bonds. The DLC deposited by PEMS+PIID presented the greater amount of sp^3 bindings and the DLC by PIID presented the greater amount of sp^2 bindings. The hardness was measured by a nanoindenter and it was observed values between 7 GPa and 20 GPa. The DLC-PEMS+PIID presented the higher hardness, followed by DLC-HiPIMS and then DLC-PIID. The elastic modulus had a similar behavior with values between 60 GPa and 135 GPa. The wear tests were done without lubricant and it showed values of coefficient of friction below $f=0.15$ for all samples. The DLC-PIID presented the lowest values of coefficient of friction. The lowest values of wear rate were for the film by PEMS+PIID. No substrate exposure was observed during the wear test in any of the samples. The tribocorrosion tests showed that the DLC by HiPIMS was very degraded by the corrosive environment, with fracture and degradation of the coating. In the film deposited by PEMS+PIID, it was observed the substrate exposure through continuous wear. On adhesion evaluation, it was possible to perceive that the films deposited by HiPIMS presented the best adhesion. It was also observed the best adhesion results for the films deposited on nitride substrate. Through the test performed, it was possible to perceive that the sp^2 and sp^3 bindings were determinants for mechanical and tribological performance. Films with higher amount of sp^3 bindings, present better values of hardness and lower values of wear rate. For the coatings with higher amount of sp^2 bindings, it was possible to see lower values of friction coefficient caused by better lubricity of this film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Atuador para válvula gaveta.	17
Figura 2 - Hibridizações do elemento carbono	20
Figura 3 - Estrutura Cristalina do (a) Diamante e (b) Grafite	21
Figura 4 - Diagrama de fases ternário do DLC.....	23
Figura 5 - Espectro Raman de um filme DLC.....	25
Figura 6 – Modificações em revestimentos à base de carbono e a melhoria em suas propriedades	27
Figura 7 - Processo que ocorre na deposição de revestimentos pela técnica de sputtering.....	30
Figura 8 - Sistema de deposição magnetron sputtering	31
Figura 9 - Sistema de deposição HiPIMS.....	33
Figura 10 - Câmara de deposição pela técnica PEMS.....	34
Figura 11 - Deposição de alumínio pelas técnicas de (a) CMS, (b) PEMS	35
Figura 12 – (a) Câmara de deposição de um sistema de Plasma Immersion Ion Deposition e (b) Câmara utilizada pelo SWRI para a deposição dos materiais de estudo.	37
Figura 13 – DLC depositado pela técnica MPIID. Imagem da (a) seção transversal e (b) da superfície.	38
Figura 14 - Relação entre a quantidade de ligações sp^3 e a temperatura de grafitação.....	41
Figura 15 - Câmara para realização do processo de nitretação.....	43
Figura 16 - Seção transversal de amostras nitretadas com diferentes proporções de gás	44
Figura 17 – Fluxograma do processamento das amostras	46
Figura 18 – Comportamento térmico das amostras de estudo.....	48
Figura 19 - Arquitetura das amostras de estudo	49
Figura 20 - Princípio da norma VDI 3198 para avaliação da qualidade de adesão.....	54
Figura 21 - Camada nitretada do aço AISI 4140 utilizado como substrato nas amostras de estudo.....	55
Figura 22 - Difração de raio-x comparando o aço AISI 4140 e aço AISI 4140 nitretado	56
Figura 23 –Superfície do revestimento com ampliação de 30 mil vezes dos DLCs depositados pelas técnicas (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID	57
Figura 24 - Rugosidade dos revestimentos sobre substratos não nitretados e nitretados.....	58
Figura 25 – Imagens da seção transversal e espessura dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 pelas técnicas (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID	60
Figura 26 – Imagens da seção transversal e espessura dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pelas técnicas (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID	61

Figura 27 - Espectroscopia Raman do DLC depositado pela técnica HiPIMS juntamente com a indicação dos picos D e G	62
Figura 28 - Espectroscopia Raman do DLC depositado pela técnica PEMS+PIID juntamente com a indicação dos picos D e G	63
Figura 29 - Espectroscopia Raman do DLC depositado pela técnica PIID juntamente com a indicação dos picos D e G	63
Figura 30 - Comparação dos espectros Raman dos DLCs depositados pelas três técnicas (HiPIMS, PEMS+PIID, PIID).....	65
Figura 31 - Dureza dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140	66
Figura 32 - Dureza dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado	67
Figura 33 - Módulo de elasticidade dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140	68
Figura 34 - Módulo de elasticidade dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado	68
Figura 35 - Coeficiente de atrito obtido pelo teste de desgaste dos DLCs obtidos por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140	70
Figura 36 - Coeficiente de atrito obtido pelo teste de desgaste dos DLCs obtidos por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado	70
Figura 37 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID	73
Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID.....	74
Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste obtidas pelos testes de tribocorrosão nos revestimentos DLCs depositado sobre substrato de aço AISI 4140 pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID.....	79
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste obtidas pelos testes de tribocorrosão nos revestimentos DLCs depositado sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID	80
Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do teste de tribocorrosão do DLC depositado por HiPIMS sobre substrato (a) não nitretado (b) nitretado	82
Figura 42 - Superfície do revestimento DLC depositado por HiPIMS, sobre substrato de aço não nitretado, após os testes de tribocorrosão.	84
Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura do ensaio de risco para verificar a adesão dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação pela técnica de deposição PEMS+PIID	86

Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura do ensaio de risco para verificar a adesão dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação pela técnica de deposição HiPIMS	87
Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura do ensaio de risco para verificar a adesão dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação pela técnica de deposição PIID	88
Figura 46 - Cargas críticas resultantes do ensaio de risco.....	90
Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura do teste de adesão através de indentação HRC do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID	93
Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura do teste de adesão através de indentação HRC do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das principais propriedades de carbonos amorfos	22
Tabela 2 – Comparativo entre as técnicas de deposição PVD – evaporação e <i>sputtering</i>	29
Tabela 3 - Lista de lubrificantes sólidos	39
Tabela 4 - Composição química do aço SAE 4140	45
Tabela 5 - Especificações dos revestimentos obtidas através do SWRI	48
Tabela 6 – Composição química dos revestimentos caracterizados por EDS	59
Tabela 7 - Espessura da camada de adesão e do revestimento de DLC depositados por três técnicas de deposição sobre substrato não nitretado e nitretado	62
Tabela 8 – Valores obtidos através de um espectro Raman de DLCs depositados pelas técnicas de deposição HiPIMS, PEMS+PIID e PIID.	64
Tabela 9 –Taxa de desgaste de revestimentos DLC depositados por HiPIMS, PEMS+PIID e PIID sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação, obtidos através dos ensaios de tribologia	72
Tabela 10 – Fator dureza/módulo de elasticidade (H/E) dos revestimentos DLC depositados por três técnicas de deposição sobre substrato não nitretado e substrato nitretado.....	75
Tabela 11 - Temperatura superficial dos DLCs durante o teste de desgaste.....	76
Tabela 12 - Mapeamento do EDS nos contracorpos de Al ₂ O ₃ utilizados nos testes de desgaste.....	77
Tabela 13 - Mapeamento EDS da trilha de desgaste do revestimento DLC depositado sobre substrato não nitretado pela técnica PEMS+PIID	81
Tabela 14 - Mapeamento EDS da primeira trilha de desgaste do teste de tribocorrosão do DLC depositado por HiPIMS sobre substrato nitretado	83
Tabela 15 – Resistência de propagação de trincas do risco	90
Tabela 16 - Espectroscopia de energia dispersiva do ensaio de risco comparando amostras nitretadas e não nitretadas	92
Tabela 17 - Mapeamento no EDS da indentação Rockwell C utilizada para avaliar a adesão dos revestimentos depositados pela técnica HiPIMS sobre substrato nitretado e não nitretado	95
Tabela 18 - Mapeamento no EDS da indentação Rockwell C utilizada para avaliar a adesão dos revestimentos depositados pela técnica PEMS+PIID sobre substrato nitretado e não nitretado	96
Tabela 19 - Mapeamento no EDS da indentação Rockwell C utilizada para avaliar a adesão dos revestimentos depositados pela técnica PIID sobre substrato nitretado e não nitretado	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
ANM	Árvore de Natal Molhada
COF	<i>Coefficient of friction</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DLC	<i>Diamond Like Carbon</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FGP	Filamento gerador de plasma
HiPIMS	<i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i>
HRC	Indentação Rockwell C
LACEM	Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
N	Newton
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i>
PEMS	<i>Plasma Enhanced Magnetron Sputtering</i>
PIID	<i>Plasma Immersion Ion Deposition</i>
PUCPR	Pontifícia Universidade Católica do Paraná
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
Scm	<i>Standard centimeters cubic per minute</i>
SWRI	<i>South West Research Institute</i>
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	DIAMOND-LIKE CARBON	19
2.1.1	Modificações de Revestimentos à Base de Carbono	25
2.2	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	28
2.2.1	Técnicas de Deposição para Filmes a Base de Carbono	28
2.2.2	High Power Impulse Magnetron Sputtering	32
2.2.3	Plasma Enhanced Magnetron Sputtering	33
2.2.4	Plasma Immersion Ion Deposition	35
2.3	TRIBOLOGIA EM DLCs	38
2.4	NITRETAÇÃO	42
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
3.2	NITRETAÇÃO	47
3.3	DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO	48
3.4	MICROSCOPIA ÓTICA	50
3.5	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	51
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	51
3.7	DUREZA	51
3.8	RUGOSIDADE	52
3.9	ESPECTROSCOPIA RAMAN	52
3.10	TRIBOLOGIA	53
3.11	TRIBOCORROSÃO	53
3.12	TESTE DE ADESÃO	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO	57
4.2.1	Topografia e Rugosidade dos Revestimentos	57
4.2.2	Composição Química do Revestimento	58
4.2.3	Avaliação da Espessura de Camada Depositada	59

4.2.4	Raman.....	62
4.2.5	Teste De Dureza.....	65
4.3	TRIBOLOGIA	69
4.4	TRIBOCORROSÃO	78
4.5	ADESÃO	84
5	CONCLUSÃO.....	98
6	ESTUDOS FUTUROS	100
7	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos à base de carbono foram utilizados pela primeira vez por Schmellemeyer em 1953, que mostrou acetileno (C_2H_2) ionizado sobre superfícies de tungstênio e cobalto. Logo após, também observou-se outros trabalhos de Schmellemeyer, König e Helwig, Heisen (BEWILOGUA e HOFMANN, 2014) e de Aisenberg e Chabot (AISENBERG e CHABOT, 1971; AISENBERG e CHABOT, 1973). Após 20 anos da primeira utilização deste revestimento, mais pesquisas com estes filmes começaram a surgir. Hoje, os filmes à base de carbono vêm sendo muito estudados e podem ser classificados de acordo com a presença de hidrogênio e de ligações sp^3 e sp^2 . Dentre estas classificações, têm-se filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), carbono amorfo (a-C), carbono amorfo tetragonal hidrogenado (ta-C:H) e carbono amorfo tetragonal (ta-C) (GRILL, 1999).

Os revestimentos à base de carbono possuem altas durezas, altos módulos de elasticidade e também apresentam coeficiente de atrito baixos comparado com outros metais e cerâmicas. Estudos de aplicações destes revestimentos nas áreas de mecânica avançada, indústria elétrica, ótica, biomédica e em ferramentas de corte foram relatados (VETTER, 2014; SANTOS et al., 2007), porém, ainda há poucas investigações na área de petróleo e gás.

Os revestimentos à base de carbono podem ser rearranjados em diferentes estruturas e fatores como a quantidade de hidrogênio, ligações sp^2 e ligações sp^3 são o que irão determinar as propriedades mecânicas desejadas. Além disso, estes revestimentos podem ser depositados por diferentes técnicas de deposição, sendo as mais comuns, as técnicas de *magnetron sputtering*, *plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)* e *vacuum arc evaporation* (GRILL, 1999). As técnicas de deposição também são fatores que influenciam nas propriedades do material depositado.

Uma desvantagem dos revestimentos à base de carbono é a elevada tensão residual do filme, que pode causar problemas de adesão entre filme e substrato. Para isso, é comum utilizar camadas de adesão no sistema, sendo as mais comuns: Al, Cr, W, Ti e Si (CEMIN et al., 2015). A utilização de tratamentos como camada duplex também é uma alternativa para aumentar a adesão destes revestimentos. Além de

promover a melhora na adesão, também foram relatadas melhoras de resistência ao desgaste em sistemas deste tipo (GIACOMELLI et al., 2017). Um dos tratamentos que podem ser utilizados, e o que está sendo usado neste estudo, é a nitretação. A nitretação consiste em um tratamento que visa incluir nitrogênio na superfície de um material visando o aumento da dureza, da resistência ao desgaste e melhora nas propriedades anticorrosivas.

Este trabalho investigou a caracterização de revestimentos à base de carbono como alternativa para aplicações de redução ao desgaste. Os revestimentos foram depositados por três técnicas de deposição: *High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)*, *Plasma Immersion Ion Deposition (PIID)* e *Plasma Enhanced Magnetron Sputtering + PIID (PEMS+PIID)*. O revestimento utilizado neste trabalho foi o carbono amorfo hidrogenado, também conhecido como *Diamond-like Carbon (DLC)*. Para evitar problemas de adesão foi realizado um tratamento superficial de nitretação a plasma em metade dos substratos e a utilização de uma camada de adesão de titânio, para os revestimentos depositados por PEMS+PIID e HiPIMS, e uma camada de adesão de silício para os revestimentos depositados por PIID.

A redução do desgaste é necessária em diversas áreas. Uma das opções de aplicação que tem sido estudada é a utilização deste revestimento em válvulas gavetas. As válvulas gavetas estão presentes em um equipamento responsável pelo controle da exploração de petróleo submarino: a árvore de natal molhada. A árvore de natal molhada sofre problemas de desgaste relacionados à movimentação das válvulas. A válvula gaveta na ANM é responsável pela abertura e fechamento do duto à medida que é necessária a passagem de petróleo. Este componente está exemplificado na figura 1 e a seta azul indica a movimentação que a válvula gaveta realiza. Por este fator, a deposição de revestimentos a base de carbono nestas válvulas seria benéfica para redução do desgaste causada pela movimentação contínua de abertura e fechamento.

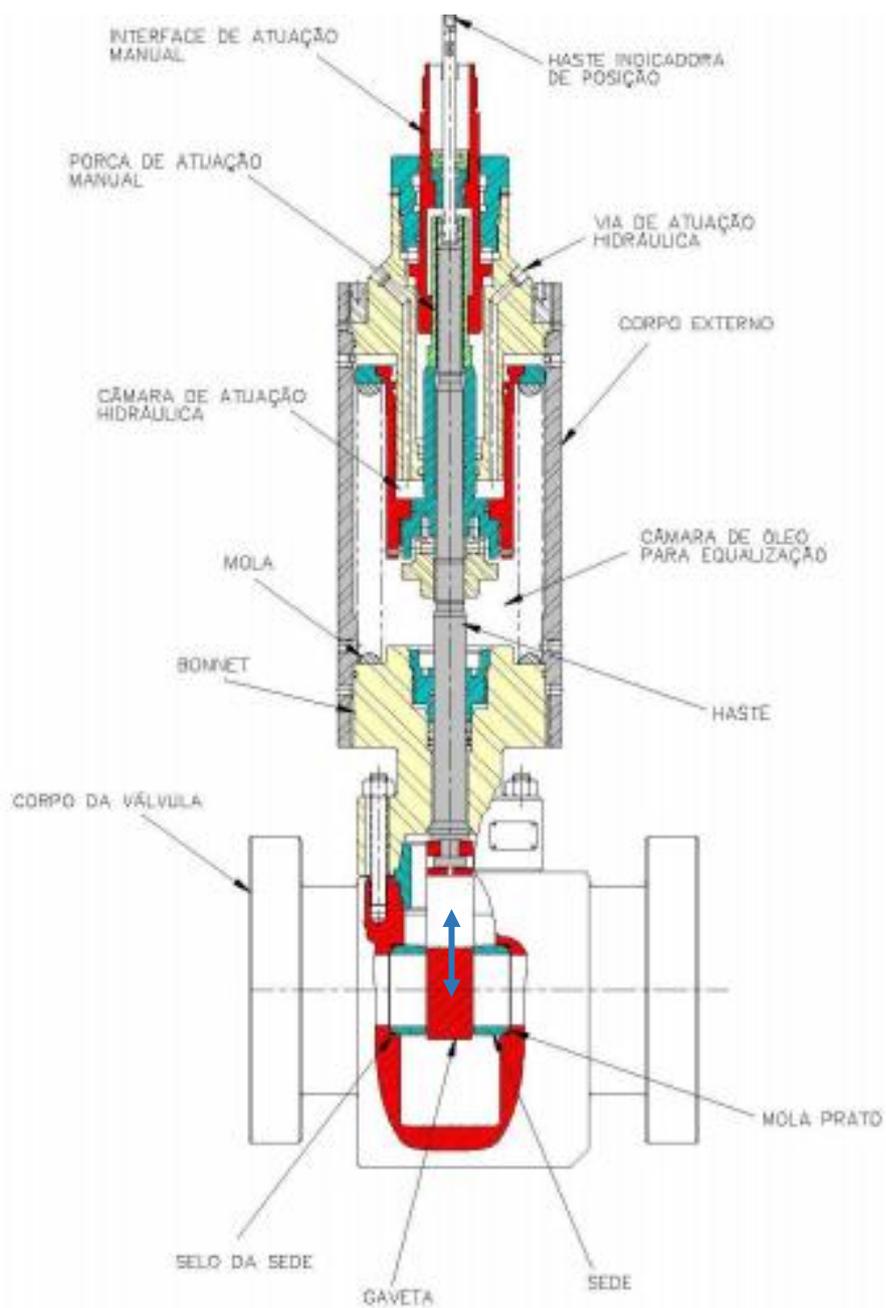


Figura 1 - Atuador para válvula gaveta.

Fonte: LIMA et al., 1999.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da técnica de deposição e o efeito da nitretação na adesão, comportamento tribológico e tribocorrosivo de revestimentos a base de carbono, depositados por técnicas assistidas por plasma.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a. Avaliar a microestrutura (ligações sp^2/sp^3) e composição química dos revestimentos;
- b. Avaliar a influência das ligações sp^2 e sp^3 nas propriedades mecânicas dos revestimentos;
- c. Avaliar a adesão dos revestimentos;
- d. Avaliar a influência da técnica de deposição nas propriedades mecânicas.

2 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIAMOND-LIKE CARBON

Os revestimentos à base de carbono são conhecidos pelas suas boas propriedades mecânicas, comparado a outros tipos de filmes finos. Se desejado, estes revestimentos podem possuir alta dureza e alto módulo de elasticidade, relacionado aos tipos de ligações do filme. Além disso, estes filmes são quimicamente inertes e possuem baixo coeficiente de atrito (ROBERTSON, 2002; DONNET et al., 1998). Por outro lado, como desvantagem, o DLC apresenta um alto valor de tensão residual (PENKOV et al., 2013). A tensão residual pode ser minimizada utilizando a adição de nitrogênio, silício, oxigênio ou metais nos filmes. Como desvantagem desta adição, tem-se a diminuição da dureza e do módulo de elasticidade decorrente da diminuição da tensão residual (GRILL, 1999).

Aos revestimentos à base de carbono são atribuídos uma grande variedade de estruturas que podem ser classificados como carbono amorfo (a-C), carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), carbono tetragonal (ta-C) e carbono tetragonal hidrogenado (ta-C:H). A partir destas derivações, eles ainda podem ser classificados como *Diamond-like Carbon (DLC)* – propriedades semelhantes ao diamante), *Graphite-like Carbon (GLC)* – propriedades semelhantes ao grafite) e *Polymer-like Carbon (PLC)*, de acordo com os tipos de ligações (sp^1 , sp^2 ou sp^3) e a quantidade de hidrogênio presentes (CASIRAGHI et al., 2005).

O carbono é um elemento de número atômico 6, sua estrutura pode ser cristalina ou amorfa e está relacionada aos diferentes tipos de ligações possíveis para o carbono: sp^1 , sp^2 e sp^3 . O carbono tem como configuração eletrônica fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$, porém para que ligações covalentes possam ser formadas com outros materiais, é necessária que esta configuração seja alterada. Este tipo de alteração é uma combinação entre os orbitais 2s e 2p e é chamada de hibridização. A figura 2 mostra como funcionam os três tipos de hibridização. As ligações sp^1 correspondem à uma estrutura plana que forma duas ligações π e uma ligação σ . As ligações sp^2 possuem uma estrutura bidimensional composta por uma dupla ligação formada por uma ligação σ e uma ligação π . Já para as ligações do tipo sp^3 com estrutura tetraédrica, a composição das ligações é exclusivamente por ligações σ .

As ligações do tipo π necessitam de menos energia para ser rompidas, por isso são mais fracas que as ligações σ (MENEZES, 2008; SILVÉRIO, 2010; HOFELMANN, 2013).

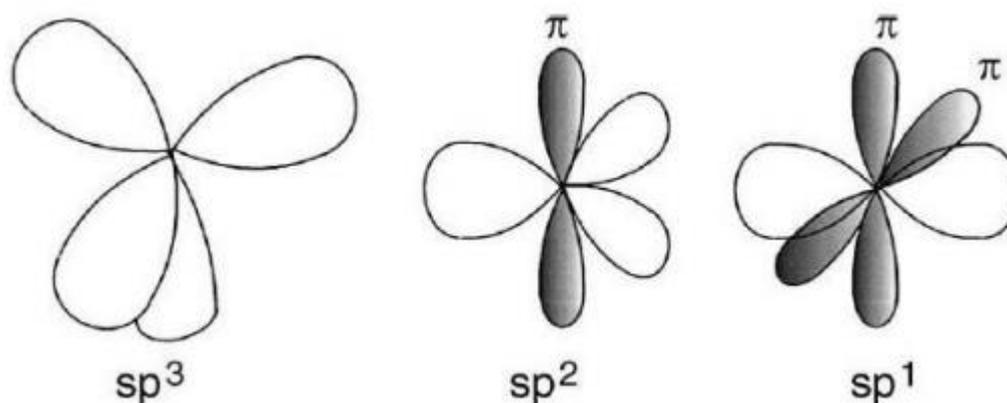


Figura 2 - Hibridizações do elemento carbono

Fonte: SILVÉRIO, 2010.

Dentre estes arranjos de estruturas, o carbono pode se organizar como diamante, grafite, nanotubos, fibras, fulerenos e carbono vítreo (LOBO et al., 2005). As estruturas que terão maior destaque nesta explicação serão o diamante e grafite (Figura 3), que são fundamentais na explicação de revestimentos do tipo DLC. O diamante possui altas energias de ligação covalente, uma das razões das suas altas durezas e boa resistência ao desgaste. Este arranjo estrutural possui uma estrutura tridimensional e cada átomo de carbono está ligado quimicamente a outros quatro átomos de carbono. O grafite possui uma estrutura lamelar e é muito utilizado como lubrificante sólido. Este tipo de estrutura do carbono possui baixas energias de ligação de Van Der Waals e por isso existe maior facilidade de escorregamento dos planos, proporcionando melhor lubricidade ao material (SILVÉRIO, 2010).

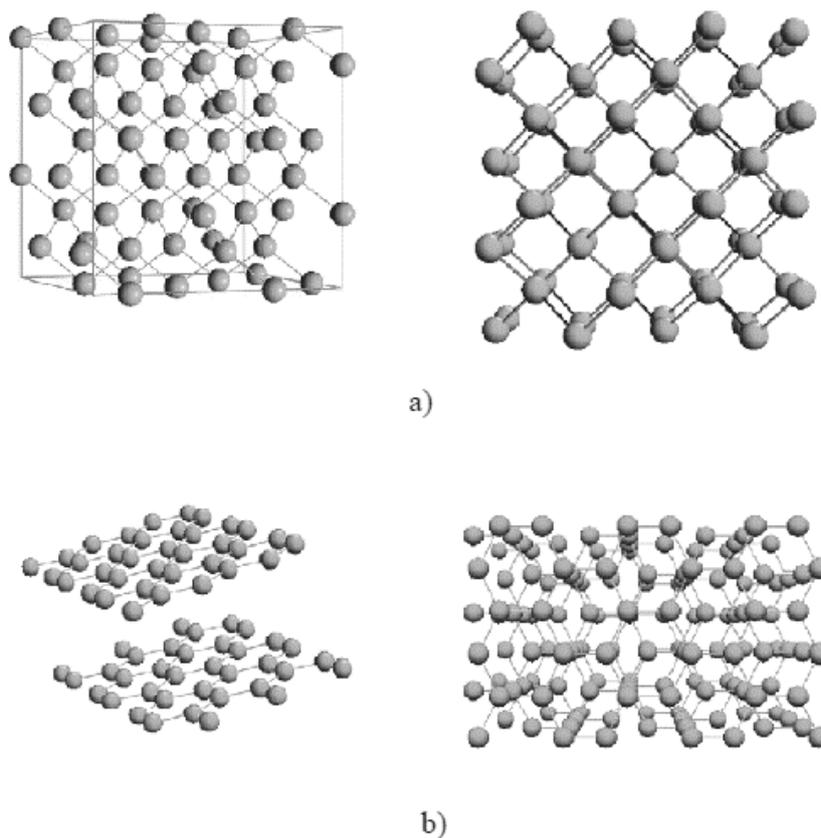


Figura 3 - Estrutura Cristalina do (a) Diamante e (b) Grafite

Fonte: SILVÉRIO, 2010.

As ligações sp^3 são características do diamante e ligações sp^2 características do grafite (VETTER, 2014; GRILL, 1999; LIU et al., 1996; ROBERTSON, 2002). Em um revestimento à base de carbono, a proporção de ligações sp^2 e sp^3 é quem irá determinar as propriedades do revestimento. Além disso, o agrupamento de fases sp^2 pode influenciar nas propriedades do revestimento. DLCs com mesma quantidade de ligações sp^2 e mesma quantidade de hidrogênio podem apresentar comportamentos diferentes, de acordo com o agrupamento da fase sp^2 (FERRARI, 2000).

Como citado, a quantidade de hidrogênio também irá influenciar nas propriedades de um revestimento à base de carbono. A quantidade de hidrogênio pode variar de menos de 1% em revestimentos não hidrogenados (a-C, ta-C), a quase 50% em revestimentos hidrogenados (a-C:H, ta-C:H). (GRILL, 1999)

A tabela 1 exemplifica as durezas de carbonos amorfos. Percebe-se que os filmes a-C:H contém frações de ligações sp^3 menores que 60%, enquanto que filmes tetraédricos não hidrogenados contém valores acima de 80%. As propriedades super duras dos revestimentos ta-C são ativadas pela alta energia das partículas que colidem entre si no crescimento do filme (GRILL, 1999).

Tabela 1 - Comparação das principais propriedades de carbonos amorfos

	sp^3 (%)	H (%)	Dureza (HV)
Diamante	100	0	10197
Grafite	0	0	30
ta-C	80-88	0	8157
a-C:H pesado	40	30-40	1020-2040
a-C:H suave	60	40-50	<1020
ta-C:H	70	30	5100

Fonte: Adaptado de Robertson, 2002

Para haver um entendimento maior sobre DLCs, é necessário o estudo do diagrama de fases ternário proposto por Robertson em 2002, conforme mostra a figura 4. Este diagrama de fases relaciona os três fatores que são responsáveis pelo tipo de estrutura formada. São eles: a quantidade de hidrogênio, quantidade de ligações sp^2 e quantidade de ligações sp^3 . Em configurações sp^3 , os quatro elétrons da camada de valência do elemento carbono tendem a formar ligações tetraédricas que, como foi exemplificado anteriormente, são ligações muito fortes, características do diamante (ROBERTSON, 2002). Assim, quanto maior a quantidade de ligações sp^3 em um revestimento à base de carbono, maior será sua dureza e mais semelhante ao diamante esse revestimento será.

Em configurações do tipo sp^2 , três dos quatro elétrons do carbono formam ligações trigonais formando um plano, essas são características do grafite, e são esses planos que dão maior lubrificidade ao material (ROBERTSON, 2002).

O diagrama da figura 4 apresenta os três tipos de revestimentos à base de carbono mais comuns: carbono amorfo tetragonal (ta-C), carbono amorfo

hidrogenado (a-C:H) e carbono tetragonal amorfo hidrogenado (ta-C:H). Os revestimentos desta pesquisa são do tipo a-C:H.

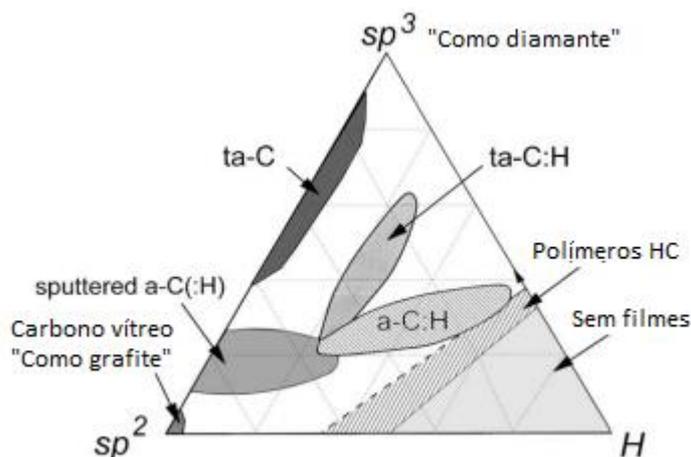


Figura 4 - Diagrama de fases ternário do DLC

Fonte: ROBERTSON, 2002.

Diversos estudos apresentam a superfície de revestimentos à base de carbono e é possível observar que DLCs possuem poucos defeitos e baixa porosidade. Além disso os DLCs mostram-se como um revestimento denso e uniforme com valores de rugosidade média abaixo de $0,1 \mu\text{m}$ (PISARIK et al., 2017; BENEDETTI et al., 2017; LI et al., 2017; BENDAVID et al.; 2007; LAI et al., 2001).

Como mencionado, os revestimentos DLC são conhecidos pelos seus altos valores de dureza e boa resistência mecânica. Estas propriedades estão altamente relacionadas com a quantidade de ligações sp^2 ou sp^3 . Assim, filmes DLC do tipo a-C possuem valores de dureza entre 10 e 30 GPa, e entre 40 e 80 GPa para filmes ta-C (ROBERTSON, 1992; SCHULTRICH et al., 1998; XU et al., 1997). Com módulo de Young entre 60 e 300 GPa para filmes a-C e em torno de 900 GPa para filmes ta-C (GRILL, 1999; SCHEIBE et al., 1997).

Uma das desvantagens deste material são as altas taxas de tensão residual que giram em torno de 0,5 e 7 GPa para filmes a-C e 13 GPa para filmes ta-C. A alta tensão residual destes filmes pode ser minimizada com a adição de outros elementos, conforme será explicado na próxima seção (MONTEIRO et al., 1997).

Outra desvantagem destes filmes, está relacionada com a baixa adesão em substratos sem camada de adesão (MICHLER et al., 1998). Quando os revestimentos DLCs são depositados em substratos metálicos, a baixa afinidade química do revestimento com o substrato levam à baixa adesão. A utilização de camadas de adesão faz com que a tensão residual seja suavizada, promovendo ligações químicas mais fortes entre filme e substrato (CEMIN et al., 2015).

Uma maneira de avaliar a estrutura e composição química de um material é através da espectroscopia Raman, que foi um dos testes utilizados neste estudo. Para materiais carbonosos, é possível a identificação dos tipos de ligações e informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (LOBO et al., 2005). Para o carbono, a espectroscopia Raman é uma ferramenta para a caracterização de sua estrutura, podendo ser cristalina ou amorfa (FERRARI e ROBERTSON, 2000). Os espectros Raman para filmes DLC consistem em bandas largas, típicas de materiais desordenados. Ou seja, quanto mais larga for a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta (LOBO et al., 2005).

A utilização deste teste tem como principal finalidade determinar qual a proporção de ligações sp^2 e sp^3 presentes no revestimento DLC. Na espectroscopia Raman não é possível determinar a quantidade exata de ligações, mas sim descobrir se há maior quantidade de ligações sp^2 ou ligações sp^3 no revestimento. O espectro Raman para DLCs consiste na avaliação do diamante e do grafite. O pico correspondente ao diamante se encontra próximo de 1332 cm^{-1} , e o grafite apresenta dois picos, o pico G entre $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, e o pico D, correspondente à desordem do material, que se encontra próximo a 1350 cm^{-1} . Nos espectros Raman de carbonos amorfos são observadas os dois picos D e G, a figura 5 mostra os dois picos mencionados em azul e um espectro Raman de um DLC (a-C:H) em vermelho (RODRÍGUEZ, 2003).

Os dados que comumente causam alterações no espectro Raman são a quantidade de hidrogênio (%H), a posição do pico G, a largura à meia altura da curva G (FWHM) e a razão entre a intensidade do pico D, correspondente à desordem das cadeias, e a intensidade do pico G, correspondente ao grafite $[I(D)/I(G)]$ (SILVÉRIO, 2010).

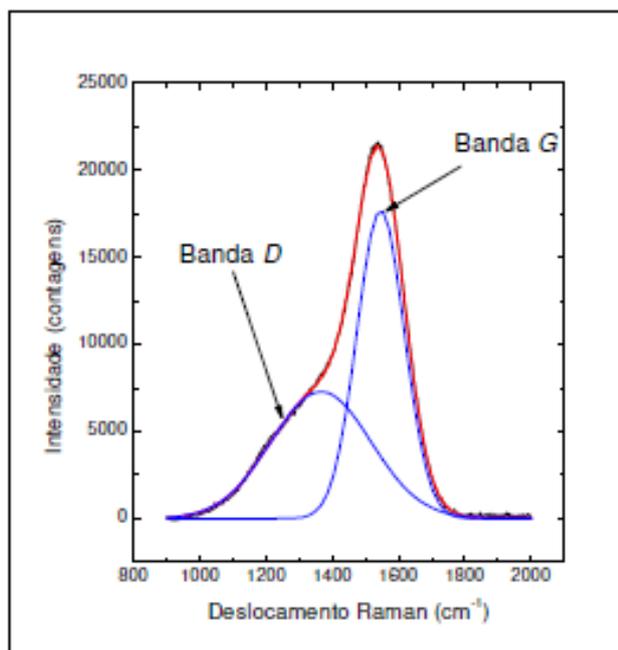


Figura 5 - Espectro Raman de um filme DLC

Fonte: RODRÍGUEZ, 2003.

Apesar da relação $I(D)/I(G)$ mostrar o tamanho da fase sp^2 organizada em anéis (estruturas hexagonais), o valor de FWHM (G) tem maior sensibilidade à desordem estrutural, e quando reduzida mostra também a redução no número de defeitos nas ligações. Assim, quanto maior FWHM (G), maior porção de fases sp^3 (SILVÉRIO, 2010). Também é possível afirmar que a medida que há um aumento da desordem estrutural do material, maiores serão os valores da razão das intensidades. O valor da razão das intensidades pode ser determinado através da razão das alturas dos dois picos, bem como através da razão das áreas dos picos. (FERRARI e ROBERTSON, 2000).

2.1.1 Modificações de Revestimentos à Base de Carbono

Diversos filmes a base de carbono (DLCs) têm sido estudados e testados com a intenção de aprimorar suas propriedades. Este tipo de aprimoramento mantém a estrutura similar ao do DLC, porém há a inclusão de outros elementos (GRILL, 1999). Propriedades como adesão e alta tensão residual podem ser melhoradas com adição de elementos como Ti, Si, Ag, Mo, Cr, W ou Al (CORBELLA et al., 2004).

Um dos dopantes mais comuns é o Si, e mudanças nas propriedades mecânicas do revestimento, como redução de tensão residual, aumento da estabilidade térmica, diminuição da energia de superfície e melhora nas propriedades mecânicas, tribológicas e corrosivas foram relatadas (SWIATEK et al., 2016). A redução no coeficiente de atrito é observada quando comparada com DLC sem Si como dopante (RAY et al., 2016). Lee e outros autores relataram que concentrações de silício menores que 5% apresentaram aumento da dureza e módulo de elasticidade juntamente com a diminuição de tensão residual (LEE et al., 1997).

Para DLCs dopados com nitrogênio, a energia de superfície aumenta, comparado ao Si, porém também há redução da tensão residual interna. A dopagem de não metais resultou na melhora da adesão pelo aumento das ligações sp^2 . Devido a esse fator há a promoção da grafitização no revestimento que aumenta a lubrificidade do filme (RAY et al., 2016).

Outro dopante que também está associado ao presente trabalho, através da camada de adesão, é o titânio. Nos DLCs dopados com pequenas quantidades de titânio foi observada a diminuição da tensão residual com a manutenção da dureza, bem como melhoras na adesão (QIANG et al., 2015; BOOTKUL et al., 2014).

A figura 6 mostra um exemplo de filmes DLC depositados pelo Instituto Fraunhofer para engenharia de superfície e filmes finos. Algumas das propriedades melhoradas por elementos dopantes estão sendo mostradas.

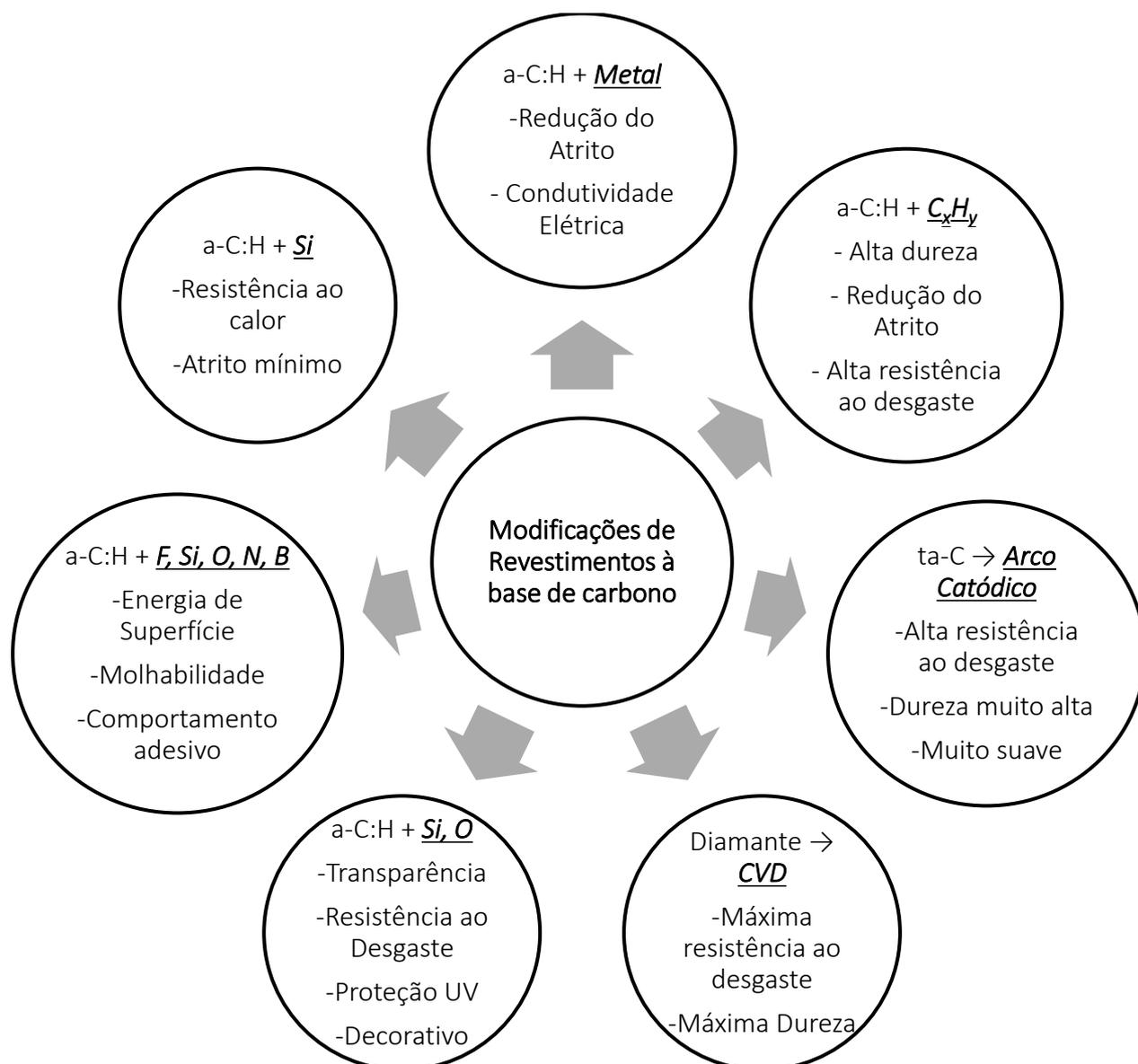


Figura 6 – Modificações em revestimentos à base de carbono e a melhoria em suas propriedades

Fonte: Adaptado de Fraunhofer-IST

Para a deposição de revestimentos dopados, são comumente utilizadas técnicas de deposição de *sputtering*, onde um alvo de grafite (para o revestimento à base de carbono) e um alvo do elemento que deseja-se dopar, são utilizados (CORBELLA et al., 2004).

2.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

2.2.1 Técnicas de Deposição para Filmes a Base de Carbono

A deposição de filmes finos pode ocorrer de duas maneiras diferentes, a primeira é a deposição química de vapor (CVD) e a segunda a deposição física de vapor (PVD).

As técnicas CVD utilizam gases que são inseridos dentro de câmaras a vácuo. Dentro delas ocorre a reação destes gases para formação do filme. Para que ocorra o crescimento dos filmes, é necessária a inserção de hidrogênio (ALVES, 2015). Em revestimentos DLC é comum a inserção dos gases metano (CH_4), acetileno (C_2H_2) e tolueno (C_7H_8) para a formação de diferentes tipos de DLC (SILVA, 2014). Os gases inseridos na câmara muitas vezes ficam dispersos e a reação para formação do filme não ocorre. Para evitar esta perda, a técnica assistida por plasma foi criada em câmaras CVD (PECVD). Assim, quando o plasma é gerado próximo da amostra, as partículas dos gases ficam contidas no plasma.

Nas deposições através das técnicas PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*), o substrato necessita estar à uma tensão negativa em relação ao plasma, para ativar o bombardeamento de íons para o crescimento do filme (GRILL, 1999). As técnicas PECVD são comumente utilizadas para a preparação de filmes nanocompósitos (WEI, 2008) e alguns fabricantes preferem utilizar essas técnicas pelo baixo custo, comparado às técnicas PVD, e também pela deposição uniforme em todas as faces das peças (WU et al., 2016).

O método PVD pode ser dividido em dois tipos de deposição: evaporação e *sputtering*. E dentre os dois tipos, o *sputtering* proporciona filmes com maior uniformidade e controle de espessura. Em geral, o PVD tem a vantagem de depositar filmes em temperaturas baixas ($T < 500^\circ\text{C}$) quando comparados com CVD, assim praticamente todos os tipos de materiais podem ser depositados. Mas em contrapartida, esta deposição exige equipamentos de custo mais elevado (DOI, 2013). A tabela 2 mostra uma comparação entre os dois tipos de deposição do método PVD.

Tabela 2 – Comparativo entre as técnicas de deposição PVD – evaporação e *sputtering*

Evaporação	Sputtering
átomos com baixa energia ($\approx 0,1 \text{ eV}$)	átomos com baixa energia ($1 - 10 \text{ eV}$)
alto vácuo ($< 10^{-6} \text{ mbar}$)	baixo vácuo ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ mbar}$)
menos gás adsorvido no filme	maior adsorção
altamente direcional	mais disperso
grãos maiores	grãos menores
grãos mais orientados	muitas orientações dos grãos
baixa adesão	adesão alta
altas taxas de deposição	taxas menores
filme menos uniforme	maior uniformidade

Fonte: MOURA, 2010

O sistema de evaporação consiste em um feixe intenso de elétrons que é direcionado no alvo que deseja-se evaporar. Este feixe de elétrons é gerado por um filamento aquecido por um potencial elétrico. Neste tipo de deposição a grande desvantagem são as altas temperaturas do processo que depositam apenas materiais com altos pontos de fusão. Por outro lado, os filmes gerados são mais puros (MOURA, 2010; ARAUJO, 2006).

O *sputtering* é a deposição de um revestimento através do bombardeamento de íons em um alvo. O bombardeamento ocorre pela inserção de um gás na câmara que promove o desalojamento dos íons deste alvo. Estes íons são transportados até a superfície do substrato onde ocorre a condensação e deposição do filme. Este processo pode ser melhor ilustrado através da figura 7.

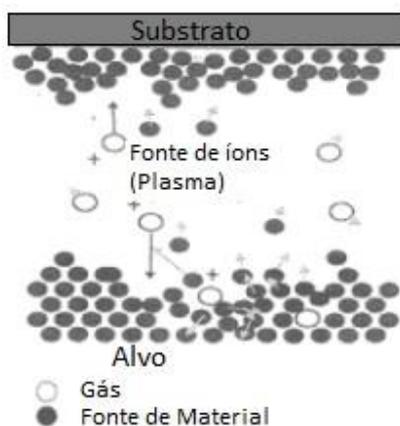


Figura 7 - Processo que ocorre na deposição de revestimentos pela técnica de sputtering

Fonte: Adaptado de Barnat, 2003.

Os gases mais comuns para gerar o bombardeamento no alvo são o argônio, nitrogênio e hidrogênio. Antes de iniciar o processo de deposição, também é realizada a limpeza do substrato com estes gases. O alvo deve ser do material de deposição ou de um composto do revestimento. No caso dos DLCs, são utilizados alvos de grafite e o gás inserido na câmara é o metano, tolueno ou acetileno, quando deseja-se um DLC hidrogenado.

As técnicas mais comuns para deposição de um revestimento à base de carbono são a deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD), *magnetron sputtering* e *vacuum arc evaporation* (VETTER, 2014).

Com a necessidade de uma maior taxa de deposição em sistemas PVD de *sputtering*, houve o aprimoramento do sistema utilizando um componente chamado *magnetron*. Os *magnetrons* surgiram entre as décadas de 60 e 70, mas têm sido utilizados com maior frequência nos últimos 30 anos (GUDMUNDSSON, 2012). Relatos mostram a utilização do mesmo em filmes finos para decoração (CONSTANTIN e MIREMAD, 1999), filmes duros com alta resistência ao desgaste (OLAYA et al., 2006), filmes finos com baixo coeficiente de atrito (FREYMAN et al., 2006), filmes finos com resistência à corrosão (BERASATEGUI et al., 2015), filmes finos utilizados como um sistema de proteção ótica (WREHDE et al., 2008) e na indústria eletrônica (VALDUEZA-FELIP et al., 2010).

O sistema *magnetron sputtering* se difere do sistema convencional pela inclusão de um forte campo magnético próximo ao alvo. Este campo faz com que os elétrons fiquem contidos próximo ao alvo, resultando na aproximação dos íons por estes elétrons. No sistema convencional de sputtering, há uma grande perda de íons, pois estes não conseguem se aproximar do alvo para realizar o bombardeamento. A figura 8 representa alguns tipos de *magnetron sputtering*, as setas pretas próximas ao alvo representam o campo magnético formado. Este tipo de técnica ainda pode ser do tipo desbalanceado, quando o campo magnético não é fechado. Desta forma, alguns elétrons conseguem ficar contidos próximo ao alvo e outros conseguem ser direcionados ao substrato, havendo a possibilidade de aumentar o tamanho do plasma gerado na câmara (KELLY et al., 2000).

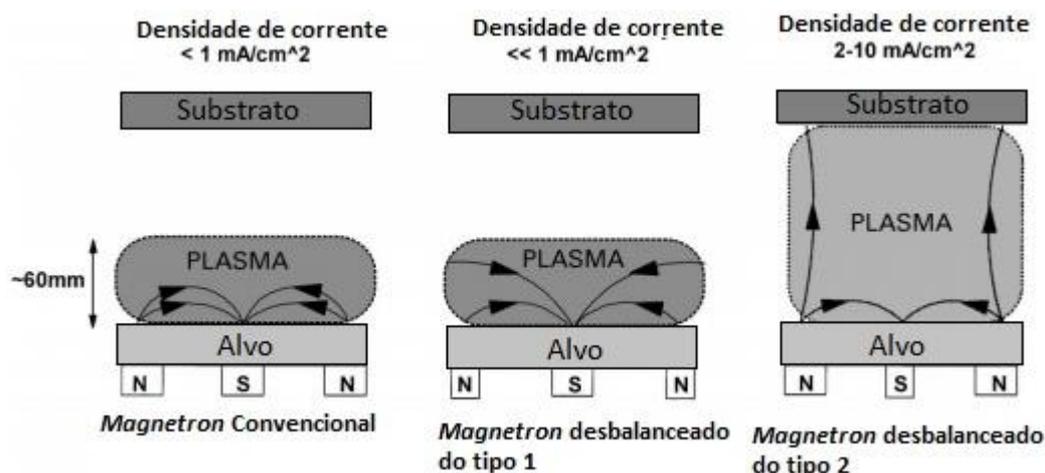


Figura 8 - Sistema de deposição magnetron sputtering

Fonte: Adaptado de KELLY et al., 2000.

Além destes, existem outros tipos de *magnetron sputtering*, como *magnetron sputtering* desbalanceado de campo fechado, *magnetron sputtering* pulsado e *magnetron sputtering* fora de eixo.

O processo de deposição é de grande importância no crescimento do filme pois é através da temperatura e da tensão que é possível controlar este crescimento. Além disso algumas das propriedades do filme também podem ser controladas, relatos mostram que à medida que aumenta-se a tensão que o substrato é

submetido, também há um aumento da dureza, densidade, taxa de deposição e índice de refração do filme. (GRILL, 1999).

Para a deposição dos filmes deste estudo, foram utilizadas duas técnicas de *magnetron sputtering*: *PEMS (Plasma Enhanced Magnetron Sputtering)* e *HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering)*, e uma CVD assistida por plasma: *PIID (Plasma Immersion Ion Deposition)*. O intuito deste trabalho é avaliar como as técnicas de deposição podem influenciar na estrutura e nas propriedades mecânicas de cada revestimento, visto que cada técnica possui diferentes vantagens. Como exemplo, tem-se a baixa tensão residual em filmes depositados por HiPIMS, trazendo uma melhora na adesão do filme. Bem como a melhora na resistência ao desgaste em filmes depositados por PEMS e coeficientes de atrito baixos para filmes depositados por PIID. Essas técnicas serão apresentadas com mais profundidade nas próximas seções.

2.2.2 High Power Impulse Magnetron Sputtering

A técnica HiPIMS se difere do método convencional de sputtering por dois fatores. O primeiro deles é a utilização de *magnetrons* na câmara PVD, já comentados anteriormente, e o segundo fator são os pulsos que são gerados dentro da câmara e que fazem com que a deposição seja realizada entre estes pulsos. O *HiPIMS* é basicamente uma alta potência aplicada à um alvo magnetizado em pulsos polares com baixa frequência de repetição (GUDMUNDSSON, 2012). A figura 9 mostra um sistema de deposição HiPIMS. Nota-se que o sistema *magnetron* se encontra atrás do alvo. Além disso há a entrada de gases que, como comentado na seção anterior, é comum a utilização de N₂, Ar, H₂, CH₄, C₂H₂, C₇H₈.

Dentro de uma câmara HiPIMS

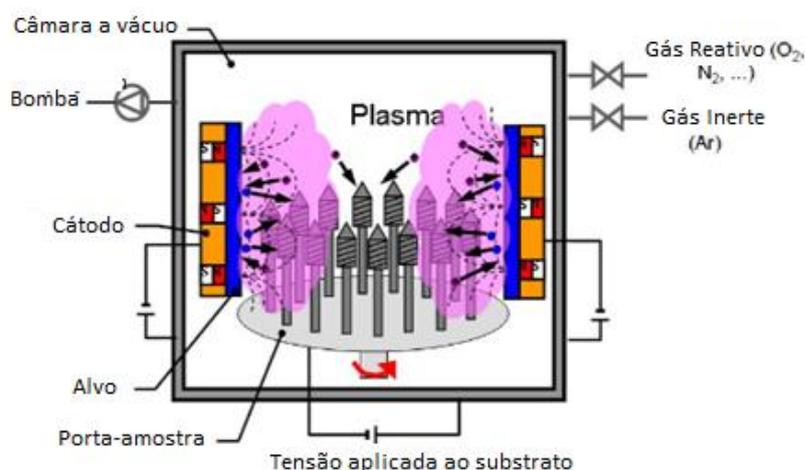


Figura 9 - Sistema de deposição HiPIMS

Fonte: SHEFFIELD HALLAM UNIVERSITY, 2013.

O plasma gerado no *HiPIMS* propicia altas taxas de ionização, mas como consequência disto têm-se baixas taxas de deposição (HIRATSUKA et al., 2013). Relatos de Lattemann e outros autores em 2011 mostram que a taxa de deposição foi menor que 8 nm/min para revestimentos a base de carbono depositados por *HiPIMS*. Por outro lado existem diversas vantagens presentes neste processo de deposição. Dentre elas, a elevada adesão, baixa tensão residual, uniformidade de espessura do revestimento, habilidade anticorrosiva e revestimentos formados com uma estrutura densa e uma superfície com baixa porosidade. (Hiratsuka et al., 2013).

2.2.3 Plasma Enhanced Magnetron Sputtering

A técnica PEMS também é um tipo de *magnetron sputtering* e difere da convencional por ter um filamento de tungstênio presente dentro da câmara. O sistema é apresentado na figura 10, onde mostra o filamento, a entrada de gás e todos os outros componentes de um sistema PEMS. Este filamento é aquecido por uma fonte de alimentação AC que realiza a geração de elétrons que colidem com a parede da câmara e devido a presença de gás, o plasma é gerado. As vantagens em se usar um filamento gerador de plasma (FGP) é que o plasma pode se formar

em toda a câmara de vácuo e uma alta densidade de corrente pode ser obtida chegando a valores 25x maior que em um sistema de *magnetron sputtering* convencional (WEI, 2008).

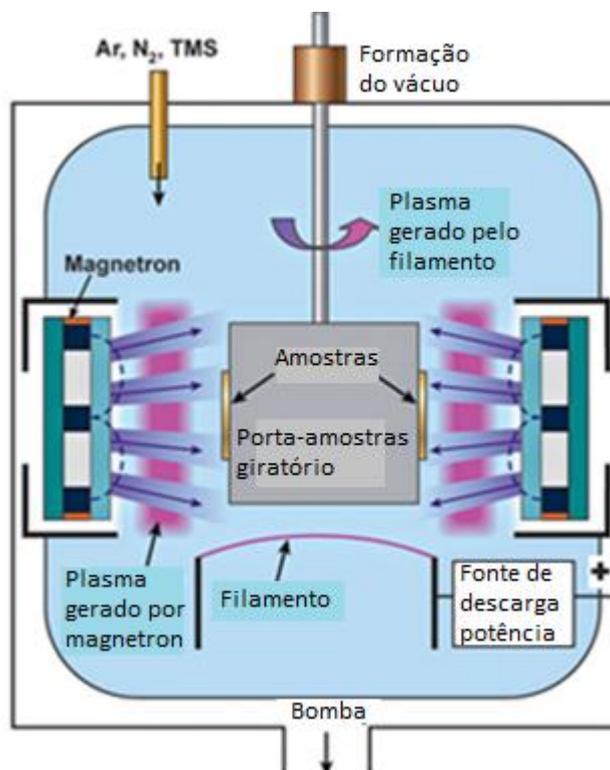


Figura 10 - Câmara de deposição pela técnica PEMS

Fonte: WEI et al., 2008.

As vantagens do processo PEMS podem ser descritas utilizando a figura 11 como exemplo. A figura mostra um estudo de WEI em 2008 que apresenta Al depositado pela técnica convencional de *magnetron sputtering* (CMS), que está mostrado na figura 11, em (a) e por PEMS em (b). Os parâmetros utilizados nesta deposição foram idênticos. Para a técnica CMS obteve-se um revestimento com estrutura colunar, ao contrário da técnica PEMS que apresentou um revestimento mais denso.

A utilização da técnica PEMS é recomendada para ferramentas de corte, pois apresentou redução do desgaste de flanco e do desgaste da ponta da ferramenta, comparada com a utilização de técnicas convencionais de PVD (MATOSSIAN et al., 1998).

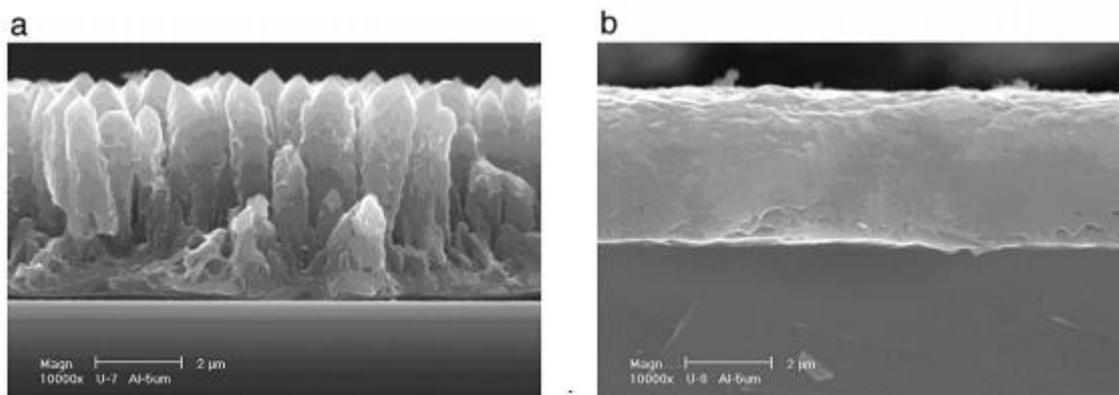


Figura 11 - Deposição de alumínio pelas técnicas de (a) CMS, (b) PEMS

Fonte: WEI, 2008.

2.2.4 Plasma Immersion Ion Deposition

A terceira técnica a ser explorada representa um tipo de deposição PECVD e consiste em um sistema de deposição de íons. Estes íons são inseridos na câmara e ocorre uma reação química que é condensada até a superfície da amostra, para formação do filme.

A primeira técnica de implantação de íons, é um processo em que um feixe de íons é direcionado à amostra e realiza a deposição do seu próprio material através do transporte e deposição dos íons do alvo. Neste caso, se a amostra é um material tridimensional, é necessária a manipulação deste espécimen para que ocorra uma deposição uniforme do filme. Em função disso, novas técnicas foram desenvolvidas, para melhorar não apenas o manuseio do alvo, como também reduzir o custo do processo.

A técnica seguinte criada foi o *Plasma Source Ion Implantation* (PSII) e conseguiu despertar o interesse de pesquisadores justamente pelo fato de não necessitar manusear o alvo durante o processo. Nesta técnica, a amostra que será

implantada é alocada em uma fonte de plasma e então bombardeada por um alto potencial negativo (CONRAD et al., 1988).

Outra técnica que veio após o PSII é o *Plasma Immersion Ion Implantation (PIII ou PI³)*, uma técnica que no princípio não era bem aceita pela indústria pela deficiência na técnica que não resultava em ótimas propriedades tribológicas. Além disso, os íons removidos do alvo só conseguiam implantar em profundidades menores que 200 nm (WEI, 2010). Esta é uma técnica que pode chegar a elevadas temperaturas, e por isso é considerada uma técnica adequada para diversos tipos de deposição, como a nitretação, por exemplo (BLAWERT et al., 1998).

Ainda com o estudo da técnica PIII, outra técnica surgiu em 1990, o *Plasma Immersion Ion Deposition (PIID)*. O PIID nada mais é que uma derivação da técnica PIII, ambas as técnicas fazem parte do *Plasma Immersion Ion Process (PIIP)*, porém a grande diferença entre elas é o fato de que o PIII se enquadra no processo de implantação de íons e o PIID de um processo de deposição CVD. O processo PIIP combina os benefícios de técnicas de deposição com feixe de íons e também de deposições do tipo PSII. Este processo apresenta vantagens de deposição de materiais maiores e espessuras do filme menores (HE et al., 1999).

O processo PIID é realizado em uma câmara a vácuo, a pressão de base é aproximadamente de 10^{-5} torr e as amostras podem ser limpas com a introdução de argônio, nitrogênio ou hidrogênio. O plasma é gerado na câmara através da introdução de um gás, que faz com que os íons e elétrons se colidam e gerem o plasma. As amostras posicionadas na câmara são completamente envoltas pelo plasma e uma alta tensão negativa é aplicada aos componentes, assim os íons positivos são removidos para fora do plasma. Uma das vantagens desta deposição é a inserção de qualquer tipo de gás na mesma câmara de deposição, pois não há contaminação. Assim, apenas uma câmara pode utilizar argônio para a limpeza ou nitrogênio para a implantação de íon. Para a implantação de íons são utilizadas tensões maiores que 20 kV e para a deposição, tensões menores que 10 kV são suficientes (COULTER, 2000). A figura 12 mostra o esquema de uma câmara de *Plasma Immersion Ion Deposition* (a) e a câmara que foi utilizada para a deposição dos materiais deste estudo (b).



(a)



(b)

Figura 12 – (a) Câmara de deposição de um sistema de *Plasma Immersion Ion Deposition* e (b) Câmara utilizada pelo SWRI para a deposição dos materiais de estudo.

Fonte: COULTER, 2000.

A deposição de filmes a base de carbono pela técnica de *Plasma Immersion Ion Deposition* vem sendo estudada e foi apresentado que a composição e as propriedades do DLC podem ser facilmente modificadas com a tensão aplicada no substrato durante o processo (He et al., 1999). Outro grande fator da utilização de técnicas PIID para a deposição de revestimento DLC é o baixo custo e a simplicidade da técnica.

Nas técnicas comuns de PIID a taxa de deposição gira em torno de $1 \mu\text{m/h}$, hoje já existem estudos para a melhora desta técnica de deposição e consequente aumento da taxa de deposição. Um estudo de WEI em 2010 mostrou esta melhora através de inserção de uma descarga de um cátodo oco, chamando o novo processo de *Meshed Plasma Immersion Ion Deposition* (MPIID), posteriormente estudado por WU em 2016. A figura 13, mostra exemplos de uma deposição feita por MPIID. Através deste exemplo é possível perceber que filmes depositados por esta técnica apresentam grande uniformidade ao longo do revestimento na seção transversal.

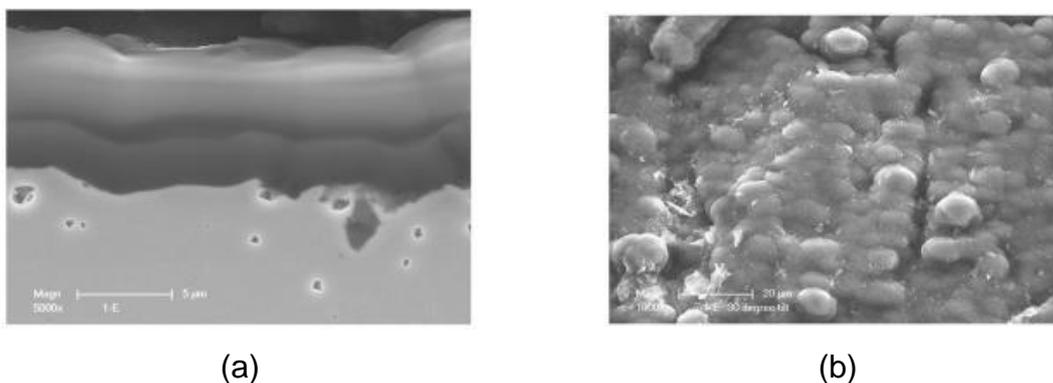


Figura 13 – DLC depositado pela técnica MPIID. Imagem da (a) seção transversal e (b) da superfície.

Fonte: WEI, 2010.

2.3 TRIBOLOGIA EM DLCs

A tribologia é a ciência de superfícies que interagem entre si em um movimento relativo. Nos testes tribológicos são avaliados três fatores em conjunto: lubrificação, atrito e desgaste. Os estudos da tribologia vêm crescendo consideravelmente e países industrializados vêm estudando a melhoria na economia que os testes de tribologia podem proporcionar. Os Estados Unidos apresentaram um estudo em 1977 no ASME Report, mostrando as perdas econômicas geradas pelo atrito e desgaste, somando 2% do Produto Interno Bruto (PIB) deste país. Assim como a Inglaterra (JOST, 1966) e a Alemanha (ZUM GAHR, 1987) que apresentaram perdas de 1% e 2,5% do PIB, respectivamente.

A lubrificação é um fator determinante do desgaste. Lubrificantes líquidos são os mais utilizados, porém em casos em que o material é submetido a condições de trabalhos severos (alta ou baixa temperatura, baixa pressão ou altas pressões de contato), os lubrificantes sólidos podem ser uma escolha mais adequada. Ainda assim, existe a possibilidade de uma combinação de lubrificantes sólidos e líquidos, podendo proporcionar propriedades apropriadas para cada material envolvido no sistema. A tabela 3 apresenta o coeficiente de atrito de alguns lubrificantes sólidos derivados do carbono testados em aço com baixo teor de carbono. O DLC é um material que tem uma grande variância no coeficiente de atrito, isso se deve aos diferentes tipos de DLCs, já citados anteriormente. As amostras de estudo nesta

pesquisa podem ser correlacionadas à última linha desta tabela (destacada em cinza), pois o DLC de estudo possui uma camada de adesão de titânio ou silício.

Os DLCs apresentam excelentes propriedades tribológicas justificadas pelos seus baixos valores de coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste comparado à metais e cerâmicas (LIU et al., 1996).

Tabela 3 - Lista de lubrificantes sólidos

Materiais sólidos com Capacidade Auto Lubrificante		
Classificação	Exemplos	Coeficiente de Atrito
<i>Sólidos Lamelares</i>	Grafite	0,07-0,50
	Grafite Fluorado	0,05-0,15
<i>Haleto e Sulfetos</i>	Diamante	0,20-1,00
	DLC	0,003-0,50
<i>Alcalinos Metais Terrosos sólidos a base de carbono</i>	Carbono Vítreo	0,15
	Compósitos Carbono-Carbono e Carbono-Grafite	0,05-0,30
<i>Filmes Finos (<50µm)</i>	Revestimentos multicamadas contendo MoS ₂ , Ti, DLC, etc.	0,05-0,15

Fonte: Adaptado de Modern Tribology Handbook, 2001.

Nos testes de tribologia que ocorrem com altas distâncias de deslizamento foi observada a formação de uma camada de transferência rica em carbono no contracorpo (HIRVOMEN et al, 1990). Este mecanismo ocorre devido à perda de hidrogênio, chamada de carbonização, e à elevação da temperatura, entre 400 °C e 600 °C, chamada de polimerização. Um estudo de Yang e Antilla de 1991 mostra que ligações pendentes de hidrogênio e oxigênio na superfície do DLC reduzem a possibilidade de formação de ligações entre a superfície do DLC e o contracorpo. Assim essa adsorção química entre hidrogênio e/ou nitrogênio e a formação de uma micrografitização nas interfaces de deslizamento são explicações do baixo atrito dos DLCs (LIU et al., 1996).

A temperatura da superfície do DLC nos ensaios de desgaste pode ser determinada através de uma equação proposta por Rabinowicz em 1965 (equação 1), sendo f o coeficiente de atrito, P a carga aplicada, v a velocidade de deslizamento, K_1 e K_2 a condutividade térmica dos dois corpos, J a constante de Joule, a o raio de contato dado pela equação (2) e H_{DLC} a dureza do DLC.

$$\Delta T = \frac{f \cdot P \cdot v}{4 \cdot J \cdot (K_1 + K_2) \cdot a} \quad (1)$$

$$a = \sqrt{\frac{P}{\pi \cdot H_{DLC}}} \quad (2)$$

Em testes de desgaste em filmes a-C:H, as ligações predominantemente sp^3 transformam-se em ligações sp^2 , processo chamado de grafitação (NISTOR et al., 1994). Isso ocorre quando há um desprendimento de hidrogênio do filme, que causa a desestabilização das ligações tetraédricas que auxiliam na formação de carbono com ligações sp^2 (NYAIESH et al., 1983).

Os primeiros estudos de filmes ta-C em 1977 mostram que temperaturas acima de 600°C influenciam na dureza do revestimento. Durante os processos de aumento da temperatura, os agrupamentos de ligações sp^2 ocorrem, porém, as ligações sp^3 não são afetadas. A medida que há um aumento da temperatura, a grafitação começa a ocorrer. A figura 14 mostra uma relação de diferentes DLCs depositados por diferentes técnicas. Nesta imagem foi avaliada a relação entre a temperatura de grafitação e a quantidade de ligação sp^3 dos revestimentos. As deposições dos revestimentos foram: *ion beam sputtering* (IBS – pulverização por feixe iônico), *mass-selected carbon ion beam* (MSIB – feixe de íons de carbono selecionado em massa), *pulsed-laser deposition* (PLD – deposição por laser pulsado) e *filtered arc deposition* (FCVAE – deposição por arco catódico filtrado), exemplificados na figura. Apesar das diferentes técnicas de deposição, o grande intuito desta avaliação é evidenciar como as ligações sp^3 podem influenciar na temperatura de grafitação. A figura 14 mostra que, à medida que a porcentagem de ligações sp^3 aumenta, também há um aumento da temperatura necessária para que ocorra a grafitação. (VETTER, 2014).

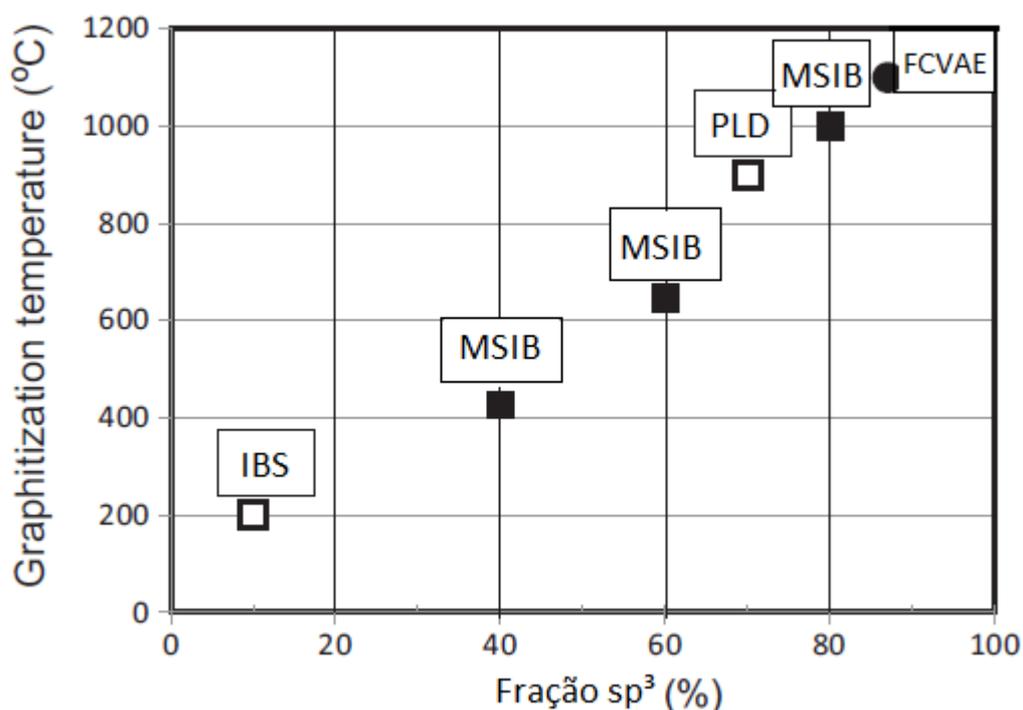


Figura 14 - Relação entre a quantidade de ligações sp^3 e a temperatura de grafitação.

Fonte: Adaptado de VETTER, 2014.

Além dos testes de desgaste, os testes de tribocorrosão são realizados para associar o teste de tribologia em um meio corrosivo. Já é conhecido que o DLC tem boa resistência ao desgaste e boa resistência química. Assim, filmes DLC podem ser usados em aplicações próprias para o desgaste, como também em aplicações relacionadas à corrosão (ARSLAN et al., 2012). A tribocorrosão pode levar à uma degradação acelerada, pelo fato de haver essa combinação entre desgaste e meio corrosivo (TOTOLIN et al., 2016).

Comparado ao grande número de estudos de DLCs, a tribocorrosão ainda ocupa pouco espaço nestes estudos. Boa parte dos estudos de tribocorrosão em DLCs estão relacionadas à área biomédica, visto que implantes corporais são submetidos ao fluido corporal quando implantados. De qualquer forma, estes estudos mostram que os revestimentos DLC mantiveram baixos coeficientes de atrito (entre 0,1 e 0,2), mesmo quando submetido a um meio corrosivo (LIU et al., 2013; BAYÓN et al., 2015; ZHAO et al., 2016).

Na indústria de petróleo e gás, diversos equipamentos em sistemas submarinos, como válvulas, bombas, e engrenagens, estão submetidos a um meio corrosivo, como a água do mar e o petróleo (TOTOLIN et al., 2016). O petróleo é um fluido de difícil acesso, por isso, neste estudo foi utilizada água do mar artificial como meio corrosivo.

Em um estudo com duas camadas de ligação (nitretação e silício), foi possível observar que a nitretação apresentou resultados significantes nos testes de desgaste a seco. Porém, nos testes em um meio corrosivo, estes resultados não foram reproduzidos, principalmente por infiltrações em poros do revestimento, causando o enfraquecimento do sistema. No revestimento com camada de adesão de silício, foram reportados bons resultados nos testes de desgaste em um meio corrosivo (AZZI et al., 2009).

2.4 NITRETAÇÃO

A nitretação é um tratamento termoquímico que tem como finalidade a introdução de nitrogênio na superfície do material. Este processo faz com que propriedades mecânicas específicas do material sejam modificadas. Dentre estas propriedades pode-se citar: aumento da dureza, melhora na resistência ao desgaste e na resistência à corrosão (BALLES et al., 2004). Esta nitretação pode ser gasosa, nitretação líquida ou nitretação a plasma. Neste estudo utilizou-se a nitretação a plasma.

A nitretação a plasma, processo que começou a ser utilizado comercialmente na década de 60, é constituído basicamente de um reator, uma fonte de potência e um sistema a vácuo. O primeiro passo em um processo de nitretação é submeter o reator a um vácuo aproximado de 10^{-2} torr. Uma diferença de potencial é aplicada aos eletrodos (o porta-amostra funciona como cátodo), entre 400 V e 1200 V. Os gases para realizar a nitretação são incluídos na câmara ($H_2 + N_2$) até atingir a pressão de trabalho desejada. Uma câmara de nitretação está mostrada na figura 15, percebe-se que além dos itens já citados, também é necessária uma corrente para que a temperatura das amostras seja controlada (entre 300 °C e 600 °C) (ALVES, 2001).

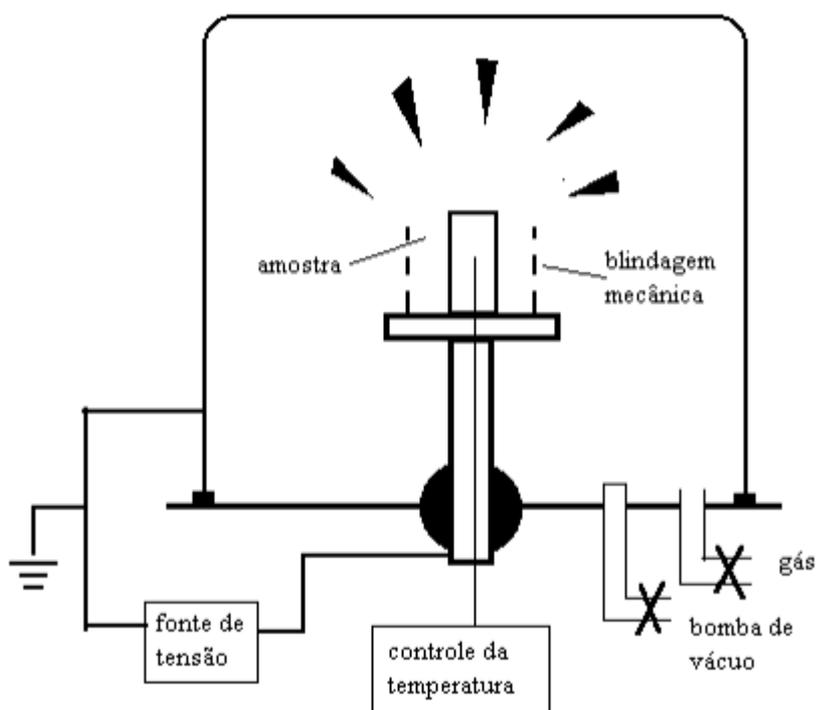


Figura 15 - Câmara para realização do processo de nitretação

Fonte: ALVES, 2001.

A nitretação causa reações na superfície do material, uma destas reações é a formação de nitretos do tipo ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, conhecida como camada branca. Logo abaixo desta camada, tem-se a camada de difusão, composta por uma precipitação fina e homogênea de nitretos de ferro e ferrita em nitrogênio (PANNONI e PINEDO, 2006). Ainda assim, existe uma outra camada denominada de camada preta, formada na interface entre revestimento e substrato nitretado. Esta camada preta, está associada a falta de compatibilidade entre diferentes tipos de tratamentos superficiais (FRANCO, 2003). Para haver um controle destas camadas, é necessário que componentes do processo, como a proporção de gás, o tempo e a temperatura de nitretação sejam controlados. Um estudo de Pannoni e Pinedo em 2006 relaciona o tipo de camada formada com a proporção de gás utilizada, como está sendo mostrado na figura 16. Todas as amostras de aço AISI 4140 foram temperadas e revenidas e preparadas da mesma forma, na nitretação utilizou temperaturas de nitretação próximas de 500°C e tempo de 12 horas. Percebe-se que à medida que aumenta-se a quantidade de N₂, mais fácil ocorre a formação da camada branca (PANNONI e PINEDO, 2006). A camada branca é uma camada que proporciona

maiores valores de dureza, melhores valores de coeficiente de atrito e melhores propriedades anticorrosivas, porém, também apresenta um alto valor de tensão residual. A zona de difusão apresenta melhores valores de resistência à fadiga (ALVES, 2001; LEITÃO, 2010). Como as amostras de estudo serão nitretadas antes da aplicação da camada de adesão e do revestimento, é desejada uma nitretação com pouca ou nenhuma camada branca, a fim de evitar trincas decorrentes da tensão residual da camada branca.

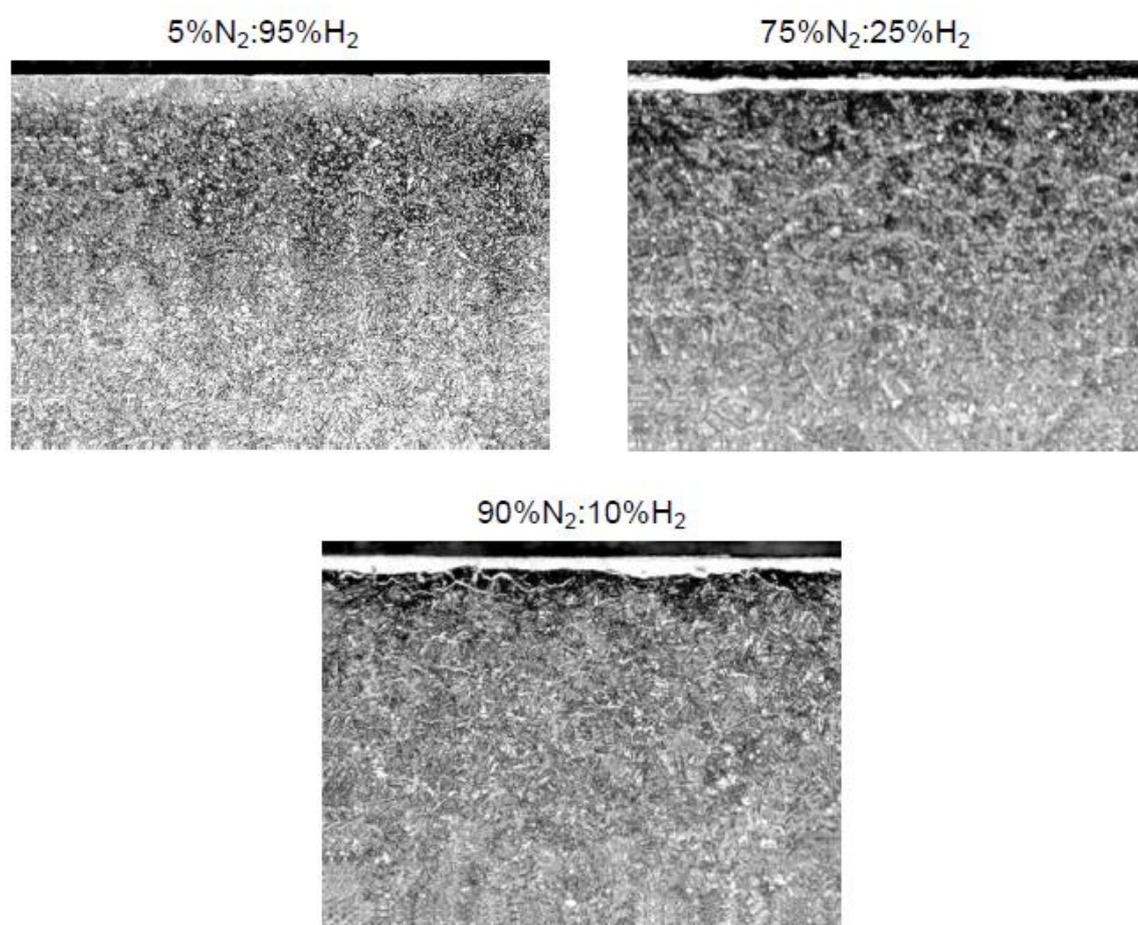


Figura 16 - Seção transversal de amostras nitretadas com diferentes proporções de gás

Fonte: PANNONI e PINEDO, 2006.

Além de estudos utilizando a nitretação e visando a melhoria das propriedades mecânicas de um material (AGHAJANI et al., 2017; KAMAT et al., 2017; BIEHLER et al., 2017), a nitretação também vem sendo muito utilizada como tratamento dúplex

de outros revestimentos. Neste caso, o material é nitretado antes da aplicação do revestimento. Estudos reportaram a melhora na dureza, redução na deformação plástica, melhora nas propriedades tribológicas, melhora na adesão e melhor qualidade de revestimentos com substrato nitretado (JIN et al., 2017; DENG et al., 2017; NAEEM et al., 2017; TORRES et al., 2010). Em tratamentos dúplex com revestimentos DLC, observou-se a uma melhora significativa em testes de desgaste. Em alguns testes, também houve melhora quando o teste de desgaste foi associado a um meio corrosivo (ZHAO et al., 2016; GIACOMELLI et al., 2017).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente estudo irá avaliar o comportamento de adesão, tribológico e tribocorrosivo de DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado e não nitretado. Antes da deposição do revestimento, foi realizado um processo de nitretação a plasma em 50% das amostras e então foram utilizadas três técnicas de deposição do revestimento. O substrato selecionado para realizar a deposição do DLC foi o aço SAE 4140, com a composição química apresentada na tabela 4.

Tabela 4 - Composição química do aço SAE 4140

C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)
0,38-0,43	0,10-0,35	0,75-1,00	0,80-1,10	0,15-0,25

Fonte: Favorit Aços Especiais.

A figura 17 mostra um fluxograma explicando o funcionamento do procedimento experimental de todo o estudo, cada etapa será descrita com maior profundidade.

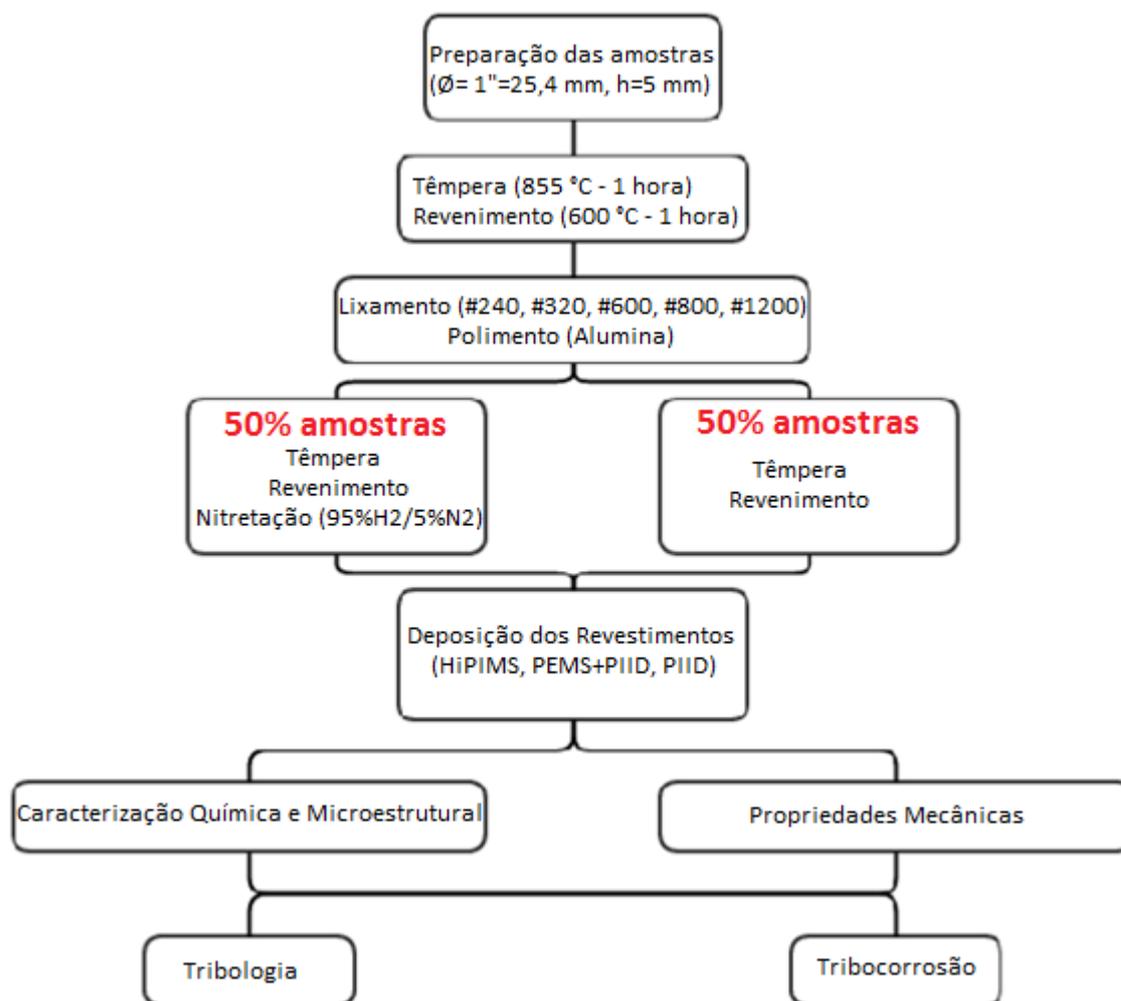


Figura 17 – Fluxograma do processamento das amostras

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma barra de aço AISI 4140 de uma polegada foi adquirida para que as amostras fossem cortadas. Utilizou-se uma serra para o corte de amostras com espessura aproximada de 7mm. As amostras foram retificadas para manter uma espessura de 5 mm, depois foram lixadas com lixas de SiC com granulometrias #240, #320, #600, #800 e #1200. As amostras foram polidas com alumina.

Após este processo, as peças foram temperadas em óleo à 855°C durante 1 hora e lixadas com granulometria #240, apenas para remoção de uma carepa formada sobre as amostras. O revenimento foi realizado à 600°C durante 1 hora e

novamente as amostras foram lixadas com as mesmas lixas utilizadas anteriormente e polidas da mesma forma.

3.2 NITRETAÇÃO

Após o processo de têmpera e revenimento, metade das amostras foram submetidas a um processo de nitretação a plasma. Antes do processo de nitretação as amostras já haviam sido polidas e limpas com álcool etílico. Em cada processo de nitretação foram utilizadas 5 amostras, sendo que uma delas servia apenas para controle de temperatura. Um termopar foi inserido na amostra que servia para controle de temperaturas e as demais amostras foram dispostas sobre o porta-amostra. A câmara foi fechada e através de uma bomba e da inserção de gás Ballast, o vácuo foi gerado com valor de pressão de base de $1,33 \times 10^{-6}$ MPa. Depois do vácuo realizado, uma proporção em peso de gás de 95% de H₂ e 5% de N₂, foram incluídos dentro da câmara e a pressão de trabalho foi selecionada em 4×10^{-4} MPa. Um diferencial de potencial foi acionado com uma tensão de 650 V e uma temperatura de 600°C. Com a combinação do diferencial de potencial, da temperatura e dos gases inseridos na câmara, um processo de *sputtering* foi gerado para que fosse possível a deposição da camada nitretada. Todo o processo de nitretação durou 4 horas.

A figura 18 mostra o comportamento térmico que as amostras sofreram antes da deposição do revestimento. Como mencionado anteriormente, a têmpera ocorreu durante uma hora, seguido pelo revenimento também em uma hora e finalizada com a nitretação, em 50% das amostras, durante 4 horas.

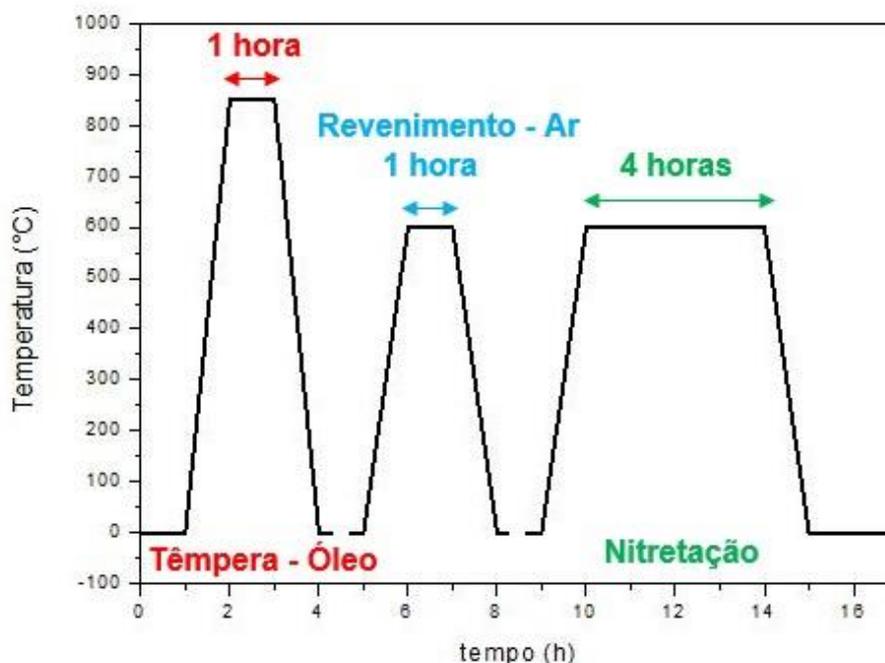


Figura 18 – Comportamento térmico das amostras de estudo

3.3 DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO

A deposição dos DLCs foi feita no *Southwest Research Institute* (SWRI) em San Antonio nos Estados Unidos e foram realizadas três técnicas diferentes de deposição. Quando recebidas do SWRI, as amostras possuíam especificações de acordo com a espessura, o tipo de camada de adesão e a arquitetura formada nesses revestimentos, conforme é mostrado na tabela 5.

Tabela 5 - Especificações dos revestimentos obtidas através do SWRI

<i>Técnica de Deposição</i>	<i>PEMS + PIID</i>	<i>HiPIMS</i>	<i>PIID</i>
Espessura [μm]	5	5	4
Camada de Adesão	Ti/TiN	Ti/TiN	Si/SiC
Estrutura do Revestimento	Ti/TiN/TiC/DLC	Ti/TiN/TiC/DLC	Si/SiC/DLC

A camada intermediária foi necessária para garantir melhor adesão entre substrato e revestimento. A figura 19 mostra como foi realizada a arquitetura das amostras.

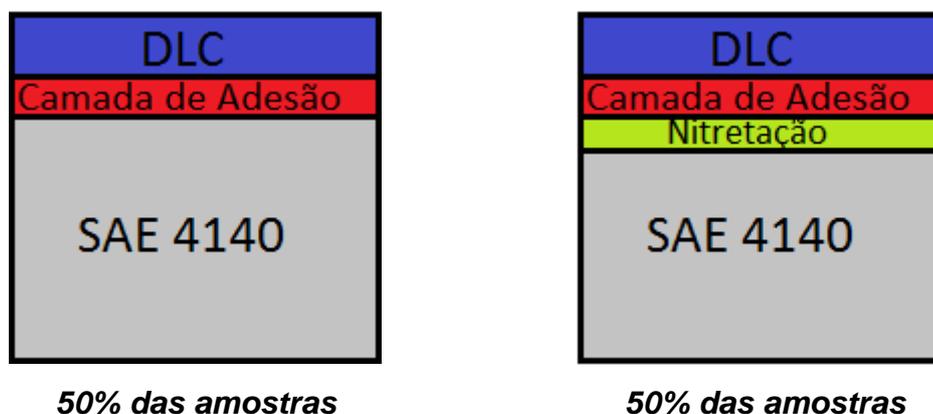


Figura 19 - Arquitetura das amostras de estudo

As amostras com filmes depositados pelas técnicas *HiPIMS* e *PEMS+PIID* foram feitas em um sistema de *magnetron sputtering* com dois sistemas de *magnetrons* balanceados com 152 mm de diâmetro, um de frente para o outro à uma distância de 300 mm. Os alvos utilizados nestas deposições foram de grafite (99,5% de pureza) e de titânio (99,95% de pureza). Os substratos foram posicionados em um suporte giratório no centro da câmara, com velocidade de 4 rpm. A princípio, a câmara foi submetida à uma pressão de 5×10^{-4} Pa. Os substratos foram limpos ionicamente pela técnica *PEMS* com filamentos de tungstênio à uma corrente de 45 A. Após a limpeza, a camada de adesão com composição Ti/TiN foi depositada com espessura desejada entre 300 e 500 nm. Depois de finalizada a deposição da camada de adesão, o filamento de tungstênio foi desligado e o filme foi depositado de duas formas diferentes:

1. Para a deposição através da técnica *HiPIMS*, o alvo de grafite sofreu *sputtering* por uma mistura de gases de argônio e acetileno (C_2H_2). O gerador de plasma é do modelo Cyprium™, marca ZPulser Inc. Os parâmetros de deposição nesta técnica foram 2000 μs de comprimento de pulso, corrente no alvo de 40 A, tensão no alvo de 1150 V, frequência de pulso de 134 Hz, 26,4% de taxa de ciclo e 0,27 Pa de pressão de trabalho. As vazões dos gases

argônio e acetileno foram de 240 cm³/min e 5 cm³/min, respectivamente. A duração da deposição foi de aproximadamente 7 horas.

2. Para o DLC através de PEMS+PIID, o gás acetileno foi incluído na câmara após a deposição da camada de adesão, com uma vazão de 250 cm³/min e pressão de trabalho de 0,67 Pa. A deposição ocorreu com uma fonte de alimentação DC (Pinnacle plus, Advanced Energy, LLC) com tensão de pulsos constante de -650 V. Além disso utilizou-se uma frequência de 100 kHz. A tensão de pulsos no substrato gerou um plasma na câmara que desagregou o gás C₂H₂ e formou o filme DLC no substrato. Esta deposição durou em torno de 4 horas.

As duas amostras que utilizaram o sistema de deposição PIID convencional, foram colocadas em uma câmara cilíndrica de vácuo com diâmetro de 1,2 m e altura de 2,4 m. A pressão de base na câmara foi de 5x10⁻⁴ Pa. As amostras foram posicionadas no centro da câmara e limpadas ionicamente com argônio numa descarga de plasma gerada por uma tensão pulsada negativa sobre os substratos, à uma pressão de trabalho de 2,67 Pa. Após a limpeza, uma camada de adesão de SiC foi depositada sobre o substrato (em torno de 200 nm) com a introdução de tetrametilsilano (TMS) na câmara, à uma vazão de 20 cm³/min. Depois, o gás C₂H₂ foi adicionado à câmara, à uma vazão de 80 cm³/min e pressão de trabalho de 1,3 Pa, para a deposição do DLC. Esta deposição durou em torno de 2 horas.

3.4 MICROSCOPIA ÓTICA

A microscopia ótica foi realizada no laboratório de microscopia da PUC-PR em um equipamento da marca Olympus modelo BX60. Esta microscopia foi utilizada para avaliar as camadas nitretadas dos substratos utilizados neste estudo. Lentes com amplificação de 100 x foram utilizadas.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A difração de raio-x foi utilizada para avaliar os picos cristalinos dos substratos não nitretados e nitretados. O revestimento DLC é um material amorfo e por isso não apresenta picos cristalinos em seu espectro. O equipamento utilizado é um difratômetro de Raios-X da Shimadzu, modelo DRX-7000, realizado no Laboratório de Caracterização de Ensaios de Materiais da PUCPR (LACEM/PUCPR), com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA. A geometria utilizada foi de filmes finos, com ângulo de 5° , varredura variando de 20° a 120° , passo de $0,02^\circ$, velocidade de 1° por minuto e rotação de 30 rpm.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Os testes de MEV/EDS foram realizados no LACEM/PUCPR com o equipamento Tescan Vega III, juntamente com um equipamento de Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Oxford Instruments, x-act, PentaFET Precision*). As imagens do MEV foram coletadas para avaliar a topografia do revestimento, a seção transversal, os riscos realizados no teste de risco, as indentações Rockwell C e as trilhas de tribologia e tribocorrosão. O EDS foi utilizado para determinar a composição química das amostras em todos os testes descritos anteriormente, bem como o mapeamento de cada teste.

3.7 DUREZA

Para a avaliação do substrato de aço AISI 4140 nitretado e não nitretado utilizou-se um microdurômetro da marca Shimadzu modelo HMC do LACEM/PUCPR. As amostras foram submetidas a uma carga aproximada de 5 N e em cada amostra foram realizadas três indentações a fim de conferir a reprodutibilidade dos resultados.

Para avaliar a dureza do revestimento DLC, foram utilizados dois nanodurômetros. O teste de nanoindentação primeiramente foi realizado na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) com um equipamento *Universal Nanomechanical Tester* da marca ASMEC. Para a realização do teste foi utilizada uma ponta Berkovich com carregamento múltiplo de 10 mN, 20 mN, 40 mN, 80 mN, 160 mN e 320 mN. Como os valores de dureza obtidos apresentaram barras de erros muito grandes, o teste foi refeito no LACEM/PUCPR, em um equipamento *Dynamic Ultra Micro Hardness Tester* da marca Shimadzu. Utilizou-se uma ponta Berkovich com carregamento múltiplo de 10 mN, 20 mN, 30 mN, 40 mN, 50 mN, 100 mN, 150 mN e 200 mN. Foram realizadas 5 repetições para cada carga especificada.

3.8 RUGOSIDADE

A rugosidade foi realizada em um perfilômetro de bancada (Taylor Hobson, Series 2), no laboratório de Metrologia da PUC-PR. Neste teste obteve-se a leitura da rugosidade média (R_a) e rugosidade máxima (R_y), ambas em μm , dos revestimentos depositados pelas três técnicas de deposição, sobre substrato nitretado e não nitretado. Para cada amostra foram realizadas 10 repetições em diferentes regiões do revestimento.

3.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O teste de espectroscopia Raman foi realizado na UEPG no laboratório de propriedades mecânicas e de superfícies com um equipamento Raman Senterra. Para este teste foi utilizado um laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm, potência de 30 mW e deslocamento Raman de 1000 a 1800 cm^{-1} . As curvas foram indexadas no *software* Fityk, versão 0.9.8. Através do *software* foram geradas duas curvas Gaussianas do espectro Raman. Assim, através destas curvas, o *software* forneceu os valores da intensidade dos picos, do centro de cada pico, das áreas dos picos e da meia altura de cada pico. O cálculo da razão das intensidades foi realizado através da razão das áreas dos picos.

3.10 TRIBOLOGIA

Primeiramente o teste de desgaste foi realizado em um tribômetro no modo recíproco de esfera sobre disco. O teste foi realizado à seco, com uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm. Utilizou-se meia amplitude de 1,5 mm, carga de 10 N e uma velocidade de 1 cm/s em uma distância de 10 m. Porém, como a trilha apresentou baixo desgaste, o teste foi refeito em modo circular com uma distância de deslizamento maior. A carga e velocidade utilizada foram as mesmas, porém o segundo teste foi realizado durante 1000 m. Ambos os testes foram realizados no LACEM/PUC-PR em um equipamento *Tribometer* da marca CSM Instruments.

As trilhas de desgaste foram avaliadas no MEV e EDS, bem como o contracorpo. A intensão da avaliação do contracorpo está associada com a camada de transferência de carbono que pode ocorrer em testes de desgaste. Para isso, as equações 1 e 2 foram utilizadas para definir a temperatura superficial durante os testes de desgaste. Através desta temperatura será possível determinar se a camada de transferência de carbono é um processo de grafitação.

3.11 TRIBOCORROSÃO

Para a realização do teste de tribocorrosão foi utilizada uma cuba adaptada para colocar a amostra no mesmo tribômetro utilizado nos testes de desgaste. A cuba adaptada possuía um diâmetro aproximado de 30 mm e profundidade de 5 mm no local onde a amostra é fixada. Devido a isso, as amostras foram embutidas em baquelite e depois usinadas para manter espessura de 5 mm. Como meio corrosivo, foi utilizado água do mar artificial com 26,7 g de NaCl por litro de água deionizada.

Como no primeiro teste realizado na tribologia, a tribocorrosão foi realizada em modo recíproco com uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro. A velocidade, a carga e a meia amplitude foram mantidas as mesmas da tribologia, porém a distância de deslizamento foi de 100 m. Um potenciostato foi ligado ao *Tribometer*, CSM *Instruments*, assim realizou-se a medida do diferencial de potencial durante a

realização do teste. Após a realização do teste, as trilhas foram avaliadas por MEV e EDS.

3.12 TESTE DE ADESÃO

O teste de adesão foi realizado em um equipamento *Revetest Scratch Tester* da marca *CSM Instrumenters* do LACEM/PUCPR. Foi utilizada uma carga progressiva de 0 a 60 N em um risco de 3 mm a uma velocidade de 6 mm/min. Para cada amostra foram realizados 3 riscos a fim da avaliação da reprodutibilidade dos resultados.

Após os testes de desgaste (a seco e sob um meio corrosivo), foram realizadas indentações Rockwell C (HRC) para avaliar a adesão do filme por outro método. Utilizou-se um carregamento de 150 kgf nas indentações. Para a determinação da adesão, utilizou-se a norma VDI 3198 para avaliação da qualidade de adesão. A figura 20 mostra os padrões de falha para comparação desta norma.

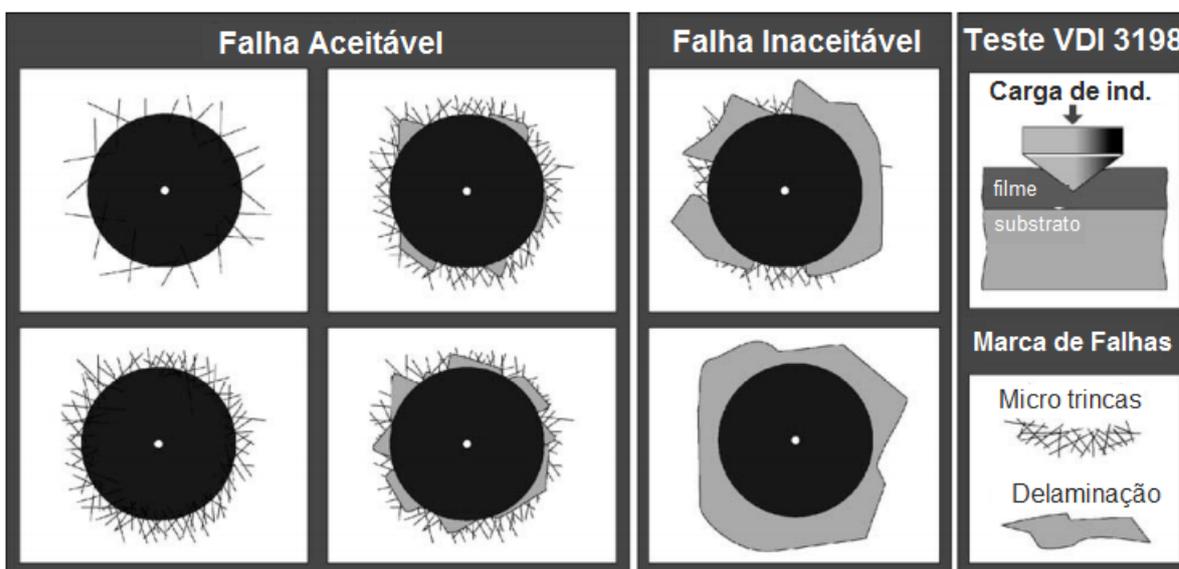


Figura 20 - Princípio da norma VDI 3198 para avaliação da qualidade de adesão

Fonte: VIDAKIS et al., 2003.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

Os substratos utilizados neste estudo foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo que consiste em amostras de aço AISI 4140 temperado e revenido com uma dureza aproximada de 400 HV (4 GPa). Enquanto que as amostras que foram nitretadas após a têmpera e o revenimento, apresentaram valores próximos de 800 HV (8 GPa). Para as amostras nitretadas era desejado somente a camada de difusão, sem a presença de camada branca, a fim de evitar problemas de adesão. A figura 21 mostra a seção transversal de um substrato que foi nitretado antes da deposição da camada de adesão e revestimento. É possível perceber que a camada nitretada é composta apenas da zona de difusão, com uma espessura aproximada de 25 μm .

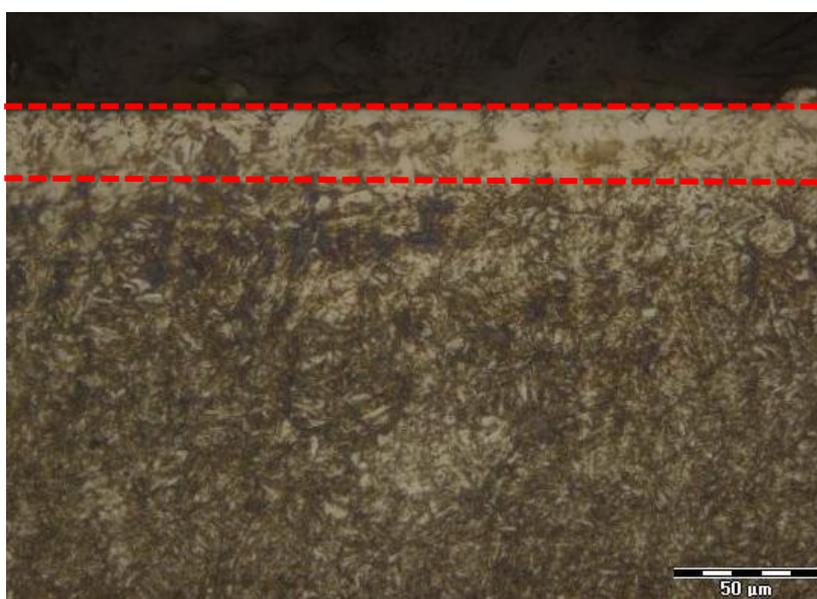


Figura 21 - Camada nitretada do aço AISI 4140 utilizado como substrato nas amostras de estudo

Através do ensaio de difração de raio-x foi possível realizar uma comparação entre as fases presentes nos substratos nitretado e não nitretado. A figura 22 mostra

os picos do aço AISI 4140 temperado e revenido (condição não nitretado), em vermelho, e do aço AISI 4140 temperado, revenido e nitretado, em preto. Ambas as amostras apresentaram os picos da fase α (Fe). Porém, apenas para o aço nitretado foi possível perceber a formação de nitretos do tipo Fe_4N . O nitreto Fe_4N é uma fase que possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), com teor de nitrogênio entre 5,9% e 6,5% em peso. A vantagem da obtenção desta camada, é justamente pelo fato de ser uma camada dúctil, ao contrário dos nitretos Fe_2N e Fe_3N , que são frágeis (VENDRAMIN, 2008). Mesmo sendo uma camada menos frágil, o Fe_4N não é desejado neste estudo, pois também faz parte da camada branca. Para isso, as amostras foram polidas com alumina após o processo de nitretação a plasma.

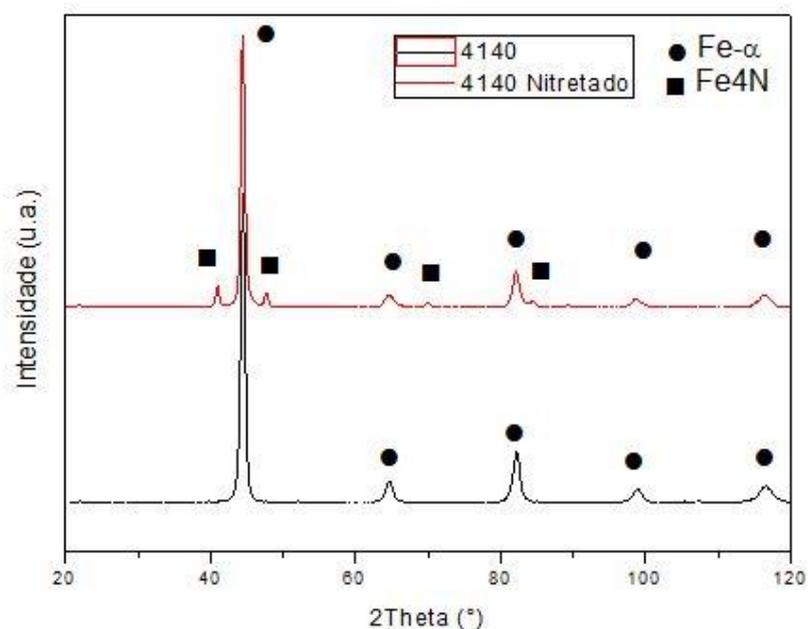


Figura 22 - Difração de raio-x comparando o aço AISI 4140 e aço AISI 4140 nitretado

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO

4.2.1 Topografia e Rugosidade dos Revestimentos

A figura 23 mostra a caracterização da superfície das amostras através da microscopia eletrônica de varredura. É visível que todos os DLCs possuem poucos defeitos. Como era esperado, a nitretação não influenciou na superfície e porosidade dos revestimentos, visto que as amostras foram polidas antes da deposição dos revestimentos.

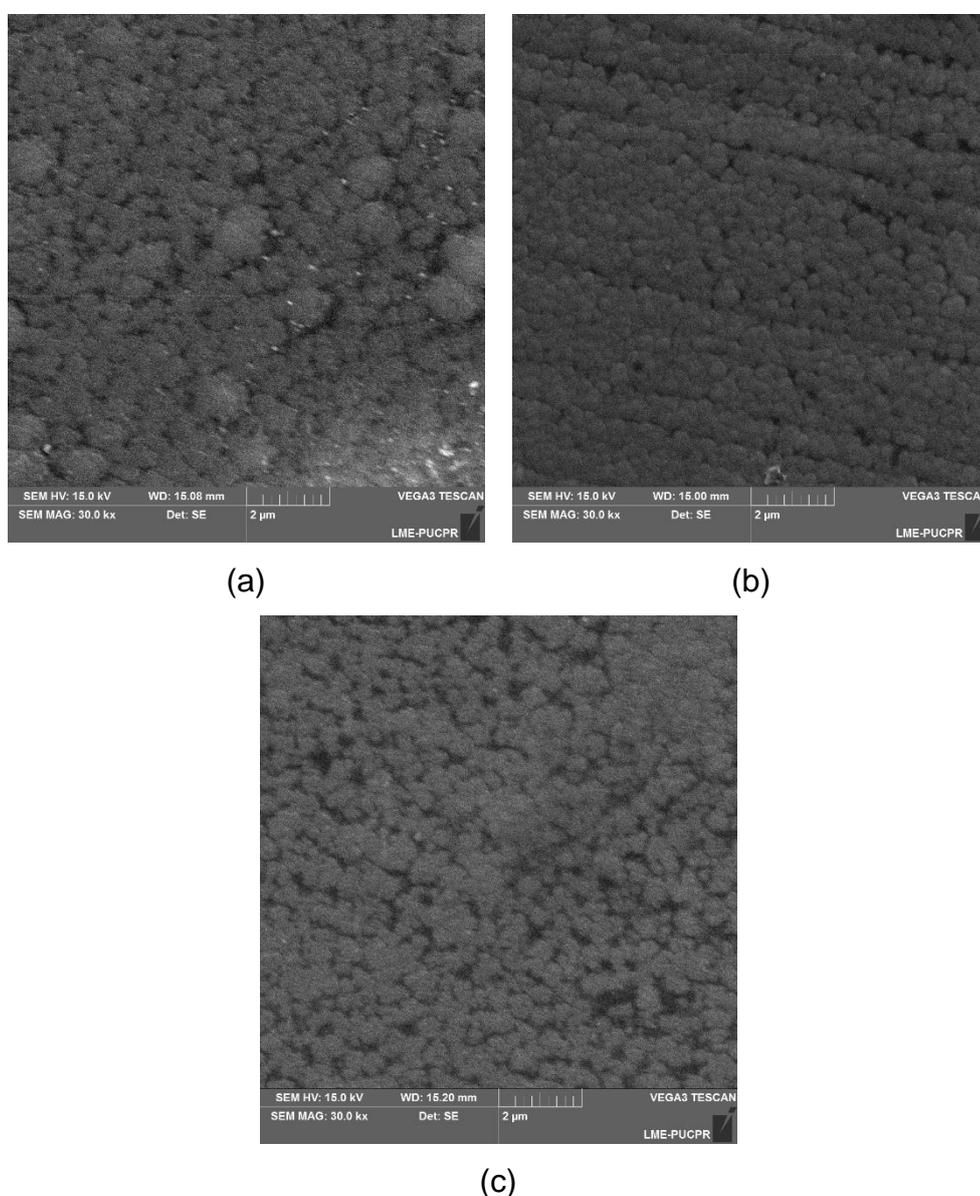


Figura 23 – Superfície do revestimento com ampliação de 30 mil vezes dos DLCs depositados pelas técnicas (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

A figura 24 mostra os valores de rugosidade média (Ra) dos DLCs depositados sobre superfície nitretada e não nitretada através das três técnicas de deposição. Todas as técnicas apresentaram valores de rugosidade menores que 0,1 μm . Porém, como o filme fino tem valores aproximados de 7 μm de espessura, esta rugosidade influenciou nos testes de dureza, causando altas barras de erros no teste, que será visto na próxima seção. A nitretação não influenciou significativamente na rugosidade dos DLCs.

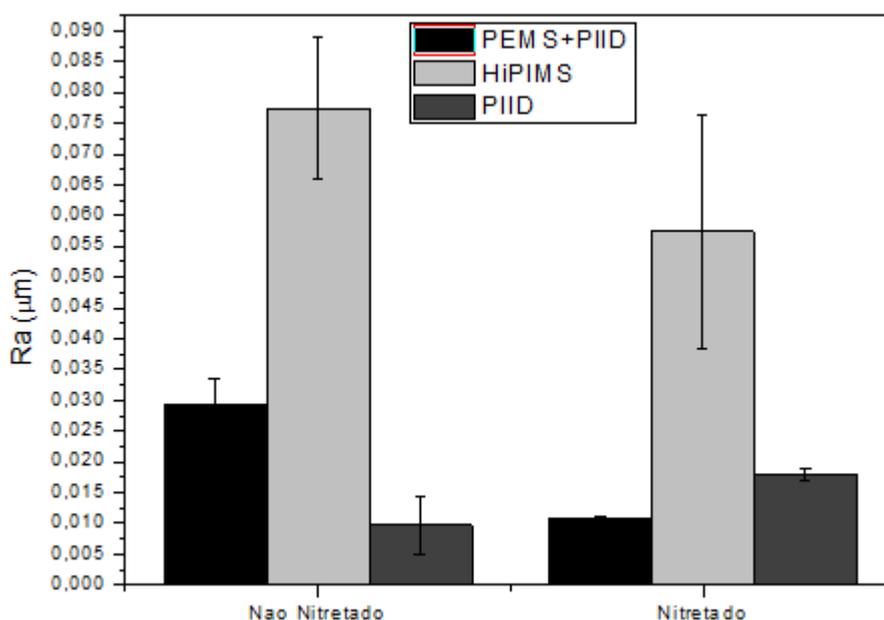


Figura 24 - Rugosidade dos revestimentos sobre substratos não nitretados e nitretados

4.2.2 Composição Química do Revestimento

Além disso, foi caracterizada a quantidade de elementos presentes nesse revestimento por espectroscopia de energia dispersiva, conforme é mostrado na tabela 6. Os DLCs apresentaram os elementos carbono e ferro em comum para todas as amostras, característicos do revestimento e do substrato, respectivamente. No caso dos elementos relacionados com a camada de adesão, o teste detectou o titânio para os revestimentos depositados por HiPIMS e PEMS+PIID e detectou o

silício para o DLC depositado por PIID. Houve uma pequena variância nos valores de titânio na técnica PEMS+PIID, que apresentou valores de 6% e 4% nos revestimentos depositados sobre amostras não nitretadas e nitretadas, respectivamente. Estes valores são elevados se comparado com HiPIMS (0,1% de Ti) e PIID (0,5% de Si).

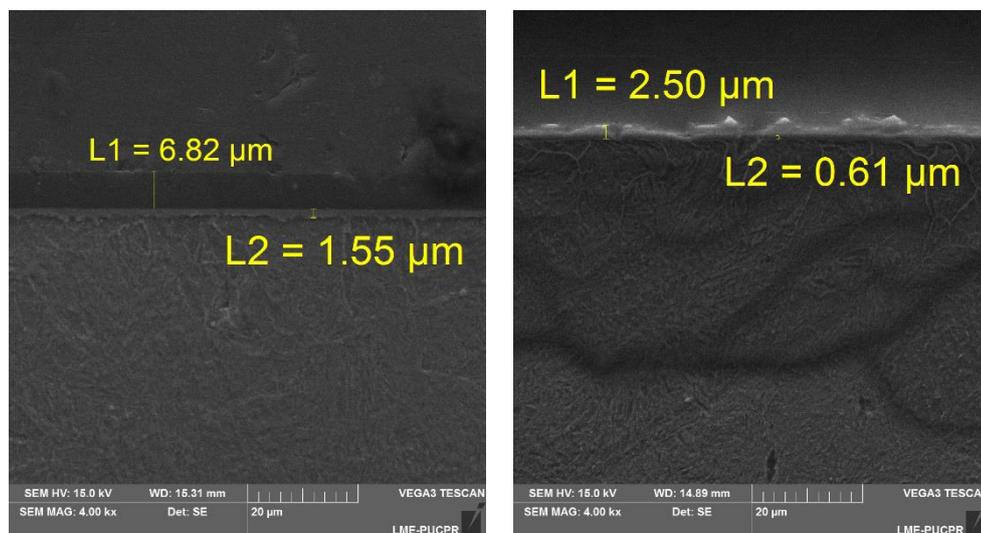
Tabela 6 – Composição química dos revestimentos caracterizados por EDS

		Carbono	Titânio	Silício	Ferro
		[%]	[%]	[%]	[%]
HiPIMS	Não Nitretado	96,5	0,1	-	0,6
	Nitretado	96,8	0,1	-	0,5
PEMS+	Não Nitretado	92,8	6	-	0,5
PIID	Nitretado	94,4	4	-	0,5
PIID	Não Nitretado	98,8	-	0,5	0,7
	Nitretado	98,8	-	0,5	0,7

4.2.3 Avaliação da Espessura de Camada Depositada

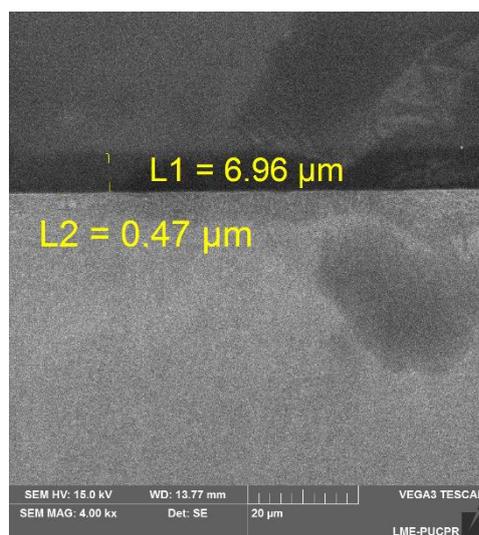
As figuras 25 e 26 mostram a seção transversal dos revestimentos depositados pelas três técnicas sobre substrato não nitretado e nitretado, respectivamente. Os revestimentos depositados pelas técnicas HiPIMS e PIID apresentaram espessuras próximas a 7 μm , em ambas as técnicas de deposição, e camada de adesão entre 1,09 e 1,55 μm para o DLC depositado por HiPIMS e entre 0,2 e 0,47 μm para o DLC depositado por PIID. Estes revestimentos se mostraram uniformes e densos e apresentaram poucos defeitos. Por outro lado, os revestimentos depositados pela técnica PEMS+PIID apresentaram alguns defeitos, como a não uniformidade do mesmo. No revestimento depositado sobre substrato não nitretado, a espessura ficou em torno de 2,50 μm e a camada de adesão em torno de 0,6 μm . Para o DLC depositado por PEMS+PIID sobre substrato nitretado, a espessura ficou em torno de 5 μm nos pontos maiores, e camada de adesão de 1 μm , aproximadamente. Essa falta de uniformidade afetou o resultado de análise química realizada pelo EDS, que

apresentou valores de Ti superiores ao DLC depositado por HiPIMS e de Si do DLC depositado por PIID.



(a)

(b)



(c)

Figura 25 – Imagens da seção transversal e espessura dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 pelas técnicas (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

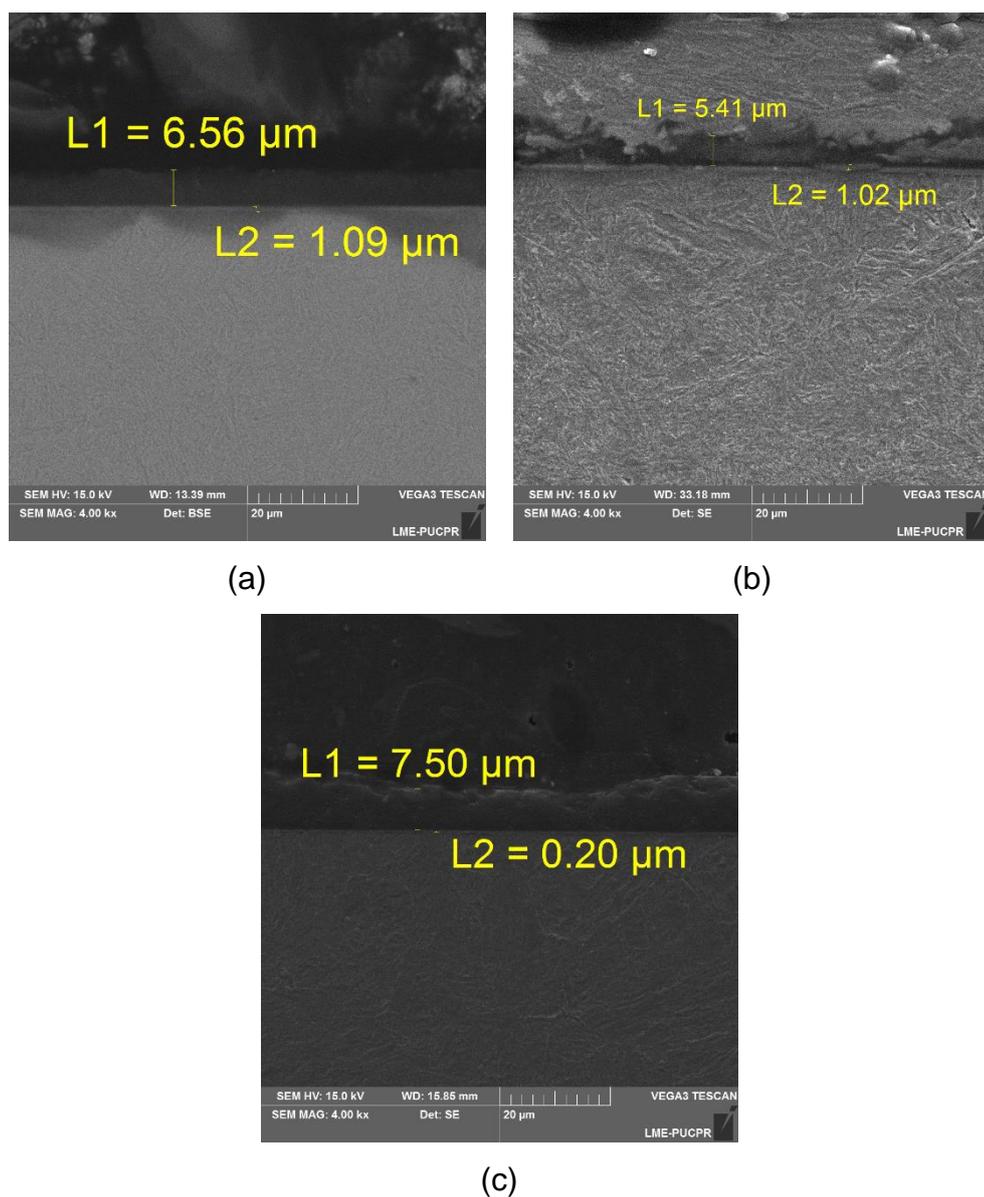


Figura 26 – Imagens da seção transversal e espessura dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pelas técnicas (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

Para melhor entendimento, a tabela 7 mostra a espessura da camada de adesão e do revestimento para cada revestimento depositado sobre substrato nitretado e não nitretado.

Tabela 7 - Espessura da camada de adesão e do revestimento de DLC depositados por três técnicas de deposição sobre substrato não nitretado e nitretado

Técnica de Deposição	Substrato	Revestimento [μm]	Camada Adesão [μm]
HiPIMS	Não Nitretado	6,82	1,55
	Nitretado	6,56	1,09
PEMS+PIID	Não Nitretado	2,50	0,61
	Nitretado	5,41	1,02
PIID	Não Nitretado	6,96	0,47
	Nitretado	7,5	0,2

4.2.4 Raman

A espectroscopia Raman, como já foi explicado anteriormente, foi realizada para a determinação da proporção de ligações sp^2 e ligações sp^3 em cada revestimento, de acordo com a técnica de deposição utilizada. Em cada espectro Raman, os picos D e G foram apresentados, conforme mostram as figuras 27, 28 e 29.

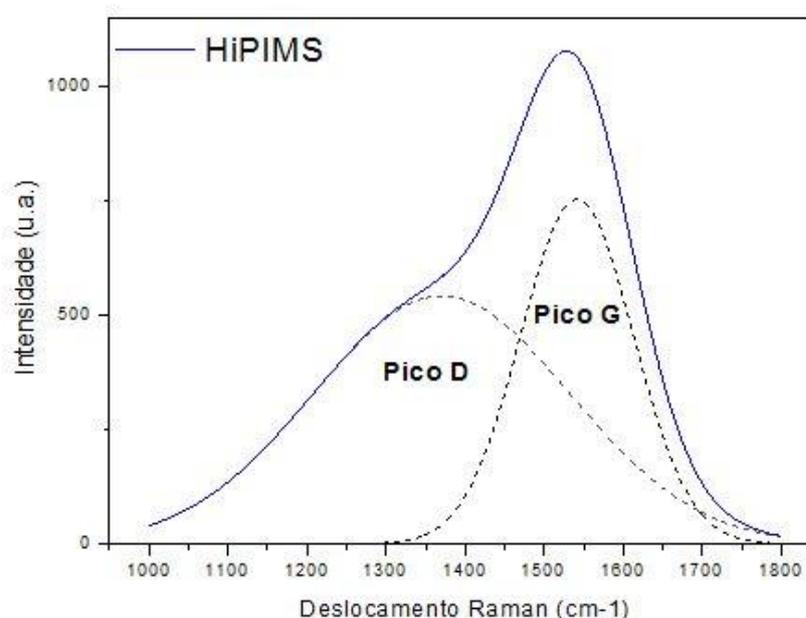


Figura 27 - Espectroscopia Raman do DLC depositado pela técnica HiPIMS juntamente com a indicação dos picos D e G

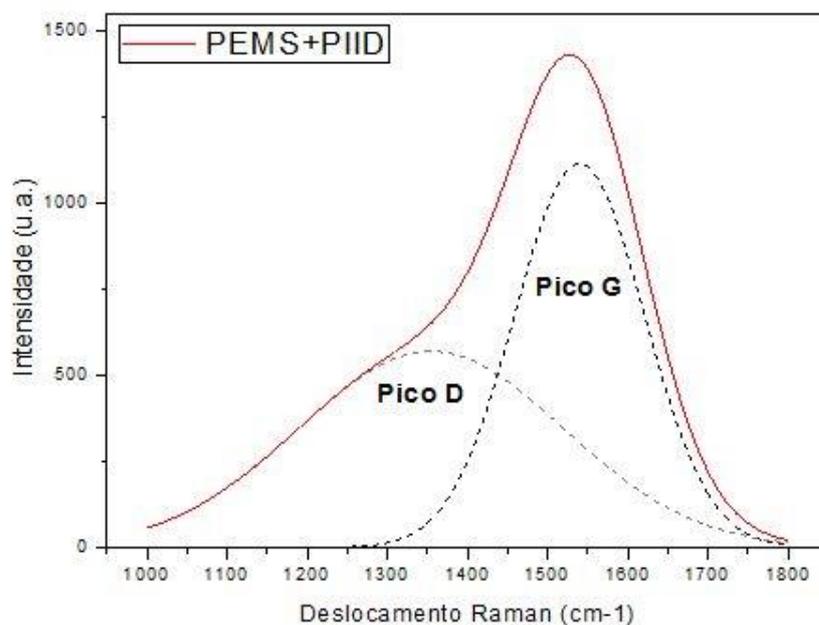


Figura 28 - Espectroscopia Raman do DLC depositado pela técnica PEMS+PIID juntamente com a indicação dos picos D e G

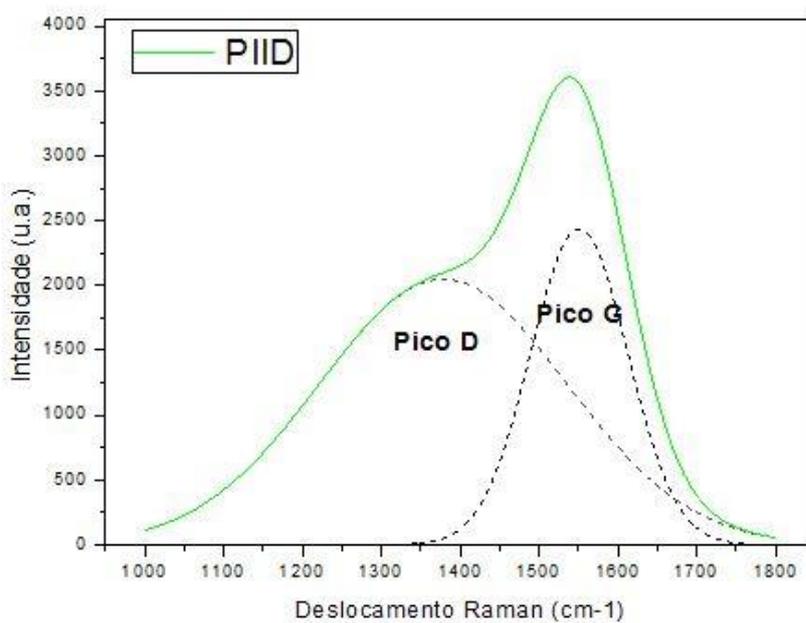


Figura 29 - Espectroscopia Raman do DLC depositado pela técnica PIID juntamente com a indicação dos picos D e G

Os valores da tabela 8, obtidos pelo software Fityk são essenciais para o entendimento da microestrutura destes revestimentos. Conforme visto na seção de DLC na revisão bibliográfica, revestimentos que possuem valores menores de largura da meia altura do pico G (FWHM-G) resultam em maiores números de ligações sp^2 . Neste caso, o DLC depositado pela técnica PEMS+PIID é o que possui maior quantidade de ligações sp^3 , seguido do revestimento depositado por HiPIMS e do DLC depositado por PIID.

Tabela 8 – Valores obtidos através de um espectro Raman de DLCs depositados pelas técnicas de deposição HiPIMS, PEMS+PIID e PIID.

Técnicas de Deposição	Área do Pico D [mm²]	Área do Pico G [mm²]	Relação I(D)/I(G)	FWHM G	Peak G Center [cm⁻¹]
HiPIMS	220608	134682	1,64	167,9	1541,72
PEMS+PIID	236128	226145	1,04	190,5	1539,61
PIID	804913	376698	2,14	145,3	1550,79

Outro fator a ser avaliado é a intensidade dos picos que está associada à desordem da estrutura do material. Como visto, revestimentos a base de carbono podem possuir a mesma quantidade de hidrogênio e a mesma quantidade de ligações sp^2 e ainda assim apresentar comportamentos diferentes em razão da desordem cristalina. Quanto maior o valor da intensidade dos picos, maior é o valor de desordem deste material (FERRARI e ROBERTSON, 2000). Assim, o DLC depositado pela técnica PIID é o que apresenta maior intensidade de picos, como também uma maior desordem das ligações sp^2 . Esta intensidade pode ser melhor visualizada através da figura 30, onde as três curvas Gaussianas dos espectros Raman foram plotadas em conjunto.

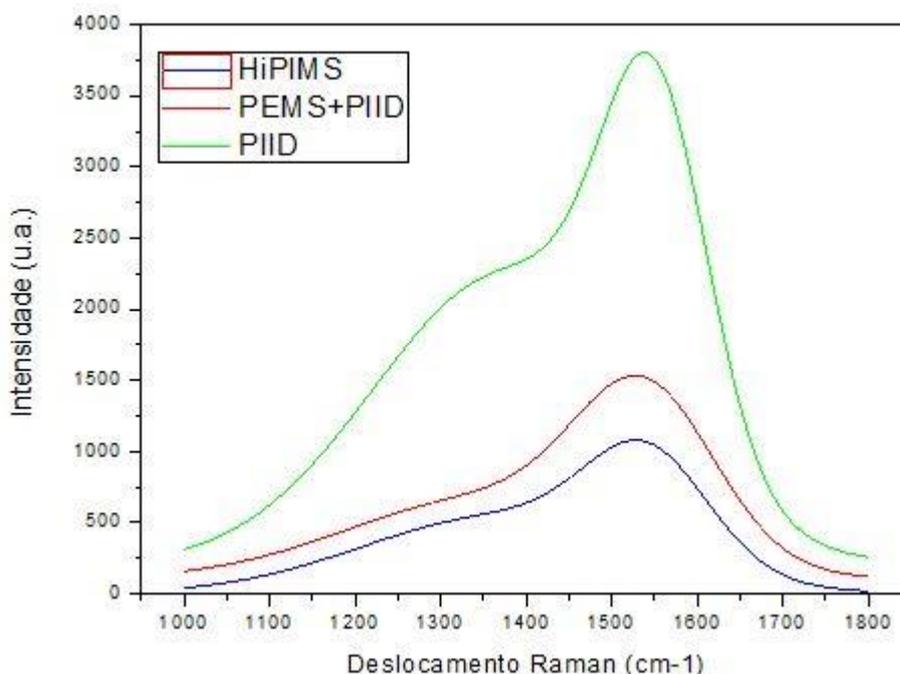


Figura 30 - Comparação dos espectros Raman dos DLCs depositados pelas três técnicas (HiPIMS, PEMS+PIID, PIID)

4.2.5 Teste De Dureza

As figuras 31 e 32 apresentam gráficos de dureza dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado e não nitretado pelas técnicas de deposição HiPIMS, PEMS+PIID e PIID. Este teste apresentou valores entre 7 e 20 GPa de dureza, característicos de revestimentos DLC de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Os gráficos de dureza foram relacionados com a profundidade de indentação e a partir disto, foi possível observar que o DLC depositado pela técnica PEMS+PIID apresentou um grande decaimento de dureza a medida que houve um aumento da profundidade de indentação. Este decaimento está diretamente relacionado à seção transversal que apresentou um revestimento com grande variância de espessura, conforme mostra as figuras 25 (b) e 26 (b).

Por outro lado, os DLCs depositados pelas técnicas HiPIMS e PIID, apresentaram uma maior uniformidade a medida que a profundidade de indentação aumenta. Também relacionados à imagem da seção transversal, apresentadas nas figuras 25 (a) e (c) e 26 (a) e (c) que mostram revestimentos uniformes em toda a

seção transversal. Como no gráfico há uma profundidade de indentação máxima de 1,5 μm , nota-se que as durezas apresentadas são todas do revestimento e que o substrato teve pouca influência na dureza do revestimento.

Se comparar os valores de dureza destes revestimentos de acordo com as ligações sp^3 é possível perceber que quanto maior a quantidade de ligações sp^3 , maior será a dureza do revestimento. Isto ocorre pelo fato de que as ligações sp^3 são características do diamante, material com elevada dureza.

A nitretação teve pouca influência nos valores de dureza dos revestimentos DLC. Levando em conta que as barras de erro são muito grandes, os valores de dureza podem ser considerados semelhantes nas amostras com substratos nitretados e não nitretados. Além disso, como a maior profundidade de indentação visualizada no gráfico é em torno de 1,4 μm , é possível afirmar que o substrato não teve influência sobre as medidas de dureza.

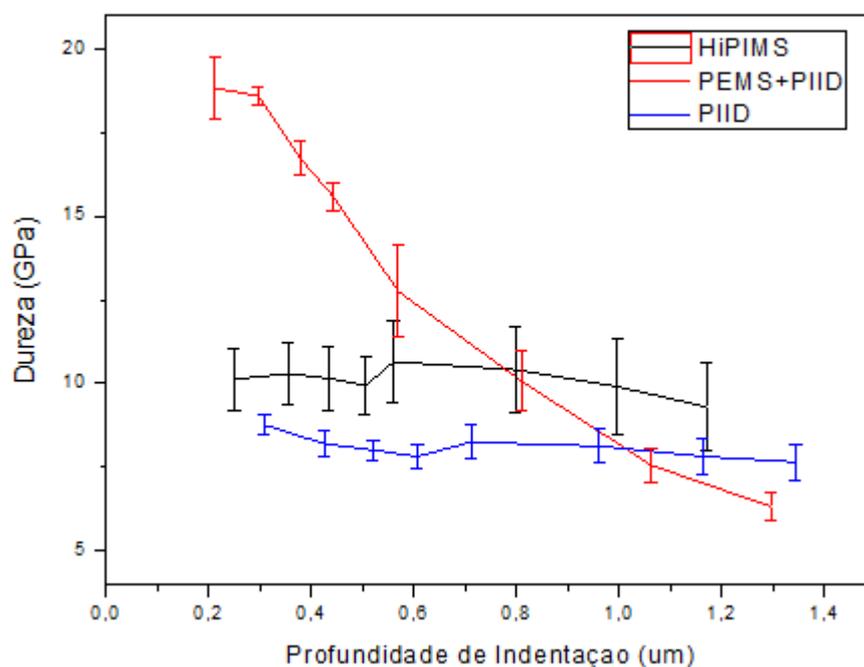


Figura 31 - Dureza dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140

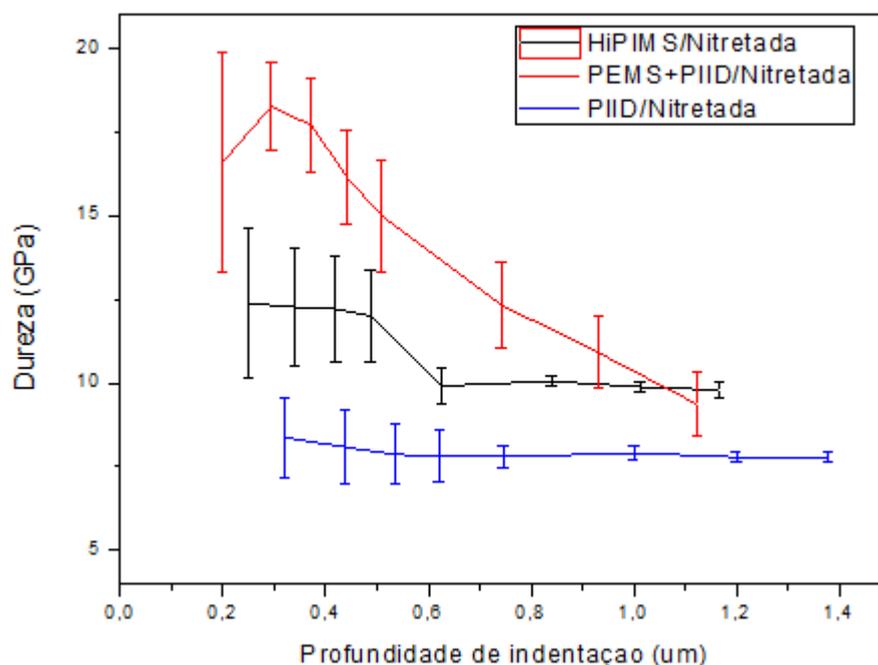


Figura 32 - Dureza dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado

O módulo de elasticidade está sendo mostrado nas figuras 33 e 34, correspondente aos revestimentos sobre substrato não nitretado e nitretado, respectivamente. O módulo elástico apresentou comportamento semelhante da dureza, onde o revestimento depositado por PEMS+PIID apresentou o maior valor, seguido do DLC depositado por HiPIMS e do DLC depositado por PIID. Foram observados valores entre 60 GPa e 135 GPa.

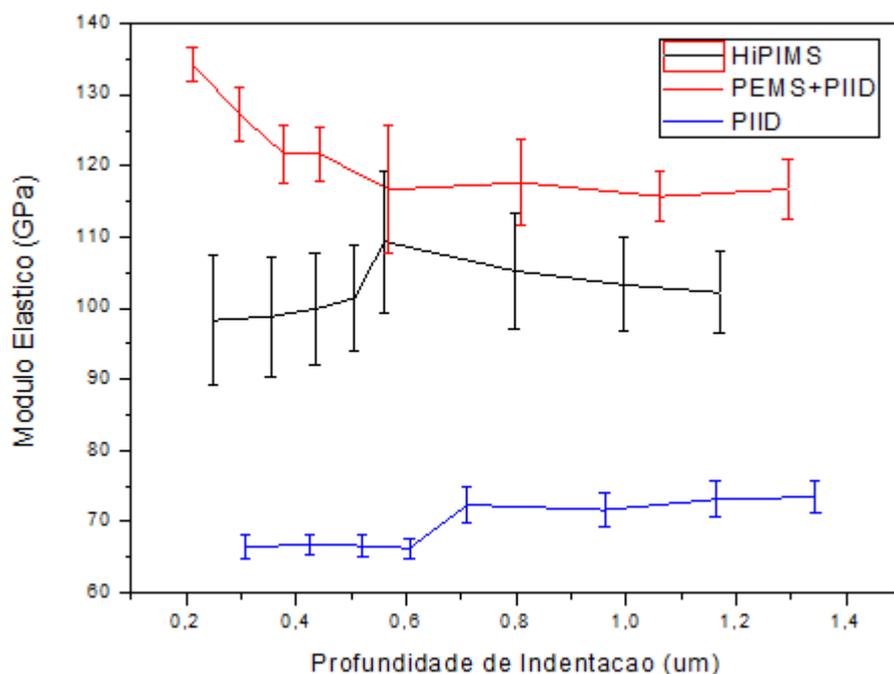


Figura 33 - Módulo de elasticidade dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140

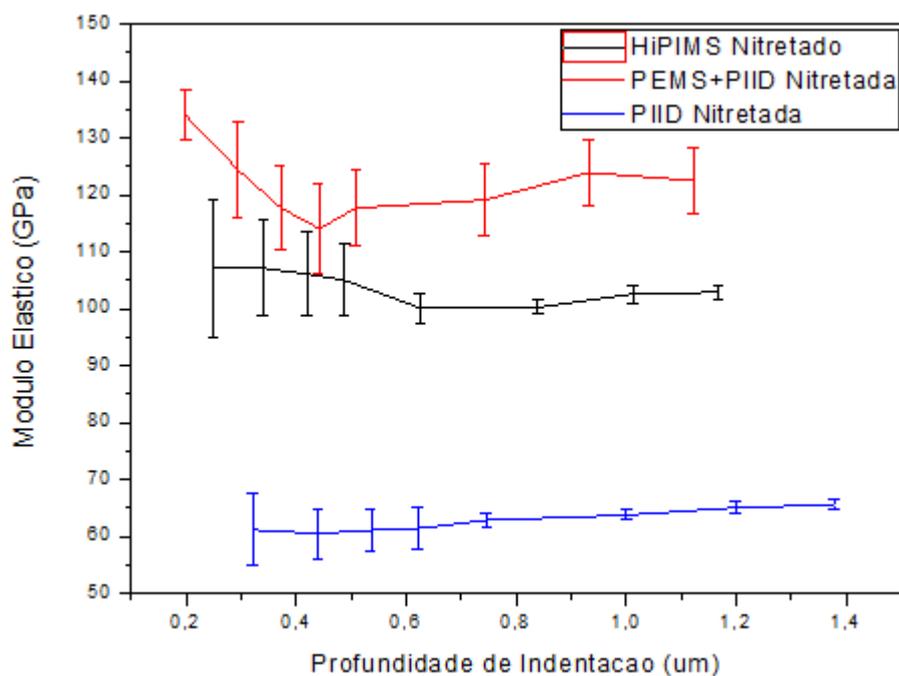


Figura 34 - Módulo de elasticidade dos revestimentos DLCs depositados por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado

4.3 TRIBOLOGIA

A figura 35 mostra o coeficiente de atrito dos revestimentos depositados sobre aço AISI 4140, enquanto a figura 36 mostra o coeficiente de atrito dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado. Através de ensaios no tribômetro foi possível observar valores de coeficiente de atrito abaixo de $f=0,15$ para todos os DLCs. O revestimento depositado pela técnica PEMS+PIID e pela técnica HiPIMS apresentaram valores muito semelhantes de coeficiente de atrito. Nos revestimentos sobre substrato não nitretado, obteve-se valores de coeficiente de atrito maiores para o DLC depositado por HiPIMS e nos revestimentos sobre substrato nitretado, o revestimento que apresentou valores maiores de coeficiente de atrito foi o DLC depositado pela técnica PEMS+PIID. Em ambos os casos, o PIID apresentou valores de coeficiente de atrito bem menores, comparados aos revestimentos depositados por PEMS+PIID e HiPIMS. Este valor pode ser associado ao maior número de ligações sp^2 nestas amostras. As ligações sp^2 são características do Grafite, material com ótima lubrificidade. Assim, a boa lubrificidade deste revestimento resultou em coeficientes de atrito baixos, comparado com revestimentos que possuem quantidades menores de ligações sp^2 . Outro fator que pode-se observar, foi que o coeficiente de atrito estabilizou-se apenas após os 50 m a 100 m de teste. Este primeiro momento em que o coeficiente de atrito apresenta valores diferentes do resto do teste, é denominado de running-in. O running-in é conhecido como uma etapa de amaciamento que antecede o regime estacionário em um teste para obtenção do coeficiente de atrito (BRANDALIZE et al., 2007).

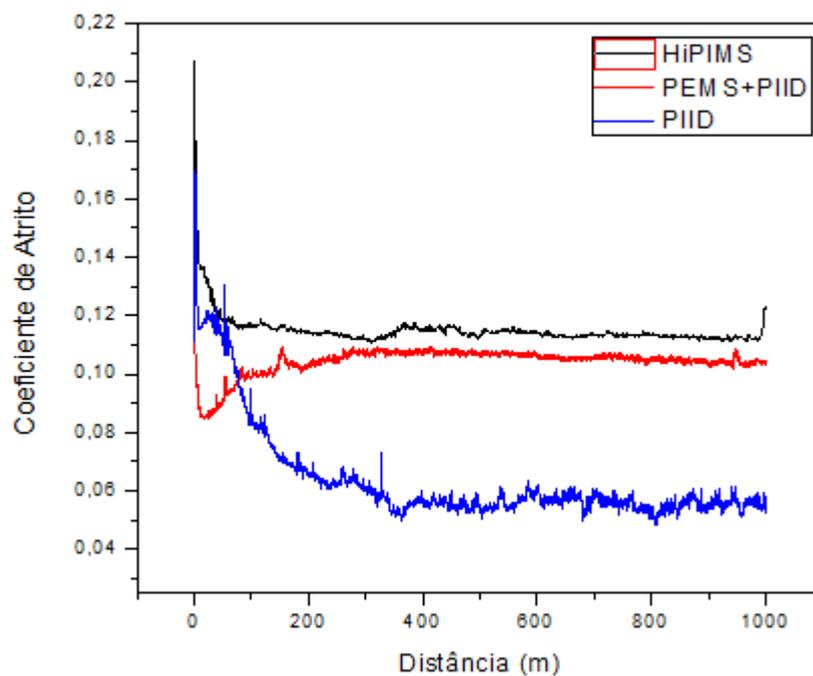


Figura 35 - Coeficiente de atrito obtido pelo teste de desgaste dos DLCs obtidos por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140

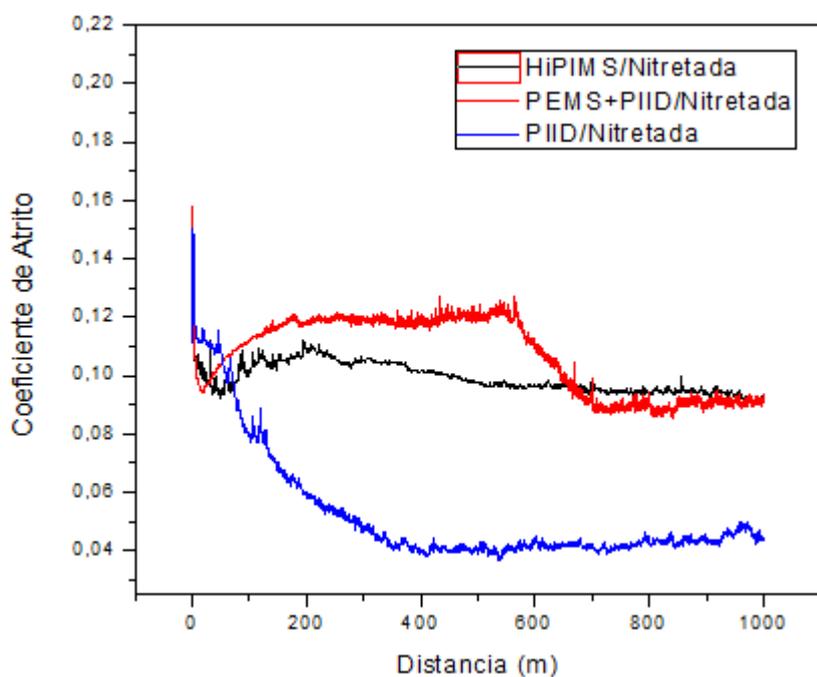


Figura 36 - Coeficiente de atrito obtido pelo teste de desgaste dos DLCs obtidos por três técnicas de deposição diferentes sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado

A taxa de desgaste dos ensaios de desgaste foi medida através de uma equação que relaciona o volume desgastado (V), a carga aplicada (F) e a distância percorrida no ensaio (d), conforme mostra a equação 3 (BEZERRA, 2016). O volume desgastado foi medido através da largura de cada trilha de desgaste. Através desta largura foi possível determinar a profundidade que a esfera de alumina conseguiu penetrar nos ensaios de desgaste, medido através da calota da esfera de alumina de 6 mm de diâmetro.

$$k = \frac{V}{F.d} \quad (3)$$

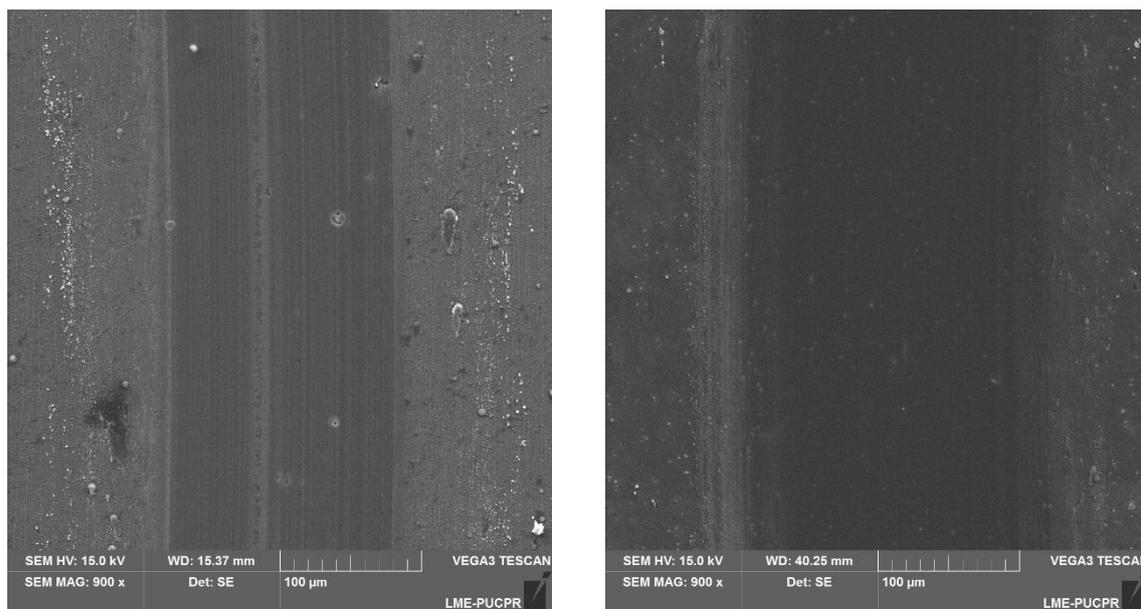
A tabela 9 mostra a taxa desgastada de todos os revestimentos de estudo. Apesar dos revestimentos depositados pela técnica PEMS+PIID terem apresentado maiores valores de coeficiente de atrito, a taxa de desgaste nestes filmes foi a menor. Isso relaciona-se à resistência ao desgaste proveniente das ligações sp^3 , que possuem maiores valores de dureza. Os revestimentos depositados pelas técnicas HiPIMS e PIID possuem valores semelhantes de taxa de desgaste. Neste caso, a nitretação apresentou uma pequena melhora no desgaste dos revestimentos.

Tabela 9 –Taxa de desgaste de revestimentos DLC depositados por HiPIMS, PEMS+PIID e PIID sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação, obtidos através dos ensaios de tribologia

TAXA DE DESGASTE [mm³/N.m]

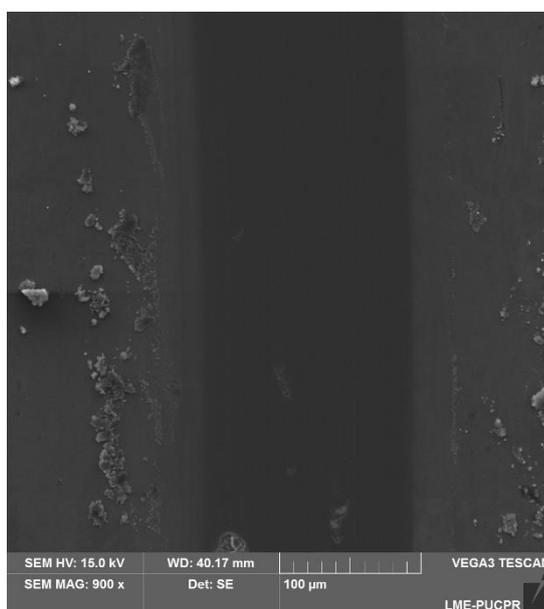
Técnica de Deposição	Substrato não nitretado	Substrato nitretado
HiPIMS	2,88 . 10 ⁻⁵	2,59 . 10 ⁻⁵
PEMS+PIID	1,70 . 10 ⁻⁵	1,53 . 10 ⁻⁵
PIID	2,82 . 10 ⁻⁵	2,64 . 10 ⁻⁵

As figuras 37 e 38 mostram as trilhas de desgaste de todas as amostras, depositadas sobre substrato não nitretado e nitretado, respectivamente. Percebe-se que todos os revestimentos sofreram um desgaste suave e em nenhuma das amostras houve rompimento do revestimento.



(a)

(b)



(c)

Figura 37 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

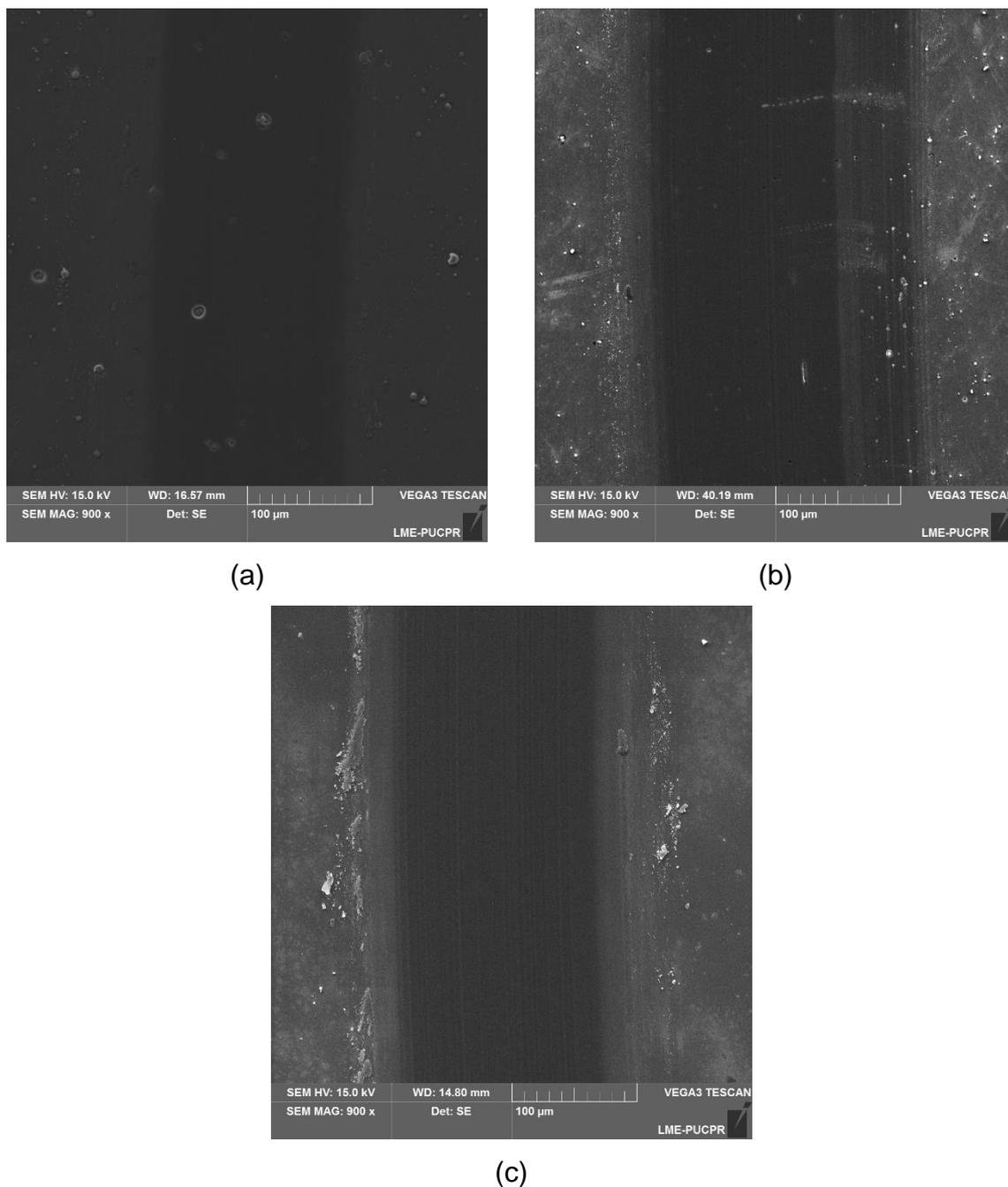


Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

A comparação da taxa de desgaste diretamente com a dureza tem sido substituída pela comparação da taxa de desgaste com um fator que relaciona a dureza e o módulo de elasticidade (*elastic strain to failure* – H/E). Esta comparação tem sido utilizada principalmente em revestimentos com estrutura nanométrica,

devido às suas propriedades mecânicas extremas. Os valores desta taxa estão mostrados na tabela 10. De acordo com Leyland e Matthews, quanto maior for esta taxa melhor será a resistência ao desgaste do revestimento (LEYLAND e MATTHEWS, 2000). Com isto, percebe-se que a melhor resistência ao desgaste é apresentada pelo revestimento depositado pela técnica PIID sobre substrato nitretado, seguido pelos revestimentos depositados pela técnica PEMS+PIID e então pelos revestimentos depositados pelas técnicas HiPIMS.

Tabela 10 – Fator dureza/módulo de elasticidade (H/E) dos revestimentos DLC depositados por três técnicas de deposição sobre substrato não nitretado e substrato nitretado

	Substrato Não Nitretado	Substrato Nitretado
HiPIMS	0,102	0,112
PEMS+PIID	0,133	0,118
PIID	0,123	0,150

Na avaliação do contracorpo de alumina, o primeiro dado encontrado foi a temperatura superficial de cada amostra durante o ensaio de desgaste. Estes dados estão mostrados na tabela 11. Para a obtenção da temperatura (ΔT) e do raio de contato (a), foram utilizadas as equações 1 e 2. Levar em conta que a carga de 10 N, a velocidade de 1 cm/s e a constante Joule de 1 foi a mesma para todas as amostras.

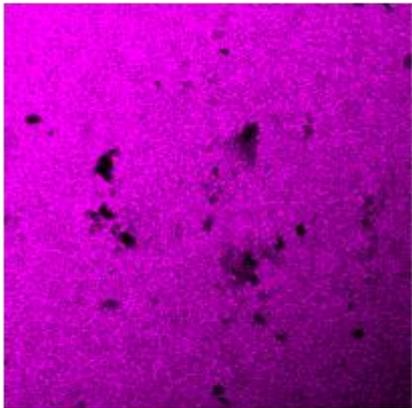
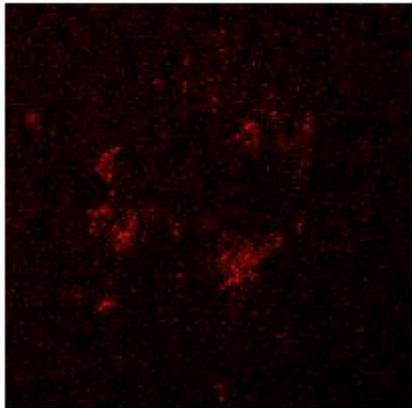
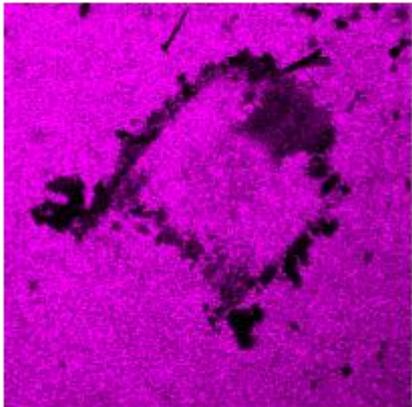
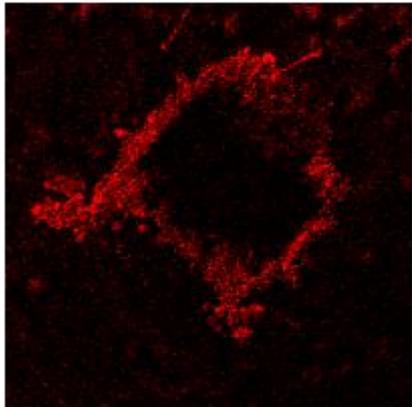
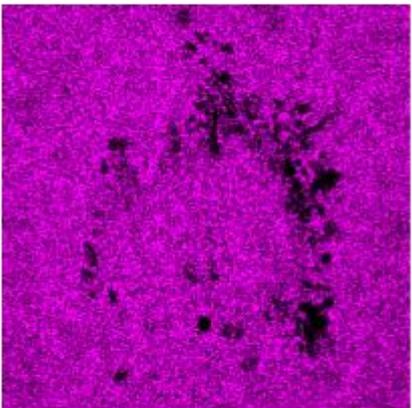
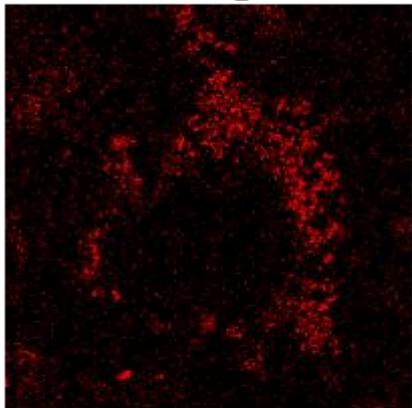
Como mencionado anteriormente, para que ocorra a grafitização em ensaios de desgaste, são necessárias temperaturas maiores que 200 °C, variando de acordo com a quantidade de ligações sp^3 (figura 14). É possível afirmar que em nenhum revestimento investigado houve a grafitização durante os ensaios tribológicos, visto que as amostras chegaram a temperaturas superficiais menores que 200 °C.

Tabela 11 - Temperatura superficial dos DLCs durante o teste de desgaste

	Dureza [GPa]	A [μm]	F	K₁	K₂	Temperatura (°C)
HiPIMS	10	18	0,13	0,5	7-0,7	25-152
HiPIMS/ Nitretada	12	16	0,09	0,5	7-0,7	18-115
PEMS+PIID	17	14	0,09	0,5	7-0,7	22-137
PEMS+PIID/ Nitretada	16	14	0,09	0,5	7-0,7	21-133
PIID	8	20	0,11	0,5	7-0,7	18-115
PIID/ Nitretada	8	20	0,11	0,5	7-0,7	18-115

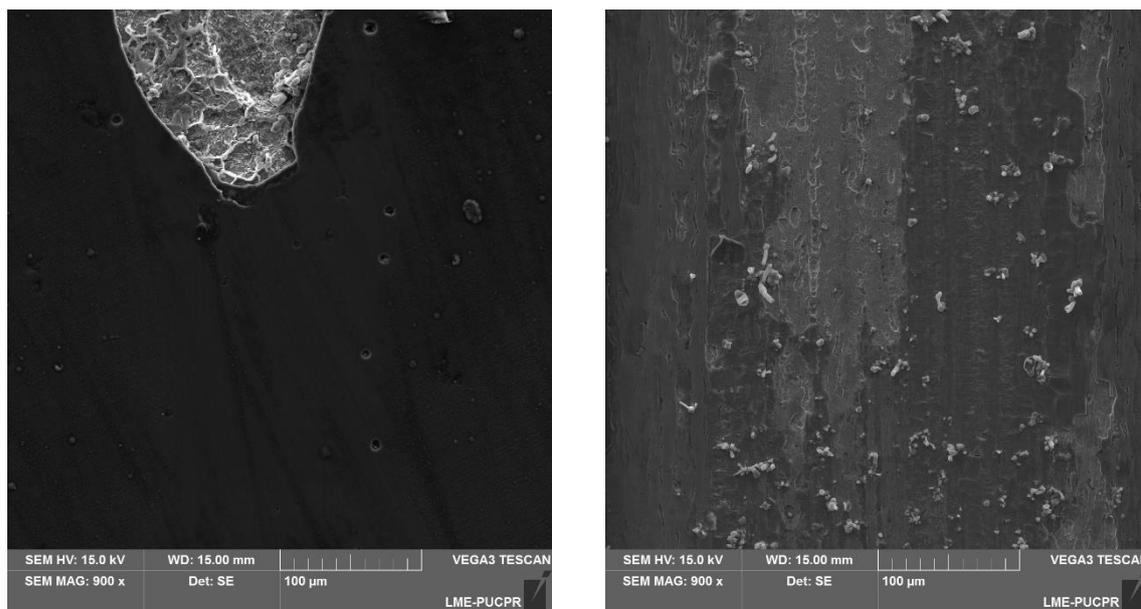
Apesar de não ter ocorrido a grafitação em nenhuma das amostras, é possível perceber que houve uma camada de transferência de carbono para o contracorpo, típica de filmes DLCs. A tabela 12 mostra esta camada de transferência através de um mapeamento realizado pelo EDS. Não observou-se diferenças entre as camadas de transferência do contracorpo utilizado em amostras com substrato nitretado e não nitretado. Independente da técnica de deposição, as camadas de transferência foram semelhantes em todos os contracorpos. Esta camada de transferência ocorre pela perda de hidrogênio na superfície do revestimento (LIU et al., 1996).

Tabela 12 - Mapeamento do EDS nos contracorpos de Al_2O_3 utilizados nos testes de desgaste.

	Alumínio	Carbono
HiPIMS	<p>Al Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>
PEMS+PIID	<p>Al Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>
PIID	<p>Al Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>

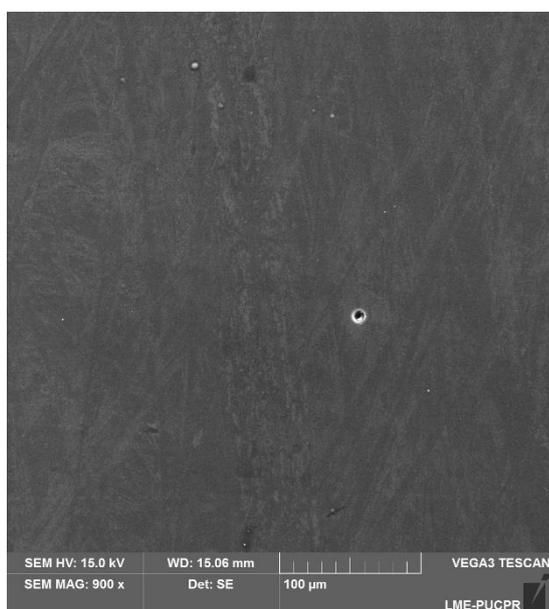
4.4 TRIBOCORROSÃO

As figuras 39 e 40 mostram a microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste causadas pelo teste de tribocorrosão em DLCs sobre substrato não nitretado e nitretado, respectivamente. As amostras com substrato nitretado (Figura 40) apresentaram poucas falhas nas trilhas, no DLC depositado pela técnica PIID é difícil visualizar a trilha de desgaste. Nas amostras com o substrato não nitretado, o DLC depositado pela técnica PIID apresentou o menor desgaste, avaliado visualmente. Apesar deste revestimento apresentar a menor dureza, é possível afirmar que o meio corrosivo não prejudicou o revestimento, diferente dos casos depositados por PEMS+PIID e HiPIMS. No DLC depositado por PEMS+PIID, observou-se o rompimento do revestimento. Este rompimento está relacionado com a espessura do revestimento, que não se apresentou uniforme em toda a amostra.



(a)

(b)



(c)

Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste obtidas pelos testes de tribocorrosão nos revestimentos DLCs depositado sobre substrato de aço AISI 4140 pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

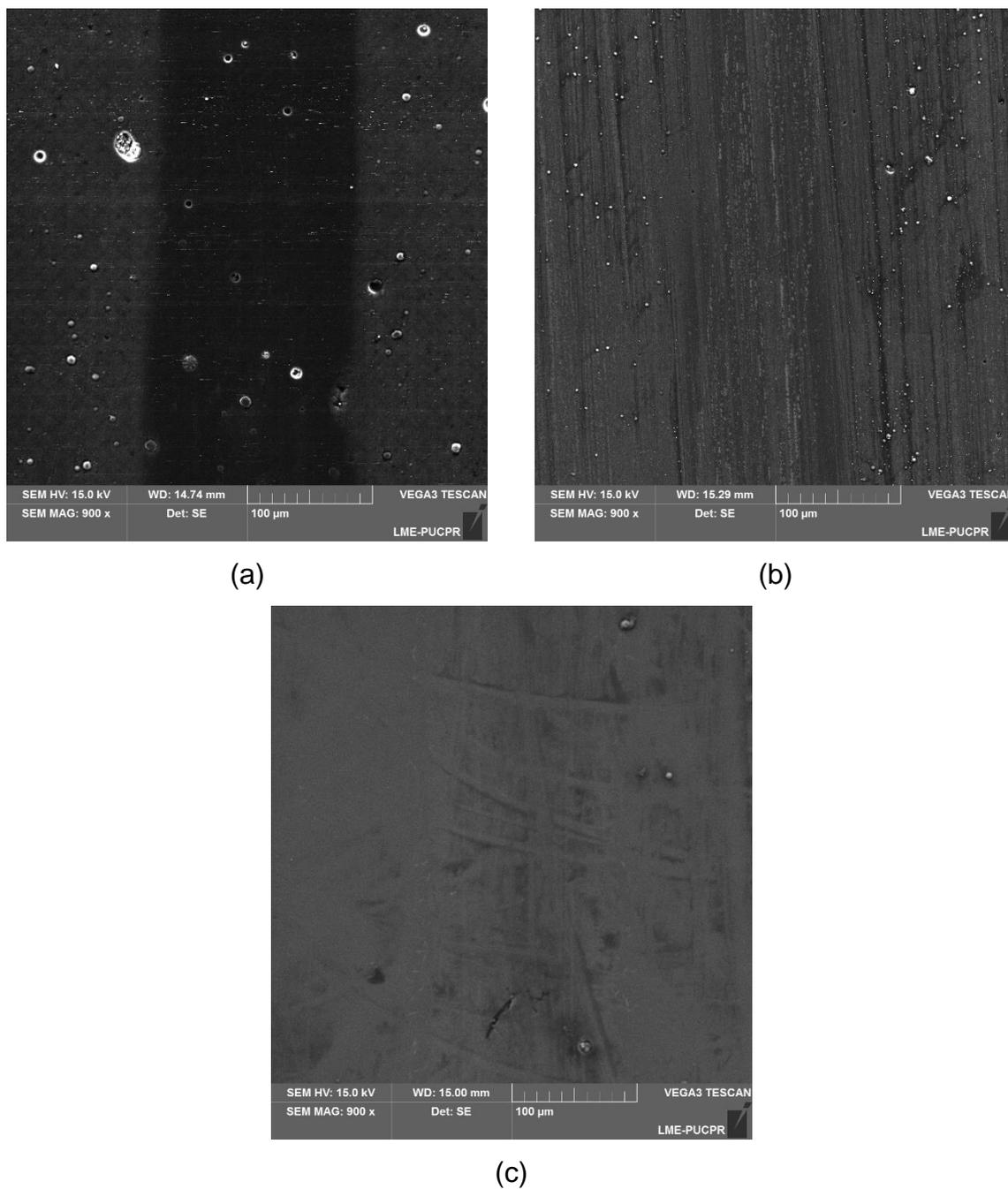
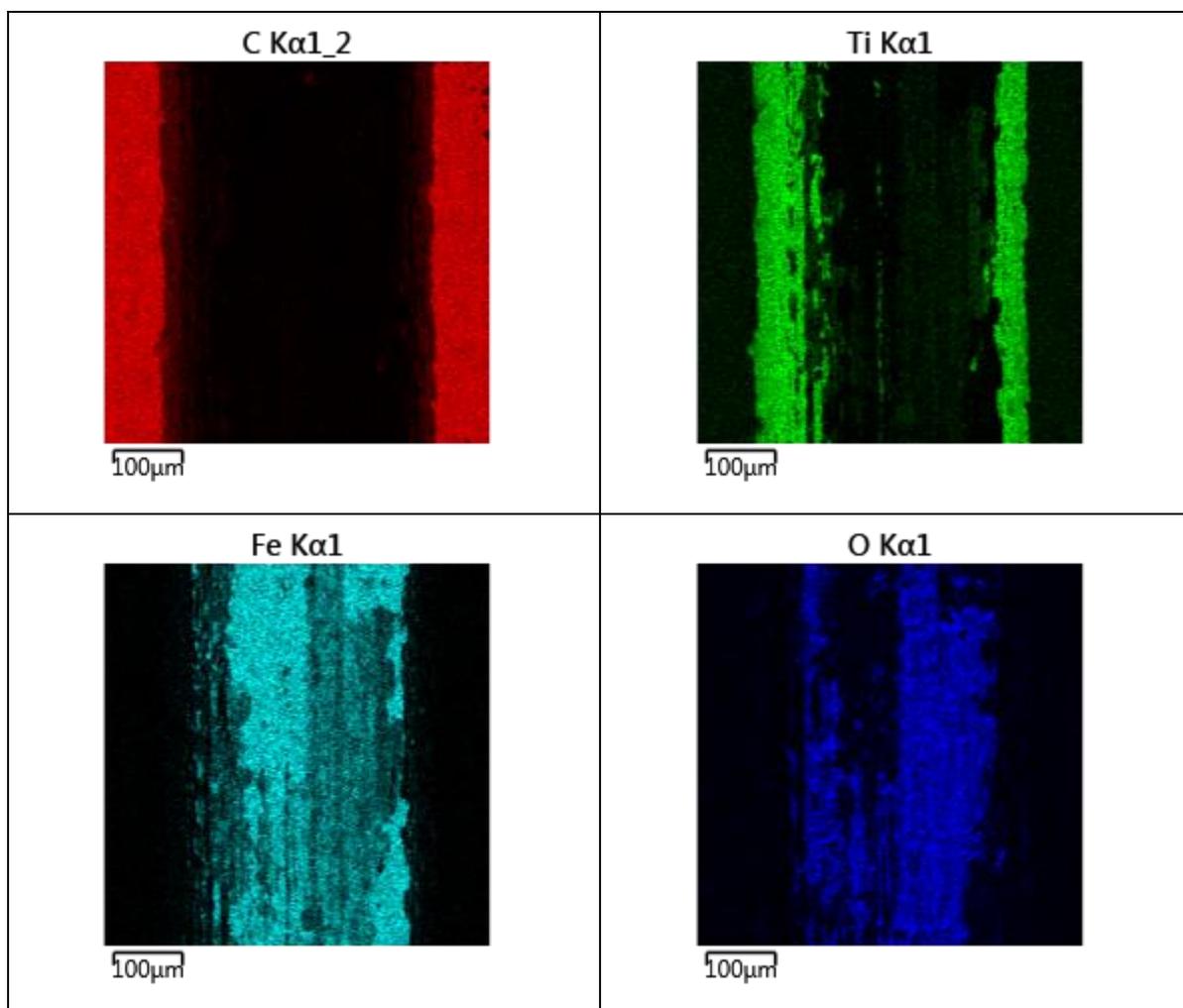


Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura das trilhas de desgaste obtidas pelos testes de tribocorrosão nos revestimentos DLCs depositado sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

A tabela 13 mostra o mapeamento EDS da trilha de desgaste do DLC depositado sobre substrato não nitretado pela técnica PEMS+PIID. Percebe-se que o desgaste foi bem severo, visto que houve o rompimento do revestimento, da

camada de adesão e ainda assim, a presença de oxidação. Os testes de tribocorrosão foram realizados com uma distância de deslizamento de 100 m. Comparado aos testes de tribologia, que foram realizados sob distância de 1000 m, é possível afirmar que o meio corrosivo é um fator determinante para a degradação do revestimento. Visto que nos testes de tribologia, não houve o rompimento do revestimento, mesmo possuindo uma distância de deslizamento 10 vezes maior que na tribocorrosão.

Tabela 13 - Mapeamento EDS da trilha de desgaste do revestimento DLC depositado sobre substrato não nitretado pela técnica PEMS+PIID



O revestimento depositado pela técnica HiPIMS sobre amostras não nitretadas apresentou o arrancamento do revestimento, como mostra a figura 41 (a). Mesmo a maior parte da trilha de desgaste deste revestimento não ter apresentado grandes

falhas, em dois pontos é possível perceber que houve exposição do substrato. Como é possível visualizar, trata-se de uma fratura e não de um desgaste contínuo, como no caso do revestimento depositado pela técnica PEMS+PIID. Para todos os revestimentos, foram realizadas três trilhas para comparação de resultados. A figura 41 (b) mostra a primeira trilha realizada no DLC depositado por HiPIMS. Quando esta trilha foi feita, ela possuía o mesmo comportamento da Figura 40 (a), e a medida que esta trilha ficou exposta ao meio corrosivo, houve uma grande danificação do revestimento.

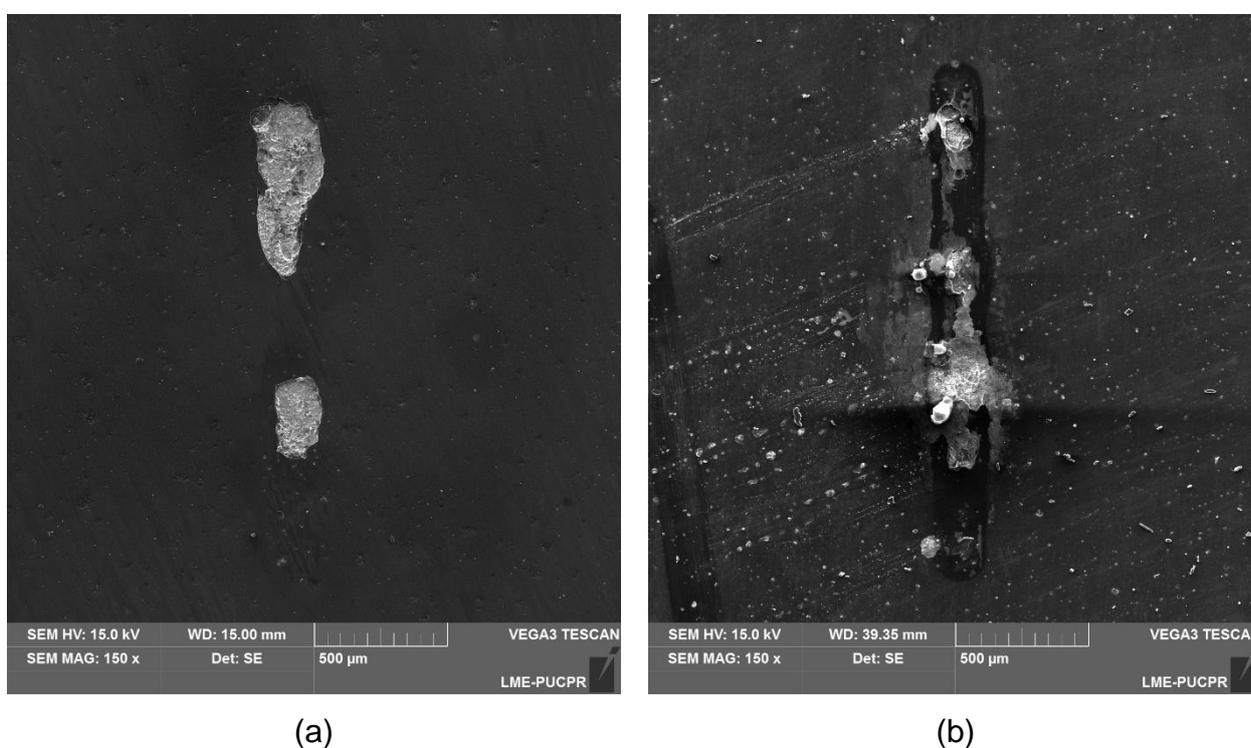
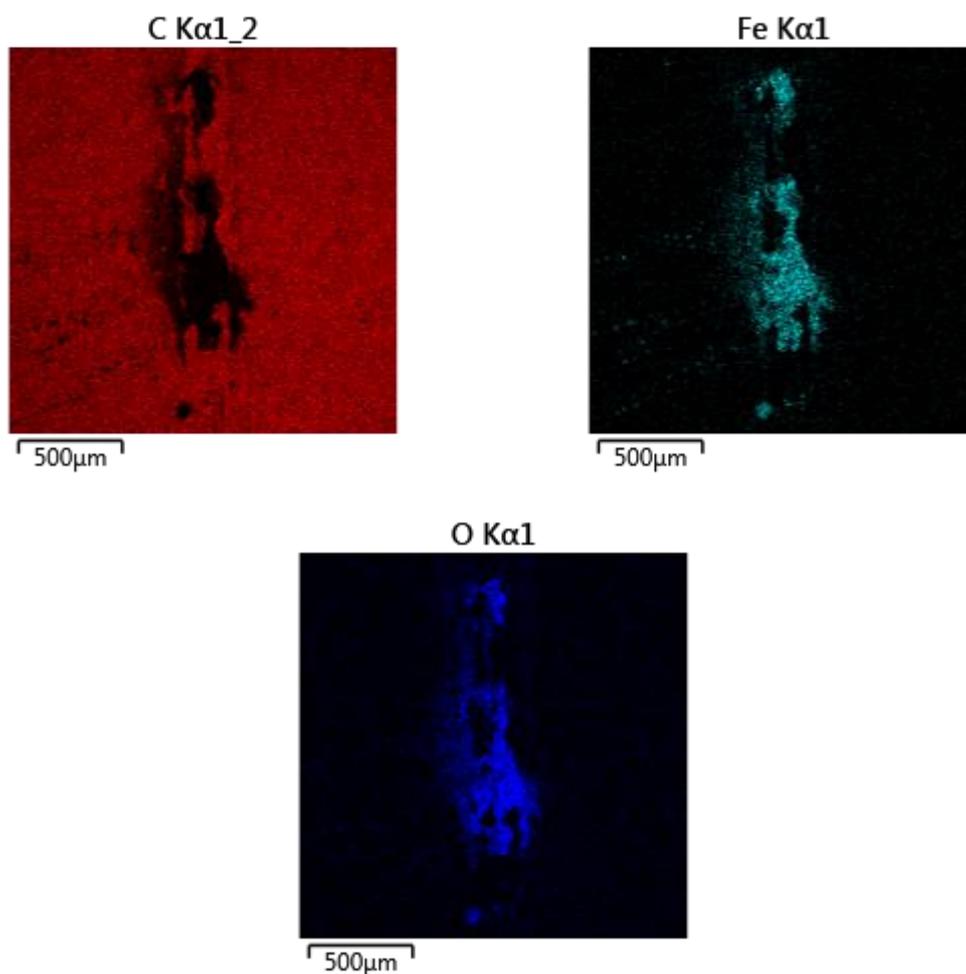


Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do teste de tribocorrosão do DLC depositado por HiPIMS sobre substrato (a) não nitretado (b) nitretado

A tabela 14 mostra o mapeamento EDS da trilha de desgaste deste revestimento depositado por HiPIMS sobre substrato nitretado. É possível perceber que além da camada de oxidação, também houve a exposição do substrato do mesmo.

Tabela 14 - Mapeamento EDS da primeira trilha de desgaste do teste de tribocorrosão do DLC depositado por HiPIMS sobre substrato nitretado



A figura 42 mostra uma imagem do revestimento depositado por HiPIMS sobre substrato de aço não nitretado após o teste de tribocorrosão. É claro que o revestimento sofreu uma grande degradação em contato com o meio corrosivo.

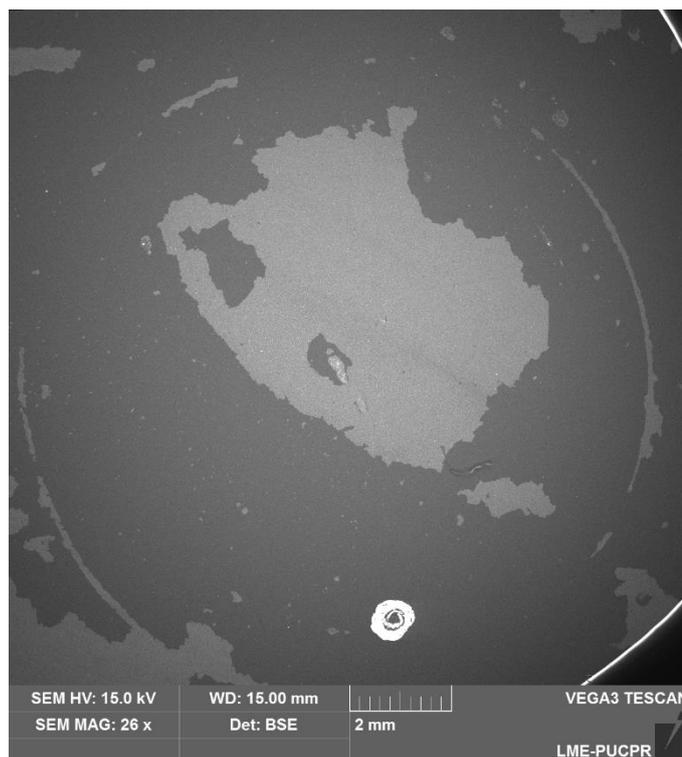


Figura 42 - Superfície do revestimento DLC depositado por HiPIMS, sobre substrato de aço não nitretado, após os testes de tribocorrosão.

4.5 ADESÃO

O teste de adesão foi realizado através de um teste de risco, próprio para filmes finos (ASTM C1624-05, 2015). As figuras 43, 44 e 45 mostram as imagens do MEV dos riscos do ensaio de adesão. Cada figura apresenta os tipos de falhas ocorridas nos DLCs sobre amostras nitretadas e não nitretadas. Todas as amostras apresentaram trincas laterais no início do risco. Apesar da amostra PEMS+PIID sobre amostra não nitretada ter apresentado a delaminação como primeira falha, ainda assim houve trincas laterais no início do risco. O HiPIMS apresentou a melhor adesão dentre as três técnicas.

A falha *wedding spallation*, que ocorreu nas amostras HiPIMS e PIID, ocorre comumente em filmes mais espessos (ASTM C1624-05, 2015). Porém, outras pesquisas mostraram que este é um tipo de falha comum em filmes DLC (PAGNOUX et al., 2015; ZAWISCHA et al., 2016; SHARMA et al., 2012). As trincas *buckling*, que ocorreram nas amostras PEMS+PIID, são características de filmes finos. A falha

gross spallation ocorreu em todas as amostras e é a falha que expõe o substrato. Ou seja, quão mais tarde ocorrer, melhor será a adesão do revestimento de acordo com a técnica de deposição.

No DLC depositado pela técnica PEMS+PIID, foi observada uma delaminação em volta de todo o risco. Esta delaminação está relacionada com falta de uniformidade do revestimento, observada nas figuras de seção transversal [figura 25 (b) e figura 26 (b)] e o grande decaimento de dureza observado nas figuras 31 e 32.

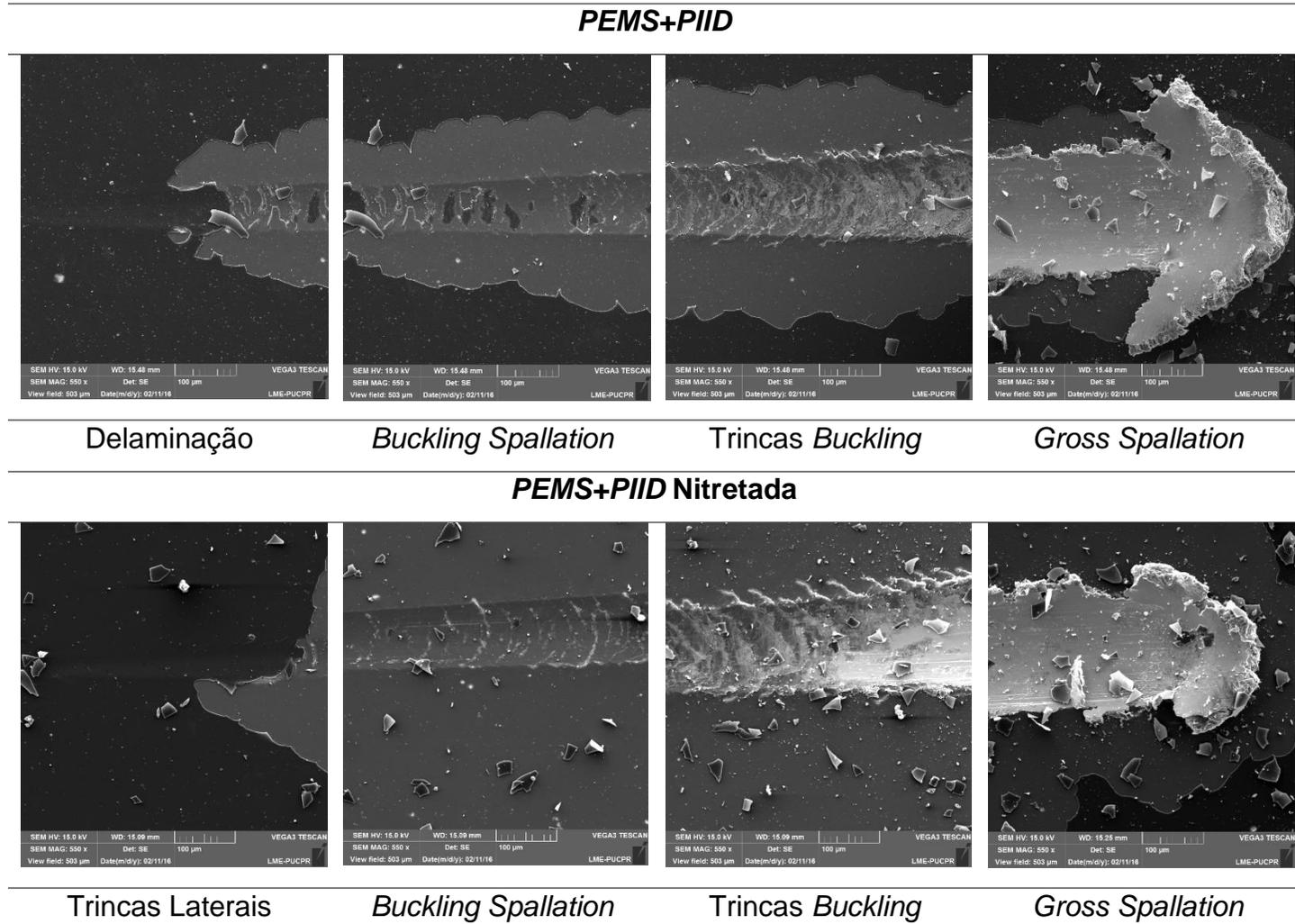


Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura do ensaio de risco para verificar a adesão dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação pela técnica de deposição PEMS+PIID

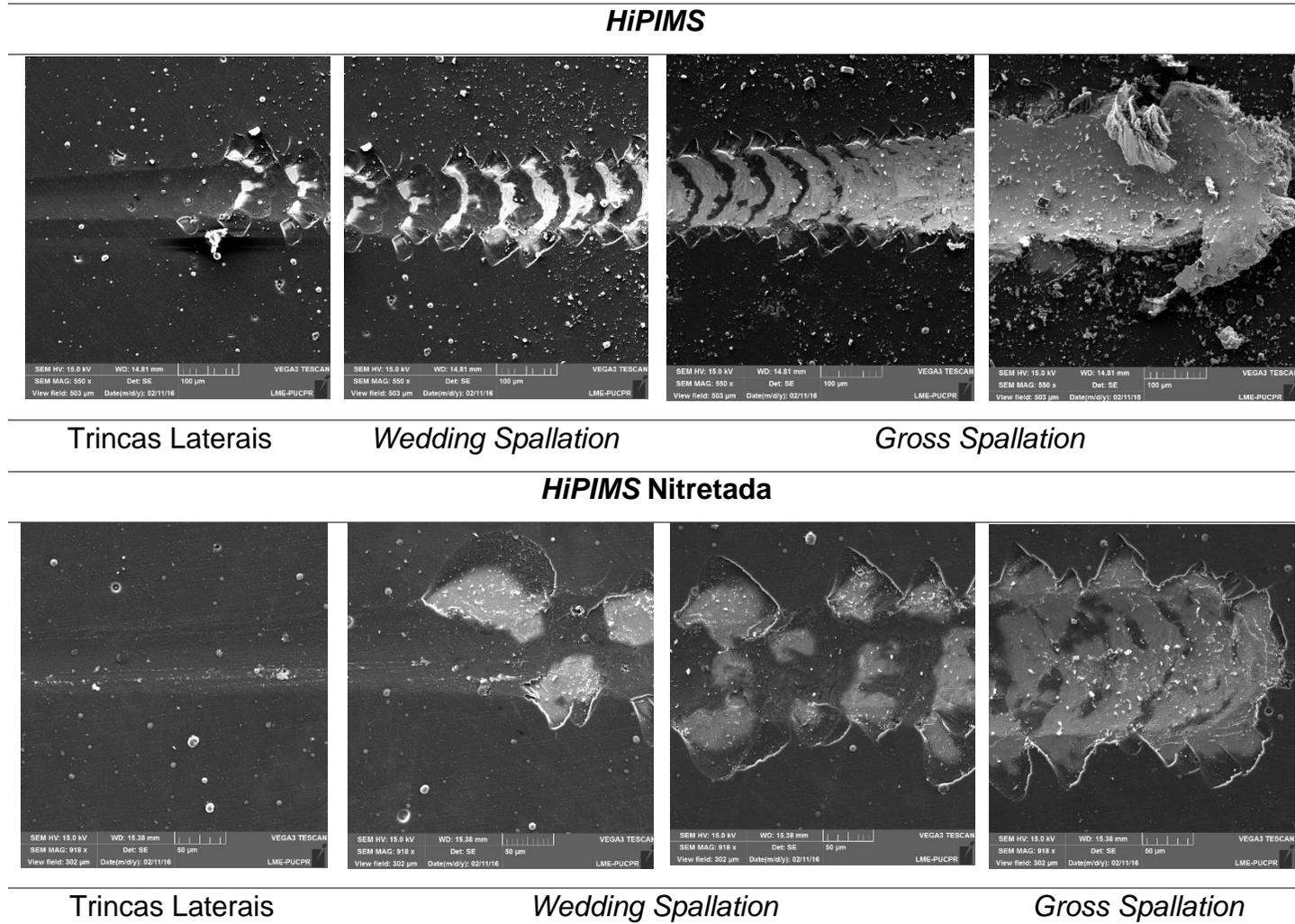


Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura do ensaio de risco para verificar a adesão dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação pela técnica de deposição HiPIMS

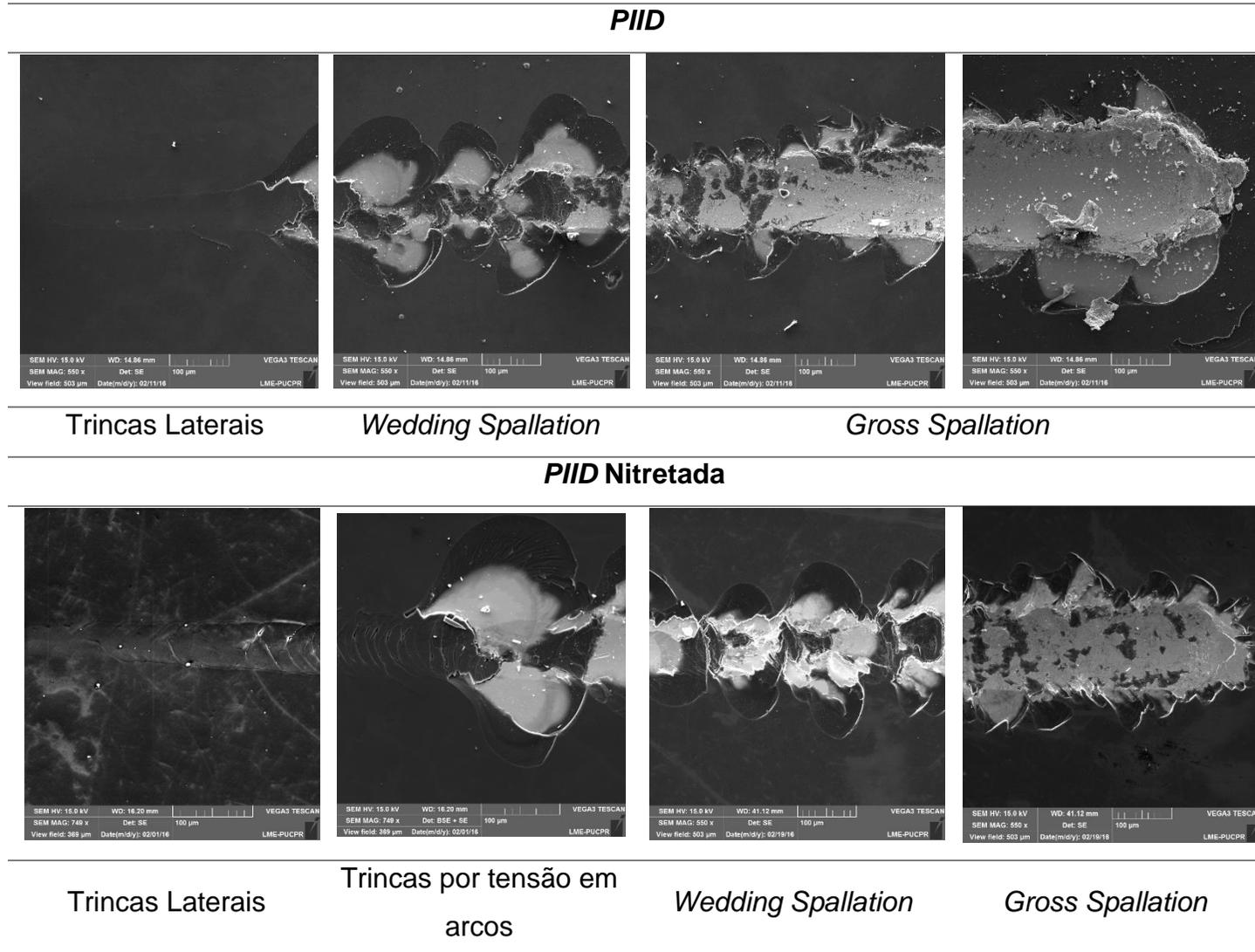


Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura do ensaio de risco para verificar a adesão dos DLCs depositados sobre substrato de aço AISI 4140 com e sem nitretação pela técnica de deposição PIID

A avaliação da adesão pode ser melhor entendida com o gráfico apresentado na figura 46, onde as cargas críticas de cada amostra são quantificadas. As cargas críticas são obtidas de acordo com o momento em que cada falha ocorre no teste de adesão.

A carga crítica Lc1 é correspondente a primeira falha ocorrida, relacionada às trincas laterais para os revestimentos depositados pelas técnicas HiPIMS e PIID e relacionada à delaminação no revestimento depositado por PEMS+PIID. A figura 45 mostra que valores abaixo de 10 N foram encontrados. Tanto a nitretação como a técnica de deposição não teve influência neste caso, visto que os valores são muito próximos um do outro.

A carga crítica Lc2 relaciona às falhas do tipo *wedding* para os revestimentos depositados por HiPIMS e PIID e às falhas do tipo *buckling* para DLC depositado por PEMS+PIID. Neste caso é possível perceber uma pequena influência da técnica de deposição. O DLC depositado por HiPIMS mostra ter suportado cargas maiores na ocorrência da falha Lc2, seguido do DLC depositado por PIID. A nitretação também apresentou uma influência pequena, mas positiva nesta carga crítica.

A carga crítica Lc3 está relacionada à exposição do substrato para todas as amostras. Percebe-se que o DLC depositado pela técnica HiPIMS suportou cargas mais elevadas antes da exposição do substrato. Com um carregamento máximo de 60 N, o DLC depositado por HiPIMS da amostra nitretada suportou 58 N de carga antes que ocorresse a carga crítica Lc3. Esta boa adesão do revestimento depositado por HiPIMS é relacionado com a técnica de deposição que, quando comparada ao PEMS e ao PIID, é quem proporciona menores valores de tensão residual. A tensão residual não foi medida neste estudo, esta afirmação está relacionada com informações encontradas na literatura.

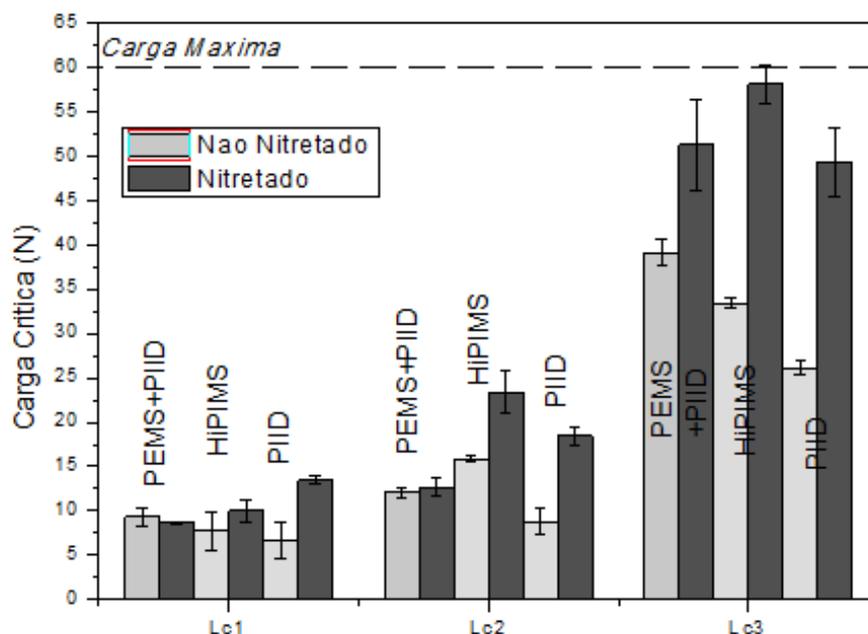


Figura 46 - Cargas críticas resultantes do ensaio de risco

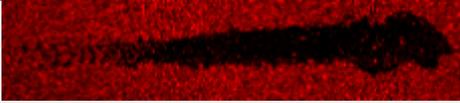
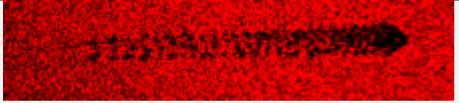
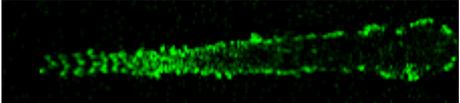
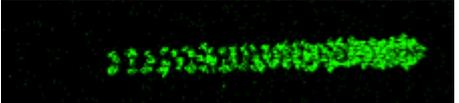
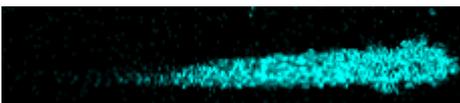
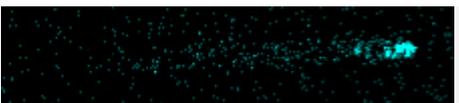
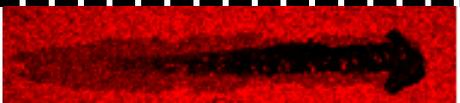
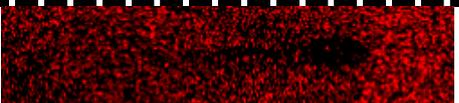
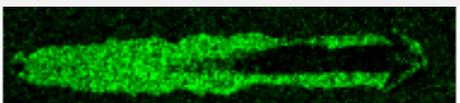
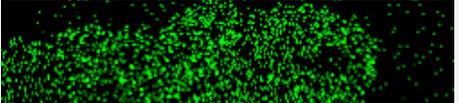
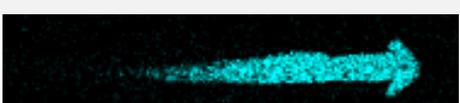
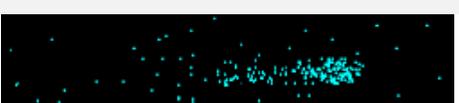
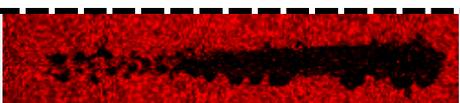
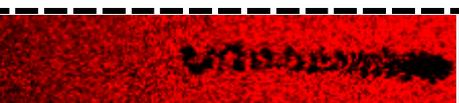
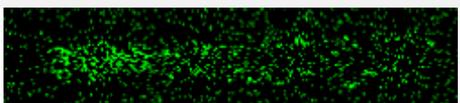
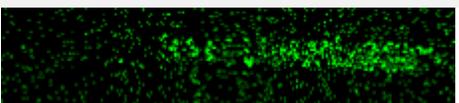
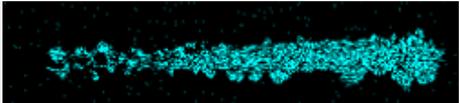
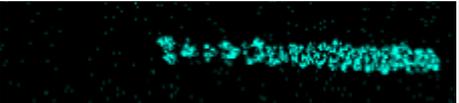
A tabela 15 mostra um fator chamado de *scratch crack propagation resistance* que relaciona $Lc_1(Lc_2-Lc_1)$. Este fator mostra que em todas as técnicas de deposição utilizadas, os revestimentos sobre substrato nitretado apresentaram maiores valores de SCPR. Além disso, percebe-se que o DLC depositado por HiPIMS manteve melhores valores comparados aos revestimentos depositados pelas outras duas técnicas de deposição. O revestimento depositado por PEMS+PIID apresentou os valores mais baixos para SCPR, isso associa-se a grande delaminação que foi observada em volta do risco.

Tabela 15 – Resistência de propagação de trincas do risco

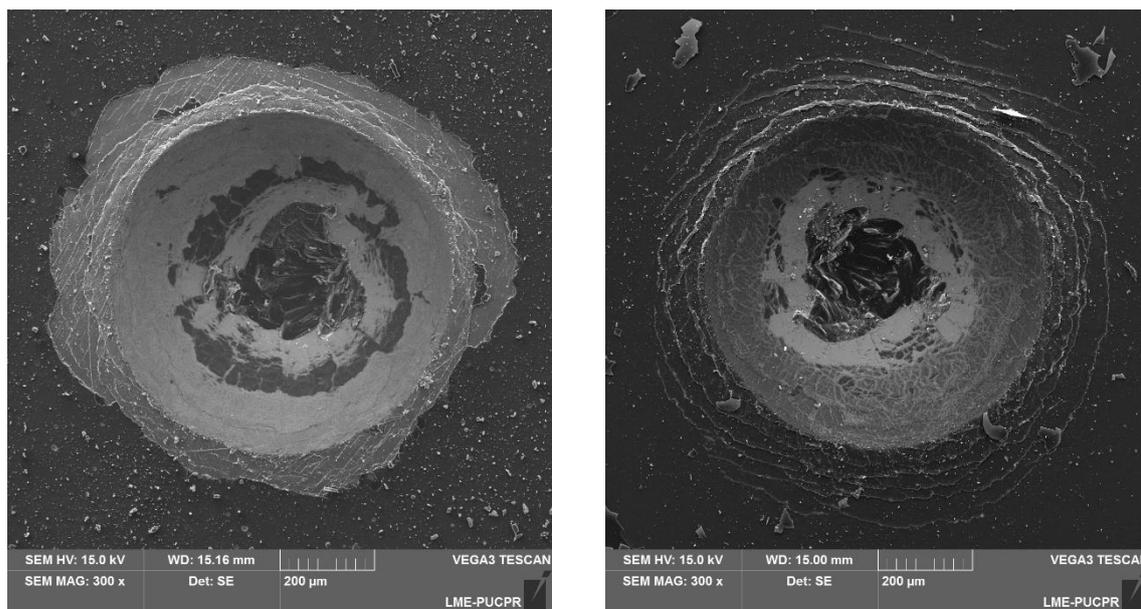
Scratch Crack Propagation Resistance					
HiPIMS		PEMS+PIID		PIID	
Não Nitretado	Nitretado	Não Nitretado	Nitretado	Não Nitretado	Nitretado
56 N	130 N	27 N	40 N	12 N	91 N

Para uma melhor avaliação da influência da nitretação nos filmes DLC, um mapeamento EDS foi realizado nos riscos. Através da tabela 16 é possível perceber que em todos os casos, a nitretação ajudou na adesão do filme. Na tabela 16, a cor vermelha corresponde ao filme, a cor verde à camada de adesão e a cor azul ao substrato. No caso das amostras HiPIMS, esta melhora na adesão é mais perceptível. Dos três riscos realizados para cada amostra, o HiPIMS nitretado apresentou o substrato em apenas um dos riscos realizados.

Tabela 16 - Espectroscopia de energia dispersiva do ensaio de risco comparando amostras nitretadas e não nitretadas

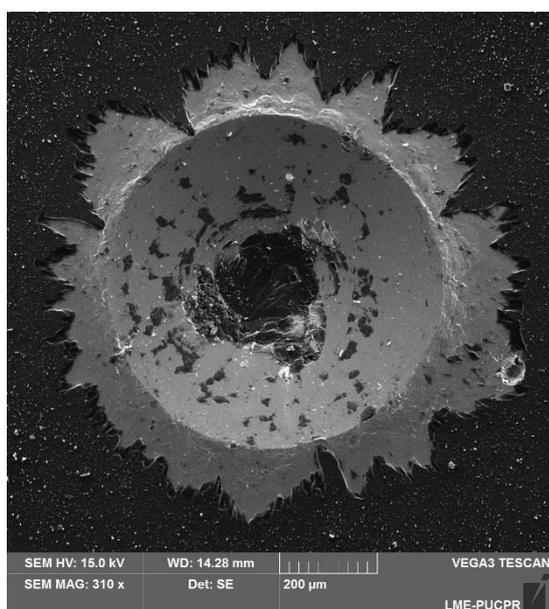
	Elementos	Não Nitretada	Nitretada
HiPIMS	Carbono - Filme		
	Titânio - Adesão		
	Ferro - Substrato		
PEMS+PIID	Carbono - Filme		
	Titânio - Adesão		
	Ferro - Substrato		
PIID	Carbono - Filme		
	Silício - Adesão		
	Ferro - Substrato		

As figuras 47 e 48 mostram as indentações nos revestimentos depositados sobre substrato não nitretado e nitretado, respectivamente. As indentações foram aplicadas com uma carga de 150 kgf (1471 N). É necessário levar em conta que a carga utilizada neste teste é muito maior que a utilizada no teste de risco. Porém, é possível visualizar que os revestimentos depositados pela técnica PEMS+PIID apresentaram uma delaminação em volta da indentação, como no caso do teste de risco. O substrato foi exposto em todas as amostras e dentre as três técnicas, é possível perceber que o DLC depositado por HiPIMS mantém a melhor adesão.



(a)

(b)



(c)

Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura do teste de adesão através de indentação HRC do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

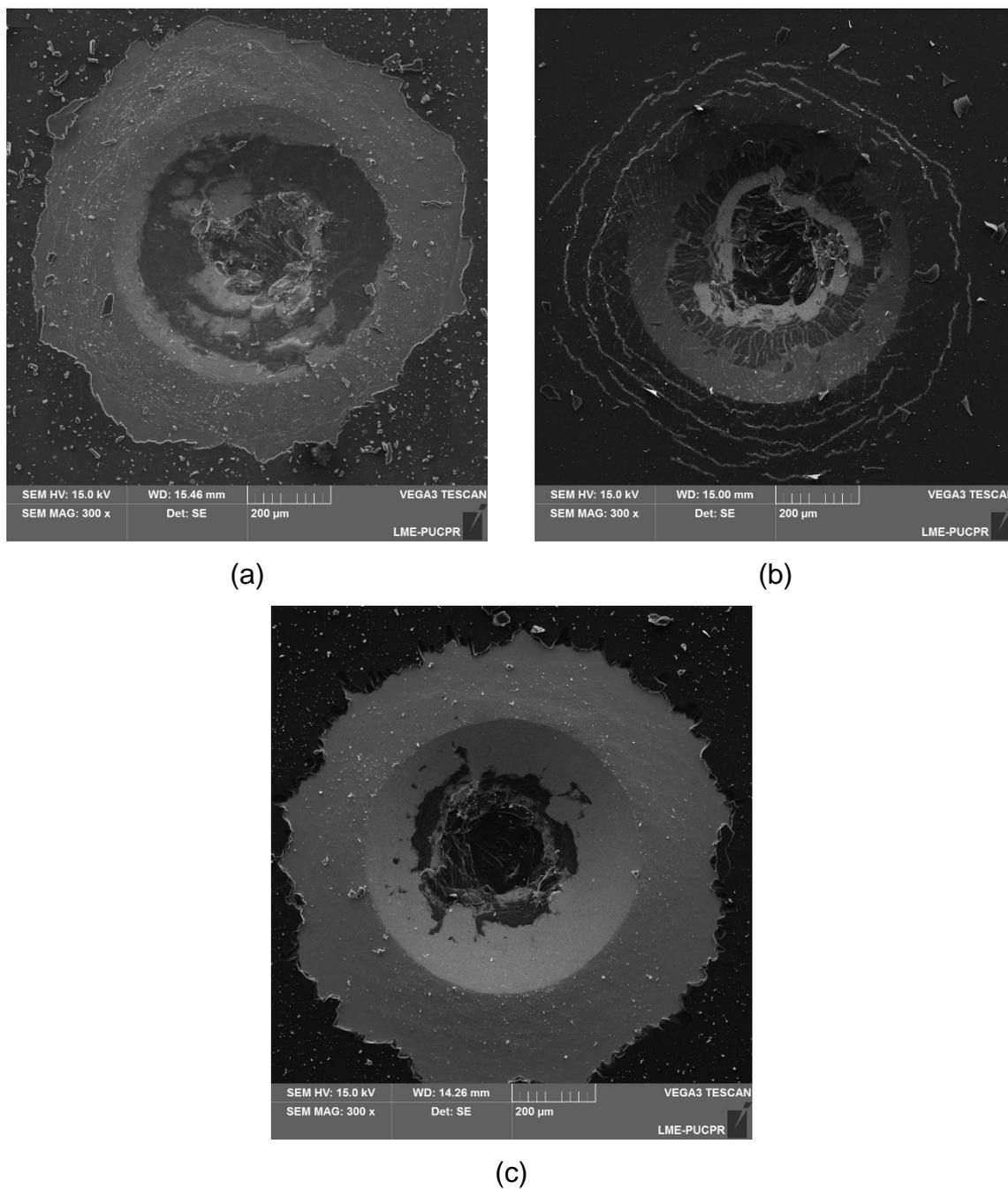


Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura do teste de adesão através de indentação HRC do revestimento DLC depositado sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado pela técnica de deposição (a) HiPIMS, (b) PEMS+PIID, (c) PIID

As tabelas 17, 18 e 19, mostram um mapeamento do EDS das indentações Rockwell C, a fim de comparar o efeito da nitretação nestas amostras. Em todos os casos é claramente perceptível que a nitretação como tratamento duplex proporciona melhoras significativas na adesão do DLC.

Tabela 17 - Mapeamento no EDS da indentação Rockwell C utilizada para avaliar a adesão dos revestimentos depositados pela técnica HiPIMS sobre substrato nitretado e não nitretado

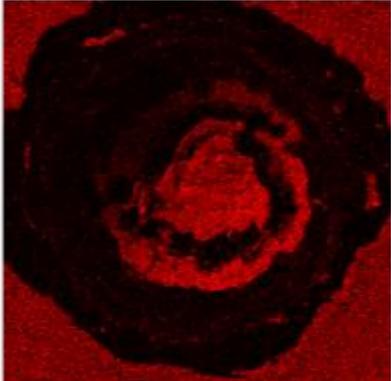
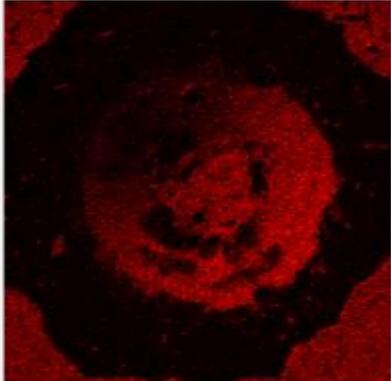
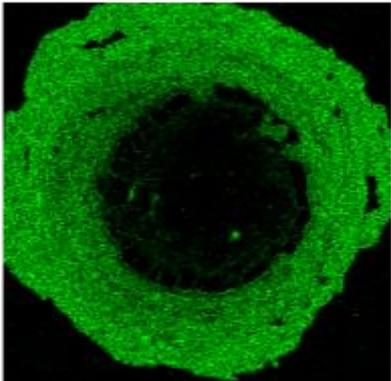
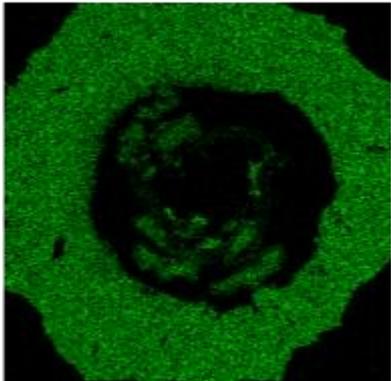
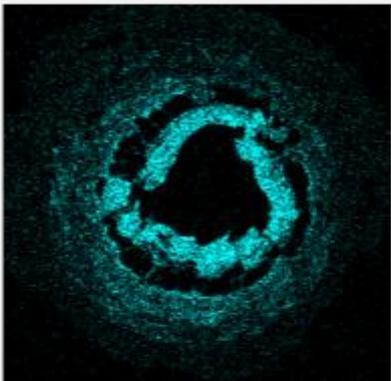
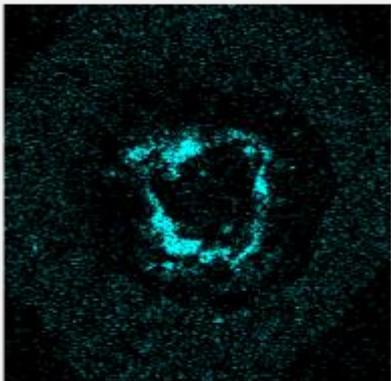
<i>Elementos</i>		<i>Não Nitretada</i>	<i>Nitretada</i>
HiPIMS	Carbono – Filme	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>
	Titânio – Adesão	<p>Ti Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>Ti Kα1</p>  <p>250μm</p>
	Ferro – Substrato	<p>Fe Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>Fe Kα1</p>  <p>250μm</p>

Tabela 18 - Mapeamento no EDS da indentação Rockwell C utilizada para avaliar a adesão dos revestimentos depositados pela técnica PEMS+PIID sobre substrato nitretado e não nitretado

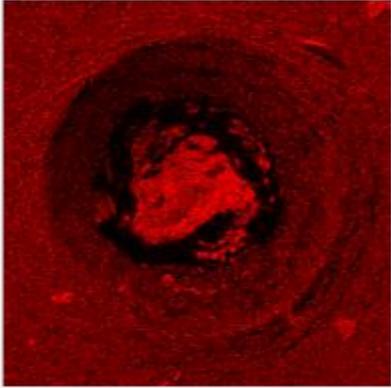
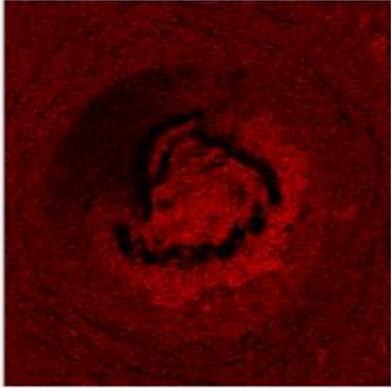
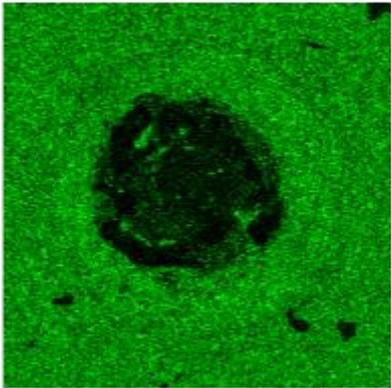
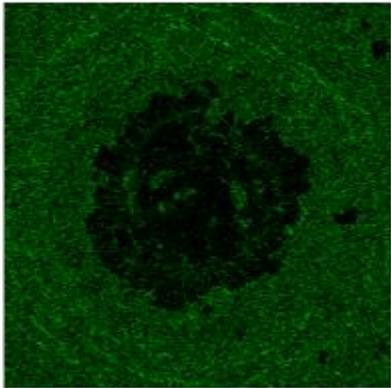
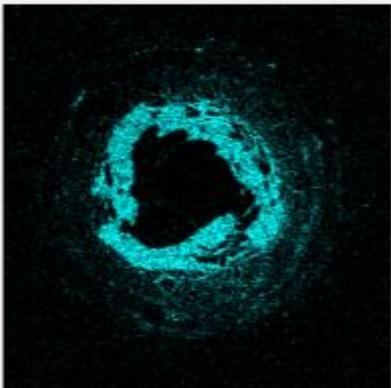
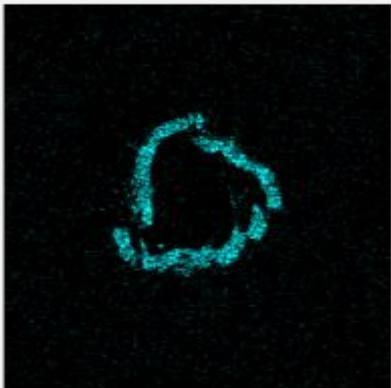
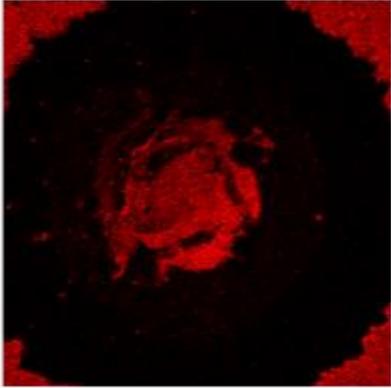
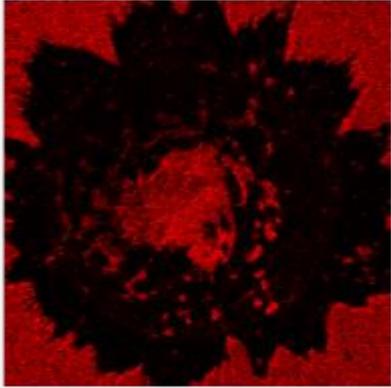
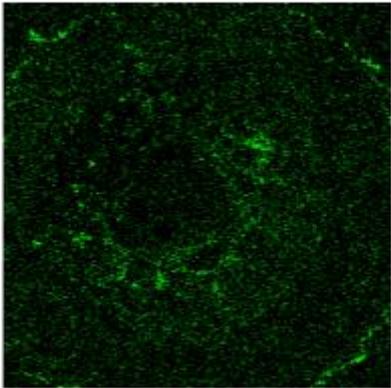
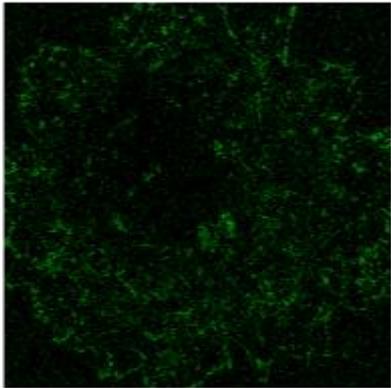
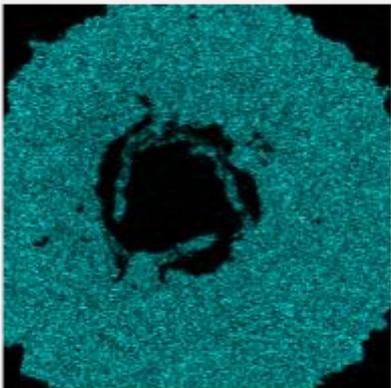
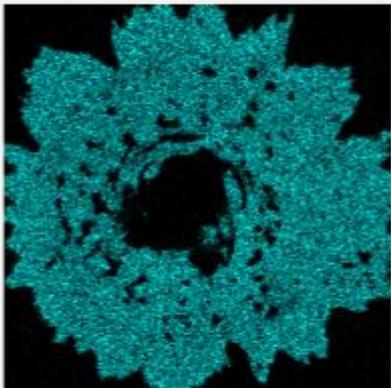
Elementos		Não Nitretada	Nitretada
PEMS +PIID	Carbono – Filme	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>
	Titânio - Adesão	<p>Ti Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>Ti Kα1</p>  <p>250μm</p>
	Ferro - Substrato	<p>Fe Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>Fe Kα1</p>  <p>250μm</p>

Tabela 19 - Mapeamento no EDS da indentação Rockwell C utilizada para avaliar a adesão dos revestimentos depositados pela técnica PIID sobre substrato nitretado e não nitretado

<i>Elementos</i>		<i>Não Nitretada</i>	<i>Nitretada</i>
<i>PIID</i>	Carbono - Filme	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>	<p>C Kα1_2</p>  <p>250μm</p>
	Titânio - Adesão	<p>Si Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>Si Kα1</p>  <p>250μm</p>
	Ferro - Substrato	<p>Fe Kα1</p>  <p>250μm</p>	<p>Fe Kα1</p>  <p>250μm</p>

5 CONCLUSÃO

Através da pesquisa realizada nesta dissertação de mestrado apresentou as seguintes conclusões:

- O DLC depositado por PEMS+PIID apresentou maior quantidade de ligações sp^3 , seguido pelo DLC depositado por HiPIMS e pelo DLC depositado por PIID;
- Os valores de dureza foram maiores para o filme depositado por PEMS+PIID, reflexo da maior quantidade de ligações sp^3 ;
- Valores de dureza entre 7 GPa e 20 GPa foram encontrados, caracterizando os filmes DLC como carbono amorfo hidrogenado;
- A dureza do DLC depositado por PEMS+PIID teve um grande decaimento à medida que aumentou-se a profundidade de indentação, ocorrido pelos defeitos no revestimento visualizados nas imagens de seção transversal;
- Nas imagens de seção transversal foi possível observar os DLCs depositados por HiPIMS e por PIID como uniformes e densos ao longo de toda a seção transversal, diferentemente do DLC depositado por PEMS+PIID;
- Os testes de desgaste apresentaram valores de coeficiente de atrito abaixo de 0,15 para todas as amostras. O revestimento depositado pela técnica PIID apresentou o menor coeficiente de atrito dentre as três técnicas de deposição utilizadas, este baixo coeficiente de atrito foi relacionado com a maior quantidade de ligações sp^2 , características do grafite;
- A menor taxa de desgaste foi observada no revestimento depositado pela técnica PEMS+PIID, relacionado à maior quantidade de ligações sp^3 , característicos do diamante;
- Nos testes de desgaste não foi observado o rompimento do revestimento em nenhum dos DLCs. Porém, nos testes de tribocorrosão observou-se

o rompimento no revestimento depositado pela técnica PEMS+PIID através de um desgaste contínuo e uma fratura (em dois pontos da trilha de desgaste) no DLC depositado por HiPIMS. O DLC depositado por PIID, apresentou uma trilha de desgaste quase imperceptível, tanto para as amostras com substrato não nitretado, como para as com substrato nitretado;

- O DLC depositado pela técnica HiPIMS apresentou grande degradação relacionado com o meio corrosivo. Esta degradação foi vista na fratura que ocorreu no DLC depositado sobre substrato não nitretado e através de uma grande oxidação, que causou a exposição do substrato, no DLC depositado sobre substrato nitretado;
- A melhor adesão foi vista no revestimento depositado pela técnica HiPIMS, relacionado aos baixos valores de tensão residual que esta técnica proporciona, comparada com outras técnicas de deposição. O revestimento depositado pela técnica PEMS+PIID apresentou delaminação ao redor de todo o risco ou indentação HRC. Esta delaminação relaciona-se com a falta de uniformidade e os defeitos vistos nas imagens de seção transversal. O DLC depositado por PIID apresentou a menor adesão dentre as três técnicas de deposição utilizadas;
- O processo de nitretação realizado nos substratos apresentou apenas a camada de difusão e observou-se melhoras nos testes de adesão, na taxa de desgaste e nos testes de tribocorrosão.

6 ESTUDOS FUTUROS

- ✓ Estudo de testes de desgaste com variação de temperatura;
- ✓ Utilização de ressonância magnética nuclear (NMR), para determinação de quantidade exatas de ligações sp^2 , ligações sp^3 e hidrogênio;
- ✓ Utilização de outros meios corrosivos para avaliação dos testes de tribocorrosão;
- ✓ Aplicação do revestimento em ferramentas de corte;
- ✓ Caracterização e avaliação do desgaste em amostras com melhoras nos parâmetros das técnicas de deposição.

7 REFERÊNCIAS

AGHAJANI, H.; TORSHIZI, M.; SOLTANIEH, M. **A new model for growth mechanism of nitride layers in plasma nitriding of AISI H11 hot work tool steel.** Vacuum, v. 141, p. 97-102, 2017.

AISENBERG, S.; CHABOT, R. W. **Ion Beam Deposition of Thin Films of Diamond-like Carbon.** Journal of Applied Physics, v. 42, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1660654>, 1971.

AISENBERG, S.; CHABOT, R. W. **Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition.** Journal of Vacuum Science and Technology, v. 10, doi: <http://dx.doi.org/10.1116/1.1317915>, 1973.

ALVES, C. J. **Nitreção a plasma: Fundamentos e Aplicações.** Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/1/11807>>. Acesso em: 07/05/2017. Natal: EDUFRN, 2001

ALVES, K. A. **Estudo sobre a otimização da difusividade térmica do cobre a partir de filmes de diamante CVD.** 108 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2015.

ARAUJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco.** 98 folhas. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

ARSLAN, E.; TOTIK, Y.; EFEOGLU, I. **The investigation of the tribocorrosion properties of DLC coatings deposited on Ti6Al4V alloys by CFUBMS.** Progress in Organic Coatings, v.74, p. 768-771, 2012.

ASME-Report. **Strategy for energy conservation through tribology.** New York: ASME Publications Department, 1977.

ASTM C1624-05. **Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.** Reapproved 2015.

AZZI, M.; PAQUETTE, M.; SZPUNAR, J. A.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E.; MARTINU, L. **Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel.** *Wear*, v. 267, p. 860-866, 2009.

BALLES, A. C.; SCHREINER, W. H.; SILVA, M.; FONTANA, L. C. **Nitreção a Plasma como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono.** *Revista Matéria*, v. 9, n. 4, p. 360-369, 2004.

BARNAT, E. W.; LU, T. W. **Pulsed and pulsed bias sputtering.** 146 p. Nova Iorque: Springer Science Business Media, 2003.

BAYÓN, R.; IGARTUA, A.; GONZALÉZ, J. J.; GOPEGUI, U. R. **Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys.** *Tribology Internacional*, v. 88, p. 115-125, 2015.

BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; COMTE, C.; PRESTON, E. W.; HAQ, A. J.; ISMAIL, F. S. M.; SINGH, R. K. **The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition.** *Diamond and Related Materials*, v. 16, p. 1616-1622, 2007.

BENEDETTI, M.; FONTANARI, V.; TORRESANI, E.; GIRARDI, C.; GIORDANINO, L. **Investigation of lubricated rolling sliding behaviour of WC/C, WC/C-CrN, DLC based coatings and plasma nitriding of steel for possible use in worm gearing.** *Wear*, v. 378-379, p. 106-113, 2017.

BERASATEGUI, E. G.; BAYÓN, R.; ZUBIZARRETA, C.; BARRIGA, J.; BARROS, R.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E. **Corrosion resistance analysis of aluminum-doped zinc oxide layers deposited by pulsed magnetron sputtering.** *Thin Solid Films*, v. 594, p. 256-260, 2015.

BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. **History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications.** *Surface and Coatings Technology*, v. 242, p. 214-225, 2014.

BEZERRA, B. F. A. **Análise da Taxa de Desgaste de um revestimento manométrico WC-CoCr/Ni-Cr depositado por HVOF.** 69 folhas. Trabalho de Graduação (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

BIEHLER, J.; HOCHÉ, H.; OESCHNER, M. **Corrosion properties of polished and shot-peened austenitic stainless steel 304L and 316L with and without plasma nitriding.** Surface and Coatings Technology, v. 313, p. 40-46, 2017.

BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T.; TENDYS, J. **Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation.** Surface and Coatings Technology, v. 103-104, p. 240-247, 1998.

BOOTKUL, D.; SAENPHINIT, N.; SUPSERMPOL, B.; ARAMWIT, C.; INTARASIRI, S. **Synthesis of Ti-doped DLC film on SS304 steels by Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) technique for tribological improvement.** Applied Surface Science, v. 310, p. 293-299, 2014.

BRANDALIZE, G. G.; KODA, F.; SILVA, C. H. **Metodologia de Ensaio Tribológicos em Engrenagens Cilíndricas de Dentes Retos.** XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2007.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons.** Physical Review, B 72, 2005.

CEMIN, F.; BIM, L. T.; MENEZES, C. M.; COSTA, M. E. H. M.; BAUMVOL, I. J. R.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. **The influence of different silicone adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD.** Surface and Coatings Technology, v. 283, p. 115-121, 2015.

CONRAD, J. R.; DODD, R. A.; WORZALA, F. J.; QIU, X. **Plasma Source Ion Implantation: A new, cost-effective, non-line-of-sight technique for ion implantation of materials.** Surface and Coatings Technology, v. 36, p. 927-937, 1988.

CONSTANTIN, R.; MIREMAD, B. **Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications.** Surface and Coatings Technology v. 120-121, p. 728-733, 1999.

CORBELLA, C.; VIVES, M.; PINYOL, A.; BERTRAN, E.; CANAL, C.; POLO, M. C.; ANDÚJAR, J. L. **Preparations of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering.** Surface and Coatings Technology, v. 177-178, p. 409-414, 2004.

COULTER, K. E. **Plasma Immersion Ion Processing**. Disponível em: <<http://www.swri.org/3pubs/brochure/d18/plasma/plasma.htm>>. Acesso em: 22 de março de 2017. Publicado em Abril, 2000.

DENG, Y.; TAN, C.; WANG, Y.; CHEN, L.; CAI, P.; KUANG, T.; ZHOU, L. K. **Effects of tailored nitriding layers on comprehensive properties of duplex plasma-treated AlTiN coatings**. *Ceramics International*, disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.209>>, 2017.

DOI, I. **Capítulo 12: Deposição de Filmes Finos por PVD – Pt I**. UNICAMP. Disponível em: <<http://ww17.slidefinder.net/p/pvd/31036944>>. Acesso em 10 de dezembro de 2016. Publicado em 2013.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films**. Editora Springer, Nova Iorque, 1998.

JIN, J.; DUAN, H.; LI, X. **The influence of plasma nitriding on microstructure and properties of CrN and CrNiN coatings on Ti6Al4V by magnetron sputtering**. *Vacuum*, v.136, p. 112-120, 2017.

FAVORIT – AÇOS ESPECIAIS. **Aços para construção mecânica**. Disponível em: <http://www.favorit.com.br/sites/default/files/tabelas/acos_para_construcao_mecanica_3.html>. Acesso em 5 de agosto de 2016.

FRANCO, A. R. J. **Obtenção de Revestimentos Dúplex por Nitretação a Plasma e PVD-TiN em Aços Ferramenta AISI D2 e AISI H13**. 178 folhas. Tese (Doutorado - Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

FRAUNHOFER IST. **Diamond-like Carbon Coatings (DLC)**. Disponível em: <www.ist.fraunhofer.de>. Acesso em 15 de agosto de 2016.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. *Physical Review*, v. 61, n. 20, 2000.

FREYMAN, C. A.; CHEN, Y.; CHUNG, Y.-W. **Synthesis of carbon films with ultra-low friction in dry and humid air**. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 164-167, 2006.

GIACOMELLI, R. O.; SALVARO, D. B.; BENDO, T.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; MELLO, J. D. B. **Topography evolution and friction coefficient of gray and nodular cast irons with duplex plasma nitride + DLC coating.** Surface and Coatings Technology, v. 314, p. 18-27, 2017.

GRILL, A. **Diamond-like carbon: state of the art.** Diamond and Related Materials, v. 8, p. 428–434, 1999.

GUDMUNDSSON, J. T.; BRENNING, N.; LUNDIN, D.; HELMERSSON, U. **High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge.** Journal of Vacuum Science and Technology, v. 30, p. 030801-1-030801-12, 2012.

HE, X. M.; WALTER, K. C.; NASTASI, M.; LEE, S.-T.; SUN, X. S. **Optical and tribological properties of diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion processing.** Thin Solid Films v. 355-356, p. 167-173, 1999.

HIRATSUKA, M.; AZUMA, A.; NAKAMORI, H.; KOGO, Y.; YUKIMURA, K. **Extraordinary deposition rate of Diamond-like carbon film using HiPIMS technology.** Surface and Coatings Technology. v.229, p.46-49, 2013.

HIRVOMEN, J.P.; LAPPALAINEN, R.; KOSKINEN, J.; ANTTILA, A.; JERVIS, T. R.; TRKULA, M. **Tribological characteristics of Diamond-like films deposited with an arc discharge method.** Journal Material Research, v.5, p.2524-2530, 1990.

HOFELMANN, K. C. G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e Análise de Molhabilidade nos Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H).** 67 folhas. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2013.

JOST, H. P. **Lubrication: a report of the present position and industry's needs.** London: [s.n.], 1966.

KAMAT, A. M.; COPLEY, S. M.; TODD, J. A. **A two-step laser-sustained plasma nitriding process for deep-case hardening of commercially pure titanium.** Surface and Coatings Technology, v. 313, p. 82-95, 2017.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications.** Vacuum Surface Engineering, Surface Instrumentation and Vacuum Technology, v. 56, p.159-172, 2000.

LAI, K. H.; CHAN, C. Y.; FUNG, M. K.; BELLO, I.; LEE, C. S.; LEE, S. T. **Mechanical properties of DLC films prepared in acetylene and methane plasmas using electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapor deposition.** Diamond and Related Materials, v. 10, p. 1862-1867, 2001.

LATTEMANN, M.; ABENDROTH, B.; MOAFI, A.; MCCULLOCH, D. G.; MCKENZIE, D. R. **Controlled glow to arc transition in sputtering for high rate deposition of carbon films.** Diamond and Related Materials, v. 20, p. 68-74, 2011.

LEE, K.-R.; KIM, M.-G.; CHO, S.J.; EUN, K. Y.; SEONG, T. Y. **Structural dependence of mechanical properties of Si incorporated diamond-like carbon films deposited by RF plasma-assisted chemical vapour deposition.** Thin Solid Films, v. 308-309, p. 263-267, 1997.

LEITÃO, C. J. **Efeito da Nitretação e da Cementação na Deformação de Peças de Aços Carbono e Baixa Liga.** 88 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. **On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior.** Wear, v. 246, p. 1-11, 2000.

LI, Z.; GUAN, X.; WANG, Y.; LI, J.; CHENG, X.; LU, X.; WANG, L.; XUE, Q. **Comparative study on the load carrying capacities of DLC, GLC and CrN coatings under sliding-friction condition in different environments.** Surface and Coatings Technology, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.065, 2017.

LIMA, J.E.; FIGUEIREDO, M.W., **Árvore de Natal Molhada.** 1ª revisão, Apostila E&P-SSE/SC-PO, Macaé, RJ, Brasil, Petrobras, 1999.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I. **A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films.** Surface and Coatings Technology, v. 82, p. 48-56, 1996.

LIU, J.; WANG, X.; WU, B. J.; ZHANG, T. F.; LENG, Y. X.; HUANG, N. **Tribocorrosion behavior of DLC-coated CoCrMo alloy in simulated biological environment.** Vacuum, v. 92, p. 39-43, 2013.

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROL, V. J.; CORAR, E. **J. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

MATOSSIAN, J.; WEI, R.; VAJO, J.; HUNT, G.; GARDOS, M.; CHAMBERS, G.; SOUCY, L.; OLIVER, D.; JAY, L.; TAYLOR, C. M.; ALDERSON, G.; KOMANDURI, R.; PERRY, A. **Plasma-enhanced, magnetron-sputtered deposition (PMD) of materials.** Surface and Coatings Technology, v. 108-109, p. 496-506, 1998.

MENEZES, V. M. **Nanotubos de Carbono Interagindo com Vitaminas B3 e C: Um Estudo de Primeiros Princípios.** 83 folhas. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

MICHLER, T.; GRISCHKE, M.; TRAUS, I.; BEWILOGUA, K.; DIMIGEN, H. **Mechanical properties of DLC films prepared by bipolar pulsed DC PACVD.** Diamond and Related Materials, v. 7, p. 1333-1337, 1998.

MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK: **Solid Tribological Materials**, CRC Press LLC, 2001. Capítulo 3 e 24.

MONTEIRO, O. R.; DELPLANCKE-OGLETREE, M. P.; BROWN, I. G.; AGER, J. W. **Deposition and Properties of Doped Diamondlike Carbon Films Produced by Dual-Source Vacuum Arc Plasma Immersion.** MRS Proceedings, v. 438. doi:10.1557/PROC-438-599. 1997.

MOURA, J. A. S. **Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier.** 131 folhas. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

NAEEM, M.; SHAQIF, M.; ZAKA-UL-ISLAM, M.; DÍAZ-GUILLÉN, J. C.; LOPEZ-BADILLO, C. M.; ULLAH, N.; ZAKAULLAH, M. **Improved surface properties of AISI-304 by novel duplex cathodic cage plasma nitriding.** Materials Letters, v. 189, p. 213-216, 2017.

NISTOR, L. C.; LANDUYT, J. V.; RALCHENKO, V. G.; KONONENKO, T. V.; OBRAZTSOVA, E. D.; STRELNITSKY, V. E. **Direct Observation of Laser-Induced Crystallization of a-C:H Films.** Applied Physics A, v. 58, p. 137-144, 1994.

NYAIESH, A. R.; NOWAK, W. B. **Chemisorbed Hydrogen on a-carbon films.** Journal of Vacuum Science Technology, v. 1, p. 308-312, 1983.

OLAYA, J. J.; RODIL, S. E.; MUHL, S.; HUERTA, L. **Influence of the energy parameter on the microstructure of chromium nitride coatings.** Surface and Coatings Technology, v. 200, p. 5743-5750, 2006.

PAGNOUX, G.; FOUVRY, S.; PEIGNEY, M.; DELATTRE, B.; MERMAZ-ROLLET, G. **Influence of scratches on the wear behaviour of DLC coatings.** Wear, v. 330-331, p. 380-389, 2015.

PANNONI, F. D.; PINEDO, C. E. **Comportamento à corrosão do aço AISI 4140 nitretado sob plasma em diferentes misturas gasosas.** 61º Congresso Anual da ABM, p. 3580-3587, 2006.

PENKOV, O. V.; PUKHA, V. E.; ZUBAREV, E. N.; YOO, S. S.; KIM, D. E. **Tribological properties of nanostructured DLC coatings deposited by C₆₀ ion beam.** Tribology International, v. 60, p. 127-135, 2013.

PISARIK, P.; JELINEK, M.; REMSA, J.; MIKSOVSKY, J.; ZEMEK, J.; JUREK, K.; KUBINOVA, S.; LUKES, J.; SEPITKA, J. **Antibacterial, mechanical and surface properties of Ag-DLC films prepared by dual PLD for medical applications.** Materials Science and Engineering C, v. C77, p. 955-962, 2017.

QIANG, L.; GAO, K.; ZHANG, L.; WANG, J.; ZHANG, B.; ZHANG, J. **Further improving the mechanical and tribological properties of low content Ti-doped DLC film by W incorporating.** Applied Surface Science, v. 353, p. 522-529, 2015.

RABINOWICZ, E. **Friction and Wear of materials.** Segunda edição. Editora Wiley-Interscience, Nova Iorque, 1965.

RAY, S. C.; PONG, W. F.; PAPAKONSTANTINO, P. **Iron, nitrogen, silicon doped diamond like carbon (DLC) thin films: A comparative study.** Thin Solid Films, v. 610, p. 42-47, 2016.

ROBERTSON, J. **Properties of diamond-like carbon.** Surface and Coatings Technology, v. 50, p. 185-203, 1992.

ROBERTSON, J. **Diamond-like Amorphous Carbon.** Material Science and Engineering, v. 37, p. 129-281, 2002.

RODRÍGUEZ, G. C. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasma de Metano Diluídos por Gases Nobres**. 96 folhas. Tese (Doutorado em Física) – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2003.

SANTOS, G. R.; COSTA, D. D.; AMORIM, F. L.; TORRES, R. D. **Characterization of DLC thin film and evaluation of machining forces using coated inserts in turning of Al-Si alloys**. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 1029-1033, 2007.

SCHULTRICH, B.; SCHEIBE, H.-J.; DRESCHER, D.; ZIEGELE, H. **Deposition of superhard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition**. *Surface and Coatings Technology*, v. 98, p. 1097-1101, 1998.

SHARMA, N.; KUMAR, N.; DASH, S.; DAS, C. R.; RAO, R. V. S.; TYAGI, A. K.; RAJ, B. **Scratch resistance and tribological properties of DLC coatings under dry and lubrication conditions**. *Tribology Internacional*, v. 56, p. 129-140, 2012.

SHEFFIELD HALLAM UNIVERSITY. **Space provides new frontier for advanced sputter coating**. Disponível em: < <http://www.newmaterials.com/>>. Elaborado em: 20 de fev. de 2013. Acessado em: 17 de out. de 2016.

SILVA, B. H. **Otimização dos parâmetros de deposição de filmes de DLC (Diamon-like Carbon) como função da polarização e largura do pulso em superfície de Ti₆Al₄V**. 17 folhas. Relatório Final (Iniciação Científica) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2014.

SILVÉRIO, M. **Comportamento Tribológico de Revestimento Multifuncional CrN-DLC em Atmosferas de Gases Refrigerantes**. 84 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – UFSC. Florianópolis, 2010.

SWIATEK, L.; OLEJNIK, A.; GRABARCZYK, J.; JEDRZEJCZAK, A.; GUZENDA, A. S.; KAMINSKA, M.; JAKUBOWSKI, W.; SZYMANSKI, W.; BOCIAGA, D. **Multi-doped like-carbon coatings (DLC-Si/Ag) for biomedical applications fabricated using the modified chemical vapour deposition method**. *Diamond and Related Materials*, v. 67, p. 54-62, 2016.

TORRES, R. D.; SOARES, P. C. J.; SCHMITZ, C.; SIQUEIRA, C. J. M. **Influence of nitriding and TiAlN/TiN coating thickness on the sliding wear behavior of**

duplex treated AISI H13 steel. Surface and Coatings Technology, v. 205, p. 1381-1385, 2010.

TOTOLIN, V.; PEJAKOVIC, V.; CSANYI, T.; HEKELE, O.; HUBER, M.; RIPOLL, M. R. **Surface engineering of Ti6Al4V surfaces for enhanced tribocorrosion performance in artificial seawater.** Materials and Design, v. 104, p. 10-18, 2016.

VALDUEZA-FELIP, S.; NARANJO, F. B.; GONZÁLEZ-HERRAÉZ, M.; LAHOURECADE, L.; MONROY, E.; FERNÁNDEZ, S. **Influence of deposition conditions on nanocrystalline InN layers synthesized on Si(1 1 1) and GaN templates by RF sputtering.** Journal of Crystal Growth, v. 312, p. 2689-2694, 2010.

VENDRAMIN, J. C. **Seleção de Materiais Para Nitretação.** Indaiatuba (SP): ISOFLAMA Industria e Comércio De Equipamentos; 2008.

VETTER, J. **60 years of DLC Coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications.** Surface and Coatings Technology, v. 257, p. 213-240, 2014.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. **The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds.** Journal of Material Processing Technology, v. 143-144, p. 481-485, 2003.

WEI, R. **Plasma enhanced magnetron sputter deposition of Ti-Si-C-N based nanocomposite coatings.** Surface and Coatings Technology, v. 203, p. 538-544, 2008.

WEI, R.; CHERUVU, N. S.; COULTER, K. E. **Super Hard, Very Tough.** Technology Today, SwRI Publications, Spring 2008.

WEI, R. **Development of new technologies and practical applications of plasma immersion ion deposition (PIID).** Surface and Coatings Technology, v. 204, p. 2869-2874, 2010.

WREHDE, S.; QUAAS, M.; BOGDANOWICZ, R.; STEFFEN, H.; WULFF, H.; HIPPLER, R. **Optical and Chemical characterization of thin TiN_x films deposited by DC-magnetron sputtering.** Vacuum, v. 82, p. 1115-1119, 2008.

WU, M.; TIAN, X.; LI, M.; GONG, C.; WEI, R. **Effect of additional sample bias in Meshed Plasma Immersion Ion Deposition (MPIID) on microstructural, surface**

and mechanical properties of Si-DLC films. Applied Surface Science, v. 376, p. 26-33, 2016.

XU, S.; FLYNN, D.; TAY, B. K.; PRAWER, S.; NUGENT, K. W.; SILVA, S. R. P.; LIFSHITZ, Y.; MILNE, W. I. **Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp^3 fraction deposited using a filtered cathodic arc.** Philosophical Magazine Part B, v. 76, p. 3, 1997.

YANG, E. L.; ANTTILA, A. **Friction and Wear of Polytetrafluoroethylene on Diamond-like Carbon Film.** Thin Solid Films, v. 196, p. L25-L29, 1991.

ZAWISCHA, M.; MAKOWSKI, S.; SCHWARZER, N.; WEIHNACHT, V. **Scratch resistance of superhard carbon coatings – A new approach to failure and adhesion evaluation.** Surface and Coatings Technology, v. 308, p. 341-348, 2016.

ZHAO, G.-H.; AUNE, R. E.; ESPALLARGAS, N. **Tribocorrosion studies of metallic biomaterials: The effect of plasma nitriding and DLC surface modifications.** Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.06.014>>. 2016.

ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and wear of materials.** Amsterdam: Elsevier. v.1, p. 1-6, 80-115, 1987.