



Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais



Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - UFSCar - Campus Sorocaba

Rodovia João Leme dos Santos, SP-264 - Sorocaba - SP - BR

CEP: 18052-780 Telefone: (15) 3229-5941

Email: ppgcm@ufscar.br

**Estudo das Propriedades Tribológicas e Mecânicas do filme DLC
multicamadas dopadas com nitrogênio**

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

Aluno: César Augusto Antônio Júnior

Sorocaba, 2023

CESAR AUGUSTO ANTONIO JUNIOR

**Estudo das Propriedades Tribológicas e Mecânicas do filme DLC
multicamadas dopadas com nitrogênio.**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Ciências dos Materiais
(PPGCM) Campus Sorocaba,
para obtenção do título de
Mestre na área de Ciências
dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra.
Luciana Sgarbi Rossino.

Sorocaba, 2023

Antônio Junior, César Augusto

Estudo das Propriedades Tribológicas e Mecânicas do filme DLC multicamadas dopadas com nitrogênio / César Augusto Antônio Junior -- 2023.
86f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Luciana Sgarbi Rossino
Banca Examinadora: Felipe Carneiro da Silva, Ronaldo Camara Cozza
Bibliografia

1. Propriedades mecânicas e tribológicas. 2. Deposição a plasma de baixa pressão. 3. Filme DLC. I. Antônio Junior, César Augusto. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato César Augusto Antonio Junior, realizada em 27/03/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino (Fatec-SO)

Prof. Dr. Ronaldo Câmara Cozza (CEETEPS)

Prof. Dr. Felipe Carneiro da Silva (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Resumo

Os filmes de carbono tipo diamante (DLC) apresentam propriedades mecânicas de excelência, entretanto possuem dificuldades de aderência em superfícies metálicas. A dopagem de nitrogênio na estrutura dos filmes DLC proporciona uma melhor adesão do filme ao substrato, enquanto a aplicação de filmes multicamadas pode melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. O objetivo deste trabalho é realizar a deposição de filme DLC na disposição de monocamadas e multicamadas e verificar a influência da dopagem com nitrogênio nas propriedades mecânicas e tribológicas do filme DLC depositado sobre o substrato de aço inoxidável AISI 321 H, através do método deposição PECVD com fonte DC-Pulsada. Para a deposição do filme DLC, realizou-se uma limpeza por ablação a plasma do substrato metálico com 80%Ar e 20%H₂, em seguida depositou-se uma intercamada de organossilicone com 70%HMDSO e 30%Ar, e por fim depositou-se o filme DLC utilizando 10%Ar e 90% CH₄. Já na deposição do DLC dopado com nitrogênio (DLCN), após limpeza por ablação e deposição da intercamada, utilizou-se atmosfera de 70%CH₄ e 30% N₂ para a deposição do filme. Por fim os filmes multicamadas foram depositados variando a ordenação dos filmes DLC e DLCN. Também foi realizado a deposição em gradiente do filme DLC dopado com nitrogênio. Os filmes foram caracterizados por análise visual, análise da estrutura físico-química avaliada por metalografia via MEV e EDS, espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho, ensaio de adesão por dureza Rockwell C, resistência ao desgaste, ensaio de nanodureza e ensaio de riscamento. Os filmes de DLC e DLCN monocamadas demonstraram camadas uniformes, com bandas nos espectros Raman e infravermelho característicos do filme. Todos os filmes produzidos exibiram elevada resistência ao desgaste comparadas ao material base. O filme DLCN apresentou adesão superior em relação ao filme DLC, com dureza e módulo de elasticidade similar entre os filmes. Na deposição dos filmes multicamadas, obteve-se uma aderência aceitável ao substrato, com aumento da resistência ao desgaste em relação ao substrato, porém com formação de defeitos no filme devido à queda na temperatura ocorrida durante as etapas de tratamento. O filme DLC depositado em gradiente apresentou os melhores resultados de adesão e resistência ao desgaste, mantendo dureza similar aos filmes DLC e DLCN, explicada pela sinergia das propriedades dos filmes DLCN e DLC depositados sequencialmente. Conclui-se que filmes DLC melhoram significativamente as propriedades tribológicas e mecânicas superficiais do material estudado, os filmes DLC multicamadas depositadas sem aquecimento externo apresentam defeitos e filmes em gradiente se mostraram uma alternativa para incrementar as propriedades do filme mantendo boa adesão a substratos metálicos.

Palavras-Chave: a-C:H, PECVD, a-C:H(N), Desgaste por esfera fixa, Dopagem, AISI 321H.

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films have excellent mechanical properties but have difficulties in adhering to metallic surfaces. Nitrogen doping in the structure of DLC films provides better adhesion of the film to the substrate, while the application of multilayer films can improve the mechanical properties of the films. The objective of this work is to carry out the deposition of DLC film in the monolayer and multilayer arrangement and to verify the influence of nitrogen doping on the mechanical and tribological properties of the DLC film deposited on the AISI 321 H stainless steel substrate, using the PECVD deposition method with DC-Pulsed source. For the deposition of the DLC film, a plasma ablation cleaning of the metallic substrate was performed with 80%Ar and 20%H₂, then an organosilicon interlayer was deposited with 70%HMDSO and 30%Ar, and finally deposited the DLC film was deposited using 10%Ar and 90% CH₄. In the deposition of nitrogen-doped DLC (DLCN), after cleaning the substrates by ablation and deposition of the interlayer, 70% CH₄ and 30% N₂ gas was used for film deposition. The multilayer films were deposited by varying the ordering of the DLC and DLCN films. A gradient deposition of the nitrogen-doped DLC film was also performed. The films were characterized by visual analysis, analysis of the physical-chemical structure evaluated by metallographic via SEM and EDS, Raman spectroscopy and infrared spectroscopy, adhesion test by Rockwell C hardness, wear resistance, nanohardness test and scratch test. The monolayer DLC and DLCN films demonstrated uniform layers, with bands in the Raman and infrared spectra characteristic of the film. All depositions exhibited high wear resistance compared to the base material. The DLCN film showed superior adhesion compared to the DLC film, with similar hardness and modulus of elasticity between the films. In the deposition of the multilayer films, an acceptable adherence to the substrate was obtained, with an increase in wear resistance in relation to the substrate, but with the formation of defects in the film due to the drop in temperature that occurred during the treatment steps. The DLC film deposited in gradient showed the best adhesion and wear resistance results, maintaining hardness similar to the DLC and DLCN films, explained by the synergy of properties of the DLCN and DLC films deposited sequentially. It is concluded that DLC films significantly improve the tribological and surface mechanical properties of the material studied, the multilayer DLC films deposited without external heating present defects and gradient films proved to be an alternative to increase the film properties while maintaining good adhesion to metallic substrates.

Keywords: a-C:H, PECVD, a-C:H(N), Wear test by fixed ball, Doping, AISI 321H.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Parâmetros de tratamento monocamada do filme depositado	23
Tabela 3.2 Parâmetros de tratamento multicamadas do filme depositado	23
Tabela 3.3 Ilustração esquemática dos filmes depositados.	24
Tabela 3.4 Parâmetro da proporção dos gases aplicado no tratamento DLC Grad.	25
Tabela 3.5 Demonstração da análise visual.....	26
Tabela 4.1 Demonstração da análise visual.....	37
Tabela 4.2 Análise pontual por EDS do filme Grad.....	40
Tabela 4.3 Resultados obtidos da espectroscopia Raman.	44

Lista de Figuras

Figura 2.1 Hibridizações possíveis para os orbitais do átomo de carbono.....	4
Figura 2.2 Demonstração das formas alotrópicas do carbono juntamente com a representação das estruturas das ligações químicas.	5
Figura 2.3 Diagrama ternário das fases de carbono amorfo.....	6
Figura 2.4 Representação esquemática dos mecanismos de adesão. (a) Adesão por contato. (b) Adesão por interface induzida por difusão. (c) Adesão com travamento mecânico. (d) Adesão por interação eletrostática.....	9
Figura 2.5 Representação dos mecanismos de delaminação do filme DLC. (a) delaminação por trincas. (b) delaminação por Bolhas.....	11
Figura 2.6 Representação das ligações do filme de silício com o substrato e o filme DLC.....	12
Figura 2.7 Combinação esquemática de imagem do filme DLC de seção transversal SEM.....	12
Figura 2.8 Micrografia da seção transversal do substrato com revestimento multicamadas a-C:H com três camadas.....	14
Figura 2.9 Imagem obtida pelo MEV das camadas depositadas sobre aço inoxidável. (a) monocamada do filme DLC, (b) multicamadas do filme DLC.....	15
Figura 2.10 Hibridizações do nitrogênio. (a) Ligações sp^3 hibridizadas dos átomos de nitrogênio, como na amônia. (b) Ligações sp^2 hibridizadas dos átomos de nitrogênio, como na piridina. (c) Ligações sp hibridizadas dos átomos de nitrogênio com coordenação tripla com átomos de carbono.	16
Figura 2.11 Reações ocorrentes no crescimento dos filmes.....	18
Figura 3.1 Sistema de tratamento de superfície à plasma.....	21
Figura 3.2 Modelos de indentação referente a norma VDI 3198.	30
Figura 3.3 Configuração do equipamento de desgaste abrasivo.	31
Figura 3.4 Dispositivo de utilizado para o ensaio de desgaste.	32
Figura 3.5 Esquemática do ensaio de riscamento.	34
Figura 4.1 Ilustração da amostra utilizada nos tratamentos.....	35
Figura 4.2 Microestrutura da liga AISI 321H com ampliação em 500X, evidenciando ponto de precipitado do TiN em 3000X com análise química elementar por EDS.....	35
Figura 4.3 Microestrutura da liga AISI 321H revelada por ataque químico com ampliação em 1000X.	36
Figura 4.4 Imagem da calota obtida após ensaio de desgaste por esfera fixa do AISI 321H.	37
Figura 4.5 Metalografia e composição química em linha dos filmes depositados.....	38
Figura 4.6 Metalografia e composição química em linha dos filmes depositados.....	41
Figura 4.7 Espessura obtida através da metalografia analisada por MEV.	43
Figura 4.8 Espectro Raman das amostras do filme DLC e DLCN.....	44
Figura 4.9 Espectro do FTIR das ligações químicas dos filmes monocamadas e multicamadas.	45
Figura 4.10 Analise de adesão dos filmes depositados.	46
Figura 4.11 Imagens de calotas obtidas após ensaio de desgaste por esfera fixa.....	48
Figura 4.12 Gráfico de volume removido de desgaste do material base e dos tratamentos realizados.	50
Figura 4.13 Gráfico de volume removido de desgaste do material base e dos tratamentos realizados. (a) Grafico com material base (b) gráfico com ampliação dos filmes depositados.	51
Figura 4.14 Gráfico do coeficiente de atrito das amostras com filme monocamadas....	53
Figura 4.15 Gráfico do coeficiente de atrito das amostras com filme multicamadas....	54

Figura 4.16 Curva de carga-deslocamento obtida do ensaio de nanodureza.....	56
Figura 4.17 Gráfico do modulo de elasticidade e nanodureza dos filmes depositados..	57
Figura 4.18 Micrografia obtida por MEV da região inicial do ensaio de riscamento do filme DLC.....	59
Figura 4.19 Gráfico da força normal e coeficiente de atrito pela distância do filme DLC.....	60
Figura 4.20 Gráfico da força normal e coeficiente de atrito pela distância do filme DLCN.....	61
Figura 4.21 Gráfico da força normal e coeficiente de atrito pela distância do filme DLCN+C-Org+DLC.....	62
Figura 4.22 Gráfico da força normal e coeficiente de atrito pela distância do filme DLCN+C-Org+DLCN.....	63
Figura 4.23 Gráfico da força normal e coeficiente de atrito pela distância do filme DLC Grad.....	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	4
2.1	Carbono tipo diamante (DLC- <i>Diamond-Like Carbono</i>)	4
2.2	Adesão e Tensões internas do filme DLC.....	8
2.3	Filme DLC Multicamadas	13
2.4	Dopagem de nitrogênio no filme DLC	16
2.5	Deposição por PECVD do filme de a:C-H.....	17
2.6	Aço inoxidável AISI 321 H	18
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1	Deposição do filme DLC	20
3.2	Definição dos Parâmetros da deposição do filme DLC.....	22
3.3	Caracterização das amostras	26
3.3.1	Análise Visual	26
3.3.2	Análise Metalográfica – Utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	27
3.3.3	Espectroscopia Raman.....	27
3.3.4	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..	28
3.3.5	Ensaio de adesão.....	29
3.3.6	Ensaio de desgaste por esfera fixa.....	30
3.3.7	Ensaio de nanodureza	33
3.3.8	Ensaio de riscamento	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Caracterização do Material Base – Aço inoxidável AISI 321H.....	35
4.2	Análise da deposição em monocamadas e multicamadas do filme DLC e DLCN37	
4.2.1	Análise visual	37
4.2.2	Metalografia.....	38
4.2.3	Espectroscopia Raman.....	43
4.2.4	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	45
4.2.5	Ensaio de Adesão	45
4.2.6	Ensaio de desgaste por esfera fixa.....	47
4.2.7	Ensaio de nanodureza	55
4.2.8	Ensaio de riscamento (scrath test).....	58
5	CONCLUSÃO.....	64
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	66

1 INTRODUÇÃO

Os filmes de carbono tipo diamante (traduzido do inglês “*Diamond-Like Carbono*”, ou DLC) é destaque na área dos estudos científicos, devido suas propriedades mecânicas de excelência, como a elevada resistência ao desgaste e aumento de dureza superficial, possuindo vários métodos de obtenção deste material, sendo utilizado em diferentes áreas de aplicações (LIU, 1996; CAPOTE, 2014; LUGO, 2017; WANG, 2017; OHTAKE, 2021).

O DLC é o nome dado a uma variedade de materiais de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), que exibe um grau de ordenamento em suas ligações a pequenas distâncias. São formados principalmente das hibridizações de ligações sp^2 e sp^3 entre átomos de carbono, possuindo propriedades intermediárias entre o diamante e o grafite, como por exemplo a elevada dureza mantendo uma boa elasticidade do material, e essas propriedades estão ligadas as proporções de hibridizações do carbono que forma o filme (ROBERTSON, 2002; HUANG, Y, 2012; FAN, 2015).

Dentre os principais métodos de obtenção para filmes DLC, destaca-se a seguir procedimentos que atendem tanto a demanda industrial como à produção científica, como por exemplo a deposição por feixe de íons, onde os íons de carbono são produzidos pelo bombardeamento do grafite, por *sputtering*, utilizando o *sputtering* DC/CC (corrente contínua) ou RF (rádio frequência) de um eletrodo de grafite por plasma de argônio, arco catódico, sendo iniciado um arco em alto vácuo pelo toque de um cátodo de grafite com um pequeno eletrodo percurso de carbono, deposição por laser pulsado, onde um laser pulsado gera pequenos e intensos pulsos de energia que vaporizam materiais, e deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) por descarga DC e RF (ROBERTSON, 2002; RAMOS, 2016; MARIANO, 2017).

De forma geral todas as técnicas apresentadas anteriormente tem suas vantagens e desvantagens, entretanto a técnica de crescimento de filmes de DLC por PECVD utilizando fonte DC-pulsada é considerada com o melhor custo/benefício devido às boas taxas de crescimento e escalabilidade, além de aplicável de forma rápida, limpa, e proporcionando filmes homogêneos e uniformes (MORI, 2002; DONNET, 2008; CAPOTE, 2014)

As aplicações únicas dos filmes DLC combinadas com a possibilidade de melhorar as propriedades superficiais através do método e os parâmetros de deposição adequada para cada aplicação, de forma geral, determinam a produção de um filme com

inércia química, biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, transparência ao infravermelho, alta resistividade elétrica, entre outras (GRILL, 1999; ROBERTSON, 2002; CAPOTE, 2018).

Devido a versatilidade dos revestimentos de DLC em conjunto com as suas propriedades, o mesmo pode ser aplicado em vários setores, como em indústrias automobilísticas, aeronaves, aplicações biomédicas (MCKENZIE, 1996; GRILL, 1999; TRAVA-AIROLI, 2007; CEMIN, 2015; ANKHA, 2019).

Entretanto os revestimentos duros exibem aderência relativamente baixa em superfícies metálicas, causada principalmente devido a formação de tensões residuais muito elevada do filme depositado no substrato, juntamente com as diferenças dos coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato e a baixa densidade de ligações químicas na interface. A adesão do filme DLC na superfície das ligas metálicas depende principalmente da afinidade dos elementos químicos que formam as fortes ligações químicas nas interfaces (CAPOTE, 2014; MORSHED, 2003).

Com o intuito de aumentar a aderência dos revestimentos a-C:H em várias ligas metálicas, a realização da deposição de uma fina camada intermediária de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é usada como interface entre o filme de carbono amorfo e o substrato metálico, a qual aumenta a afinidade química entre o filme DLC e o substrato, melhorando a adesão destes filmes em superfície metálica (CASIRAGHI, 2005; CAPOTE, 2014). Como observado no trabalho de CEMIN (2015), que depositou filmes DLC em substratos metálicos com intercamada de a-Si:H, demonstrou-se que a ligação química presente nas interfaces tem forte influência na capacidade da intercamada atuar como adesivo do filme DLC.

A incorporação de elemento dopante, como o nitrogênio, boro, silício, flúor, entre outros, na estrutura dos filmes de DLC, proporciona a modificação dos filmes em relação às propriedades ópticas, elétricas e mecânicas (FRANCESCHINI, 1996). A utilização do nitrogênio como agente dopante no sistema de deposição é aplicada devido à semelhança do nitrogênio com a hibridização sp^3 e sp^2 do carbono. Entretanto, o nitrogênio possui elétrons a mais em sua estrutura, causando mudanças em relação ao ângulo da ligação na configuração sp^3 , e quando o mesmo se liga com o estado sp^2 , resulta em configurações semelhantes à da piridina, ou a de uma ordenação de três átomos de carbono em estrutura grafite. Devido a esses fenômenos, o filme apresenta redução das tensões residuais, com redução na dureza e a adesão do filme ao substrato é facilitada (FRANCESCHINI, 1996; BAKOGLIDIS, 2015).

Como um revestimento DLC monocamada pode não ser suficiente para melhorar as propriedades da superfície, devido à dificuldade de aderência, os revestimentos multicamadas são uma boa opção para melhorar as propriedades deste material, especialmente sob severas condições de serviço (ZHANG, 2005; DALIBON, 2021). A deposição de filmes multicamadas do filme DLC tem a intenção de fornecer a redução das tensões internas e melhorar a tenacidade do filme DLC, através da aplicação de subcamadas depositadas alternativamente entre o filme de carbono e intercadas, permitindo que a intercada absorva as tensões das multicamadas do filme DLC (ZHU, 2018).

O objetivo deste trabalho foi estudar a deposição do filme de carbono amorfo hidrogenado (DLC) via PECVD utilizando fonte DC-pulsada na disposição de monocadas e multicadas, variando a deposição entre o filme DLC e o filme DLC dopado com nitrogênio, com o intuito de estudar as propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes depositados em substrato de aço inoxidável austenítico AISI 321 H.

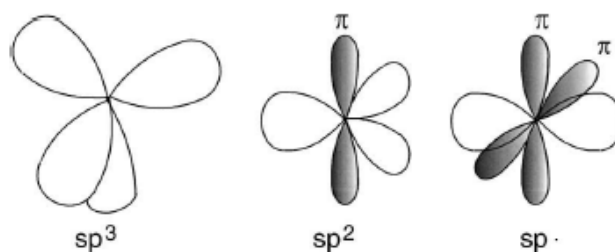
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Carbono tipo diamante (DLC- *Diamond-Like Carbono*)

O elemento químico carbono é um dos elementos mais conhecidos e empregados em diversas matérias e aplicações, podendo ser encontrado em formas alotrópicas e existir sob mais de uma forma cristalina. Tem como propriedade o polimorfismo, que se deve à versatilidade proporcionada pela mistura dos orbitais “s” e “p” do segundo nível energético do carbono, originando em orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 , formando elementos como grafite, diamante e elementos intermediários (MARCIANO 2008; CEMIN 2015).

Na Figura 2.1 pode ser observado as três formas de hibridização do átomo de carbono. Na hibridizado na forma sp^3 do carbono são permitidas quatro ligações sigma (σ) aos elétrons de valência nos quatro orbitais híbridos, concedendo que todos os orbitais que formam ligações químicas se penetrem mutuamente (ROBERTSON 2002; CAPOTE 2006).

Figura 2.1 Hibridizações possíveis para os orbitais do átomo de carbono



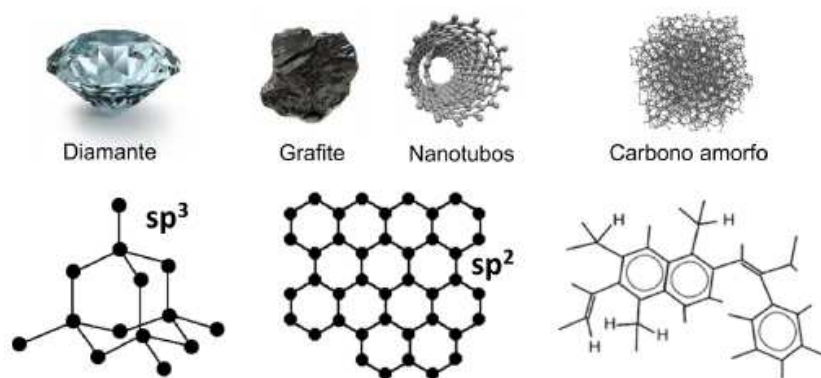
Fonte: ROBERTSON (2002).

No caso do carbono hibridizado na forma sp^2 , um dos orbitais “p” não hibridiza, e assim três elétrons de valência formam ligações σ em um mesmo plano com os átomos adjacentes e o quarto elétron permanece em orbital “puro”, adequada para outra sobreposição com outro orbital p com a mesma geometria, formando dois lobos que forma uma ligação pi (π) superposta com o orbital pi (π) de outro átomo de carbono. Como essa interpenetração que ocorre é menos intensa, as ligações π são mais fracas do que as ligações σ . E para um carbono hibridizado forma dois orbitais p que não hibridizam, ocorrendo a formação de duas ligações σ e duas ligações π (ROBERTSON 2002; CAPOTE 2006; CEMIN 2015).

É observado na Figura 2.2 a representação de algumas formas alotrópicas do carbono e suas supostas estruturas químicas. Para a hibridização do tipo sp^3 , um átomo

de carbono realiza quatro ligações sigma com outros quatro átomos, no qual os três subníveis do tipo p, localizados no segundo nível, unindo-se a um subnível do tipo s, também localizado no segundo nível, tem-se como exemplo de material que possui hibridizações sp^3 o diamante, conhecido como um dos materiais com maior grau de dureza na dureza e menos compressível. O material apresenta uma expansão térmica extremamente baixa e quimicamente inerte a maioria dos ácidos e base (KIMURA, 2020).

Figura 2.2 Demonstração das formas alotrópicas do carbono juntamente com a representação das estruturas das ligações químicas.



Fonte: CEMIN (2015).

Em hibridizações sp^2 , os átomos de carbono estabelecem uma ligação dupla, e ocorre quando apresenta uma ligação dupla e duas ligações simples, ou uma ligação pi (π) e três ligações sigma (σ), característico em materiais grafíticos, formando através de folhas de átomos de carbono dispostas hexagonalmente de forma empilhadas, em que cada átomo de carbono no plano está ligado covalentemente a outros três em plano com fortes ligações da hibridização sp^2 (TOMIELLO, 2018; ROBERTSON, 2002).

Em relação a microestrutura e ligações dos filmes de carbono amorfo, pode-se utilizar o modelo de aglomerados (*clusters*) para explicar as propriedades relevantes do filme, em que a estrutura dos filmes é descrita como pequenos aglomerados de hibridizações sp^2 , anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por hibridizações sp^3 . É possível dizer que o mesmo apresenta um arranjo estrutural como um composto bifásico apresentado por aglomerados de hibridizações sp^2 imersos em uma matriz de hibridizações sp^3 (ROBERTSON, 1987; SILVA, 2013; OHTAKE, 2021).

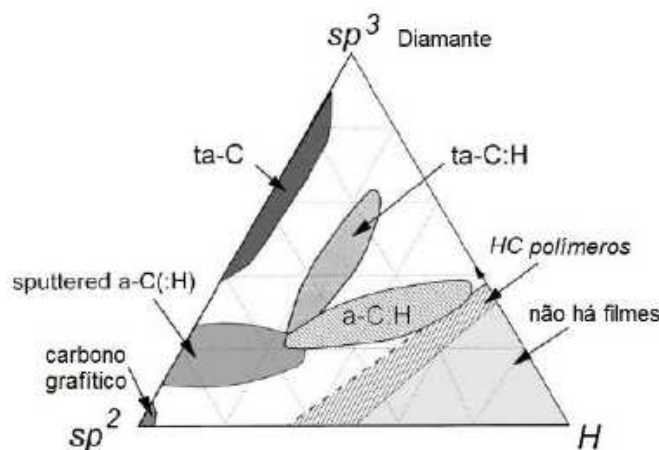
A estrutura amorfa do filme DLC é composta principalmente de carbonos hibridizados nas formas sp^2 e sp^3 . Para as hibridizações sp^2 podem formar anéis grafíticos, aromáticos ou cadeias olefinas, enquanto para os sp^3 , formam tetraedros e ligações

terminais. Apresenta-se assim nos filmes DLC uma variedade de tipos estruturais, como demonstrado na Figura 2.2 das possíveis ligações químicas do carbono amorfo, que podem se ordenar geometricamente de diversas formas (ROBERTSON, 1987; LIFSHITZ, 1999; NELSON, 2014; OHTAKE, 2021).

De forma geral, o filme DLC apresenta estruturas sem ordem a longo alcance de carbono contendo uma rede aleatória de coordenação atômica, com comprimentos de ligação e ângulos de ligação variados na presença de ligações pendentes, apresentando propriedades intermediárias do diamante e do grafite, devido a formação de hibridizações das ligações sp^3 e sp^2 , obtendo estruturas a-C com propriedades mecânicas elevadas (GOPALAKRISHNAN, 2002; BAKOGLIDIS, 2015; CEMIN, 2015).

As variedades de estruturas de materiais à base de carbono amorfo são comumente apresentadas em um diagrama ternário de fases, conforme o que está apresentado na Figura 2.3. O mesmo exhibe os domínios específicos das várias formas para o carbono amorfo que compõem toda a família de revestimentos DLC, em relação à quantidade de carbonos com hibridizações sp^2 e sp^3 e quantidade de hidrogênio (ROBERTSON, 2002).

Figura 2.3 Diagrama ternário das fases de carbono amorfo.



Fonte: Adaptado de CASIRAGHI (2005).

A primeira descoberta dos filmes de carbono tipo diamante (DLC), traduzido do inglês “*Diamond-Like Carbon*”, ocorreu em meados de 1959. Entretanto, somente após duas décadas despertou a atenção de outros pesquisadores e o termo DLC foi utilizado. A produção dos filmes ocorreu através da deposição por feixe de íons, formando uma estrutura e propriedades que se revelaram isolantes elétricos, quimicamente resistentes, opticamente

transparentes, resistentes ao desgaste e com uma estrutura parcialmente cristalina, com parâmetros de rede similares ao do diamante (DONNET, 2008; CEMIN, 2015). Nos anos 1980, alguns outros pesquisadores se dedicaram a esses filmes. As pesquisas se impulsionaram durante 1990 e inúmeras aplicações foram atribuídas para os filmes DLC (DONNET, 2008).

Os revestimentos DLC têm tido destaque na área dos estudos científicos, possuindo e mantendo contínuo a pesquisa por vários métodos de deposição, para diferentes aplicações do filme. Entre os diversos métodos para obtenção de filmes DLC, pode ser citado a deposição iônica, por laser pulsado, por plasma, sputtering, arco catódico, deposição química a vapor assistida a plasma (*PECVD*) (ARAÚJO, 2017; MARCIANO, 2008.)

Existe uma variedade de materiais formados por carbono amorfo que são chamados de DLC, alguns possuindo proporções menores que 1% de hidrogênio ou até 50% de hidrogênio (GRILL, 1999; ROBERTSON, 2002). Em relação a esta variação na porcentagem de hidrogênio, pode-se observar a formação de outros materiais como por exemplo o ta-C (Carbono amorfo tetraédrico) que não contém hidrogênio e tem um teor de ligações sp^3 maior do que 60%, formando o DLC com o máximo de ligações sp^3 .

Também ocorre a formação do filme de a-C:H (carbono amorfo hidrogenado), apresentando quatro vertentes deste material, o PLCH (carbono amorfo tipo polímero hidrogenado) composto com maior quantidade de hidrogênio (entre 40 e 60%) e teor de ligações sp^3 em até 70%, apresentando caráter macio e de baixa densidade; o DLCH (carbono amorfo tipo diamante hidrogenado) com porcentagem de hidrogênio entre 20 a 40%, apresentando melhores propriedades mecânicas; o ta-C:H (Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado), sendo estes da família dos filmes DLC hidrogenados, possuindo um teor de hidrogênio entre 25 e 35%, possuindo uma densidade e módulo de Young maior que o PLCH; e por fim o GLCH (carbono amorfo tipo grafite) com teor de hidrogênio inferior a 20%, com maiores quantidades de ligações sp^2 (SILVA, 2014).

Filmes DLC são utilizados como revestimentos de proteção em muitas aplicações, combinadas com a possibilidade de melhorar as propriedades escolhendo o método e os parâmetros de deposição adequada para cada aplicação devido às suas propriedades atrativas, como alto grau de dureza e alto módulo de elasticidade, baixo atrito, alto grau de resistência ao desgaste, inércia química e biocompatibilidade (GRILL, 1999; CAPOTE, 2014; JING, 2021).

2.2 Adesão e Tensões internas do filme DLC

A maior desvantagem dos filmes de DLC é a sua relativa baixa adesão em ligas metálicas, principalmente em aços, ocasionando destacamento do filme, causada principalmente devido a formação de tensão elevadas juntamente com as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato e a baixa densidade de ligações químicas na interface. A adesão do filme DLC nas ligas metálicas depende principalmente da afinidade dos elementos químicos que formam as fortes ligações químicas na interface da superfície onde será depositado. Este comportamento reduz a empregabilidade dos filmes DLC em setores industriais em que é aplicado em materiais metálicos (CAPOTE, 2018; MORSHED, 2003).

Tensão residual, de forma geral, é toda tensão a que um material ainda possui quando está livre de esforços externos aplicados a ele. Esses esforços geralmente são decorrentes de deformações plásticas em diferentes regiões de um dado componente. Podem ocorrer de forma que se impõem variação de temperatura a componentes em que dois ou mais materiais estão em contato e possuem diferentes coeficientes de dilatação térmica (LAGATTA, 2011).

As tensões residuais geradas em filmes finos podem ser classificadas entre tensões intrínsecas, podendo ser formadas tanto por tensões trativas devido ao comportamento de coalescência dos grãos, ou como compressivas pelo mecanismo de difusão atômica e bombardeamento atômico, e as tensões extrínsecas denominada as tensões residuais que surgem após a etapa de crescimento do filme, tanto pelo efeito teórico como por absorção de átomos de atmosfera (PAULEAU, 2001; DETOR, 2009; LAGATTA, 2011).

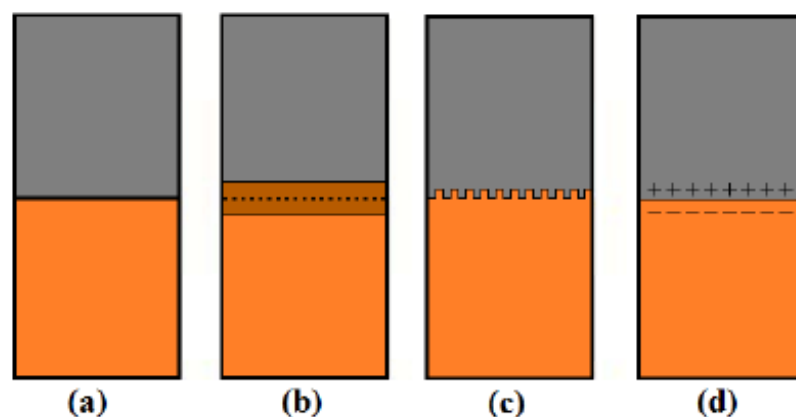
Trabalhos apresentam o estudo das propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes DLC com baixa rugosidade e alta resistência mecânica dos filmes, demonstrando uma dureza que está relacionada com a tensão residual e ao módulo de elasticidade, referente com a quantidade de hibridização sp^3 , em que, quanto maior a quantidade deste tipo de hibridização, maior é a dureza e a tensões residuais presentes no filme. Em consequência a essas altas tensões residuais e a baixa estabilidade dos filmes, ocorre limitações na adesão ao substrato, dificultando a aplicação dos filmes em alguns materiais, tal como na aplicação do filme em aços inoxidáveis (SILVA, 2014, CEMIN, 2015).

Quando se necessita de um filme DLC com espessura maior que 1 μm para aplicação em serviços, o acúmulo de tensões existentes resulta na diminuição da adesão

do filme ao substrato. Este fator ocorre por conta das tensões residuais internas geradas durante o processo de crescimento dos filmes, ocasionadas pela deformação no filme causada por partículas indesejáveis do bombardeamento iônico, envolvendo a pureza e coeficiente de atrito, sendo definida como um estado onde duas superfícies estão unidas através de uma força de valência (ROBERTSON,1993; SILVA, 2014, CEMIN, 2015).

Em relação adesão de materiais, apresenta quatro mecanismos principais para o método de adesão (BERG, 2009), como apresentado o esquema na Figura 2.4. A aderência de contato (Figura 2.4(a)) ocorre pela interação molecular através de uma interface definida, representando um tipo de ligação relacionada com a interação de Van der Waals. Outro mecanismo importante é a adesão de interface induzida por difusão, em que a primeira superfície interage como no primeiro tipo de adesão, para que seja conduzido à formação de uma intercamada com espessura variável (Figura 2.4(b)). Tem-se o mecanismo de adesão por travamento mecânico, muito empregado em materiais com coeficiente de dilatação térmica desiguais. Neste método de adesão, o filme penetra nas superfícies rugosa ou porosa e prende-se as fases em conjunto (Figura 2.4(c)). Por último, o mecanismo de adesão por interação eletrostática através da interface, cujo esquema é ilustrado na Figura 2.4(d); entretanto a aplicação deste mecanismo geralmente é muito baixa. De forma geral, em muitas situações é aplicado dois ou mais mecanismo de adesão para haver a fixação adequada do filme ao substrato (BERG, 2009; SILVA, 2013).

Figura 2.4 Representação esquemática dos mecanismos de adesão (a) adesão por contato (b) adesão por interface induzida por difusão (c) adesão com travamento mecânico (d) adesão por interação eletrostática.



Fonte: SILVA (2013).

A dificuldade de adesão do filme DLC em substratos metálicos pode ser interpretada na literatura, referindo-se ao alto nível de tensões residuais internas do filme DLC causadas

pelo bombardeamento de íons e átomos durante o processo de deposição, e pela grande diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica do filme e das ligas metálicas (DAMASCENO, 2000; PETRY, 2016).

Grande parte das propriedades mecânicas do filme DLC está relacionada com o bombardeamento de íons durante o processo de deposição. A energia logo no início da deposição gera íons que tende a elevar as tensões residuais internas do material, sendo normalmente tensões compressivas, causando o desprendimento do filme no substrato. As tensões compressivas causadas pelo bombardeamento aumentam linearmente com a raiz quadrada da energia de chegada dos íons (NIR, 1986; WEI; 2008; CEMIN, 2015).

Os coeficientes de expansão térmica entre o diamante e os metais não são compatíveis entre os mesmos, resultando na dificuldade de adesão ao substrato, juntamente com as tensões compressivas, o módulo de Young e a dureza, que tendem a ser proporcionais, uns aos outros. Portanto, ao formar um filme DLC com maior dureza significa aumentar as tensões internas e por outro lado, as tensões são inversamente proporcionais à adesão do revestimento ao substrato, causando desprendimento do filme e outros efeitos indesejáveis (CHEN, 1992; DAVIS, 1993; ROBERTSON, 2002)

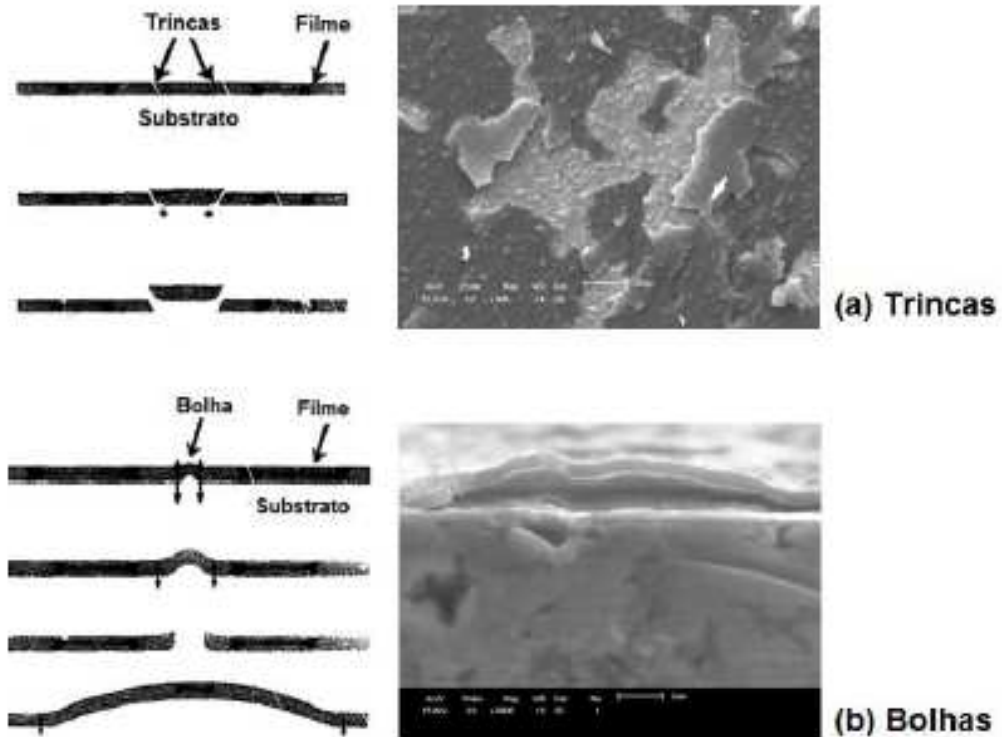
ROBERTSON (1993) explana em seu trabalho que os íons gerados no plasma colidem no material causam tensões, deformações e aumento na densidade pela penetração direta no revestimento ou pelo deslocamento de um átomo superficial. Este aumento das tensões e da densidade resulta na transformação da hibridização sp^2 para a hibridização metaestável sp^3 . Essa alteração que ocorre durante a deposição é induzida por uma maior tensão interna, resultando no aumento na dureza do revestimento.

Para os filmes DLC, as tensões internas podem ser explicadas devido os efeitos das ligações entre carbonos e das ligações carbono-hidrogênio (COUDERC, 1997; GRILL, 1993). Trabalhos como apresentado por BAN (2003), demonstraram que a introdução de menores quantidade de hidrogênio na estrutura do filme DLC reduz a produção de tensões internas e a dureza do filme.

O processo de desprendimento dos filmes ocorre devido à falta de aderência ao substrato, preferencialmente pelos mecanismos de delaminações por trincas que possui nos filmes, formadas devido as tensões internas do filme e nas bordas do substrato, iniciando de forma espontânea ainda durante o processo de deposição, quando ocorre a incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica. Também pode ocorrer o mecanismo de delaminação por bolhas, causando o desprendimento do filme através da utilização de gases durante a deposição, como hidrogênio, hidrocarbonetos ou argônio,

que se acumulam na forma de gás na interface substrato/revestimento, gerando pressões significativas que causam o rompimento do filme (CHEN, 1992; DUFRENE, 2014, CEMIN, 2015). Na Figura 2.5 é apresentada as ilustrações para os mecanismos de delaminação do filme DLC.

Figura 2.5 Representação dos mecanismos de delaminação do filme DLC. (a) delaminação por trincas. (b) delaminação por Bolhas.



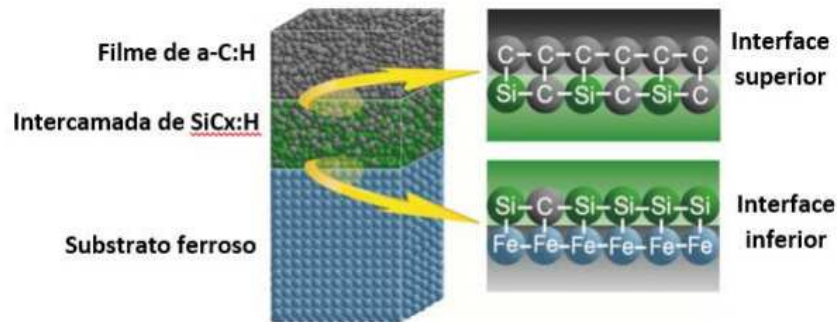
Fonte: CEMIN (2015).

Processos atuais no desenvolvimento de filmes DLC são voltados principalmente para melhorar a força de aderência relativamente reduzida em substratos metálicos. Para tal, diversos métodos foram dispostos por vários grupos de pesquisa, com o intuito de reduzir as tensões residuais e aumentar a aderência dos filmes DLC em substratos metálicos (CHOY, 2000; LIMA-OLIVEIRA, 2012; BONETTI, 2006). Entre os métodos existentes, alguns apresentam a utilização de intercamadas com gradiente químico ou um revestimento de multicamadas entre o material do substrato e do filme DLC (DAMASCENO, 2000; MORI, 2002).

Trabalhos realizados com o objetivo de aumentar a aderência dos revestimentos a-C:H em várias ligas metálicas foram desenvolvidos com a deposição de uma fina camada intermediária de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) usada como interface

(NOTHE, 2001; FORSICH, 2008; CEMIN, 2015; CAPOTE, 2018). É observado na Figura 2.6 a representação de um esquema da posição da intercamada e suas possíveis ligações com o substrato e com o filme DLC demonstrado no trabalho de CEMIN (2015).

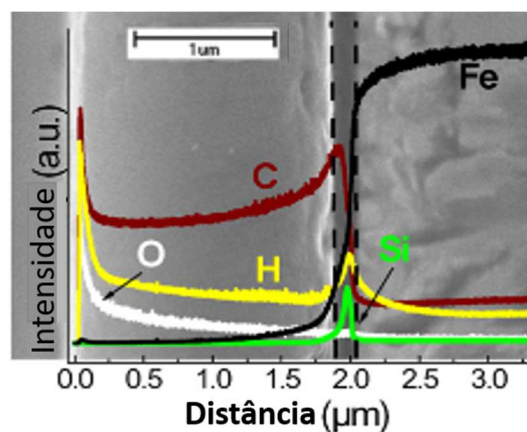
Figura 2.6 Representação das ligações do filme de silício com o substrato e o filme DLC.



Fonte: CEMIN (2015).

Na Figura 2.7 é observado ao lado esquerdo da amostra um material com alto teor de carbono e teor hidrogênio, característico do filme DLC. Uma fina camada é analisada com teores de silício, hidrogênio e carbono, definida como a intercamada de silício, atuando para adesão do filme ao substrato ferroso, que é apresentado com alto teores de ferro observado á direita (CEMIN, 2015).

Figura 2.7 Combinação esquemática de imagem do filme DLC de seção transversal SEM.



Fonte: Adaptado de CEMIN (2015).

A presença de carboneto de silício (SiC) contendo fortes ligações covalentes foi observada na interface entre uma camada intermediária fina a-Si:H e o revestimento

externo a-C:H (CAPOTE, 2018). As camadas intermediárias a-Si:H produziram uma mudança gradual no coeficiente de expansão térmica e contribuíram para a redução da tensão nos revestimentos. Por outro lado, alguns métodos são utilizados para diminuir a tensão residuais e melhorar a aderência do filme DLC, tal como técnicas de ativação superficial no substrato por bombardeamento químico de gases inertes, gerando na superfície do material uma rugosidade que aumenta a área de contato, tratamentos termoquímicos prévios, tal como a interação e nitrocementação, gerando um gradiente de dureza e composição química e utilizando a técnica de deposição de uma interface contendo silício por PECVD (WANG, 2007; SILVA, 2014).

No trabalho de AIROLDI et al (2007), os autores estudaram a deposição de uma fina camada intermediária de silício amorfo, a fim de melhorar a adesão do filme DLC sobre os substratos, demonstrando através de ensaios tribológicos que a utilização desta intercamada de silício aumentou a adesão do filme DLC em superfícies metálicas.

No trabalho apresentado por BONETTI (2006), também se realizaram um estudo da aplicação de uma intercamada de silício com intuito de melhorar a adesão dos filmes DLC empregando deposição pela técnica de PECVD, demonstrando a eficiência da adesão após a aplicação da intercamada entre o filme DLC e o substrato metálico.

2.3 Filme DLC Multicamadas

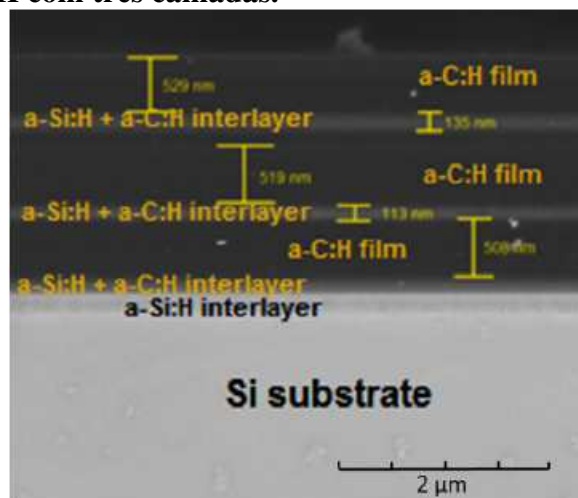
Para superar o problema da baixa adesão de filmes DLC, diferentes métodos e técnicas são realizadas, tais como: deposição de uma intercamada de metal fino, a implantação de superfície, gradiente químicos entre camadas ou revestimentos multicamadas e a realização de tratamentos termoquímicos anteriores a deposição do filme. Ao analisar a literatura em relação a deposição em multicamadas, pode-se observar que a mesma causa mudanças no coeficiente de expansão térmica e auxilia na redução das tensões internas do filme DLC (ZHANG, 2005; AIROLDI, 2007; XU, 2013; LIN, 2017).

Estudos demonstraram os resultados do estudo da deposição de revestimentos do tipo multicamadas com o objetivo de obter filmes mais espessos, apresentando espessuras entre 1-5 μm mantendo e ou melhorando a aderência do filme em substratos metálicos (TAMULEVICIENE, 2009; CAPOTE, 2014; DALIBON, 2021, FAYED, 2022).

Pode ser observado no trabalho de CAPOTE (2018) a deposição multicamadas do filme a-C:H, representada na Figura 2.8. O estudo foi realizado na aplicação do filme

sobre diferentes superfícies metálicas, com o intuito de obter filmes com maiores espessuras depositado com plasma de baixa pressão, que apresentou ótimos resultados de deposição das multicamadas, permitindo a formação de filmes mais espessos, mantendo uma boa adesão dos revestimentos nas superfícies metálicas. A análise realizada por metalografia do filme depositado sugere a formação de uma estrutura preferencialmente de fortes ligações químicas entre os principais elementos do substrato estudado com o filme depositado.

Figura 2.8 Micrografia da seção transversal do substrato com revestimento multicamadas a-C:H com três camadas.



Fonte: CAPOTE (2018).

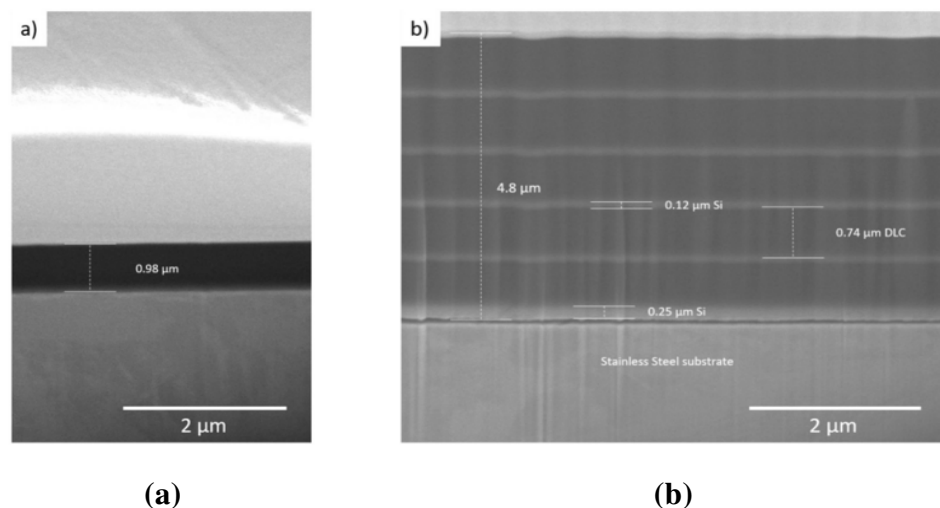
No trabalho de HARIGAI (2019), o autor relata que deposições multicamadas do filme DLC dopado com nitrogênio melhoram consideravelmente a resistência ao desgaste do material comparado ao revestimento monocamada, aumentando sua adesão ao substrato metálico.

A aplicação de camadas DLC separadas entre camadas de metal, ou alternâncias de filmes DLC macios e duros, e revestimentos de a-C:H com camadas intermediárias de silício amorfo foi estudado e o comportamento tribológico sob condições de deslizamento foram usados para assegurar a resistência, durabilidade e a adesão dos filmes aos substratos. O comportamento de corrosão em diferentes condicionamentos das multicamadas do filme DLC foram avaliadas e demonstraram os melhores resultados e de forma promissor no estudo da resistência a corrosão, relacionado com a estrutura, defeitos, porosidade e a solução corrosiva (CUI, 2016; VISWANATHAN, 2018)

Apresentado por CUI (2015), o autor relata a melhoria na resistência a corrosão, através de medidas eletroquímicas em solução de 3,5 mol de NaCl, da deposição do filme DLC multicamadas dopadas com Si, comparando com o filme DLC monocamada e o substrato. O filme multicamadas demonstrou ótimas propriedades de barreira contra a solução corrosiva, dificultando a passagem da solução entre as multicamadas até atingir o substrato.

DALIBON (2021) descreve em seu trabalho que revestimentos multicamadas são boas opções para melhorar o comportamento de corrosão e as propriedades tribológicas dos materiais. O autor avalia o comportamento de corrosão de multicamadas de DLC com intercamadas de Si, depositados sobre o aço inoxidável nitretado e não nitretado, demonstrando que a estrutura do revestimento multicamadas, representada na Figura 2.9, apresenta resistência à corrosão e resistência ao desgaste apenas quando realizado a nitretação como pré-tratamento. Resultados de adesão do trabalho de DALIBON (2021) demonstra que os filmes multicamadas apresentaram trincas, e sugere que a deposição em multicamadas esteja com níveis de tensões residuais elevadas, entretanto os filmes monocamadas possui camadas de baixa espessuras. É observado a necessidade do aprimoramento da deposição de filmes multicamadas em superfície metálicas.

Figura 2.9 Imagem obtida pelo MEV das camadas depositadas sobre aço inoxidável. (a) monocamada do filme DLC, (b) multicamadas do filme DLC.



Fonte: DALIBON (2021).

O trabalho de QI (2001) ressalta a eficiência das deposições em multicamadas. O autor realizou deposição dos filmes a-C:H em multicamadas analisando as

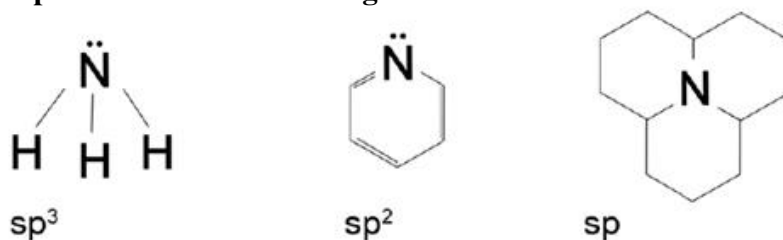
propriedades mecânicas determinadas por nanoindentação em comparação ao filme monocamada de a-C:H, demonstrando que o revestimento multicamada necessita de maiores cargas críticas para fraturar do que os filmes a-C:H monocamadas. Devido as diferentes propriedades mecânicas das subcamadas do filme DLC multicamadas, o qual armazena a energia elástica nas interfaces da subcamada durante o carregamento do ensaio, reduzindo a energia elástica armazenada na interface do substrato e da estrutura composta por multicamadas.

2.4 Dopagem de nitrogênio no filme DLC

A incorporação de elementos dopante, tal como nitrogênio, boro e flúor, nos filmes de DLC proporciona a melhoria de suas propriedades ópticas e mecânicas. Nas últimas décadas tem sido destaque nos estudos e pesquisas a incorporação do nitrogênio nos filmes DLC (LIU, 1989; FRANCESCHINI, 1996; ZHOU 2015; ZHAO 2023). A sintetização do nitreto de carbono amorfo (a-CN_x), com excelentes propriedades tribológicas, são utilizados como revestimentos protetores para discos rígidos e cabeçotes de leitura (LIU, 1989).

A utilização do nitrogênio na estrutura do filme DLC é viável devido a possibilidade de formação de três formas de hibridização do nitrogênio apresentado na Figura 2.10. A estrutura é semelhante a hibridização do carbono, facilitando assim a ligação do carbono com o nitrogênio. Podendo formar ligações covalentes, o nitrogênio possui hibridização sp³ e sp², porém possui elétrons extras que causa algumas mudanças em relação aos ângulos da ligação na configuração sp³ do nitrogênio, e também quando se liga com o estado sp² do nitrogênio resulta em duas configurações, semelhante a da piridina, ou a de uma ordenação de três átomos de C em estrutura grafite (NEIDHARDT 2005; BAKOGLIDIS, 2015; SON, 2017).

Figura 2.10 Hibridizações do nitrogênio (a) ligações sp³ hibridizadas dos átomos de nitrogênio, como na amônia (b) ligações sp² hibridizadas dos átomos de nitrogênio, como na piridina (c) ligações sp hibridizadas dos átomos de nitrogênio com coordenação tripla com átomos de nitrogênio



Fonte: BAKOGLIDIS (2015).

A classificação dos filmes de nitreto de carbono amorfo são de quatro tipos, baseadas nas ligações de carbono amorfo sem a incorporação de nitrogênio, (a) a-C:H(N) (sp^2), (b) ta-C(N) (sp^3), (c) a-C:H(N) (moderada sp^3) e (d) ta-C:H(N) (alta sp^3). O efeito da incorporação do nitrogênio, que desperta interesse na síntese e estudo das aplicações desses filmes devido a redução da tensão interna, entretanto esse efeito também acarreta na redução da formação de átomos de carbono relacionados a hibridização sp^3 , resultando na diminuição da dureza do filme (FRANCESCHINI, 1996; MOTTA, 2004).

O efeito da incorporação do nitrogênio desperta interesse na síntese e estudo das aplicações devido a redução da tensão interna do filme DLC. Entretanto, esse efeito também acarreta na redução da formação de átomos de carbono que possuem hibridização sp^3 e como consequência, a dureza do filme é reduzida, observado este fenômeno no trabalho de FREIRE, FRANCESCHINI E SILVA (1996), que ocasiona a redução do número médio de coordenação da rede, reduzindo as hibridizações sp^3 dos átomos de carbono. Com isso, o filme apresenta redução de tensão residuais, com redução na dureza, e a adesão do filme ao substrato é melhorada (FREIRE JUNIOR, 1997; SAFARI, 2020; WONGPANYA, 2021).

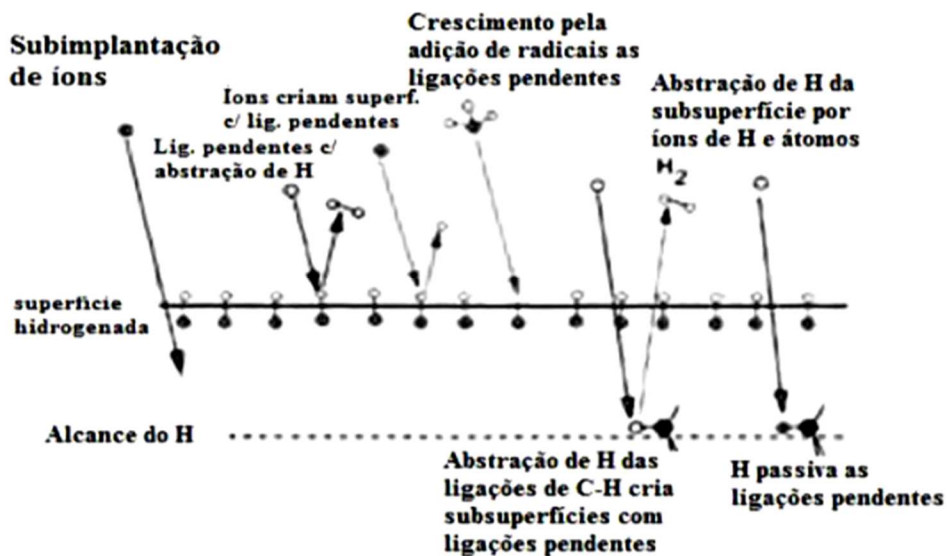
2.5 Deposição por PECVD do filme de a:C-H

Entre os diversos métodos de obtenção dos filmes de carbono amorfo existentes, a deposição por PECVD (do inglês "*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*") é apresentada como uma boa opção, uma vez que a técnica tem um custo relativamente baixo, é rápida de ser aplicada, não gera resíduos líquidos ou sólidos que necessitam de um descarte específico, ocasionando assim um tratamento de caráter limpo, e proporciona filmes homogêneos e uniformes, dos quais é possível realizar o controle da taxa de deposição dos filmes através da alteração dos parâmetros empregados neste método de deposição por PECVD (DONNET, 2008; CEMIN, 2015).

O método de deposição por PECVD com uma fonte DC-pulsada trata-se de uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte de energia para a geração do plasma e deposição dos filmes de DLC nos substratos. Através deste método, observou-se melhores resultados em relação a aderência sobre o filme DLC, obtendo um filme com baixo coeficiente de atrito, maior dureza e menor custo de produção, em comparação aos métodos por PECVD por radiofrequência e deposição assistida por feixe de íons (TRAVA-AIROLDI, 2007; SILVA, 2014).

De acordo com ROBERTSON (2002), ao realizar as deposições de filme pela técnica de PECVD, ocorrem diversas reações químicas e físicas dentro da câmara do reator, o que caracteriza o filme depositado, visto na Figura 2.11, com algumas das reações e quebras de ligações que ocorrem neste processo. Isto ocorre e varia por conta do bombardeamento de íons e da mistura de gases inseridos no sistema (ROBERTSON, 2002).

Figura 2.11 Reações ocorrentes no crescimento dos filmes.



Fonte: Adaptado de ROBERTSON (2002).

2.6 Aço inoxidável AISI 321 H

Com a busca crescente de materiais com maior resistência mecânica, durabilidade e versatilidade, os aços cumprem bem este papel com a elevada variedade das ligas de aço para alcançar a característica desejada para a aplicação proposto nos projetos. Existem aços que apresentam propriedades de excelência, como a resistência à corrosão e à oxidação, característico dos aços inoxidáveis. Aços inoxidáveis de forma geral são ligas de ferro em que sua composição é composta com teores de cromo superiores a 12% em peso, do qual forma um revestimento de óxido de cromo de pequena espessura na superfície do material, conferindo ótimas propriedades, superiores aos aços carbono em vários meios de aplicação, como por exemplo na resistência a corrosão (SILVA, 2010).

A classificação de aços inoxidáveis pode ser determinada através da microestrutura do material, dividida em grupos como aços inoxidáveis ferrítico, martensítico, austenítico, duplex e endurecíveis por precipitação (SILVA, 2010).

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma microestrutura que apresenta a fase austenita (γ). A composição básica destes aços contém cromo entre 18-25%, níquel entre 8-20%, contém também adições de molibdênio, nióbio ou titânio e são austeníticos em elevadas e baixas temperaturas. Os mesmos possuem boa ductilidade e boa tenacidade, mas possuem uma baixa resistência mecânica. No entanto, as propriedades mais atraentes dessa classe de material são a resistência à corrosão e à oxidação, sobretudo a elevadas temperaturas, devido a presença do Cr (OCHOA, 2007; SERAFINI, 2016).

Os aços inoxidáveis, de forma geral, apresentam taxas de corrosão menores que outros materiais, como por exemplo os aços carbono, devido ao fato de sofrerem passivação quando são expostos à atmosfera ou outros meios oxidantes. A passivação restá elacionada com capacidade do material de formar uma fina camada de óxido superficial, que atua como barreira de difusão que diminui as taxas de corrosão dos metais. Esta camada passiva precisa de condições termodinâmicas e cinéticas para sua formação e manutenção, e as propriedades passivas estão relacionadas com sua composição química, espessura, estrutura cristalina e de defeitos, propriedades elétricas e mecânicas. Entre os problemas mais frequentes nos aços inoxidáveis relacionados com a instabilidade da camada passiva está a corrosão localizada de ataque e geradas a partir de imperfeições na camada passiva (OCHOA, 2007).

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam baixas propriedades em relação ao coeficiente de atrito e a taxa de desgaste, pois quando estão em contato com outros materiais ou consigo mesmo produzem fortes junções entre as superfícies em contato, além de ter material removido da superfície devido à severa deformação plástica, ocasionada pela baixa dureza do material (SERAFINI, 2016).

Elementos estabilizadores, como titânio e nióbio, podem ser adicionados a liga de aço inox com o objetivo de evitar a sensitização, pois esses elementos têm uma afinidade química com o carbono superior do que o cromo. Também, a formação de carbonetos desses metais como precipitados impede a precipitação de carbonetos de cromo. Exemplos destes tipos de aço são o 321H e o 347, indicado para serviços em altas temperaturas devido a sua alta resistência à corrosão intergranular (SERAFINI, 2016; GHAZANI, 2018).

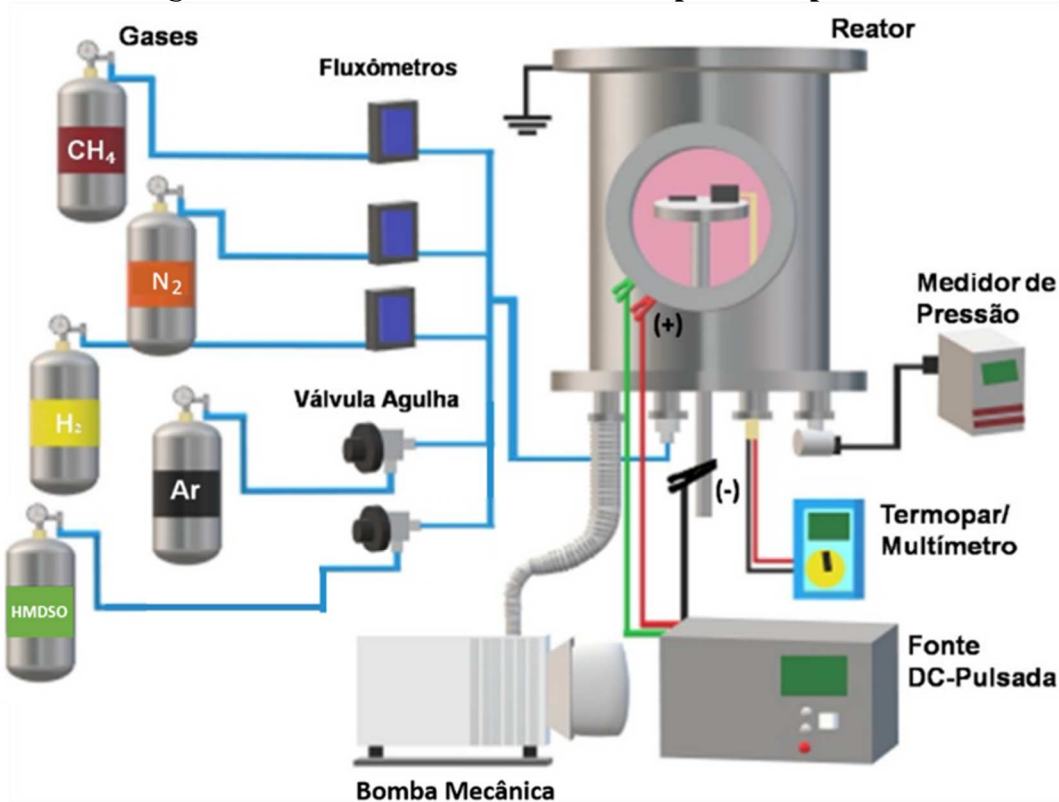
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O substrato utilizado neste trabalho como material base (MB), corresponde a uma liga de aço inoxidável austenítico AISI 321H solubilizado nas dimensões de 20 x 20 x 15 mm. A realização do tratamento de superfície neste material visa aprimorar as suas propriedades mecânicas e a resistência a corrosão do aço estudado. As amostras de aço inoxidável 321H foram lixadas em lixas de granulometria de #240, #320, #400, #600, #1500, #2400 e em seguida lavadas com água para retirar os particulados presentes. Utilizando uma politriz, as faces das amostras foram polidas em um pano de algodão utilizando pasta de diamante (0,3 μm), e logo após, realizado o procedimento de limpeza, colocando as amostras em um recipiente e lavadas em um banho ultrassônico em álcool isopropílico P.A. por 10 minutos. Após a lavagem, as mesmas foram submetidas a um fluxo de ar quente utilizando um secador convencional para remover a umidades. Finalizando o procedimento de limpeza, os substratos foram alocados no interior do reator a plasma para realizar os tratamentos de superfície.

3.1 Deposição do filme DLC

Os tratamentos de superfície foram realizados no LabTES (Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície) da Fatec-Sorocaba. Os tratamentos foram realizados no reator de tratamento a plasma mostrado no esquema apresentado na Figura 3.1. O reator possui uma câmara de aço inoxidável com diâmetro de 450 mm e com altura de 500 mm. O sistema de deposição utiliza uma bomba mecânica de palhetas a vácuo da série Pascal-SD, modelo 2021SD, marca Adixen, da Pfeiffer. Para medir a pressão de vácuo e a entrada dos gases no tratamento utilizou-se um sensor tipo Pirani, Pfeiffer Modelo TPR 270, da série ActveLine, com faixa de medição de 0,01 a 10^4 Pa, contendo uma unidade de medida e controle TPG261, com faixa de medida de 5×10^{-9} a $5,5 \times 10^{-6}$ Pa. O sistema de fluxo de gás é composto por três fluxômetros Masflow multigás MKS, com software controlador do fluxo. Para determinar e averiguar a temperatura durante as deposições foi empregado um termopar do tipo K com multímetro Minipa Digital ET2231A, conectado a uma amostra com furação até seu centro, posicionada no eletrodo inferior do sistema de tratamento para a determinação mais próxima possível da temperatura de tratamento.

Figura 3.1 Sistema de tratamento de superfície à plasma.



Fonte: Adaptado de ALMEIDA (2020).

Para formação e alimentação do plasma é utilizado uma fonte DC pulsada (ADL, modelo GX100/800), com capacidade máxima de 10 kW de potência, tensão máxima de 800 V e 25 A de corrente limite. A fonte está conectada a um gerador de pulso, da ADL, modelo SD 150, com potência máxima de 15 kW, 800V de tensão e 38 A de corrente máxima (frequência de pulso de 20kHz, com 48 μ s on e 2 μ s off). Controla-se o sistema de alimentação da fonte de energia por um software próprio da ADL (Master-Software for ADL Profibus, RS232 and RS485-Slaves – Version: 1.0.0.6). As amostras a serem tratadas são posicionadas no eletrodo inferior do sistema (catodo), aplicando-se nele a carga negativa, sendo aplicada a carga positiva e o aterramento na câmara metálica do reator (anodo).

Após o procedimento de preparação e limpeza das amostras, as mesmas são posicionadas no eletrodo inferior do reator em um porta amostras que corresponde ao catodo do sistema (polo negativo), e em seguida o sistema de deposição é iniciado, em que a bomba a vácuo é ligada e a pressão diminui até se estabilizar, atingindo aproximadamente 6 Pa. O tratamento de superfície é iniciado, conforme descrito nos itens específicos a seguir.

Todos os processos do tratamento são realizados no sistema a vácuo, sob temperatura e pressão controlada. O resfriamento das amostras após tratamento ocorre sob vácuo dentro da câmara de tratamento.

3.2 Definição dos Parâmetros da deposição do filme DLC

A primeira etapa para a realização dos tratamentos a plasma é a limpeza por ablação a plasma, a fim de remover óxidos e compostos orgânicos da superfície das amostras, além de resíduos presente no ambiente da câmara, cuja etapa é realizada utilizando os gases argônio e hidrogênio, juntamente com o aquecimento através do bombardeamento de íons nas amostras devido ao impacto dos íons na superfície (REIS, 2011; ALMEIDA, 2020a)

Para a realização desta etapa, levou-se em conta a condição de ablação a plasma realizada no trabalho desenvolvido por ALMEIDA (2020b), do qual foi utilizado como parâmetro 80% de Ar e 20% de H₂, com pressão de 240 Pa por 1 hora, atingindo uma temperatura de 350 °C.

Depois da limpeza por ablação a plasma, depositou-se uma intercamada à base de silício usando como precursor o hexametildissiloxano (HMDSO), cujo tratamento foi nomeado como C-Org (Camada Organosilicone) no decorrer do trabalho para descrever esta intercamada de organosilicone depositada, com pressão total de 13 Pa, na proporção de 70% de HMDSO e 30% de Ar, introduzidos através das válvulas agulhas EDWARDS modelo LV10K, aplicando uma tensão de 500 V, tempo de 0,25 hora e temperatura de 300 °C. Imediatamente após, é depositado o filme DLC ou DLCN.

Para a realização da deposição do filme DLC (DLC) utilizou-se 90% de CH₄ como gás precursor e 10% de Ar para excitação do plasma, com pressão de trabalho do sistema de 60 Pa. Foi aplicado uma tensão de 500 V a 200 °C, com tempo de deposição em 2 horas. Para a deposição do filme DLC dopado com nitrogênio (DLCN), foi empregado como parâmetro 70% de CH₄ e 30% de N₂ totalizando uma pressão de 14 Pa, com tensão de 500 V a 200 °C, com tempo de deposição em 2 horas.

Na Tabela 3.1 são apresentados os parâmetros empregados para as deposições monocamadas dos filmes produzidos sobre o aço inoxidável austenítico AISI 321H.

Tabela 3.1 Parâmetros de tratamento monocamada do filme depositado

PARÂMETROS	ABLAÇÃO	C-ORG	DLC	DLCN
PROPORÇÃO DOS GASES (%)	80%Ar 20%H ₂	70%HMDSO 30%Ar	90%CH ₄ 10%Ar	70%CH ₄ 30%N
PRESSÃO DE TRABALHO (PA)	240	13	60	14
TEMPO (H)	1	0,25	2	2
TENSÃO (V)	285	500	500	500
TEMPERATURA (°C)	350	300	200	200

Fonte: O autor.

Foi realizado o estudo da deposição de multicamadas, variando as deposições entre o filme DLC e o filme DLCN, obtendo assim a variação de deposições na ordem de deposição, demonstrado na Tabela 3.2 os parâmetros utilizados para cada camada empregado na deposição dos filmes multicamadas.

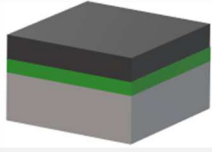
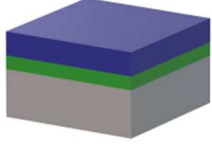
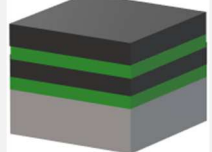
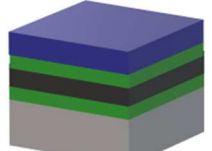
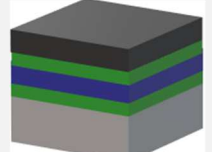
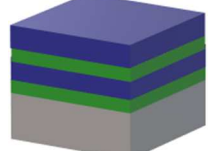
Tabela 3.2 Parâmetros de tratamento multicamadas do filme depositado

PARÂMETROS	ABLAÇÃO	C-ORG	DLC	DLCN
PROPORÇÃO DOS GASES (%)	80%Ar 20%H ₂	70%HMDSO 30%Ar	90%CH ₄ 10%Ar	70%CH ₄ 30%N
PRESSÃO DE TRABALHO (PA)	240	13	60	14
TEMPO (H)	1	0,25	2	2
TENSÃO (V)	285	500	500	500
TEMPERATURA (°C)	350	300	200	200

Fonte: O autor.

Na Tabela 3.3 é observado o esquema ilustrativo dos filmes monocamadas e multicamadas que foram depositados neste trabalho sobre substrato do aço inoxidável austenítico AISI 321H, bem como a nomenclatura para cada filme realizado.

Tabela 3.3 Ilustração esquemática dos filmes depositados.

Nomenclatura	Ilustração
DLC	
DLC(N)	
DLC+C-Org+DLC	
DLC+C-Org+DLCN)	
DLCN+C-Org+DLC	
DLCN+C-Org+DLCN	

Cor preta: DLC

Cor Azul: DLCN

Cor Verde: C-Org

Fonte: O autor.

Na deposição dos filmes multicamadas, foi realizado duas variações, a primeira o filme com a disposição das camadas na deposição do filme DLC, utilizando os mesmos parâmetros de deposição dos filmes monocamadas, em sequência a aplicação da C-Org, finalizando o sistema com a deposição do filme DLC (deposição DLC+C-Org+DLC), realizado também a deposição de multicamadas com a mesma disposição das camadas do filme DLC e C-Org porem finalizando com o filme DLCN (deposição DLC+C-Org+DLCN). Em segunda variação, foi empregado a disposição das camadas iniciando

na deposição do filme DLCN, com os parâmetros de deposição do filme monocamada, sendo depositado a camada de C-Org em sequência, finalizando o sistema com a deposição do filme DLCN (deposição DLCN+C-Org+DLC), e a mesma disposição foi realizada com a mesma disposição das multicamadas do filme DLCN porém finalizando o sistema com a deposição do filme DLCN (deposição DLCN+C-Org+DLCN).

Teve-se como objetivo observar o comportamento dos filmes, alterando a sua disposição no sistema do tratamento, e assim analisar as propriedades dos filmes e averiguar a melhor disposição dos revestimentos.

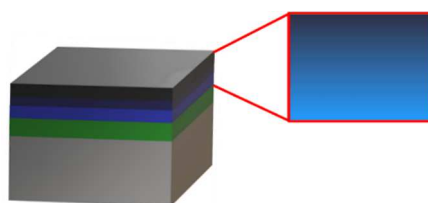
Foi realizada a deposição do filme DLC em gradiente do filme dopado com nitrogênio, denominado DLC Grad, com o objetivo de observar a aderência do filme, visto que a deposição do filme DLCN. Como verificado anteriormente na literatura, no trabalho de BATORY (2015) e no trabalho de FAYED (2022), o filme DLCN possui uma adesão superior comparado ao filme DLC sem dopagem com nitrogênio, porém apresenta menor resistência mecânica, o que justifica a aplicação do filme DLC recobrando o filme DLCN, para melhorar a resistência do filme.

A deposição do filme DLC Grad foi iniciada com filme DLCN na proporção de 70% CH₄ e 30% N₂ e modificado a sua proporção de CH₄ e N₂ durante o tratamento até atingir a proporção de um filme DLC (90% CH₄ e 10% Ar), como demonstra a Tabela 3.4. A pressão manteve-se constante em 14 Pa, com tensão de 500 V a 200 °C, com tempo de deposição em 2 horas.

Tabela 3.4 Parâmetro da proporção dos gases aplicado no tratamento DLC Grad.

Tempo (h)	Proporção dos gases		
0,5	70% CH ₄	30% N ₂	0% Ar
0,5-1	70% CH ₄	20% N ₂	10% Ar
1-1,5	90% CH ₄	01% N ₂	09% Ar
1,5-2	90% CH ₄	0% N ₂	10% Ar

Ilustração filme DLC Grad



Fonte: O autor.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Análise Visual

A análise visual é uma fácil avaliação do filme depositado, tendo como critérios de avaliação o senso crítico analítico da pessoa que investiga as amostras, em que a olho nu deve-se tirar conclusões em relação a produção do filme formado. Devido esta ser uma análise rápida e pratica, sem o auxílio de equipamentos especiais, é realizada logo após a remoção do substrato do reator a plasma no termino do tratamento. A análise tem o intuito de verificar a uniformidade do filme formado, a adesão, a coloração, e a presença de defeitos proveniente de arcos elétricos formados na superfície das amostras, os quais são pontuais na superfície da amostra, causada em um ponto que atingiu alta tensão localizada formando um defeito em forma de furo no revestimento, se tornando uma abertura direta entre o material base e o filme depositado.

Para observar a qualidade dos filmes depositados neste trabalho, o critério empregado foi observando a superfície e para tal, como observado o exemplo demonstrado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Demonstração da análise visual.

ESCALA	DESCRIÇÃO
*BOM (UNIFORME E SEM DEFEITOS)	Filme apresentou uniforme em toda superfície da amostra, sem apresentar pontos de delaminação ou arcos elétricos
**REGULAR (UNIFORME COM DEFEITOS)	Filme apresentou uniforme na superfície da amostra, porem apresentou pontos de delaminação ou arcos elétricos
***RUIM (DESUNIFORME COM DEFEITOS)	Filme não uniforme em toda superfície da amostra com pontos de delaminação e arcos elétricos.

Fonte: O autor.

3.3.2 Análise Metalográfica – Utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A realização da análise micrográfica das amostras teve como objetivo observar a microestrutura existente na liga de aço inoxidável AISI 321H, e analisar as camadas depositadas no substrato da liga estudada.

Para a realização da análise micrográfica das amostras utilizando o MEV, seguiu-se o procedimento de preparação estabelecido pela norma ASTM E 395-000, em que primeiramente a amostra foi cortada na seção transversal com ajuda de uma cortadora cutt-off com disco abrasivo, para obter uma seção onde possa ser analisada a espessura e microestrutura da camada formada. A amostra cortada foi submetida a embutimento a quente utilizando baquelite. As amostras embutidas foram lixadas empregando lixas d'água de granulometria #240, #320, #400, #600, #1500, #2400 e polimento utilizando pano de algodão e pasta de diamante (0,3 μm). A amostra foi submetida a ataque químico utilizando água régia (50% de HNO_3 e 50% de HCl) para revelar a microestrutura do material a ser analisada no MEV.

Após o preparo das amostras depositadas com filme, as mesmas foram analisadas no microscópio eletrônico por varredura (MEV) de bancada da marca Hitachi, modelo TM300 presente no Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos, localizado na Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba (UFSCar- Sorocaba), empregado para analisar a morfologia da superfície do filme, composição elementar do substrato tratado e analisar as camadas dos filmes depositados no substrato.

As micrografias do substrato e camada formada foram obtidas por elétrons retroespalhados utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV e ampliação em 2000x e 3000x. A análise da composição química elementar das camadas obtidas por metalografia foram analisadas por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no MEV.

3.3.3 Espectroscopia Raman

A análise Raman é uma técnica amplamente empregados em diversos materiais, resultando em espectros característicos para cada estrutura de material como por exemplo o diamante, grafite, e alguns tipos de carbono amorfo. A técnica de espectroscopia Raman é utilizada para caracterização de filme DLC com investigação da estrutura dos filmes com mais detalhes das ligações sp^2 e sp^3 , das quais são importantes caracterizações da

formação do filme DLC, sendo esta análise precisa e realizada de forma prática (ROBERTSON, 2002; FERRARI, 2003; CEMIN, 2015).

Os filmes DLC apresentam o espectro Raman em duas bandas que os caracterizam: a banda G e D. A banda G, encontrada em aproximadamente 1580 cm^{-1} , está relacionada com a ligação do tipo sp^2 , caracterizando os materiais grafíticos. Já a banda D, encontrada próximo de 1360 cm^{-1} , relacionada com a alteração angular das ligações do tipo sp^2 , alteração que ocorre pela presença de hibridização sp^3 . A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), o deslocamento da banda G e a largura da metade da banda G (FWHM(G)) são parâmetros importantes para a caracterização do DLC, pois está relacionado com a microestrutura dos filmes (CASIRAGHI, 2005; ARAÚJO, 2017; ELHADJI CHEIKH, 2022).

A estimativa da porcentagem de hidrogênio contido nos filmes é demonstrada por CASIRAGHI (2005) em uma equação matemática, mostrada na equação (3.1), utilizada neste trabalho para estimar a porcentagem de hidrogênio contida nos filmes a-C:H produzidos.

$$H [\text{at. \%}] = 21,7 + 16,6 \log \frac{m}{I(G)[\mu\text{m}]} \quad (3.1)$$

O $I(G)$ representado na fórmula é a intensidade da banda G e m é a inclinação do espectro entre 1000 e 1800 cm^{-1} .

A análise por espectrometria Raman foi empregada nas amostras com filme monocamadas DLC e DLCN, através do espectrômetro Renishaw – inVia Raman Microscope do Instituto de Física da Cidade universitária “Zeferino Vaz” – UNICAMP, realizado com laser de argônio no comprimento de onda de 514 nm , potência de 5% da total e $5\mu\text{m}$ de diâmetro do spot. Os espectros adquiridos passaram por deconvolução pelo software Fityk 0.9.8 e os dados extraídos foram analisados, utilizando o software Origin 8.0 para plotagem dos gráficos.

3.3.4 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com os materiais, baseado nas medidas de quantidade de radiação que é produzida ou absorvida pelas moléculas/átomos que estão na amostra. Os métodos são classificados de acordo com o tipo de radiação, como espectroscopia por raios γ , raios X, ultravioleta, visível,

infravermelho, micro-ondas ou rádio frequência. Para identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, é muito utilizada a espectroscopia na região do infravermelho, que abrange comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . A radiação na faixa do infravermelho interage com as ligações químicas de modo que a absorção causa movimentos rotacionais e vibracionais das espécies químicas que compõe o material. A energia da radiação, normalmente expressa pelo inverso do comprimento de onda, chamado de número de onda, é característica das ligações químicas dos átomos envolvidos. Deste modo é possível caracterizar a estrutura química do material utilizando a espectroscopia no infravermelho (RUFINO, 2014).

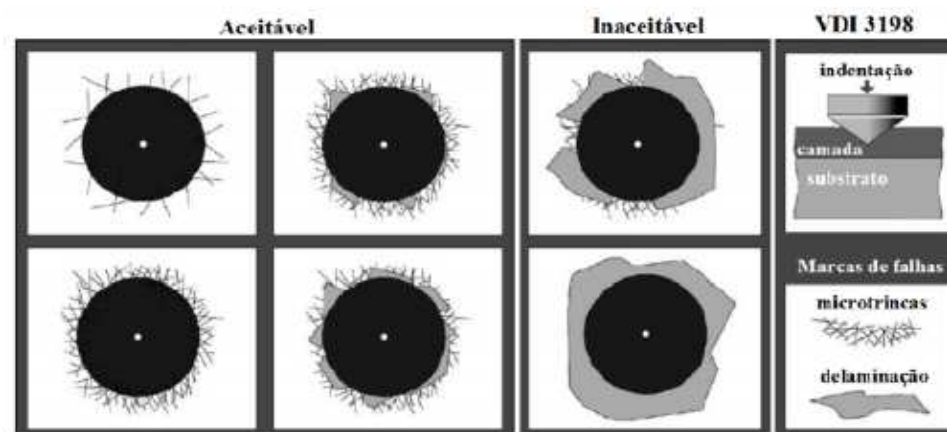
Neste trabalho foi realizado a caracterização dos filmes monocamadas e multicamadas por espectros de transmitância no infravermelho obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Jasco, modelo 410 FT-IR, pelo modo IRRAS (*InfraRed Reflectance Absorption Spectroscopy*), localizado no Laboratório de Plasma Tecnológico (LaPTec) – Unesp campus Sorocaba. Os espectros foram medidos utilizando varreduras de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , e os dados obtidos foram plotados utilizando o software Origin 8.0.

3.3.5 Ensaio de adesão

A análise de adesão foi empregada neste trabalho como método utilizado para averiguar e estimar a aderência dos filmes DLC ao substrato, visto que a adesão é um fator de importante impacto na análise dos filmes, devido a adesão estar diretamente relacionada com as propriedades do revestimento, visto que a falta de adesão resulta no desprendimento do filme no substrato, prejudicando a aplicação do mesmo.

O ensaio consiste na penetração de um indentador de diamante em formato cônico sobre a superfície com o filme DLC, que consiste na realização do ensaio de dureza Rockwell C, produzindo uma indentação característica, do qual é possível definir através de imagens microscópicas se a adesão da camada ao substrato está aceitável ou não. A Figura 3.3 apresenta imagens dos padrões de indentação conforme definidos pela norma VDI 3198, significando que as quatro primeiras imagens são padrões aceitáveis de adesão, e os dois últimos caracterizam camadas com baixa adesão ao substrato (VIDAKIS, 2003).

Figura 3.2 Modelos de indentação referente a norma VDI 3198.



Fonte: VIDAKIS (2003).

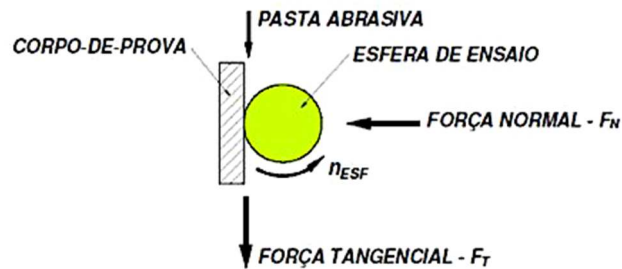
Os ensaios de adesão foram realizados sobre a superfície do aço inox AISI 321H com a deposição dos filmes monocamadas e multicamadas, realizando análise em duplicata a fim de obter uma maior confiabilidade dos resultados obtidos. O ensaio foi realizado formando uma indentação na escala Rockwell C no Durômetro digital da marca Mitutoyo - HR 300, localizado no laboratório de Tratamento Térmico da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (Fatec-So).

As imagens utilizadas para caracterização do ensaio de adesão foram obtidas e analisadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipamento de bancada da marca Hitachi, modelo TM 3000, localizado no Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos na Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba (UFSCar-Sorocaba), por elétrons retroespalhados utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV com ampliação de 100x, como ferramenta para determinar a área delaminada do filme.

3.3.6 Ensaio de desgaste por esfera fixa

Com o ensaio de desgaste é possível avaliar as propriedades tribológicas e a resistência ao desgaste do material de estudo, possibilitando uma avaliação da durabilidade de componentes mecânicos. A utilização deste ensaio para caracterização de filmes finos também pode ser empregue para determinar a resistência do filme e sua adesão ao substrato. A técnica consiste em promover o desgaste no corpo de prova (substrato), utilizando ou não um meio abrasivo, esfera e/ou partículas abrasivas, cuja configuração do ensaio está apresentada na Figura 3.4.

Figura 3.3 Configuração do equipamento de desgaste abrasivo.



Fonte: COZZA (2006).

Para a avaliação do material base e dos filmes monocamadas e multicamadas, foi utilizado o equipamento de desgaste de esfera rotativa fixa. Neste ensaio, sobre a esfera de ensaio de aço AISI 52100 em contato com a amostra que é ensaiada e se mantém estática, é aplicada uma carga, chamada de força normal (F_n), que pode ser alterada de acordo com o ensaio, e o corpo de prova se localiza perpendicular à esfera (COZZA, 2006). O ensaio resulta em uma cavidade, ou calota, e conhecendo as dimensões desta calota, pode-se determinar o volume de desgaste (V) através da equação (3.2), podendo assim avaliar a resistência ao desgaste do material estudado (COZZA, 2006). Salienta-se que d é o diâmetro da calota e R é o raio da esfera (COZZA, 2011).

$$V = \frac{\pi * d^4}{64 * R} \quad (3.2)$$

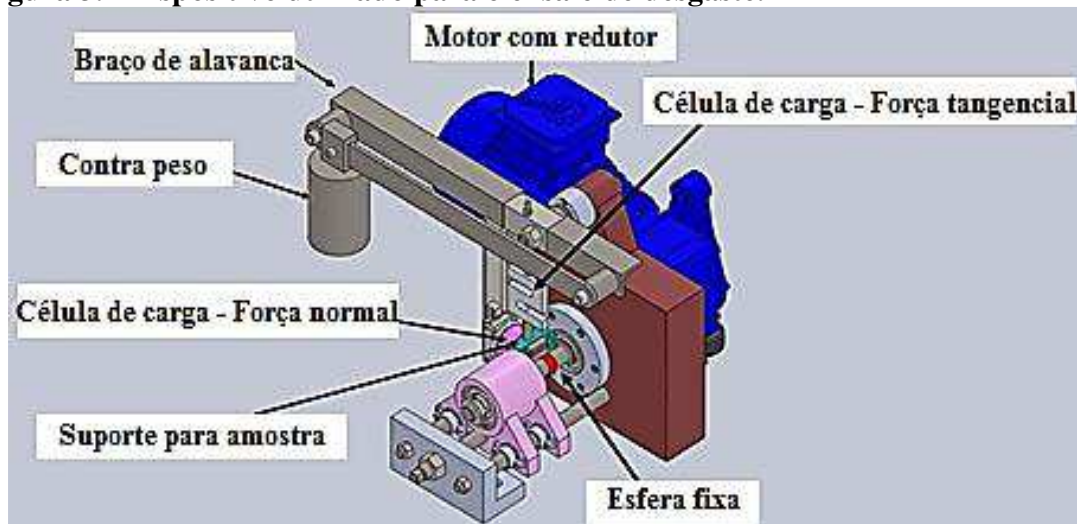
Foi analisado os resultados em relação as calotas resultantes do ensaio de desgaste, a fim de observar a profundidade que as mesmas atingiram, para investigar se o ensaio de desgaste atingiu ou não o substrato e comparar com a espessura dos filmes depositados, empregando equação (3.3). Deve-se observar que o h é a altura da calota, o V é o volume de desgaste e o d é o diâmetro da esfera de ensaio.

$$h = \sqrt{\frac{V}{\pi * d}} \quad (3.3)$$

Os ensaios de desgaste foram realizados no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfícies – LabTES, da FATEC-Sorocaba. No esquema apresentado na Figura 3.5 é apresentado o equipamento de ensaio utilizado neste trabalho. Foram realizados dois métodos de avaliação do ensaio de desgaste. O primeiro estudo busca

avaliar a resistência ao desgaste dos filmes monocamadas e multicamadas quando submetido ao ensaio de desgaste, empregando os parâmetros para realizar o ensaio de 8N de carga normal, 158RPM de rotação e 10 minutos de duração, sem utilização de qualquer abrasivo ou lubrificante. Os ensaios de desgaste foram realizados em duplicatas, utilizando regiões distintas na superfície da amostra, a fim de obter uma maior confiabilidade nos resultados obtidos nos tratamentos realizados. Após o ensaio, observa-se a formação da calota resultante do desgaste aplicado. A amostra foi analisada microscópio digital *Wireless microscope*, utilizando o software do equipamento, *Measurement*, para medir o diâmetro das calotas formadas, e este valor é empregado para calcular o volume desgastado.

Figura 3.4 Dispositivo utilizado para o ensaio de desgaste.



Fonte: Adaptado de CAMPOS (2020)

A fim de observar a resistência ao desgaste em relação à distância percorrida durante o ensaio a fim de verificar o efeito da resistência ao desgaste em profundidade, foram realizados ensaios variando o tempo de ensaio em 2,5, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, empregando os parâmetros de 8N de carga normal, 158 RPM de rotação, sem utilização de qualquer abrasivo ou lubrificante, denominado ensaio de desgaste sobre calota. O ensaio de desgaste sobre calota são realizados de forma que a amostra se mantenha fixa no porta amostras, não alterando a região onde será realizado o ensaio, aplicando o ensaio na mesma região de acordo com a variação do tempo inicial até o tempo final de ensaio. As amostras também foram analisadas com um microscópio digital, *Wireless microscope*, e utilizando o software do equipamento, *Measurement*, mediu-se o diâmetro das calotas formadas para calcular o volume desgastado.

3.3.7 Ensaio de nanodureza

O ensaio de nanoindentação é empregado para medir a dureza (H) dos materiais e o módulo de Young (E) (módulo de elasticidade reduzido), que tem como função medir a unidade de força necessária para esticar ou comprimir um material, voltado principalmente para filmes finos, superfícies modificadas e ou revestimentos (SANTOS, 2022).

Os valores de H e E do filme são influenciados pelo substrato que é empregado caso a carga utilizada gere um perfil de profundidade maior que 10% da espessura do filme indentado. Os filmes finos são de ordem de nano/micrometros e as cargas utilizadas nos durômetros convencionais são geralmente maiores que 9,8 N, e assim é necessário o uso de cargas da ordem de mN para realizar os ensaios em filmes finos.

O princípio de funcionamento do ensaio por nanoindentador ocorre pela aplicação de uma carga com um indentador sobre a superfície do material, no qual é mantida essa carga durante um período de tempo e depois essa carga é retirada. A superfície do material indentado deforma-se plasticamente e as medidas de dureza e módulo de elasticidade são obtidas pelo equipamento.

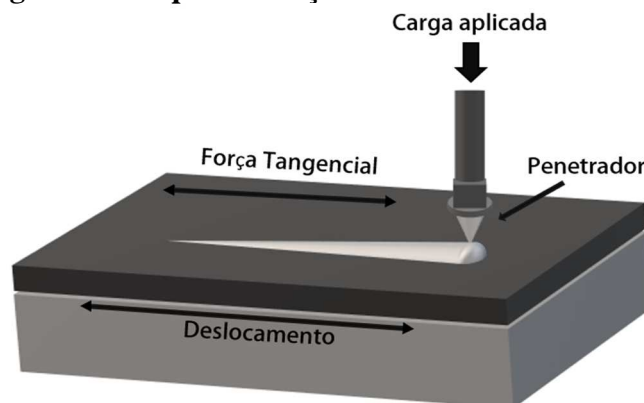
A técnica de nanoindentação foi utilizado para medir os valores de dureza e módulo de Young (E) dos filmes monocamadas e multicamadas. Utilizou-se um penetrador de diamante berkovich com uma carga de 1mN, com tempo de aplicação de carga de 12 segundos, realizando 10 medidas por amostras gerando uma curva de carga-descarga do ensaio para os filmes monocamadas e multicamadas. O equipamento utilizado foi um nanoindentador Hystron, do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.8 Ensaio de riscamento

O ensaio de esclerometria linear (também conhecido por *scratch test* ou riscamento unidirecional) é utilizado para medição de propriedades tribológicas de filmes, tais como coeficiente de atrito e carga crítica para desprendimento de filmes finos do substrato. O ensaio consiste no riscamento da superfície do material através de uma aplicação de carga constante ou variável na direção normal à superfície do filme, com um penetrador de diamante com ponta cônica de 0,2 mm. A ponta desliza sobre a superfície dos filmes depositados formando um dano, apresentado como um risco na superfície, que é avaliado em um microscópio eletrônico por varredura.

A Figura 3.5 demonstra a representação esquemática do ensaio de riscamento, em que a ponta de diamante desliza pela superfície do filme, a partir da indentação com uma carga inicial, seguida pela aplicação constante de carga.

Figura 3.5 Esquemática do ensaio de riscamento.



Fonte: O autor

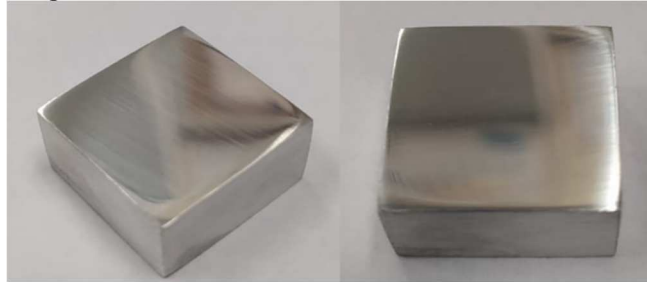
A realização do ensaio de riscamento ocorreu no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP), utilizando um microtribometro CETR, modelo UMT-2. Utilizou-se um indentador cônico de diamante, realizando um ensaio por amostra dos filmes monocamadas e apenas dos filmes multicamadas DLCN+C-Org+DLC e DLCN+C-Org+DLCN, devido os demais filmes multicamadas apresentar regiões irregulares que não possibilitou o ensaio, com uma pre-carga de 1N, com aumento de carga progressiva até 50N, com o intuito de observar o comportamento do filme com o aumento da carga do ensaio. Aplicou-se uma taxa de deslocamento programada de 0,2mm/s em um tempo de 90 segundos, gerando uma trilha de aproximadamente 5 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Material Base – Aço inoxidável AISI 321H

Na Figura 4.1 é observada a superfície das amostras preparadas para a etapa de tratamento de superfície, com acabamento espelhado proveniente do polimento.

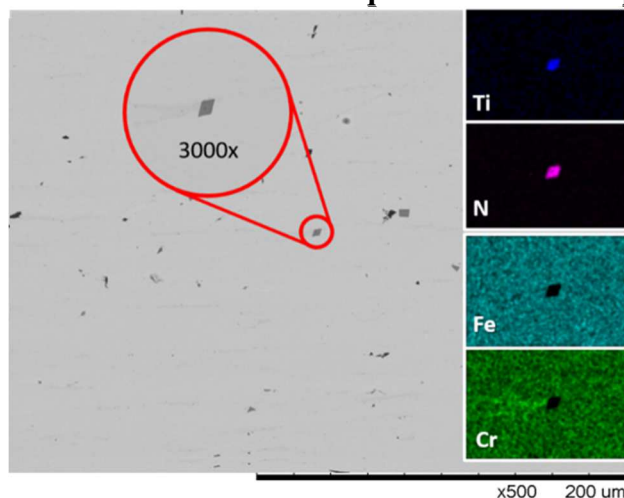
Figura 4.1 Amostra utilizada nos tratamentos.



Fonte: O autor.

Com a realização da análise metalográfica sem ataque químico da amostra, apresentada na Figura 4.2, pode ser analisado os precipitados presentes na matriz do material estudado, observados de forma quadriculada, com coloração cinza escuro. Estes precipitados podem ser identificados como partículas de nitreto de titânio (TiN), característicos da liga analisada, adicionado para melhorar a resistência do material a utilização em trabalho em elevadas temperaturas, podendo ser observado na análise por EDS a presença de titânio e de nitrogênio, que caracteriza e comprova a presença dos nitretos de titânio.

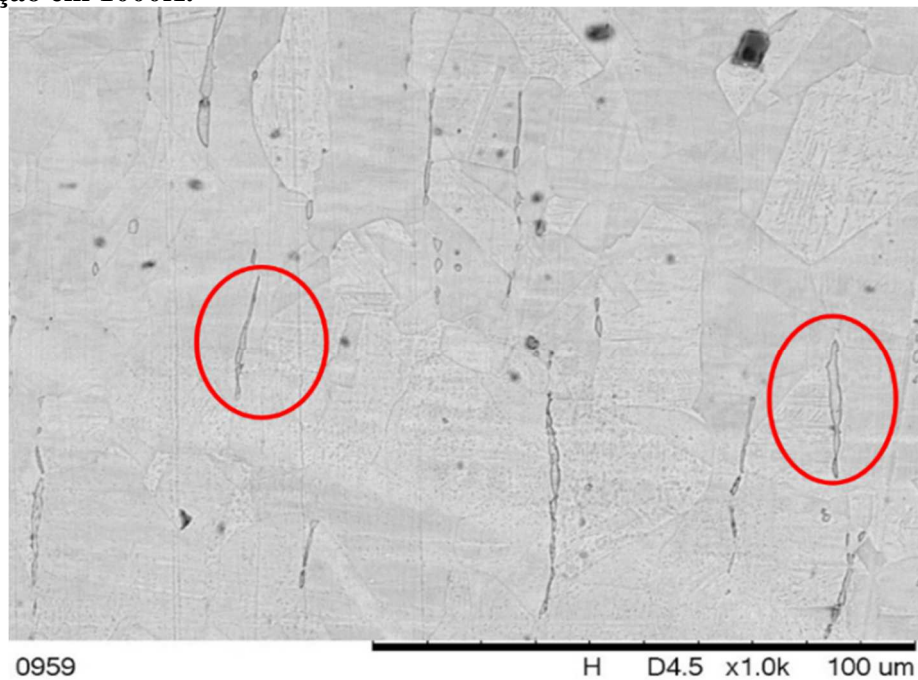
Figura 4.2 Microestrutura da liga AISI 321H com ampliação em 500X, evidenciando o precipitado do TiN em 3000X com análise química elementar por EDS.



Fonte: O autor.

Com a realização do ataque químico, foi possível observar através do MEV a microestrutura do material, representado na Figura 4.3, constituindo de grãos austeníticos de diferentes tamanhos com a presença de precipitados no interior. Esses precipitados, dispostos em forma vermicular circulado em vermelho, são referentes a presença de carbono e cromo que formam os precipitados (TERADA 2006; YOON 2007; MORSHED-BEHBAHANI, 2018; ZATKALÍKOVÁ, 2020).

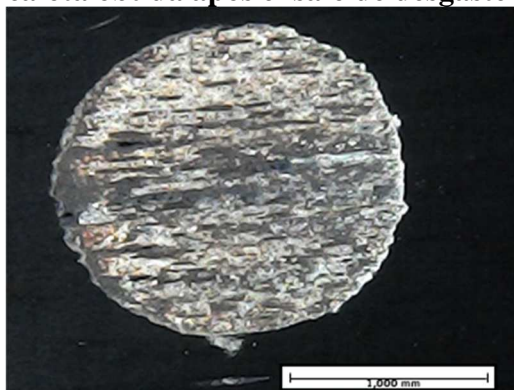
Figura 4.3 Microestrutura da liga AISI 321H revelada por ataque químico com ampliação em 1000X.



Fonte: O autor.

Na Figura 4.4 é apresentada a calota de desgaste para o material base no ensaio de 10 minutos, apresentando um volume de desgaste de $0,02 \text{ mm}^3 \pm 0,006$. Observa-se que o mecanismo de desgaste ocorreu de forma mista por riscamento e rolamento, observado uma presença maior de mecanismo de rolamento, que é caracterizada pela maior presença de partículas livres entre as superfícies, podendo rolar entre as mesmas COZZA (2007).

Figura 4.4 Imagem da calota obtida após ensaio de desgaste do aço inox AISI 321H.



Fonte: O autor.

4.2 Análise da deposição em monocamadas e multicamadas do filme DLC e DLCN

4.2.1 Análise visual

As amostras foram analisadas após a finalização do tratamento, observando o aspecto visual do filme depositado na superfície do substrato, descrito na Tabela 4.1. As únicas amostras que apresentam caráter Bom foram os filmes DLC, DLCN e DLC Grad, as demais amostras apresentaram delaminações e arcos elétricos.

Tabela 4.1 Demonstração da análise visual

Escala	Descrição
*Bom (Uniforme e sem defeitos)	Filme DLC, Filme DLCN e Filme DLC Grad.
**Regular (Uniforme com defeitos)	DLC+C-Org+DLC, DLC+C-Org+DLCN, DLCN+C-Org+DLCN, DLCN+C-Org+DLC
***Ruim (Desuniforme com defeitos)	Não apresentou filmes em escala Ruim

Fonte: O autor.

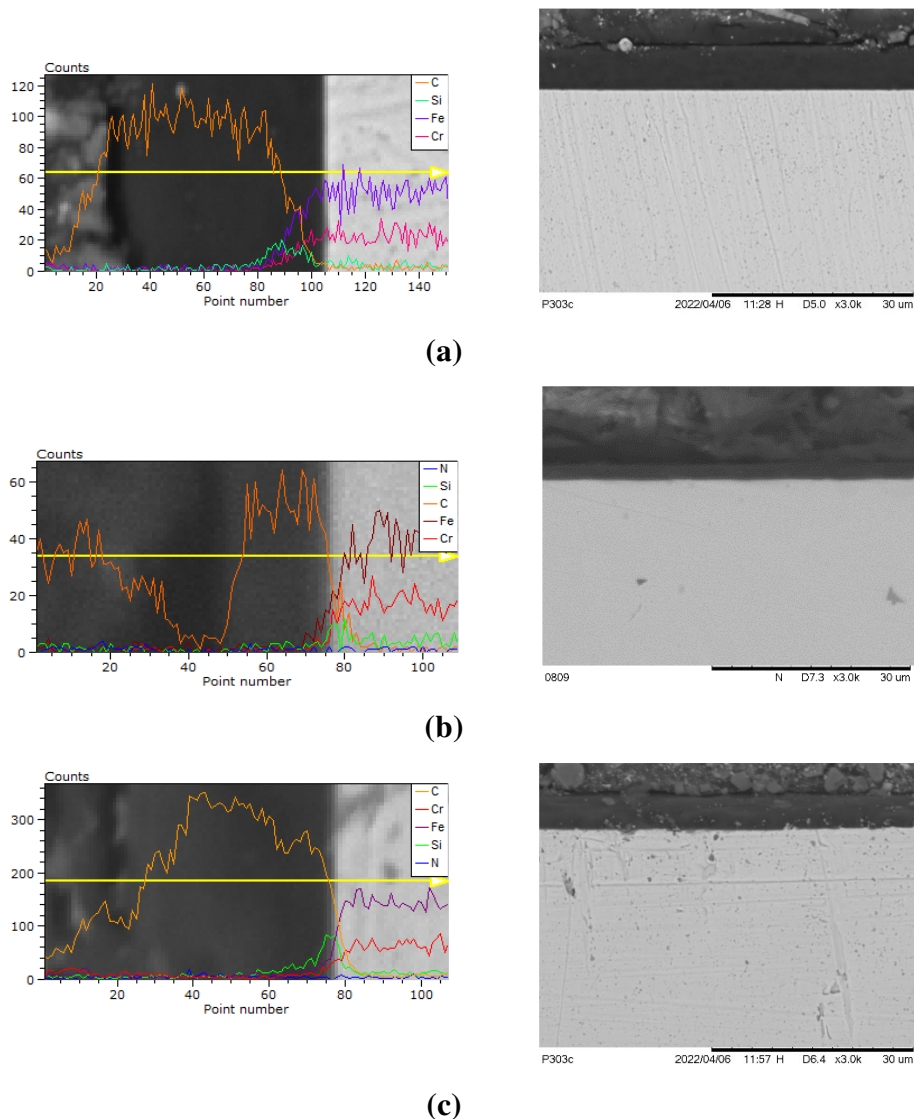
O fenômeno de delaminação e arcos elétricos pode ocorrer devido a deposição multicamadas, podendo ser explicado pela queda da temperatura do tratamento que ocorre entre as etapas de deposição, uma vez que ao decorrer do tratamento a temperatura não se mantém constante, e começa a diminuir. A temperatura do tratamento pode influenciar na deposição do filme, como é observado no trabalho de CEMIN et al (2015), em que a deposição em baixas temperaturas prejudicou a formação do filme sobre o substrato metálico, ocasionando a delaminação dos filmes depositados em temperaturas abaixo de 200 °C. A deposição atingiu temperaturas de 100 °C, se tornando um agravante

e prejudicando as deposições tanto na realização das camadas C-Org como nos filmes DLC. O tempo de tratamento dos filmes DLC também podem ter colaborado para a diminuição da temperatura, devido a dupla deposição do filme DLC ocasionou o dobro de tempo, ocasionando apenas a troca de calor do material.

4.2.2 Metalografia

A análise micrografica da seção transversal das amostras com deposição do filme monocamadas estão apresentadas na Figura 4.5. Observa-se a formação dos filmes de espessura uniformes na superfície do substrato AISI 321H para todos os tratamentos realizados, demonstrando assim a efetiva deposição do filme em substratos metálicos.

Figura 4.5 Metalografia e composição química em linha dos filmes depositados. (a) DLC, (b) DLCN, (c) Grad



Fonte: O autor.

A análise química obtida por EDS via MEV das camadas depositadas evidencia a formação dos filmes DLC sobre o substrato tratado, apresentado na Figura 4.5 (a), podendo ser observado a presença de carbono (C) característico do filme DLC, que diminui em intensidade na direção do substrato, apresentando um aumento na quantidade de silício (Si), proveniente da camada C-Org entre o filme DLC e o substrato, enquanto o ferro (Fe) e cromo (Cr) se tornam evidentes ao analisar a região do substrato.

Nos trabalhos de CAPOTE et al (2018) e CAMPOS et al (2020) é observado a metalografia do filme DLC, apresentando resultado semelhante ao obtido neste trabalho referente a investigação da camada do filme depositado. Observou-se uma fina camada de silício analisada pelo EDS, referente a intercamada entre a camada de carbono do filme DLC e o substrato, em que a porcentagem de silício aumenta entre essas regiões, indicando a presença do silício para a intercamada e a porcentagem de carbono aumenta quando se aproxima da camada do filme DLC.

Analisando a deposição do filme DLC ao substrato, é verificada uma deposição uniforme, com um filme de espessura de $6 \pm 0,11 \mu\text{m}$. De acordo com a literatura, a espessura para o filme a-C:H apresenta-se em torno de 2 - 3,6 μm (SILVA, 2014; CEMIN, 2015; CAMPOS 2020).

O filme DLC apresentou uma espessura maior, podendo ser relacionado ao tipo de tratamento empregado, taxa de deposição que varia de acordo com a tensão e o tempo de tratamento, que apresentam parâmetros diferentes do que verificado na literatura, tal como observado no trabalho de CAPOTE et al (2018), que aplicou tensão de 40 V na deposição, apresentando uma tensão diferente do que neste trabalho (500 V), influenciando na taxa de deposição e que podem afetar a espessura do filme DLC.

Na deposição do filme DLCN é verificado a formação de um filme de espessura uniforme, demonstrado na Figura 4.5 (b), com uma espessura de $3 \pm 0,11 \mu\text{m}$. É previsto na literatura uma espessura para o filme de DLC dopado com nitrogênio em torno de 1 – 2 μm (SON 2017).

A diminuição na taxa de deposição do filme DLCN em relação ao filme DLC pode ser explicada devido a aplicação do gás de nitrogênio no sistema, que causam uma pulverização catódica quando os íons de nitrogênio atingem a superfície (HATADA et al, 2020). Estudos relatam a diminuição da taxa de deposição do filme ao introduzir nitrogênio no tratamento (MABUCHI, 2013; ZHOU 2015; SON, 2017). Este comportamento também foi discutido em Almeida (2020). Através da análise por EDS em linha, é observado a presença de carbono referente ao filme DLC. Na Figura 4.5

também apresenta um pico de silício entre o filme DLCN e o substrato referente a camada de C-Org.

Já o tratamento DLC Grad, apresentado na Figura 4.5 (c), de caráter uniforme, possui uma espessura de $5,0 \pm 0,13 \mu\text{m}$, demonstrando uma espessura intermediária entre o filme DLC e o filme DLCN, devido a deposição em gradiente acomodar as duas formações. Em relação a análise por EDS deste filme, pode ser observado a presença de carbono característico do filme DLC, e apresentado um aumento na quantidade de silício entre o filme DLC e o substrato.

Ao analisar a porcentagem de o nitrogênio na parte superior, meio e final do filme Grad através da análise pontual, representada na tabela 4.2, demonstra-se também a diminuição do nitrogênio e o aumento do carbono, característico para o filme DLC.

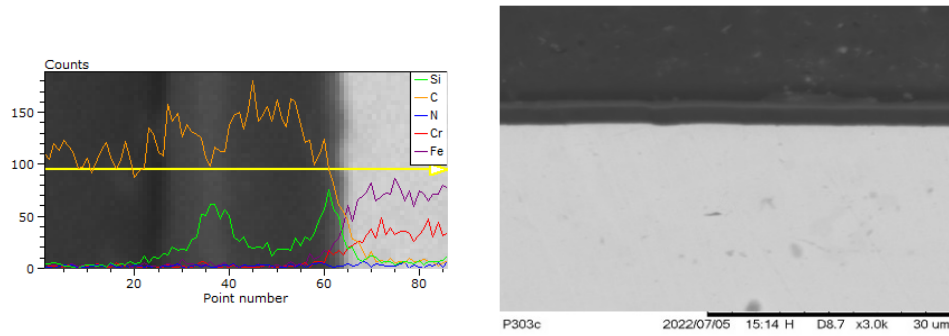
Tabela 4.2 Análise pontual por EDS do filme Grad.

ELEMENTOS	POSIÇÃO 1 (SUPERIOR DO FILME)	POSIÇÃO 2 (MEIO DO FILME)	POSIÇÃO 3 (INTERIOR DO FILME)
CARBONO	87,35	86,75	86,70
NITROGÊNIO	11,00	11,15	13,26
SILÍCIO	1,65	1,15	0,04

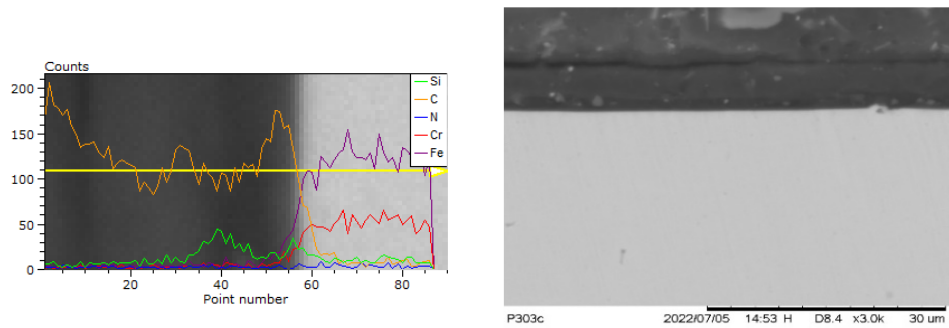
Fonte: O autor.

A análise micrografica da seção transversal das amostras com deposição do filme multicamadas estão apresentadas na Figura 4.6. Observa-se a formação dos filmes uniformes na superfície da amostra.

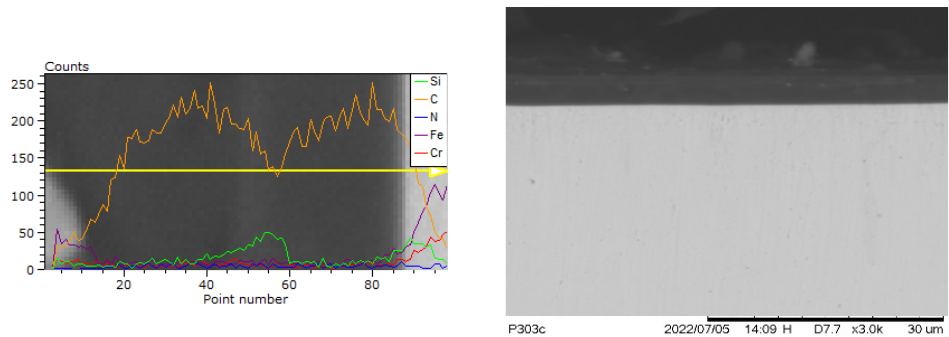
Figura 4.6 Metalografia e composição química em linha dos filmes depositados. (a) DLC+C-Org+DLC, (b) DLC+C-Org+DLCN, (c) DLCN+C-Org+DLCN, (d) DLCN+C-Org+DLC.



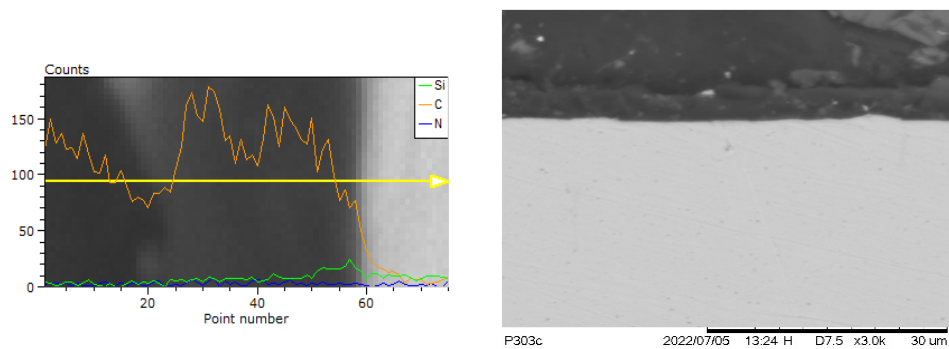
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: O autor.

Os filmes depositados com multicamadas DLC+C-Org+DLC, DLC+C-Org+DLCN, DLCN+C-Org+DLCN e DLCN+C-Org+DLC, são observados na Figura 4.6, e através da análise de EDS, os filmes multicamadas apresentaram dois picos referente ao carbono, devido as duas camadas do filme DLC ou DLCN depositado, e a presença de dois picos de silício referente as camadas de C-Org, uma entre o substrato e a camada do filme DLC ou DLCN e a outra entre as duas camadas do filme DLC e DLCN, demonstrando que a ordenação das camadas foi depositada corretamente. Podendo ser observado resultado semelhante das camadas de carbono e do filme de silício em multicamadas nos trabalhos de SILVA (2014) e CAPOTE et al (2018), o qual realizou a aplicação das multicamadas para aumento da adesão do filme.

Analisando a espessura dos tratamentos estudados, o filme DLC+C-Org+DLC, apresentado na Figura 4.6 (a) apresenta uma espessura de camada de $2,8 \pm 0,07 \mu\text{m}$, sendo a menor obtida entre os filmes depositados.

O filme DLC+C-Org+DLCN, apresentado na Figura 4.6 (b), exibe uma espessura de $6,0 \pm 0,22 \mu\text{m}$, cuja deposição apresenta maior espessura entre os filmes multicamadas.

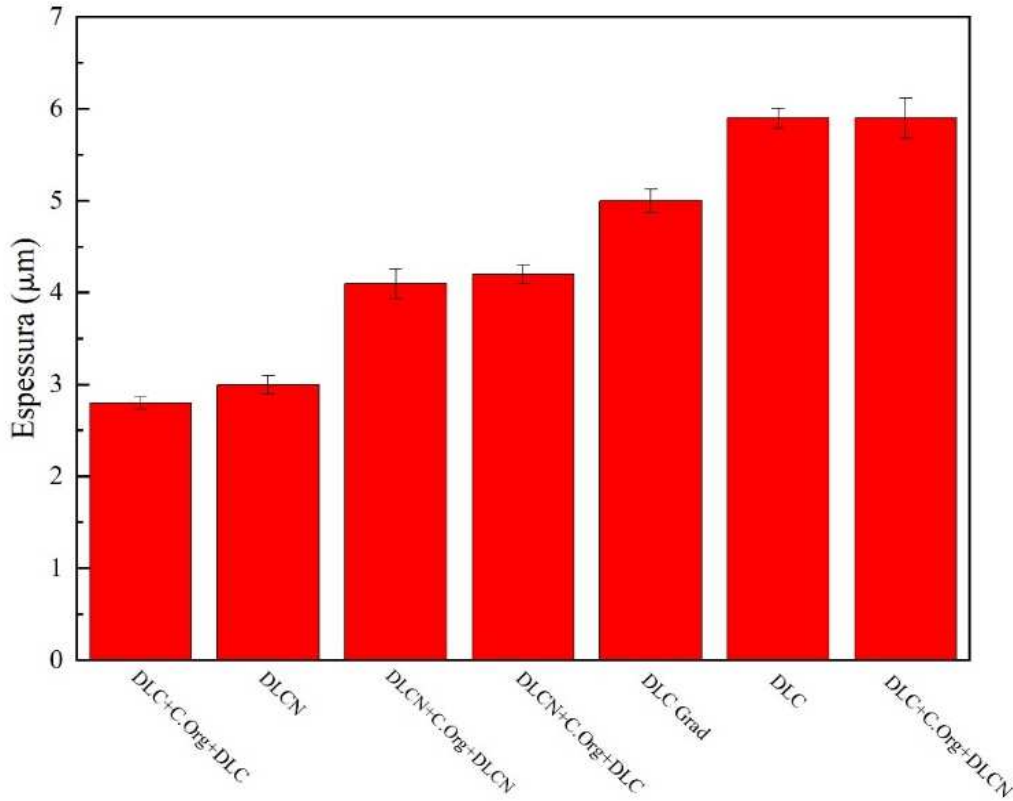
Para o filme DLCN+C-Org+DLCN, demonstrado na Figura 4.6 (c), observa-se uma espessura de $4,1 \pm 0,16 \mu\text{m}$, que é superior ao do filme DLCN, demonstrando que a deposição do filme DLCN aumentou com a aplicação de duas camadas. Não ocorreu um aumento proporcional de duas camadas do filme DLCN comparado ao mesmo filme monocamada, entretanto observa-se que a espessura total do filme multicamadas é maior comparado com o mesmo filme monocamada.

Com o filme DLCN+C-Org+DLC, exibido na Figura 4.6 (d), obtem-se uma espessura de $4,2 \pm 0,10 \mu\text{m}$, que apresenta uma espessura similar ao tratamento DLCN+C-Org+DLCN, indicando que o ordenamento das camadas iniciada pela deposição do filme DLCN mantém a espessura mesmo alterando a segunda camada de deposição, tanto para o filme DLC como DLCN.

Na Figura 4.7 é possível observar a variação de espessuras dos filmes depositados. De forma geral, pode-se verificar que os filmes com maior espessura é o filme DLC e DLC+C-Org+DLCN. O filme DLC Grad. apresentou uma espessura inferior em relação ao filme DLC, entretanto, possui uma espessura superior em comparação aos tratamentos multicamadas DLCN+C-Org+DLC e DLCN+C-Org+DLCN.

Entretanto os filmes multicamadas apresentaram uma espessura inferior ao filme DLC e precisam ser melhor investigado, visto que os filmes multicamadas apresentariam maior espessura devido a aplicação das camadas do filme DLC e DLCN

Figura 4.7 Espessura obtida através da metalografia analisada por MEV.

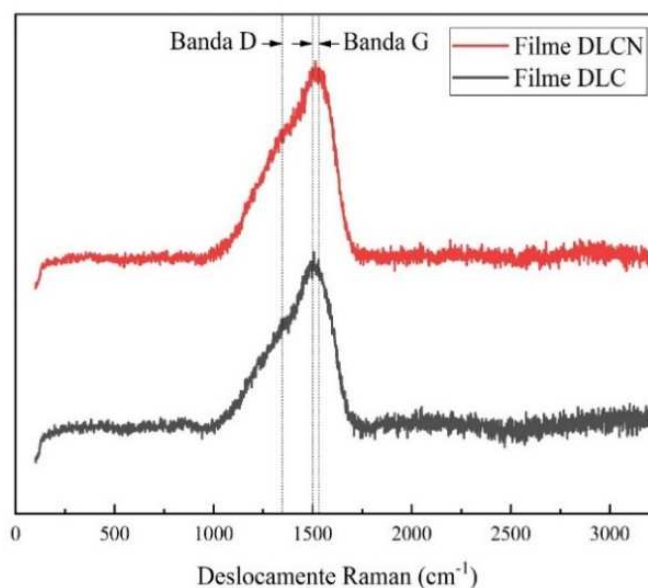


Fonte: O autor.

4.2.3 Espectroscopia Raman

O resultado obtido por espectroscopia Raman e a deconvolução do espectro para observar os picos da banda D e G, apresentado na Figura 4.8, demonstra as características do filme DLC pela presença da banda G entre 1500-1530 cm^{-1} e a banda D em 1330 cm^{-1} . A banda G está relacionado com a ligação do tipo sp^2 o que caracteriza os materiais gráfitico, também indica uma amorfização do filme formado. Já a banda D está relacionado com a alteração angular da ligação sp^2 , devido a presença de hibridização da ligação sp^3 (ROBERTSON, 2002; CASIRAGUI, 2005; CEMIN, 2015; ALMEIDA, 2020a).

Figura 4.8 Espectro Raman das amostras do filme DLC e DLCN.



Fonte: O autor.

Na tabela 4.3 é verificado que a posição da banda G aumenta de 1500 cm^{-1} para o filme DLC para 1510 cm^{-1} para o filme DLCN, podendo estar relacionado com a formação de estruturas cíclicas de átomos de carbono de hibridização nas ligações sp^2 , proporcionada pelo nitrogênio. O aumento na intensidade da banda D para o filme DLC em relação ao filme DLCN está relacionada com os anéis aromáticos, diminuindo a razão de relação $I(D)/I(G)$, que reflete diretamente no aumento da desordem do a-C, apresentando o material com mais ligações sp^3 formado neste trabalho, sendo esta relação de 0,54 para o filme DLC, que aumenta para o valor para 0,65 para o filme DLCN, demonstrando que o filme DLC possui mais ligações sp^3 , no qual estão relacionadas com o aumento de dureza e propriedades mecânicas do filme (CEMIN et al, 2015). A porcentagem atômica de hidrogênio presente no filme DLC, calculado através da equação (3.1), foi de 38 %, indicando a formação de um filme de a-C:H duro segundo classificação proposta por ROBERTSON (2002).

Tabela 4.3 Resultados obtidos da espectroscopia Raman.

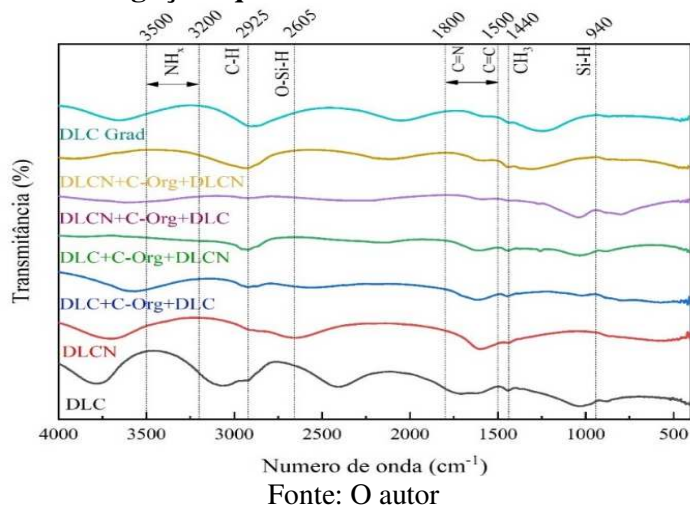
TRATAMENTO	BANDA (D) (cm^{-1})	BANDA (G) (cm^{-1})	I(D)	I(G)	I(D)/I(G)
DLC	1342	1500	606,5	1120	0,54
DLCN	1301	1515	786,5	1196	0,65

Fonte: O autor.

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Na Figura 4.9 é apresentado o espectro FTIR para as amostras tratadas. Observa-se a formação de bandas na região próxima de $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, referente a ligação NH_x , proveniente das ligações com o nitrogênio presente nos filmes DLCN, DLC+C-Org.+DLCN e DLCN+C-Org.+DLCN (KUNDOO et al, 2004). Picos característicos de ligações de C-H (alcanos) são localizados na região de 3100 a 2700 cm^{-1} , referente a presença de carbono e hidrogênio que os filmes possuem, observado em todos os filmes depositados (MOTTA et al, 2004). Observa-se também a presença de ligações C=N, nos filmes DLCN, DLC+C-Org.+DLCN e DLCN+C-Org.+DLCN, e C=C (alcenos), em todas as deposições, na região entre 1800 a 1500 cm^{-1} (AHMED et al, 2012; MORENO-BÁRCENAS, 2019). A banda próxima da 1440 cm^{-1} indica a presença de CH_3 devida as ligações de carbono proveniente dos filmes DLC, observada em todos os filmes depositados (NANDJANTO et al, 2019).

Figura 4.9 Espectro das ligações químicas dos filmes monocamadas e multicamadas.



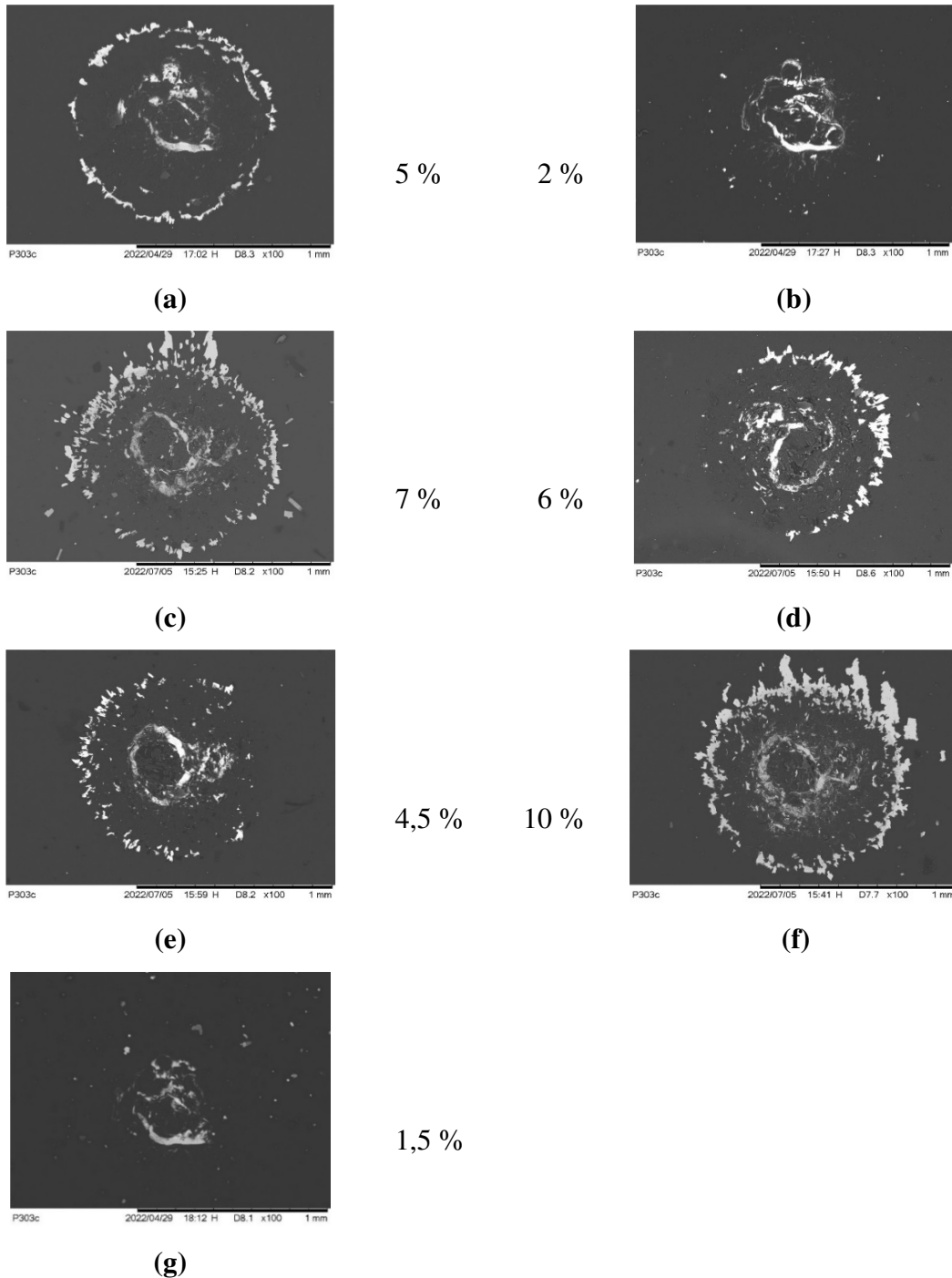
A região entre 900 a 690 cm^{-1} está relacionada a ligações de silício, indicando a presença de ligações Si-H existente devido a camada C-Org depositada, podendo ser referente a camada depositada entre o substrato e o filme e nos filmes multicamadas, o qual a camada C-Org é depositada entre os filmes, apresentando um pico em 940 cm^{-1} para todas as deposições dos filmes (PAIVA, 2010).

4.2.5 Ensaio de Adesão

Através de testes de adesão conforme definidos pela norma VDI 3198, foi possível avaliar a adesão dos filmes depositados sobre o substrato metálico. De forma

geral, todos os filmes apresentaram adesão aceitável de acordo com a norma apresentada. A Figura 4.10 apresenta as indentações produzidas sobre a superfície do aço AISI 321H revestida com filme monocamadas e multicamadas realizando um comparativo sobre os tratamentos realizados a fim de averiguar a melhor disposição das multicamadas depositadas.

Figura 4.10 Análise de adesão dos filmes depositados pela porcentagem de delaminação. (a)DLC, (b) DLCN, (c) DLC+C-Org+DLC, (d) DLC+C-Org+DLCN, (e) DLCN+C-Org+DLCN, (f) DLCN+C-Org+DLC



Fonte: O autor.

Observando as indentações realizadas sobre a superfície dos filmes estudados, obteve-se dois filmes com uma adesão notória, sendo o filme DLC Grad e o filme DLCN, podendo ser explicada devido o filme DLCN ser de caráter mais aderente ao substrato metálico, como observado no trabalho de SHARIFAHMADIAN et al (2019), no qual a deposição utilizando dopagem de nitrogênio demonstrou um alívio de tensões internas, oriundas de ligações do carbono com o nitrogênio formadas na deposição, comprovada pela redução de ligações sp^3 , através do ensaio por espectroscopia Raman, em relação ao filme DLC, ocasionando em uma maior aderência no material metálico. Foi verificado que a adesão do filme DLC Grad proporcionou uma aderência superior em comparação ao filme DLCN, devido iniciar o tratamento com filme DLCN, que aumentou a aderência do filme ao substrato metálico e finalizando com filme DLC que proporcionou um aumento na resistência do filme quando submetido no ensaio pelo indentador.

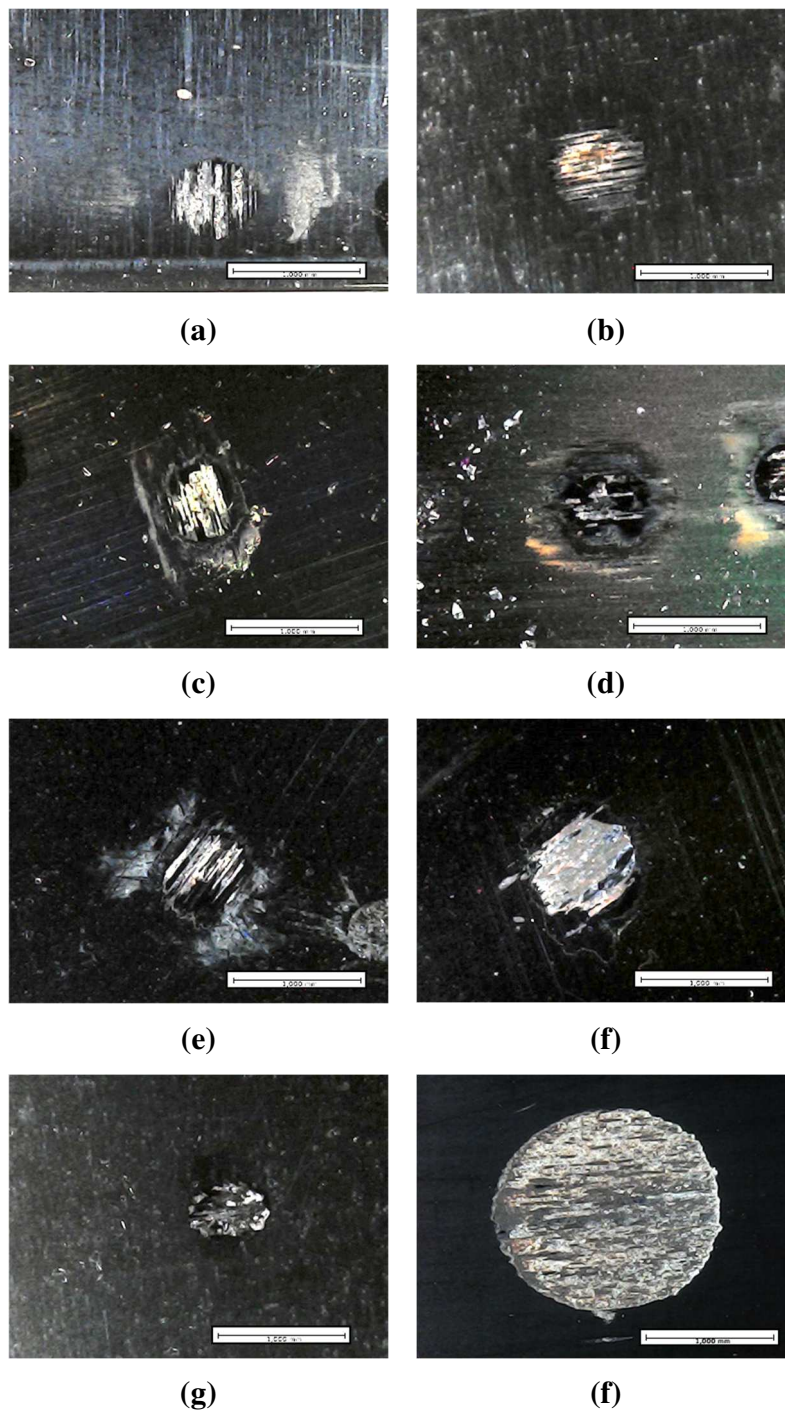
Analisando as deposições com multicamadas, é observado que a deposição DLCN+C-Org+DLCN apresentou aumento na adesão do filme em relação as demais deposições com multicamadas, devido a aplicação de duas camadas do filme DLCN, visto que o filme DLCN já demonstrou ter resultados promissores de adesão, já esperado que o tratamento com multicamadas teria resultado de adesão superior aos demais tratamentos multicamadas.

A deposição DLC+C-Org+DLCN também apresentou aderência relativamente superior aos tratamentos DLC+C-Org+DLC e DLCN+C-Org+DLC, indicando que aplicando o ordenamento das camadas iniciado pelo tratamento DLC e depois o DLCN possui uma aderência melhor. Com este fenômeno pode ser observado que a disposição das camadas pode alterar as propriedades de adesão do filme. É observado também que os tratamentos multicamadas apresentaram uma menor adesão ao substrato em comparação aos tratamentos monocamadas, o que demonstra que os filmes multicamadas apresentam níveis de tensões residuais elevadas ou quebra na regularidade do filme em profundidade, observado por DALIBON et al (2021).

4.2.6 Ensaio de desgaste por esfera fixa

Os ensaios de desgaste foram realizados no aço AISI 321H revestido com os filmes monocamadas e multicamadas do filme DLC, sendo possível observar que todos os filmes depositados aumentaram a resistência ao desgaste do material, apresentando calotas com diâmetros menores do que ao obtido para o material sem tratamento de superfície. A Figura 4.11 apresenta as calotas de desgaste obtidas no tempo de 10 minutos.

Figura 4.11 Imagens de calotas obtidas após ensaio de 10 minutos de desgaste por esfera fixa. (a) DLC, (b) DLCN, (c) DLC+C-Org+DLC, (d) DLC+C-Org+DLCN, (e) DLCN+C-Org+DLCN, (f) DLCN+C-Org+DLC. (g) Grad, (h) Materia Base.



Fonte: O autor

Ao observar a calota do filme DLC, apresentado na Figura 4.11(a), observa-se um mecanismo de desgaste misto de riscamento e rolamento, devido parte das partículas do filme removido deslizarem sobre a superfície do material e outra parte rolarem sobre o mesmo. Esse fenômeno é observado no trabalho de COZZA et al (2011), que apresenta um mecanismo de desgaste misto, ocorrendo simultaneamente o mecanismo de rolamento e riscamento. Pode-se observar ao calcular a altura da calota, que a mesma obteve altura de 3,3 μm , valor este menor que a espessura do filme ($6 \pm 0,11 \mu\text{m}$), demonstrando que o ensaio de 10 minutos não atingiu o substrato.

Em relação ao filme DLCN, apresentado na Figura 4.11(b), observa-se um mecanismo de desgaste misto de riscamento e rolamento, indicando maior presença de mecanismo de riscamento, devido à baixa presença de partículas livres no sistema de ensaio. Ao calcular a altura da calota, a mesma obteve altura de 3,8 μm , apresentando um valor superior a espessura do filme ($3 \pm 0,11 \mu\text{m}$), demonstrando que o ensaio de desgaste atingiu o substrato do material, observado pela coloração laranja na região da calota.

Observando a calota obtida do filme DLC+C-Org+DLC, demonstrado na Figura 4.11 (c), é possível determinar que esta apresentou um mecanismo de desgaste misto de riscamento e rolamento. Ao calcular a altura da calota, observa-se um valor de 3,6 μm , valor este superior a espessura que o filme possui ($2,8 \pm 0,07 \mu\text{m}$), indicando que o desgaste atingiu o substrato metálico.

Em relação ao filme DLC+C-Org+DLCN, apresentado na Figura 4.11 (d), pode-se observar um mecanismo de desgaste misto de riscamento e rolamento, entretanto apresentando mais indícios de mecanismo por rolamento. Ao realizar o cálculo da altura da calota obtida, observa-se uma altura de 3,4 μm , este valor sendo menor que a espessura que o filme possui ($6,0 \pm 0,22 \mu\text{m}$), demonstrando que o ensaio não atingiu o substrato do material.

No filme DLCN+C-Org+DLCN, presente na Figura 4.11 (e), observa-se que o mecanismo de desgaste ocorre de forma mista de riscamento e rolamento, entretanto o mecanismo demonstra predominância de riscamento. No cálculo da altura da calota para este filme, obteve valor de 5,3 μm , este valor sendo maior que a espessura que o filme possui ($4,1 \pm 0,16 \mu\text{m}$), atingindo o substrato.

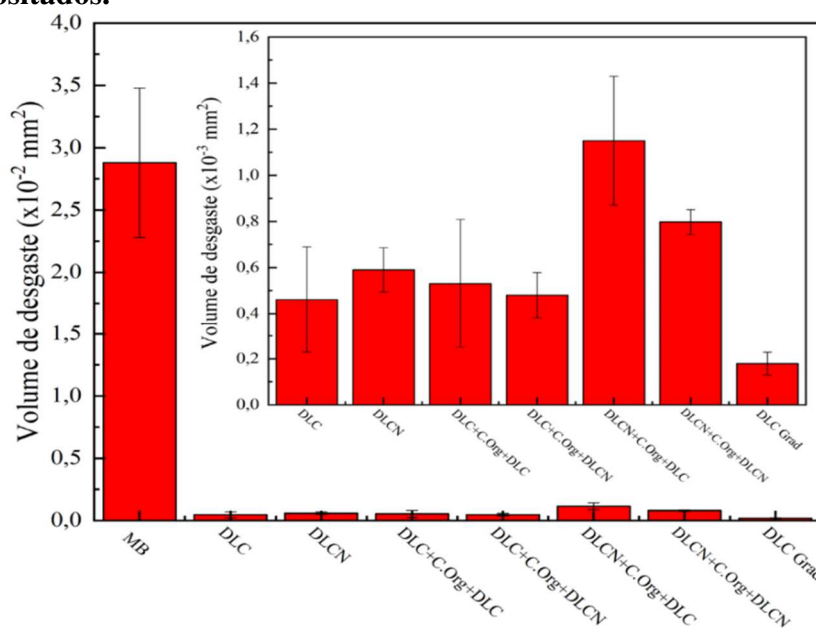
Ao observar a calota do filme DLCN+C-Org+DLC, apresentado na Figura 4.11 (f), observa-se um mecanismo de desgaste por rolamento. Também pode-se observar que, ao calcular a altura da calota, a mesma obteve altura de 4,5 μm , valor este maior que a espessura do filme ($4,2 \pm 0,10 \mu\text{m}$), demonstrando que o ensaio atingiu o substrato.

Em relação ao filme DLC Grad, apresentado na Figura 4.11 (g). Observa-se um mecanismo de desgaste por rolamento. Ao calcular a altura da calota, a mesma obteve altura

de 1,5 μm , apresentando um valor muito menor que a espessura do filme ($5,0 \pm 0,13 \mu\text{m}$), demonstrando que o ensaio de desgaste não chegou a atingir o substrato.

Através da Figura 4.12 é possível visualizar o gráfico do volume de desgaste do material base e dos revestimentos depositados, apresentando um gráfico interno com a ampliação dos resultados, para melhor análise dos resultados obtidos para os tratamentos, visto que a escala dos filmes em relação ao material base ficou muito menor.

Figura 4.12 Volume de desgaste para o ensaio realizado a 10 min no material base e filmes depositados.



Fonte: O autor.

Observa-se que entre os tratamentos depositados, o filme DLC Grad obteve o menor volume de desgaste em comparação aos outros tratamentos, apresentando um volume de desgaste de $1,8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$, indicando que a adesão influenciou no resultado, visto que o filme em gradiente apresentou melhor adesão no substrato metálico aumentou a resistência ao desgaste. É observado no trabalho de BATORY et al (2013) que o filme depositado em gradiente também apresentou resistência ao desgaste superior em relação aos filmes monocamadas. Isto é explicado devido as propriedades de dureza o qual o filme em gradiente possui, sendo superior comparado ao filme monocamada, juntamente com maior adesão do filme ao substrato, demonstrando que são propriedades que influenciam nos resultados.

Analisando o filme DLCN, o volume de desgaste obtido é $6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$, com volume maior do que o filme DLC, indicando que o filme DLCN possui uma resistência ao desgaste inferior ao filme DLC, uma vez que a dopagem do filme com nitrogênio

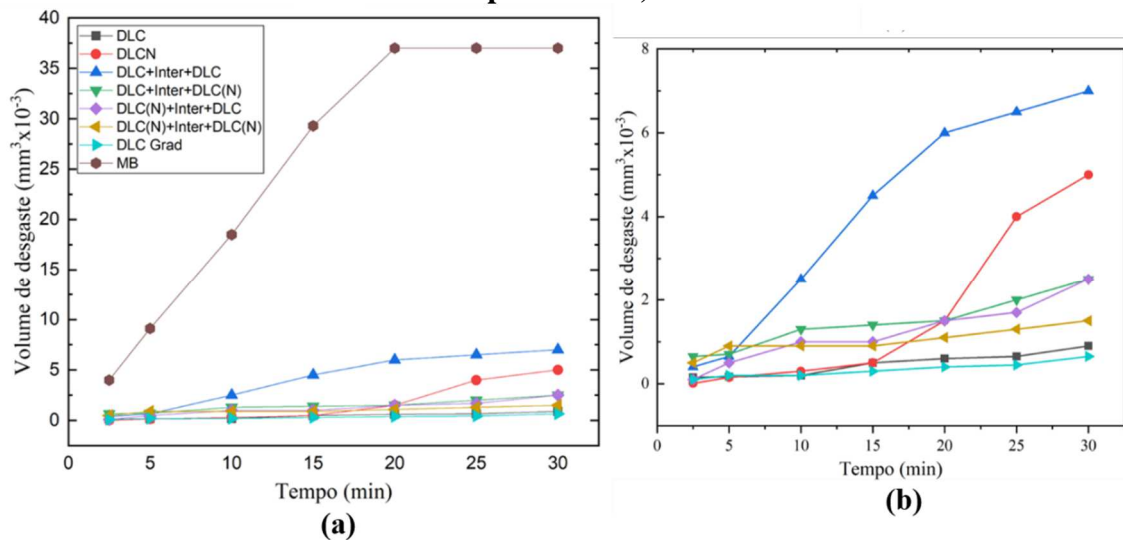
diminui as tensões de compressão e aumentam a adesão no filme, entretanto diminui suas propriedades mecânicas, como observado no trabalho de ALMEIDA (2020). Demonstrando que o filme DLCN possui uma resistência ao desgaste superior ao substrato estudado.

Em relação aos tratamentos com multicamadas, podemos observar que os tratamentos DLC+C-Org+DLC e DLC+C-Org+DLCN apresentaram melhores resultados de resistência ao desgaste em relação aos filmes DLCN+C-Org+DLC e DLCN+C-Org+DLCN. Esse fenômeno pode ser explicado devido o filme DLCN possui uma menor resistência ao desgaste em relação ao filme DLC.

É observada a importância da adesão do filme ao substrato, como visto no filme DLCN+C-Org+DLC. O mesmo apresentou a adesão mais baixa entre os tratamentos, e verificando seu volume de desgaste, demonstra-se que este filme apresenta o maior volume de desgaste, indicando uma menor resistência ao desgaste.

Com os ensaios de desgaste variando o tempo de ensaio, realizados nos filmes monocamadas, multicamadas e no material base, foi possível observar na Figura 4.13 (a) que todos os tratamentos apresentaram uma resistência ao desgaste maior que o material base, mesmo com o aumento no tempo do ensaio.

Figura 4.13 Volume de desgaste para (a) Material base (MB) e filmes produzidos (b) somente com o resultado dos filmes produzidos, sem o resultado do material base.



Fonte: O autor.

Os melhores resultados (maior resistência ao desgaste e estabilidade no volume de desgaste com o aumento da distância percorrida) foram observados para os filmes DLC e DLC Grad, em que os mesmos apresentaram um volume de desgaste inferior aos demais tratamentos, indicando que estes são os revestimentos com melhor resistência ao desgaste mesmo em maiores distâncias percorridas pela esfera de ensaio. Realizando o cálculo da altura da calota no tempo final do ensaio (30min), obteve-se uma altura de 4,8 μm e 4 μm , respectivamente para o filme DLC e DLC Grad, demonstrando que mesmo para o maior tempo de ensaio, a altura das calotas não ultrapassou o valor obtido da espessura dos filmes em questão ($6 \pm 0,11$ e $5 \pm 0,13$ μm respectivamente), não atingindo o substrato.

Em relação ao filme DLCN, o mesmo apresentou uma resistência ao desgaste similar aos filmes DLC e DLC Grad até o tempo de 15 min, após esse período o filme sofreu maior desgaste. Este resultado é explicado devido o filme DLCN ser de caráter mais maleável que o filme DLC devido a adição do nitrogênio que alterou as propriedades mecânicas. Foi realizado o cálculo da altura da calota para a calota obtida no tempo de 30 min de ensaio, e obteve-se uma altura de 3,5 μm . Como o filme possui uma espessura de 3 μm , determina-se que nesse tempo do ensaio o filme já foi removido pelo desgaste e atingiu o substrato.

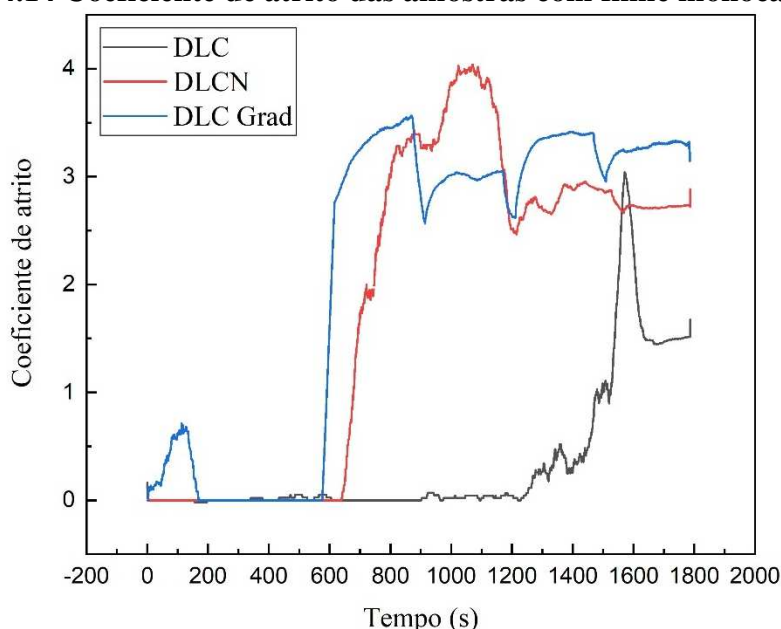
Ao analisar o filme DLC+C-Org+DLC, observa-se que no início do ensaio o mesmo apresentou boa resistência ao desgaste, entretanto após o tempo de 5 min, o filme já apresentou maiores valores de volume de desgaste em relação aos filmes depositados. Ao calcular a altura da calota neste tempo de ensaio, obteve uma altura de 4 μm , e a espessura que o filme apresenta ($2,8 \pm 0,10$ μm) indica que o filme não foi eficiente para resistir ao ensaio de desgaste, e ainda atuou como abrasivo no ensaio, acelerando o processo de desgaste do filme.

Já os filmes DLC+C-Org+DLCN, DLCN+C-Org+DLC e o DLCN+C-Org+DLCN, apresentaram resultados próximos entre si, resultados esses promissores devido apresentarem um baixo volume de desgaste em todo o período de ensaio, indicando que a deposição variando as camadas entre o filme DLC e DLCN podem auxiliar na melhora da resistência ao desgaste do material. Em relação à altura da calota do filme DLC+C-Org+DLCN, observou-se que no tempo de 15 min obteve-se uma calota de 6 μm , o qual apresenta a mesma espessura obtida do filme ($6,0 \pm 0,22$ μm), indicando que após esse tempo o ensaio atingiu o substrato, porém mesmo assim ainda apresentou maior resistência ao desgaste após o tempo de 15 min, indicando que a deposição

multicamadas do DLCN melhorou a resistência do filme em comparação ao filme DLCN monocamada com o aumento do tempo de ensaio.

Foi observado o coeficiente de atrito para o ensaio de desgaste variando o tempo de ensaio para os filmes monocamadas, apresentado na Figura 4.14. Demonstra-se que de forma geral, no início do tempo de ensaio, os filmes apresentaram um baixo coeficiente de atrito, o qual foi aumentando em relação ao tempo de ensaio, isso devido a remoção do filme em relação ao ensaio de desgaste. Porém, o filme DLC apresenta um menor coeficiente de atrito comparado aos filmes DLCN e DLC Grad, devido ao filme DLC ser um lubrificante sólido, como observado no trabalho de WANG et al (2017).

Figura 4.14 Coeficiente de atrito das amostras com filme monocamadas.



Fonte: O autor

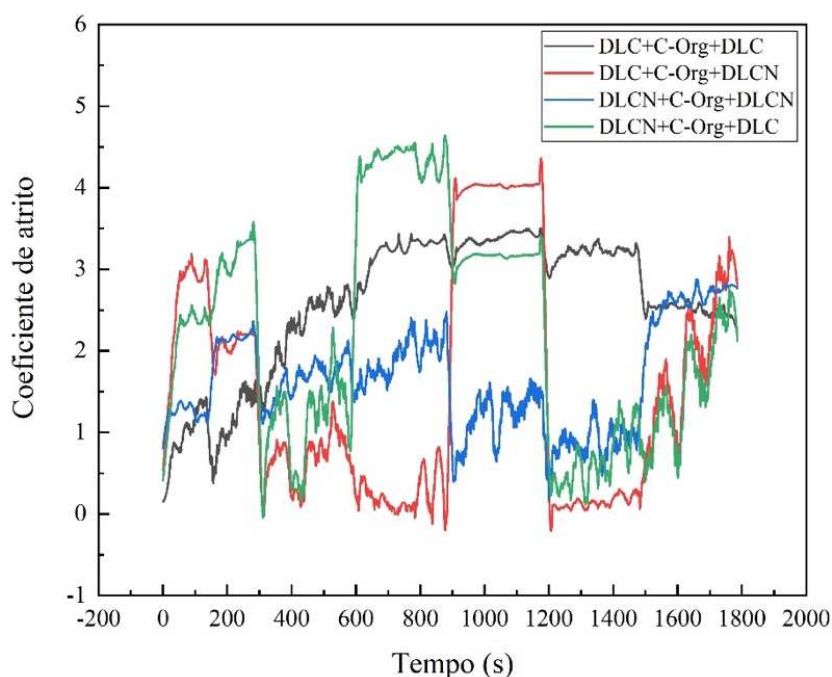
O gráfico de coeficiente de atrito para o filme DLC, apresentado na Figura 4.14, demonstrou uma constância até o tempo de 20 minutos, após este tempo observa-se um aumento do coeficiente de atrito, devido ao filme sofrer um desgaste mais brusco por causa do tempo de ensaio, podendo ser observado no gráfico de volume de desgaste na Figura 4.13, que após esse tempo, o filme tende a aumentar o volume de desgaste. É observado este fenômeno no trabalho de ZOU et al (2012) o qual realiza o ensaio do coeficiente de atrito em função do tempo, demonstrando que em maiores tempo de ensaio aumenta-se o coeficiente de atrito, devido a espessura da camada de filme ser fina e desgastar com o tempo e ensaio. Esse fenômeno também é observado no filme DLC nos tempos finais, devido o filme desgastar e começar a atingir o substrato.

Ao analisar o gráfico do coeficiente de atrito do filme DLCN, apresentado na Figura 4.14, observa-se um coeficiente de atrito muito menor que os demais nos primeiros minutos de ensaio, entretanto após o tempo de 10 minutos, o coeficiente aumenta consideravelmente. Conforme observando no gráfico do volume de desgaste da Figura 4.13, pode-se comprovar que esse aumento do coeficiente de atrito está relacionado com o aumento do volume de desgaste, onde o filme supostamente se rompeu e atingiu o substrato.

Em relação ao filme DLC Grad, cujo coeficiente de atrito é apresentado na Figura 4.14, observa-se uma similaridade no valor do coeficiente de atrito deste filme com o filme DLC até o tempo de 10 minutos. Isso pode ser explicado devido a superfície do filme DLC Grad possuir propriedades semelhantes ao filme DLC. Entretanto o filme após os 10 minutos apresenta um aumento no coeficiente de atrito, cujo valor se mantém próximo do resultado obtido do filme DLCN, mas ainda apresentando um menor volume de desgaste, como observado na Figura 4.13.

O coeficiente de atrito obtido através do ensaio de desgaste variando o tempo de ensaio para os filmes multicamadas é apresentado na Figura 4.15. Observa-se uma irregularidade no coeficiente de atrito ao longo do ensaio do ensaio para todos os filmes multicamadas, muito mais pronunciado para este tipo de deposição comparado aos filmes monocamadas.

Figura 4.15 Coeficiente de atrito das amostras com filme multicamadas.



Fonte: O autor

Ao analisar o coeficiente de atrito do filme DLC+C-Org+DLC, apresentado na Figura 4.15, pode-se observar que o mesmo inicia o ensaio com um coeficiente menor e aumenta durante o percorrer do ensaio. Ao realizar a comparação com o volume de desgaste apresentado na Figura 4.13, observa-se que o coeficiente de atrito está relacionado com o volume de desgaste para esse filme, aumentando o coeficiente de atrito com o aumento do volume de desgaste, devido a remoção do filme.

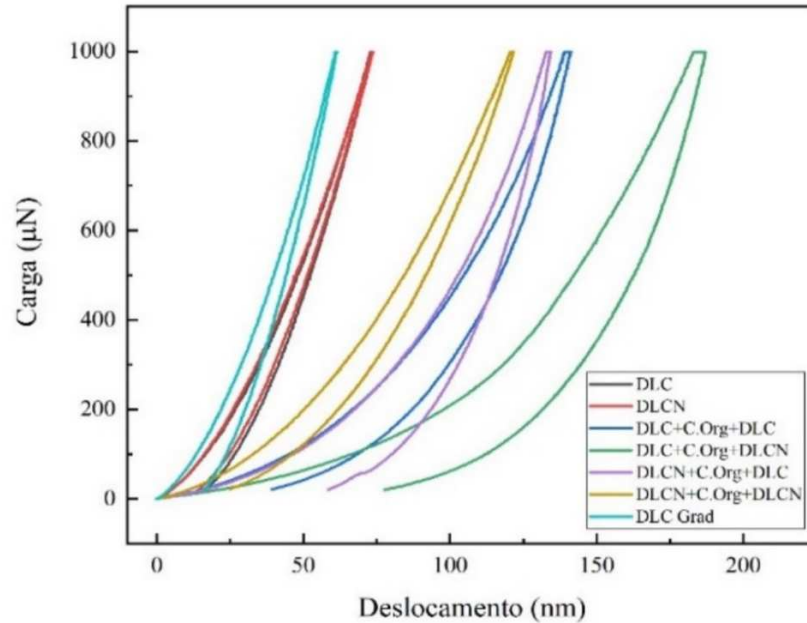
O coeficiente de atrito do filme DLC+C-Org+DLCN e do filme DLCN+C-Org+DLC, apresentados na Figura 4.15, apresentam um caráter semelhante entre si no decorrer do ensaio. Demonstraram uma diminuição do coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio até o tempo de 15 minuto para o filme DLC+C-Org+DLCN e até o tempo de 10 minutos para o filme DLCN+C-Org+DLC, após esse tempo observa-se um aumento do coeficiente de atrito, que decai novamente, e apenas depois do tempo de 25 minutos que os dois filmes tendem a aumentar o coeficiente, relacionado com o aumento do volume de desgaste apresentado na Figura 4.13.

Observando o coeficiente de atrito do filme DLCN+C-Org+DLCN, apresentado na Figura 4.15, o mesmo apresenta um coeficiente de atrito que aumenta em função do tempo do ensaio, entretanto o coeficiente diminui no tempo de 15 minutos, indicando que a segunda camada do filme DLCN foi atingida, e inicia o processo de aumento do coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio.

4.2.7 Ensaio de nanodureza

De forma geral, o gráfico da curva de carga-descarga da nanodureza, apresentado na Figura 4.16, mostra uma curva típica fornecida por um nanoindentador. O método fundamenta-se na noção de que no ponto de carga máxima, o material adquire a forma do penetrador em uma dada profundidade. A curva obtida no ensaio de nanodureza apresenta a profundidade para a carga máxima, isto é, o deslocamento máximo no período de carga e a profundidade final, que é a profundidade residual da impressão após o descarregamento, ambas determináveis a partir dos dados de carga e deslocamento apresentado no gráfico.

Figura 4.16 Curva de carga-deslocamento obtida do ensaio de nanodureza.



Fonte: O autor

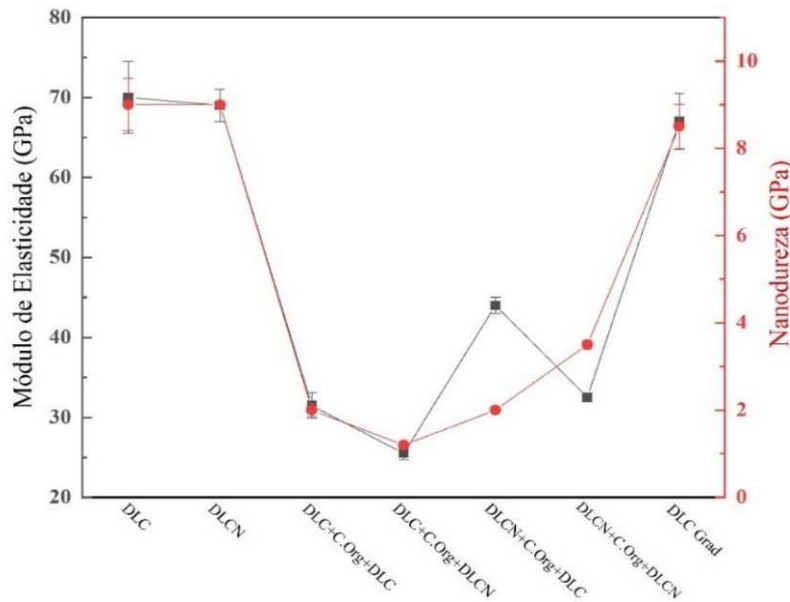
A Figura 4.16 apresenta a curva de carga-deslocamento obtidas no ensaio de nanodureza para todos os filmes produzidos neste trabalho. Nos filmes depositados, apresentados na Figura 4.16, observa-se que o filme DLC Grad apresentou a menor deformação plástica do filme, devido apresentar um deslocamento da carga menor que os filmes DLC e DLCN.

Ao analisar os demais tratamentos, pode-se observar que os filmes multicamadas demonstraram uma deformação plástica maior em comparação aos filmes DLC, DLCN e DLC Grad monocamada. Isso também é observado no trabalho de XU et al (2013), em que a deposição do filme DLC realizada em multicamadas apresentou uma maior deformação plástica em relação ao filme DLC monocamada, justificando que em filmes com multicamadas ocorre a redução de ligações sp^3 , que estão relacionadas também com a diminuição da deformação plástica dos filmes. Entretanto o filme DLCN+C-Org+DLCN, no ensaio de desgaste variando o tempo de ensaio, demonstrou melhor resistência ao desgaste pelo tempo de ensaio.

Observando os filmes DLC+C-Org+DLC e DLCN+C-Org+DLC, estes apresentaram uma deformação plástica próximas entre si, porém o filme com multicamadas DLC apresentou uma menor deformação plástica, com melhor resistência ao desgaste. Ao observar o filme DLC+C-Org+DLCN, apresentou uma maior deformação plástica em comparação com os filmes depositados, mesmo apresentando adesão e resistência ao desgaste maior que o filme DLCN+C-Org+DLC.

A nanodureza e o módulo de elasticidade obtidos através do ensaio de nanodureza para os filmes depositados são observados na Figura 4.17. De forma geral é verificado que os filme DLC, DLCN e DLC Grad apresentaram maiores valores de dureza e módulo de elasticidade em relação aos filmes multicamadas, confirmando assim os resultados anteriores, demonstrando que a resistência ao desgaste e a dureza estão interligados. Em relação ao filme DLC e DLCN, estes apresentaram resultados de módulo de elasticidade de 70 GPa para o filme DLC e 69 GPa para o filme DLCN, com dureza de 9 GPa para os dois filmes. Observa-se, na literatura, como observado no trabalho de FAYED (2021), que o filme de DLC pode apresentar módulo de elasticidade entre 45-85 GPa com dureza entre 4,5 – 10 GPa.

Figura 4.17 Gráfico do módulo de elasticidade e nanodureza dos filmes depositados.



Fonte: O autor

Analisando os filmes multicamadas em relação a dureza, que pode ser definida como a resistência do material à uma deformação plástica localizada que os filmes possuem, e o módulo de elasticidade para medir resistência a deformação elástica dos filmes, pode-se perceber que estas são propriedades que estão relacionadas entre si, visto que a redução de dureza para os filmes multicamadas acarretou a diminuição do módulo de elasticidade, cujo resultado também é observado nos filmes monocamadas.

Esta relação entre a dureza e o módulo de elasticidade foi observado no trabalho de LOGOTHETIDIS et al (2002) e no trabalho de ZU et al (2013), demonstrando a diminuição do módulo de elasticidade para os filmes multicamadas, que está relacionado

com a estrutura dos filmes devido a redução de ligações sp^3 , como explanado anteriormente, que estão relacionadas também com a diminuição da deformação plástica dos filmes e subsequente na dureza dos filmes.

Os tratamentos DLC+C-Org+DLC e DLCN+C-Org+DLC apresentaram valor de dureza de 2 GPa. Entretanto o filme DLCN+C-Org+DLC apresentou um maior módulo de elasticidade, devidamente a camada do filme DLCN depositada nesta configuração do sistema, atuando mesmo após o rompimento da camada DLC aplicada na parte superior. Podendo ser justificado devido a camada do filme DLCN, aplicada no sistema, o qual pode possuir um módulo de elasticidade menor que o filme DLC.

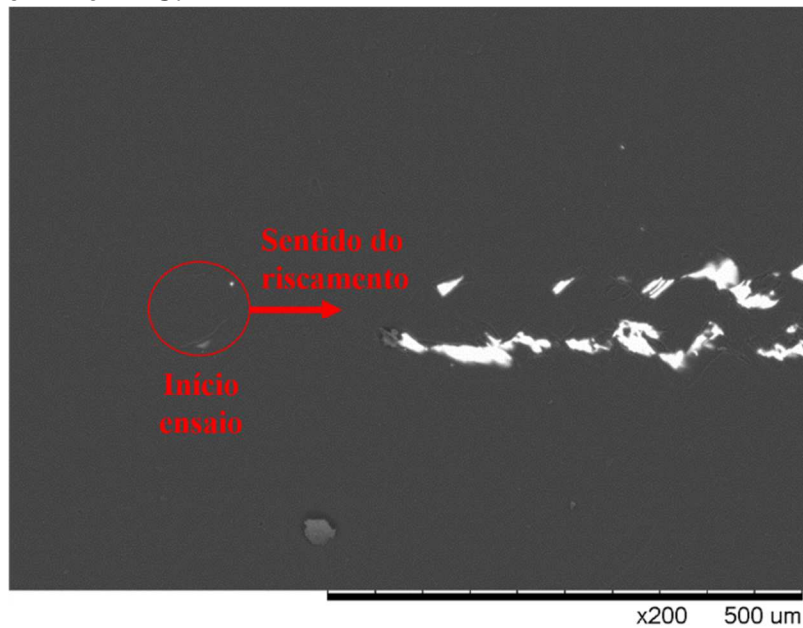
Ao observar que o filme DLCN+C-Org+DLCN, promissor em relação aos filmes multicamadas no ensaio de adesão e no ensaio de desgaste, o mesmo apresentou uma dureza maior em relação aos filmes multicamadas, apresentando uma dureza de 3,5 GPa, confirmando que a resistência ao desgaste está relacionada com dureza do revestimento.

Ao observar o filme DLC+C-Org+DLCN, este apresentou uma menor dureza, com valor de 1,2 GPa, e menor módulo de elasticidade em comparação com os filmes depositados, também relacionado com a baixa adesão ao substrato, indicando que a dureza e o módulo de elasticidade influencia na adesão do filme ao substrato.

4.2.8 Ensaio de riscamento (scrath test)

Os ensaios de riscamento foram apresentados de forma que os valores de carga-deformação correspondessem ao desprendimento do filme em relação ao substrato, analisado via MEV, como pode-se observar na Figura 4.18, em que o início do ensaio do filme DLC demonstra que o filme é removido e exposto o substrato. Também, para analisar os filmes depositados em relação ao ensaio de riscamento, foi empregado os valores de força normal pela distância apresentado na Figura 4.18 para os diferentes tipos de carga (Lc1, Lc2). A carga Lc1 é denominada como carga correspondente ao aparecimento de trincas no filme, enquanto a carga Lc2 é apresentada como carga crítica correspondente ao desprendimento do filme, o qual apresenta uma oscilação no coeficiente de atrito a partir deste ponto, entrando em contato direto com o substrato.

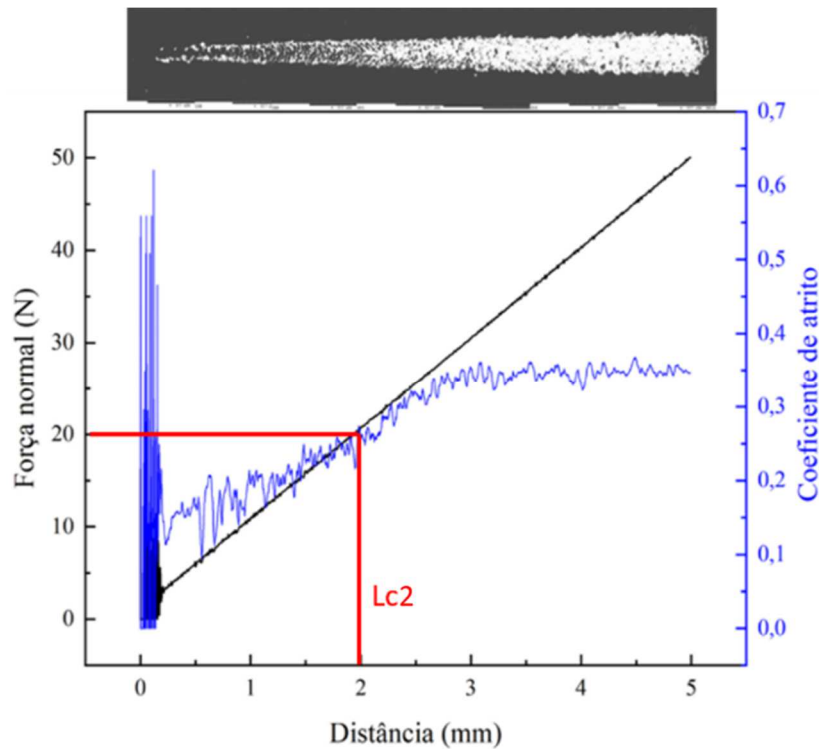
Figura 4.18 Micrografia obtida por MEV da região inicial do ensaio de riscamento obtido para o filme DLC.



Fonte: O autor

Ao analisar o filme DLC, apresentado na Figura 4.19, pode ser observado no início do gráfico da distância (mm) pela força (N), uma variação elevada do coeficiente de atrito e da força normal, demonstrando o primeiro contato da ponteira utilizado no ensaio com o filme, sendo essa região determinada como a carga $Lc1$. Em relação ao coeficiente de atrito do filme DLC, apresentado na Figura 4.19, ocorre o aumento da carga aplicada no ensaio o qual diminui o coeficiente de atrito, observado na metalografia pelo desprendimento do filme e aparecimento das regiões do substrato, apresentando a região do $Lc2$, e assim denominada carga crítica para o rompimento do filme. Este fenômeno ocorre no início do ensaio em que a ponteira ainda está em contato direto com o filme, apresentando um valor de $Lc2$ de 20 N.

Figura 4.19 Força normal e coeficiente de atrito em função da distância percorrida pelo endentador obtida para o filme DLC.

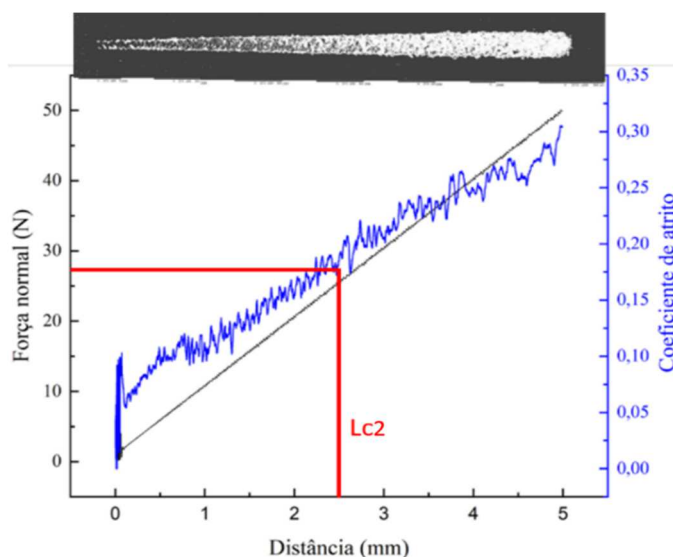


Fonte: O autor

Foi observado nos trabalhos como de SILVA (2013) e MARIANO (2017) um valor de carga crítica $Lc2$ entre 10-12 N, isso devido a diferença de espessuras entre os filmes depositados, onde nos trabalhos citados a espessura varia entre 1,5-2 μm e para este trabalho o filme DLC apresenta espessura de 6 μm , indicando que com um filme mais espesso, maior é a carga crítica necessária. No trabalho de BASTOS (2015) é relatado que a carga crítica no ensaio de riscamento para o filme DLC é apresentada entre 23-27 N, e para o filme DLC apresentado neste trabalho a carga crítica é de 20 N, apresentando valores próximos devido a espessura do filme DLC obtivo por BASTOS (2015) ser entre 8-12 μm .

Para a filme DLCN, apresentado na Figura 4.20, também se observa uma oscilação no início do gráfico do coeficiente de atrito, e a partir deste ponto o coeficiente de atrito começa a aumentar de acordo com a força normal aplicada. O filme DLCN começou a romper logo no início do ensaio, entretanto apenas na distância 2,5mm ocorreu a remoção do filme e contato direto com o substrato, podendo ser observado pela variação da oscilação nesta distância apresentado na $Lc2$ nesta região, demonstrando um valor de carga crítica $Lc2$ de 28 N na região de rompimento do filme.

Figura 4.20 Força normal e coeficiente de atrito em função da distância percorrida pelo endentador obtida para o filme DLCN.

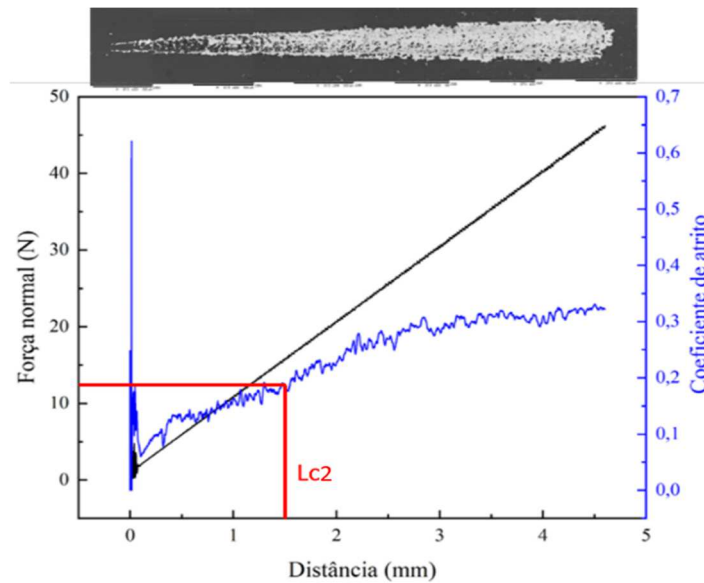


Fonte: O autor

Ao comparar o resultado do riscamento obtido para o filme DLC com o filme DLCN, observa-se uma maior distância para ocorrer o rompimento do filme e um valor de carga crítica superior para o filme DLCN, indicando uma maior resistência ao ensaio de riscamento, corroborado com o ensaio de adesão, no qual o filme DLCN demonstrou maior aderência ao substrato comparado ao filme DLC. Nos trabalhos de TOMIELLO (2018) e SANTOS (2022) é relatado que a adesão do filme ao substrato é um parâmetro importante na resistência ao riscamento para os filmes DLC, devido a carga crítica do rompimento ser empregada para avaliar a força de adesão de filmes finos depositados sobre substratos, e esse menor valor significa que a adesão foi prejudicada.

Para o filme DLCN+C-Org+DLC, observado na Figura 4.21, a carga crítica Lc2 apresentou um valor de 13 N para rompimento do filme, o qual ocorreu na distância de 1,5 mm, apresentando assim a menor distância de rompimento em relação aos demais tratamentos. O mesmo apresentou um resultado no ensaio de adesão, dureza e resistência ao desgaste relativamente inferior em comparação aos filmes monocamadas e multicamadas.

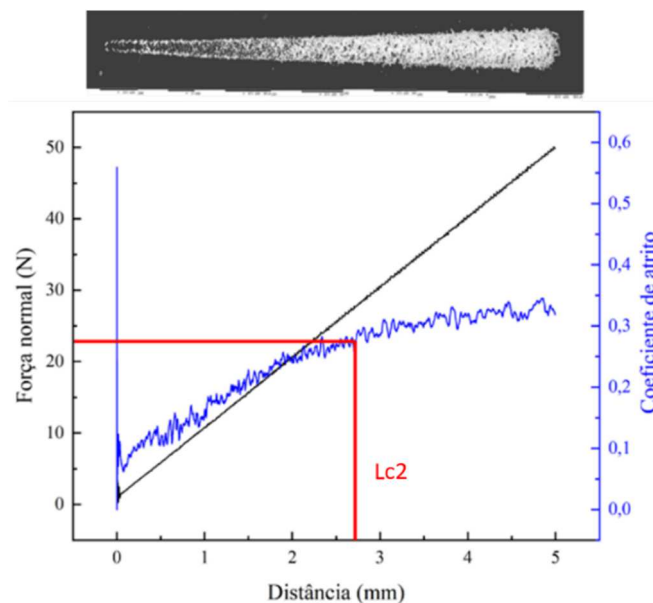
Figura 4.21 Força normal e coeficiente de atrito em função da distância percorrida pelo endentador obtida para o filme DLCN+C-Org+DLC.



Fonte: O autor

O filme DLC Grad, observado na Figura 4.22, deslocou na distância de aproximadamente 2,75 mm com uma carga crítica Lc2 de 23,5 N, entretanto apresentou uma distância de rompimento pela carga maior do que os demais filmes, demonstrando que o filme depositado em gradiente obteve um melhor resultado na resistência ao riscamento, podendo ser observado que o mesmo apresentou melhores resultados em relação ao ensaio de adesão.

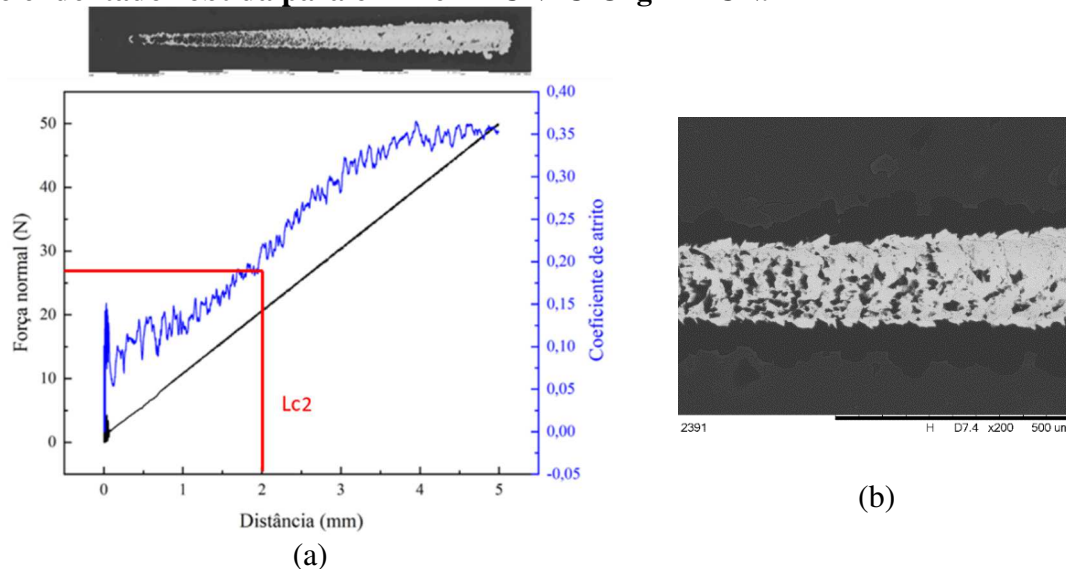
Figura 4.22 Força normal e coeficiente de atrito em função da distância percorrida pelo endentador obtida para o filme DLC Grad.



Fonte: O autor

Analisando o filme DLCN+C-Org+DLCN, observado na Figura 4.23 (a), o filme rompeu na região de uma carga crítica Lc_2 de 27 N em uma distância de 2 mm, mesma distância que ocorreu o rompimento do filme DLC, corroborando também com o ensaio de adesão, onde o filme DLCN+C-Org+DLCN apresentou uma adesão similar com o filme DLC. Pode-se observar na Figura 4.22 (b), sendo esta uma região do ensaio de riscamento, que ocorreu a remoção de duas camadas do filme depositado, através da diferença de coloração entre o filme, uma com coloração clara e outra mais escura, sendo possivelmente as camadas depositadas do filme DLCN demonstrando a deposição das multicamadas do filme.

Figura 4.23 Força normal e coeficiente de atrito em função da distância percorrida pelo endentador obtida para o filme DLCN+C-Org+DLCN.



Fonte: O autor

5 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que foi possível realizar a deposição do filme DLC na liga de aço inoxidável AISI321H, em que a estrutura dos filmes DLC e DLCN são comprovadas através das caracterizações por espectroscopia Raman e infravermelho. Os filmes produzidos apresentaram adesão adequada ao substrato, com o mínimo de delaminação dos filmes. Foi possível observar um aumento na resistência ao desgaste em relação ao material estudado, demonstrando que a aplicação dos filmes é promissora para melhorar as propriedades superficiais do material estudado.

A realização da deposição do filme DLC dopado com nitrogênio aumentou a adesão do filme em contato com o material metálico. Entretanto o filme DLCN apresenta uma resistência ao desgaste inferior ao filme DLC, mas a diferença é relativamente baixa, demonstrando que o filme DLCN possui além de uma ótima aderência, mantém uma dureza relativamente similar ao filme DLC, possui uma resistência ao desgaste similar ao filme DLC.

A deposição dos filmes disposta em multicamadas demonstrou que os tratamentos apresentaram delaminação e formação de arcos elétricos, obtendo filmes heterogêneo com aberturas que facilitara o seu desprendimento da superfície dos metais. A formação de delaminação pode ocorrer devido situações que ocorrem durante a realização do tratamento, como a queda de temperatura durante o processo de deposição, que interfere na deposição, mas demonstra que a redução do tempo de deposição possa solucionar o problema em questão.

Entretanto os filmes multicamadas demonstraram uma aderência razoável ao substrato, aumentando a resistência ao desgaste em relação ao material estudado, indicando que são filme que podem ser aplicados para melhorar a resistência do material estudado, entretanto possuem alterações à serem aprimoradas, como no tratamento para otimizar a formação dos filmes multicamadas.

Pode-se destacar em relação aos tratamentos multicamadas, o filme DLCN+C-Org+DLCN, que apresentou ótimos resultados em relação ao ensaio de adesão, resistência ao desgaste e no ensaio de riscamento em comparação aos demais filmes multicamadas, devido a aplicação das camadas do filme DLCN, que melhora a adesão do filme ao substrato mantendo a resistência ao desgaste do filme.

Em relação a deposição do filme DLC Grad, realizada, apresentou resultados superiores na resistência ao desgaste e no ensaio de riscamento em relação aos demais filmes monocamadas e multicamadas, juntamente com o menor índice de delaminação, com deposição totalmente uniforme na superfície do material. A junção das propriedades dos filmes DLCN e DLC depositados em gradiente do filme, aumentou a aderência ao substrato devido o início do tratamento começar com a deposição do filme DLCN que possui propriedades mais aderentes e finalizar o tratamento com o filme DLC que apresentou melhores resultados na resistência ao desgaste.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, MUKHTAR H.; BYRNE, JOHN A. (2012). Effect of surface structure and wettability of DLC and N-DLC thin films on adsorption of glycine, 258(12), 0–5174. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.162

ANKHA, M. D. V., SILVA, E. A. A. DE M., PRADO, R. F. DO., CAMALIONTE, M. P., VASCONCELLOS, L. M. R. DE., RADI, P. A., SOBRINHO, A. S. DA S., VIEIRA, L., CARVALHO, Y. R., (2019) Effect of DLC films with and without silver nanoparticles deposited on titanium alloy, brazilian dental journal 30(6): 607-616 <http://dx.doi.org/10.1590/0103-6440201902708>.

ALMEIDA, L. S. A R M SOUZA, L H COSTA, E C RANGEL, M D MANFRINATO E L S ROSSINO, Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti6Al4V substrate. Materials Research Express, v. 7, n. 6, p. 1-18, 3 jun. 2020a.

ALMEIDA, L. S.; SOUZA, A. R. M. DE; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S., Estudo do efeito dos parâmetros do tratamento da limpeza a plasma na adesão e resistência ao desgaste de filmes DLC em liga de Ti6Al4V. Revista Brasileira de Aplicações a Vácuo, Campinas, v. 39, n. 1, p. 42-55, 6 abr. 2020b.

ANTÔNIO, C. A., Deposição de filmes por plasma eletrolítico em ligas de alumínio. 2011. 96 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/88448>>.

ANTÔNIO JUNIOR, C. A.; Estudo do Efeito do Filme DLC na Resistência a Corrosão e Desgaste da Liga Al7050-T7451. 2020. Trabalho de Pesquisa (Iniciação Científica) – Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, Centro Paula Souza – CEETEPS, Sorocaba/SP, 2020.

ARAÚJO, M, A. Deposição e caracterização de revestimentos diamond-like carbon (DLC) sobre substrato de titânio. 2017. Dissertação (Mestrado - Instituto de Ciências

Exatas e Biológicas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências)
- Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

BA, E. C. T.; DUMONT, M. R.; MARTINS, P. S., PINHEIRO, B. DA S., CRUZ, M. P. M. DA, BARBOSA, J. W., Deconvolution process approach in Raman spectra of DLC coating to determine the sp³ hybridization content using the ID/IG ratio in relation to the quantification determined by X-ray photoelectron spectroscopy, *Diamond and Related Materials*, Volume 122, 2022, 108818, ISSN 0925-9635, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108818>.

BASTOS, ANDRÉ VASCONCELLOS. *Triboquímica Analítica de Filmes à Base de Carbono*. Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE). Junho/2015.

BAKOGLIDIS, K, D. *Low Friction and Wear Resistant Carbon Nitride Thin Films for Rolling Components Grown by Magnetron Sputtering*. Thin Film Physics Division Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM) - Linköping University, Linköping, 2015.

BATORY, D., JEDRZEJCZAK, A., SZYMANSKI, W., NIEDZIELSKI, P., FIJALKOWSKI, M., LOUDA, P., MUSIL, J. (2015). Mechanical characterization of a-C:H:SiO_x coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method. *Thin Solid Films*, 590, 299–305. doi:10.1016/j.tsf.2015.08.017.

BERG, J. *Introduction to interfaces and colloids*. [S.l.]: World Scienti Publishing Company Incorporated, 2009. 10, 19, 21

BONETTI, L. F., CAPOTE, G., SANTOS, L. V., CORAT, E. J., & TRAVA-AIROLDI, V. J. (2006). Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. *Thin Solid Films*, 515(1), 375–379. doi:10.1016/j.tsf.2005.12.154

CAMPOS, L. A. P., ALMEIDA, L.S., SILVA, B.P. et al. Evaluation of Nitriding, Nitrocarburizing, Organosilicon Interlayer, Diamond-Like Carbon Film and Duplex 46

Plasma Treatment in the Wear and Corrosion Resistance of AISI 4340 Steel. *J. of Materials Eng and Perform* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05277-9>

CAPOTE, G., L. F. BONETTI; L.V. SANTOS; E. J. CORAT; V. J. TRAVA-AIROLDI (2006). Influência da intercamada de silício amorfo na tensão total e na aderência de filmes de DLC em substrato de Ti6Al4V. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 1, 5-10, 2006

CAPOTE, G., CORAT, E. J., & TRAVA-AIROLDI, V. J. (2014). Deposition of amorphous hydrogenated carbon films on steel surfaces through the enhanced asymmetrical modified bipolar pulsed-DC PECVD method. *Surface and Coatings Technology*, 260, 133–138. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.09.046.

CAPOTE, G., LUGO, D. C., GUTIÉRREZ, J. M., MASTRAPA, G. C., & TRAVA-AIROLDI, V. J. (2018). Effect of amorphous silicon interlayer on the adherence of amorphous hydrogenated carbon coatings deposited on several metallic surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 344, 644–655. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.03.093

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, v. 72, n. 8, p. 085401.1-085401.14, 2005.

CEMIN, F. Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercamadas contendo silício. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado-Engenharia e Ciência dos Materiais) -Universidade de Caixas do Sul, Caxias do Sul, 2015.

COZZA, R.C. Estudo do Comportamento do Coeficiente de Desgaste e dos Modos de Desgaste Abrasivo em ensaios de desgaste micro abrasivo. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo – Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006.

COZZA, R.C., J.D.B. DE MELLO; D.K. TANAKA; R.M. SOUZA (2007). Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. , 263(1-6), 111–116. doi:10.1016/j.wear.2007.01.099

COZZA, R.C., TANAKA DK, SOUZA RM (2011) Friction coefficient and wear mode transition in micro-scale abrasion tests. *Tribol Int* 44:1878–1889. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.08.006>

CHOY, K.-L., FELIX, E. (2000). Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates. *Materials Science and Engineering: A*, 278(1-2), 162–169. doi:10.1016/s0921-5093(99)00569-9

CUI, MINGJUN; PU, JIBIN; LIANG, JUN; WANG, LIPING; ZHANG, GUANGAN; XUE, QUNJI (2015). Corrosion and tribocorrosion performance of multilayer diamond-like carbon film in NaCl solution. *RSC Adv.*, (), 10.1039.C5RA21207C–. doi:10.1039/C5RA21207C

CUI, MINGJUN; PU, JIBIN; ZHANG, GUANGAN; WANG, LIPING; XUE, QUNJI (2016). The corrosion behaviors of multilayer diamond-like carbon coatings: influence of deposition periods and corrosive medium. *RSC Adv.*, 6(34), 28570–28578. doi:10.1039/c6ra05527c.

CHEN, H., NIELSEN, M. L., GOLD, C. J., DILLON, R. O., DIGREGORIO, J., & FURTAK, T. (1992). Growth of diamond films on stainless steel. *Thin Solid Films*, 212(1-2), 169–172. doi:10.1016/0040-6090(92)90516-e.

COUDERC, P., & CATHERINE, Y. (1987). Structure and physical properties of plasma-grown amorphous hydrogenated carbon films. *Thin Solid Films*, 146(1), 93–107. doi:10.1016/0040-6090(87)90343-9

DALIBON, E. L., MOREIRA, R. D., GUITAR, M. A., TRAVA-AIROLDI, V. J., & BRÜHL, S. P. (2021)., 118, 108507. doi:10.1016/j.diamond.2021.108507

DAMASCENO, J.C; CAMARGO JR, S.S; FREIRE JR, F.L; CARIUS, R (2000). Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates. , 133-134(none), 247–252. doi:10.1016/s0257-8972(00)00932-4.

DAVIS, C. A. (1993). A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. *Thin Solid Films*, 226(1), 30–34. doi:10.1016/0040-6090(93)90201-y

DUFRENE, S. M. M., CEMIN, F., SOARES, M. R. F., AGUZZOLI, C., MAIA DA COSTA, M. E. H., BAUMVOL, I. J. R., & FIGUEROA, C. A. (2014). Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement. *Surface and Coatings Technology*, 258, 219–224. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.09.024.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications. New York: Springer, 2008.

FAYED, S. M., CHEN, D., LI, S., ZHOU, Y., & WANG, H. (2021). Effect of Bias Voltage on Characteristics of Multilayer Si-DLC Film Coated on AA6061 Aluminum Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(1), 743–759. doi:10.1007/s11665-020-05397-2

FAYED, S. M., CHEN, D., LI, S., ZHOU, Y., WANG, H., SADAWY, M.M., Corrosion behavior and passive stability of multilayer DLC-Si coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 431, 2022, 128001, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128001>

FERRARI, A. C, RODIL S. E, ROBERTSON J. Resonant Raman spectra of amorphous carbon nitrides: The G peak dispersion. *Diamond and Related Materials*, 12(02):905–910, 2003.

FRANCESCHINI, D. F.; FREIRE, F. L.; SILVA, S. R. P. Influence of precursor gases on the structure of plasma deposited amorphous hydrogenated carbon–nitrogen films. *Applied Physics Letters*, [s.l.], v. 68, n. 19, p.2645-2647, 6 maio 1996.

FORSICH, C., HEIM, D., & MUELLER, T. (2008). Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrided

and postoxidized steel deposited by DC-PACVD. *Surface and Coatings Technology*, 203(5-7), 521–525. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.05.04

GHAZANI, S. M.; EGHBALI, B. Characterization of the hot deformation microstructure of AISI321 austenitic stainless steel. *Materials Science&Engineering A*. 730(2018) p.380-390, 2018.

GRILL, A., & PATEL, V. (1993). Stresses in diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 2(12), 1519–1524. doi:10.1016/0925-9635(93)90023-u

GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials*, v. 8, n. 2-5, p. 428-434, 1999.

HARIGAI, T.; TAMEKUNI, K.; LIJIMA, Y.; DEGAI, S.; TONIMOTO, T.; SUDA, Y.; TAKIKAWA, H.; TAKAGO, S.; YASUI, H.; KANEKO, S.; Wear-resistive and electrically conductive nitrogen-containing DLC film consisting of ultra-thin multilayers prepared by using filtered arc deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 58, 2019. doi:10.7567/1347-4065/ab1472.

HUANG, Y., WANG, Q., WANG, M., FEI, Z., & LI, M. (2012). Characterization and analysis of DLC films with different thickness deposited by RF magnetron PECVD. *Rare Metals*, 31(2), 198–203. doi:10.1007/s12598-012-0491-x

JING, P. P., MA, D. L., GONG, Y. L., LUO, X. Y., ZHANG, Y., WENG, Y. J., & LENG, Y. X. (2021). Influence of Ag doping on the microstructure, mechanical properties, and adhesion stability of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126542. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126542

KIMURA, T., YANAI, H., NAKAO, S., & AZUMA, K. (2018). Plasma based nitrogen ion implantation to hydrogenated diamond-like carbon films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 433, 87–92. doi:10.1016/j.nimb.2018.08.009

KOVACI, H., BARAN, Ö., YETIM, A. F., BOZKURT, Y. B., KARA, L., & ÇELİK, A. (2018). The friction and wear performance of DLC coatings deposited on plasma nitrided

AISI 4140 steel by magnetron sputtering under air and vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology*, 349, 969–979. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.084

KUNDOO, S.; SAHA, P.; CHATTOPADHYAY, K.K. (2004). Electron field emission from nitrogen and sulfur-doped diamond-like carbon films deposited by simple electrochemical route. , 58(30), 0–3924. doi:10.1016/j.matlet.2004.08.018.

HATADA, R., FLEGE, S., ENSINGER, W., HESSE, S., TANABE, S., NISHIMURA, Y., & BABA, K. (2020). Preparation of Aniline-Based Nitrogen-Containing Diamond-Like Carbon Films with Low Electrical Resistivity. *Coatings*, 10(1), 54. doi:10.3390/coatings10010054

LIFSHITZ, Y. (1999). Diamond-like carbon — present status. *Diamond and Related Materials*, 8(8-9), 1659–1676. doi:10.1016/s0925-9635(99)00087-4.

LIMA-OLIVEIRA, D., COSTA, R., MARTINS, G., CORAT, E., TRAVA-AIROLDI, V., LOBO, A. AND MARCIANO, F., "Adhesion Studies of Diamond-Like Carbon Films Deposited on Ti6Al4V Alloy after Carbonitriding," *Open Journal of Metal*, Vol. 2 No. 1, 2012, pp. 1-7. doi: [10.4236/ojmetal.2012.21001](https://doi.org/10.4236/ojmetal.2012.21001).

LIU, A. Y.; COHEN, M. L.. Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science*, [s.l.], v. 245, n. 4920, p.841-842, 25 ago. 1989. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

LIU, Y., ERDEMIR, A., & MELETIS, E. I. (1996). A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 82(1-2), 48–56. doi:10.1016/0257-8972(95)02623-1.

LUGO, D. C., SILVA, P. C., RAMIREZ, M. A., PILLACA, E. J. D. M., RODRIGUES, C. L., FUKUMASU, N. K., TRAVA-AIROLDI, V. J. (2017). Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space applications. *Surface and Coatings Technology*, 332, 135–141. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.07.084.

MABUCHI, Y., HIGUCHI, T., WEIHNACHT, V., Effect of sp²/sp³ bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings, *Tribology International*, Volume 62, 2013, Pages 130-140, ISSN 0301-679X, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.02.007>.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; PESSOA, R.S.; MARCUZZO, J.S.; MASSI, M.; SANTOS, L.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J. (2008). The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices. *Diamond and Related Materials*, 17(7-10), 1674–1679. doi:10.1016/j.diamond.2008.03.007

MORENO-BÁRCENAS, A., ALVARADO-OROZCO, J. M., CARMONA, J. M. G., MONDRAGÓN-RODRÍGUEZ, G. C., GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J., & GARCÍA-GARCÍA, A. (2019). Synergistic effect of plasma nitriding and bias voltage on the adhesion of diamond-like carbon coatings on M2 steel by PECVD. *Surface and Coatings Technology*, 374, 327–337. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.06.014

MARIANO, S. de F. M. Deposição de filmes de DLC no interior de tubos via implantação iônica por imersão em plasma com campo magnético. Tese (Doutorado-Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência Tecnologia de Materiais e sensores) -Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2017.

MCKENZIE, D R (1996). Tetrahedral bonding in amorphous carbon. *Reports on Progress in Physics*, 59(12), 1611–1664. doi:10.1088/0034-4885/59/12/002

MORSHEDE, M., MCNAMARA, B., CAMERON, D., & HASHMI, M. S.. (2003). Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source. *Journal of Materials Processing Technology*, 141(1), 127–131. doi:10.1016/s0924-0136(03)00246-2.

MORSHEDE-BEHBAHANI, K.; NAJAFISAYAR, P.; PAKSHIR, M.; SHAHSAVARI, M. (2018). An electrochemical study on the effect of stabilization and sensitization heat treatments on the intergranular corrosion behaviour of AISI 321H austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, (), S0010938X18300787–. doi:10.1016/j.corsci.2018.03.043

MOTTA, E. F., & PEREYRA, I. (2004). Amorphous hydrogenated carbon-nitride films prepared by RF-PECVD in methane–nitrogen atmospheres. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340, 525–529. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.034

NELSON, N., RAKOWSKI, R. T., FRANKS, J., WOOLLIAMS, P., WEAVER, P., & JONES, B. J. (2014). The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD. *Surface and Coatings Technology*, 254, 73–78. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.05.06

NANDIYANTO, A. B. D.; OKTIANI, R.; RAGADHITA, R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, v. 4, n. 1, p. 97, 7 mar. 2019.

NEIDHARDT, J., HÖGBERG, H., & HULTMAN, L. (2005). Cryogenic deposition of carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering; suppression of the chemical desorption processes. *Thin Solid Films*, 478(1-2), 34–41. doi:10.1016/j.tsf.2004.09.055

NIR, D. (1986). Summary Abstract: Energy dependence of the stress in diamondlike carbon films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6), 2954–2955. doi:10.1116/1.573667

NOTHE, M., BREUER, U., KOCH, F., PENKALLA, H., REHBACH, W., & BOLT, H. (2001). Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers. *Applied Surface Science*, 179(1-4), 122–128. doi:10.1016/s0169-4332(01)00274-4

OCHOA, D. M. L., Estudo de desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento. 2007. Tese (Doutorado-Engenharia) -Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

OHTAKE, N., HIRATSUKA, M., KANDA, K., AKASAKA, H., TSUJIOKA, M., HIRAKURI, K., SAITOH, H. (2021). Properties and Classification of Diamond-Like Carbon Films. *Materials*, 14(2), 315. doi:10.3390/ma14020315

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2010. xvi, 700 p. ISBN 9788522107087.

PETRY, E. R., Efeito da temperatura na estrutura físico-química de intercamadas depositadas a partir de HMDSO para adesão de DLC em aço. Dissertação (Mestrado-Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

QI, J.; LAI, K.H.; LEE, C.S.; BELLO, I.; LEE, S.T.; LUO, J.B.; WEN, S.Z. (2001). Mechanical properties of a-C:H multilayer films. *Diamond and Related Materials*, 10(9-10), 1833–1838. doi:10.1016/S0925-9635(01)00437-X.

RANGEL, R. C. C. “Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas.” Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, São Paulo – SP (2008).

RANGEL, R. C. C., CRUZ, N. C., MILELLA, A., FRACASSI, F., & RANGEL, E. C. (2019). Barrier and mechanical properties of carbon steel coated with SiO_x/SiO_xCyHz gradual films prepared by PECVD. *Surface and Coatings Technology*, 124996. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.124996.

RAMOS, M. A. R., Propriedades e parâmetros de escala de filmes de DLC depositados sobre aço ferramenta usando sistema PECVD modificado com cátodo adicional. Tese (Doutorado – Engenharia e ciências de materiais) Universidade Federal de São Paulo, São Jose dos Campos, 2016.

REIS, R. F. DOS; NEIDERT, R.. Influência da limpeza prévia por sputtering na nitretação por plasma de aços inoxidáveis. *Matéria (Rio J.)*, Rio de Janeiro, v. 16, n. 2, p. 683-689, 2011, <https://doi.org/10.1590/S1517-70762011000200004>.

ROBERTSON, J. (1993). Deposition mechanisms for promoting sp³ bonding in diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*, 2(5-7), 984–989. doi:10.1016/0925-9635(93)90262-z

ROBERTSON, J., & O'REILLY, E. P. (1987). Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Physical Review B*, 35(6), 2946–2957. doi:10.1103/physrevb.35.2946

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.

RUFINO, A. K. SOUZA et al - Técnica Ftir e Suas Aplicações em Amostras Orgânicas - Bolsista de Apoio Técnico a Pesquisa do CNPq – publicado em “8º ENEPEX UFGD. 5º EPEX UEMS”, *UFGD - Universidade Federal da Grande Dourados*, 2014.

SAFARI, R., & SOHBATZADEH, F. (2020). Effect of electrical discharge power on mechanical properties of N-DLC films deposited by atmospheric DBD plasma. *Superlattices and Microstructures*, 106633. doi:10.1016/j.spmi.2020.106633

SANTOS, MARCOS DANTAS DOS. Efeito das Intercamadas de Ti/Si e Ti/TiN/Si nas propriedades e no comportamento tribológico de um filme de a-C depositado sobre a liga de cobre-berílio SAE C17200. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) – São Paulo, 2022.

SERAFINI, F. L., Microestrutura e propriedades tribológicas de aços austeníticos Fe-Cr-Ni-Mo sinterizados com adição de itria e boro. 2016. Tese (Doutorado-Engenharia e Ciência dos Materiais) -Universidade de Caixas do Sul, Caxias do Sul, 2016.

SILVA, A. L. V. da C., Aços e Ligas especiais / André Luiz V. da Costa e Silva; Paulo Roberto Mei – 3ª ed. – São Paulo: Blucher, 2010.

SILVA, P. C. S. da. Estudo da formação de interface para obtenção de filmes de DLC altamente aderentes sobre aço. – São José dos Campos: INPE, 2014. xxiv + 74 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.06.19.42-TDI).

SON, M. J., ZHANG, T. F., JO, Y. J., KIM, K. H., Enhanced electrochemical properties of the DLC films with an arc interlayer, nitrogen doping and annealing, *Surface & Coatings Technology* (2017), doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.025

SHARIFAHMADIAN, O.; MAHBOUBI,.; OSKOUIE, A. (2018). Structural evolution and tribological behavior of nitrogen-doped DLC coatings deposited by pulsed DC PACVD method. *Diamond and Related Materials*, (), S0925963518305739–. doi:10.1016/j.diamond.2018.11.004

TAMULEVIČIENĖ, A.; MEŠKINIS, S.; KOPUSTINSKAS, V.; TAMULEVIČIUS, S.; (2009). Optical properties of diamond like carbon and diamond like nanocomposite films. , 6(12), 2817–2819. doi:10.1002/pssc.200982571

TERADA, M.; SAIKI, M.; COSTA, I.; PADILHA, A. F. (2006). Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970., 358(1), 40–46. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.06.010

TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 3, p. 549-554, Dec. 2007.

TOMIELLO, S. S., Diferentes dopagens e intercamadas contendo silício: Otimização da Adesão de revestimentos de a-C:H sobre aço. Tese (Doutorado-Engenharia e Ciência dos Materiais) -Universidade de Caixas do Sul, Caxias do Sul, 2018.

VIDAKIS, N., ANTONIADIS, A., & BILALIS, N. “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds”. *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144, 481–485. doi:10.1016/s0924-0136(03)00300-5

VISWANATHAN, S.; MOHAN, L.; BERA, PARTHASARATHI; SHANTHISWAROOP, S.; MUNIPRAKASH, M.; BARSHILIA, HARISH C.; ANANDAN, C. (2018). Corrosion and wear resistance properties of multilayered diamond-like carbon nanocomposite coating. *Surface and Interface Analysis*, (), –. doi:10.1002/sia.6353.

WANG, J., MA, J., HUANG, W., WANG, L., HE, H., & LIU, C. (2017). The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys. *Surface and Coatings Technology*, 316, 22–29. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.02.065

WEI, C.; CHEN, C. (2008). The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. *Diamond and Related Materials*, 17(7-10), 1534–1540. doi:10.1016/j.diamond.2008.03.004

WONGPANYA, P., SILAWONG, P., & PHOTONGKAM, P. (2021). Nanomechanical properties and thermal stability of Al–N-co-doped DLC films prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, 424, 127655. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127655

YOON, J.; YOON, E.; LEE, B. (2007). Correlation of chemistry, microstructure and ductile fracture behaviours of niobium-stabilized austenitic stainless steel at elevated temperature. , 57(1), 25–28. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.03.025

ZHANG, W., TANAKA, A., XU, B. S., & KOGA, Y. (2005). Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application. *Diamond and Related Materials*, 14(8), 1361–1367. doi:10.1016/j.diamond.2005.02.01

ZHOU, K., KE, P., LI, X., ZOU, Y., WANG, A., Microstructure and electrochemical properties of nitrogen-doped DLC films deposited by PECVD technique, *Applied Surface Science*, Volume 329, 2015, Pages 281-286, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.162>.

ZATKALÍKOVÁ, V; MARKOVICOVÁ, L; UHRÍČIK, M; HANUSOVÁ, P (2020). Susceptibility to the intergranular attack in austenitic stainless steels. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 726(), 012017–. doi:10.1088/1757-899x/726/1/012017