

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARCOS DANTAS DOS SANTOS

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

São Paulo – SP

2022

MARCOS DANTAS DOS SANTOS

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

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Mecânica de Projeto e Fabricação

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Izabel Fernanda Machado

São Paulo – SP

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 25 de Agosto de 2022

Assinatura do autor: Marcos Dantas dos Santos

Assinatura do orientador: Izabel Ferreira Machado

Catálogo-na-publicação

dos Santos, Marcos Dantas

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 / M. D. dos Santos -- versão corr. -- São Paulo, 2022.
174 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Mecânica.

1.C17200 cobre-berílio 2.revestimento 3.DLC 4.intercamadas 5.adesão
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

DEDICATÓRIA

À minha filha Maria Luiza, com amor e gratidão por sua compreensão pela ausência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido a graça de ter ingressado no doutorado da USP e por estar realizando o desejo de tornar-me um profissional mais capacitado.

À minha família pelos valores transmitidos e por me ensinar a superar as adversidades.

À minha orientadora Professora Dra. Izabel Fernanda Machado por transmitir sua experiência, conhecimento e atenção dispensada durante todas as atividades deste trabalho.

Ao Dr. Newton Kyioshi Fukumasu por valorosa orientação prática e teórica em produção e análise de revestimentos.

Ao professor Dr. André Paulo Tschiptschin por disponibilizar o LabPlasma – Laboratório de Tratamento de Superfície a Plasma, onde foram depositados todos os revestimentos deste trabalho.

Ao professor Dr. Nelson Batista de Lima do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) por realizar ensaios de DRX em baixo ângulo nos revestimentos e por compartilhar seu conhecimento nesta técnica.

Ao Professor Carlos Alejandro Figueroa e sua aluna Jennifer Stefani Weber da Universidade de Caxias do Sul – RS, por realizar ensaios de composição química qualitativa e análise através da técnica de GDOES nos revestimentos produzidos.

Aos colaboradores da Anton Paar do Brasil Erick Santos e Dr. Filipe Estevão por realizar as medições da rugosidade da superfície dos revestimentos depositados na liga Cu-Be e obtenção de imagens da topografia da superfície superior usando um microscópio de força atômica (AFM), Tosca 400.

Aos professores e colaboradores da USP: Dr. Roberto Martins de Souza, Dra. Maria Elena Santos Taqueda, Dr. Amilton Sinatora, Dr. Francisco Profito, Dr. Newton Kiyoshi

Fukumasu, Dr. Luiz Alberto Pereira das Neves Franco, Dr. Gilmar Batalha, Dr. Marco Stipkovic Filho. Muito obrigado a todos pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas cursadas neste doutorado.

Aos colegas do Laboratório de Fenômenos de Superfície muito obrigado pelo convívio e acolhimento de vocês: Alejandro Pulgarin, André Dantas, Dr. Alexander Zuleta, Dra. Ana Júlia Tertuliano, Arnaldo O. Lima, Cassiano Ferreira Bernardes, Francisco G. Briones Castillo, Dr. Guido Boidi, Dr. Gustavo Tressia, Iramar Tertuliano, Dr. Juan Ignacio Pereira Agudelo, Dr. Juan Sebastian Ruiz Acero, Dr. Luis Varela, Dr. Luiz Alberto Pereira das Neves Franco, Marcionila Nely, Marcos Ara, Pamela Esteves, Roberto Balarini, Thiago Gatti, Dra. Vanessa Seriacopi, Modesto Queiroga e Leandro Bergamini.

Aos técnicos colaboradores do Laboratório de Fenômenos de Superfície muito obrigado pelo apoio e convívio: Cassio Junqueira, Rafael Melchior, Rafael Oliveira.

Às secretárias Marisa Amado Lara e Regianne Amaral do PPGEM/USP pelos atendimentos com gentileza e por sempre disponibilizar as informações necessárias.

Aos dirigentes e colegas professores da Universidade do Estado do Amazonas - UEA por permitirem o meu afastamento durante o doutorado e incentivo dispensado em todos os momentos de encontro.

Aos dirigentes e colegas professores do Instituto Federal do Amazonas - IFAM – CMDI por permitirem o meu afastamento durante o doutorado e incentivo dispensado em todos os momentos de encontro.

Ao CNPQ pela concessão de bolsa de estudo referente ao projeto através do processo Nº141557/2019-2.

A todos que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho, porém eu possa ter cometido um lapso e ter se esquecido de citar.

EPÍGRAFE

"Seja você quem for, seja qual for à posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá".

(AYRTON SENNA, 1990)

RESUMO

As ligas de cobre-berílio (Cu-Be) são amplamente utilizadas nas indústrias aeronáutica e automotiva devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à corrosão. No entanto, as baixas dureza e resistência ao desgaste podem limitar os seus usos em aplicações de processos de manufatura. Para superar essas limitações, filmes podem ser aplicados à superfície da liga Cu-Be, aumentando a sua resistência ao desgaste e simultaneamente reduzindo o coeficiente de atrito. Dentre às várias opções de revestimentos, os filmes de carbono amorfo (a-C) foram selecionados neste trabalho, pois contém misturas de estados de ligação híbridos (sp^2 e sp^3) e possuem uma diminuição significativa do coeficiente de atrito no contato. Por outro lado, esta seleção está acompanhada do desafio do uso de filmes a-C em ligas de Cu, em função da baixa adesão entre cobre e carbono. Com esta motivação, o objetivo deste trabalho se concentra no desenvolvimento de revestimento constituído de sistema de intercadas, para aumentar a adesão, e um filme externo de a-C a ser utilizado em sistema abrasivo e de deslizamento a seco (sem lubrificação). Para alcançar esses objetivos, revestimentos foram depositados em discos C17200 Cu-Be e substratos de *wafers* de silício. Duas composições de intercadas (Ti/Si e Ti/TiN/Si) foram analisadas. A composição de Ti/Si com diferentes valores do *bias* aplicado foram denominadas de C1 e C2. A outra composição de Ti/TiN/Si foi diferenciada pelo tempo de deposição de TiN e chamadas de condições C3 e C4. A configuração do sistema Pulverização Catódica por Corrente Contínua pulsada (pDCMS) foi usada para depositar os revestimentos usando titânio policristalino, silício monocristalino e alvos de grafite policristalino. Para promover suporte com maior rigidez para a camada externa de a-C e evitar deformação do substrato uma camada intermediária de TiN foi obtida por processo pDCMS reativo utilizando gases de argônio e nitrogênio. Um alvo de grafite policristalino foi usado para produzir um filme de a-C, sobre as intercadas. A microestrutura e a topografia dos revestimentos foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). O perfil de profundidade da composição química foi medido por espectroscopia de emissão óptica de descarga luminosa (GDOES), que confirmou camadas de revestimento distintas de Ti, Si, a-C nas condições C1 e C2. A presença de camada extra de TiN foi obtida para as condições C3 e C4 e confirmada por análise de XRD de pequeno ângulo. A espectroscopia de espalhamento Raman mostrou uma maior quantidade de ligações sp^3 de carbono para as condições de revestimento C3 e C4 em comparação com C1 e C2. Testes de endentação instrumentada indicaram maior dureza e módulo de elasticidade reduzido para os sistemas de revestimento C3 e C4, corroborando os resultados Raman. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e interferometria de correlação de coerência (CCI) foram usadas para caracterizar as características da superfície dos revestimentos e as trilhas de riscamento após os ensaios. Os resultados mostraram que nos testes de riscamento em macro escala as intercadas de Ti/TiN/Si melhoraram a adesão do revestimento a-C, pois apresentaram cargas críticas de falha

mais elevadas em comparação com outras combinações. Os ensaios de desgaste com movimento alternado em discos da liga de cobre-berílio, com revestimentos de Ti/TiN/Si/a-C em contato com esferas de aço AISI 52100, indicaram a possibilidade de formação de uma camada de transferência na superfície da esfera, promovendo menor quantidade de falhas nos revestimentos. Além disso, foi observada redução da taxa de desgaste quando comparados aos revestimentos de Ti/Si/a-C e com o substrato de Cu-Be. Nos ensaios de riscamento em microescala com carga crescente (em rampa) os filmes nas condições C1 e C2 delaminaram e para os revestimentos com TiN foram detectadas falhas de deslocamento (*spalling*) apenas no final da trilha. Em ensaio de microrriscamento com carga constante, com passe único ou múltiplos passes foram observadas discrepâncias entre os mecanismos de desgaste por abrasão. Em um mesmo risco, foram observados mecanismos de deformação plástica, sulcamento, corte e proa. Para complementar e facilitar a interpretação e o entendimento os resultados foram consolidados de forma que permitem relacionar as propriedades mecânicas e comportamento tribológico para os revestimentos testados. Foram igualmente identificadas as condições testadas com fenômenos observados nas trilhas de desgaste obtidas durante ensaios, sendo estas as principais contribuições e destaque deste trabalho.

Palavras-chave: C17200 cobre-berílio; revestimento; DLC; intercamadas; adesão.

ABSTRACT

Copper-beryllium (Cu-Be) alloys are widely used in the aeronautical and automotive industries due to their excellent mechanical, thermal, and corrosion resistance properties. However, reduced hardness and wear resistance can limit their use in manufacturing applications. To overcome these limitations, coatings can be applied to the surface of the Cu-Be alloy, increasing its wear resistance, and simultaneously reducing the friction coefficient. Among several coatings, amorphous carbon (a-C) films were selected in this work since they can present mixtures of hybrid bond states (sp^2 and sp^3) and present a significant decrease in the friction coefficient during tribological contact. Nevertheless, a-C films in Cu alloys are challenging due to the low adhesion between copper and carbon. With this motivation, the objective of this work focuses on the development of coatings consisting of an interlayer system to increase adhesion and an external a-C film to be used to allow their use in an abrasive and dry sliding system (without lubrication). To achieve these goals, coatings were deposited on C17200 Cu-Be discs and silicon wafer substrates. Two interlayer compositions (Ti / Si and Ti / TiN / Si) were analyzed. The composition of Ti / Si, for which different values of the applied bias, was denominated C1 and C2. The other composition consisted of Ti / TiN / Si, in which TiN was obtained and was denominated C3 and C4. Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering (pDCMS) system configuration was used to deposit the coatings using polycrystalline titanium, monocrystalline silicon, and polycrystalline graphite targets. The TiN interlayer was obtained by pDCMS reactive process using argon and nitrogen gases. A polycrystalline graphite target was used to produce an (a-C) film over the tailored interlayers. The microstructure and topography of the coatings were examined by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) coupled with X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS). The chemical composition depth profile was measured by glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), which confirmed distinct coating layers of Ti, Si, a-C (C1 and C2 conditions). The presence of a TiN extra layer was obtained for the C3 and C4 conditions, confirmed by small-angle XRD analysis. Raman scattering spectroscopy showed a higher quantity of sp^3 carbon bonds for C3 and C4 coating conditions than C1 and C2. Instrumented indentation tests indicated a higher hardness and reduced elastic modulus for C3 and C4 coating systems, corroborating Raman results, in which was observed a higher concentration of sp^3 bonds. Scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and coherence correlation interferometry (CCI) were used to characterize the coatings' surface features and scratch tracks after the tests. The results showed that in the macro scale scratch tests, the Ti/TiN/Si interlayers improved the adhesion of the a-C coating, presenting higher critical failure loads compared to other combinations. Sliding wear tests on C17200 Cu-Be alloy disc, with Ti/TiN/Si/a-C coatings in contact with AISI 52100 steel balls indicated the possible formation of a transferred layer on the surface of the ball reducing coating failures. In addition, these conditions decreased the wear rate compared to the Ti/Si/a-C coatings and the Cu-Be substrate. In micro scale scratch tests, using an increasing load, the films obtained under C1 and C2 conditions were delaminated and, a spalling was

observed in the coatings system with TiN interlayer at the end of the tracks (C3 and C4 conditions). Micro-scratch test using constant load with single or multiple passes, discrepancies were observed between the abrasion wear mechanisms. Plastic deformation, grooving, cutting and wedge mechanisms were observed in the same scratch. The results were consolidated to complement the interpretation and understanding, which allows the mechanical properties and tribological behavior of the tested coatings. The conditions tested and also identifying phenomena observed in the wear tracks are the main contributions and they are highlighted in this Thesis.

Keywords: C17200 copper-beryllium, coating, DLC, interlayers, adhesion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de aplicações da liga de cobre berílio SAE 17200	1
Figura 2 - Classificação geral das técnicas de engenharia de superfície	10
Figura 3 - Efeito do teor de berílio, temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento no endurecimento por precipitação de ligas de cobre-berílio	12
Figura 4 - Configurações hibridizadas do carbono	13
Figura 5 – Diagrama Esquemático de densificação por subimplantação	15
Figura 6 – Diagrama esquemático dos processos básicos de subimplantação	15
Figura 7 - curva de evolução da microestrutura do filme a-C versus a tensão de polarização do substrato	17
Figura 8 - Duas representações de processos cinéticos de superfície	18
Figura 9 - Modelo de Fisiossorção e Quimissorção	19
Figura 10 - Modelo de Estrutura de Zonas (SZM) de Materiais Depositados por Sputter.	20
Figura 11 - Diagrama de fase ternário de ligação em ligas amorfas de carbono-hidrogênio.....	21
Figura 12 - Processo de formação da camada de transferência	24
Figura 13 - Classificação de diferentes grupos de materiais cerâmicos duros no tipo de ligação e na estrutura cristalina.....	24
Figura 14 - Diagrama representando esquematicamente um revestimento multicamada com uma camada superior de DLC sobre o substrato de aço: (a) Representação esquemática de camadas individuais e sua funcionalidade em um sistema de revestimento multicamada; (b) Exemplo de um revestimento multicamada funcional desenvolvido para proteção da superfície do aço contra o desgaste.	26
Figura 15 - Diagrama esquemático do processo de PVD magnetron sputtering.....	29
Figura 16 - Segmentação das técnicas atuais de PVD para revestimentos avançados	32
Figura 17 - Princípio de arco catódico por evaporação	33
Figura 18 - O fluxo de processamento para um processo clássico de PVD <i>sputtering</i>	35
Figura 19 - Princípio da tecnologia de <i>magnetron sputtering</i>	37
Figura 20 - Relações e influências do rendimento <i>sputtering</i> : (a) Dependência do rendimento de <i>sputtering</i> de Ag, Ta, Ti e Al versus ângulo de incidência com energia de 1,04 keV em Ar. (b) Rendimento efetivo de <i>sputter</i> S_{eff} é plotado como uma função do rendimento sputter Y_{ion} calculado com modelo semi-empírico	40
Figura 21 - Configurações magnetron para alvos comuns sputtering: (a) alvo planar circular; (b) alvo planar retangular e (c) alvo rotativo cilíndrico	41
Figura 22 - Configurações de magnetron planar balanceado e desbalanceado	42
Figura 23 - Representação esquemática do processo de deposição por <i>magnetron sputtering</i> reativo.....	44

Figura 24 - Evolução da taxa de deposição com fluxo de gás reativo. Histerese pronunciada (ampla região de transição) definida pelas transições A – B e C – D é mostrada	45
Figura 25 – Mecanismos de adesão em revestimentos	47
Figura 26 – Configuração do teste de riscamento.....	49
Figura 27 – Gráficos de dados de teste de riscamento típicos.....	49
Figura 28 – Representação esquemática de modos de falha de revestimentos em testes de riscamento convencional no perfil e no plano: (a) falha de deslocamento (<i>spalling</i>); (b) falha de flambagem (<i>buckling</i>); (c) falhas de lascamento; (d) trincas conformais; (e) trincas trativas	50
Figura 29 – Ilustração esquemática de falhas de revestimento que aparecem sucessivamente observadas durante o teste de riscamento: (a): microtrincas paralelas; (b): microtrincas semicirculares; (c): microtrincas transversais externas; (d): lascamento	51
Figura 30 – Fluxograma proposto para produção, análise e a compreensão fenomenológica em revestimentos multicamadas.....	55
Figura 31 – Ilustração esquemática de intercamadas: a) Ti / Si e b) Ti / TiN / Si.....	58
Figura 32 – Configuração do reator de deposição - pDCMS.....	59
Figura 33 - Ilustração esquemática da câmara do reator de plasma e acessórios....	61
Figura 34 - Esquema de Funcionamento de um GDOES	64
Figura 35 Curva de carga-deslocamento para contato elástico-plástico com um endentador cônico.....	67
Figura 36 –Perfil médio de seção transversal do risco com medição por perfilometria óptica.....	73
Figura 37 - Geometria de contato entre uma partícula abrasiva cônica idealizada e uma superfície: (a) diagrama esquemático do sistema tribológico; (b) vista de topo; e (c) vista plana.....	74
Figura 38 - Imagem esquemática de microrriscamento com passes múltiplos sobre a mesma superfície: (a) movimento de ida do endentador, (b) movimento de retorno do endentador.	74
Figura 39 Micrografias e mapas EDS da liga cobre-SAE C17200 na condição como fornecida: (a) e (b) seção longitudinal, (c) e (d) seção transversal. MEV, elétrons secundários, ataque com cloreto de ferro 3. (CFe ₃).	79
Figura 40 - Micrografias das seções transversais fraturadas dos revestimentos depositado sobre wafer de Si, análises com . MEV – FEG elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BEC): a) (C1) SEI micrografia; b) (C2) SEI micrografia; c) (C3) SEI micrografia; d) (C4) SEI micrografia; e) (C1) BEC micrografia; f) (C2) BEC micrografia; g) (C3) BEC micrografia; h) (C4) BEC micrografia.	81
Figura 41 - Vista superior (topografia) e vista 3D de (a) disco polido sem revestimento da liga Cu-Be e superfícies revestidas nas amostras de disco de liga Cu-Be: (b) revestimento C1; (c) revestimento C2; (d) revestimento C3; (e) revestimento C4.	84
Figura 42 - Padrões de difração de raios-X: (a) substrato de liga Cu-Be; (b) revestimentos C1; (c) revestimento C2; (d) revestimento C3; (e) revestimento C4,	

depositados em discos de liga Cu-Be. As posições dos picos de difração são também apresentados e indicados com diferentes cores.	86
Figura 43 - Cratera GDOES, extração de perfil oblíquo e imagens de perfil qualitativo dos elementos químicos e da cratera resultantes do processo de sputtering GDOES em função das profundidades de revestimento nos discos de liga de cobre-berílio: a, d e g) perfil	88
Figura 44 - Espectros Raman e curvas ajustadas de filmes a-C medidos no comprimento de onda de excitação de 532 nm e depositados nos discos de liga de cobre-berílio: (a) revestimento C1; (b) revestimento C2; (c) revestimento C3; (d) revestimento C4.	90
Figura 45 – (a) Correlação entre a posição do pico G e ID/IG dos parâmetros do espectro Raman após curvas ajustadas e (b) Determinação da estimativa de sp^3 em função da posição do pico G para cada revestimento.....	91
Figura 46 - Curvas de capacidade de carga versus profundidade de deslocamento do endentador aplicadas a revestimentos nas condições C1, C2, C3 e C4 depositados em discos de liga Cu-Be	93
Figura 47 - – Resultados das propriedades mecânicas em teste de endentação instrumentada aplicados nos revestimentos depositados sobre o substrato Cu-Be: a) Dureza_H (GPa); b) Módulo elástico reduzido_Er (GPa)	95
Figura 48 - Representação gráfica dos parâmetros (H / Er) e (H^3 / Er^2) com respectivos desvios padrões para cada revestimento depositado sobre a liga de Cu-Be.....	96
Figura 49 - Gradiente de dureza na seção transversal do revestimento até o substrato na condição C4 - (a) Imagens da escala de varredura obtida por SPM; (b) Imagem dos pontos de endentação obtidas por SPM; (c) Resultado da distância de varredura no revestimento / substrato versus dureza.....	97
Figura 50 - Análise da trilha de riscamento do disco Cu-Be polido sem revestimento (C0): (a) Trilha total do filme, MEV, 100X, elétrons secundários, 10 KV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, 500X, elétrons secundários, 10 KV; (f),(g) e (h) imagens 3D perfilometria óptica sem contato.....	99
Figura 51 - Perfis transversal e longitudinal da trilha de riscamento em disco polido da liga Cu-Be sem revestimento: (a) Perfil médio da seção transversal. Imagens obtidas por perfilometria optica 3D (b) Perfil longitudinal da distâncias e profundidades de riscamento.....	100
Figura 52 - Curvas de riscamento para o disco Cu-Be polido sem revestimento....	101
Figura 53 - Micrografias de trilha de riscamento de discos de liga Cu-Be revestidos e três regiões diferentes das características de riscamento e falhas de revestimento são mostradas em ampliações 500X, MEV elétrons secundários, 10kV . (a) C1; (b) C2; (c) C3 e (d) condições C4.....	103
Figura 54 – Distâncias e profundidades de riscamento de discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4 avaliados por perfilometria optica	104
Figura 55 – Imagens 3D e Perfis médios das seções transversais das trilhas de riscamento de discos revestidos da liga Cu-Be nas condições C1, C2, C3 e C4....	105

Figura 56 – Curvas de macrorriscamento e imagens compostas ao final da trilha de riscamento dos revestimentos C1, C2, C3 e C4 na superfície da liga Cu-Be: a) Revestimento C1; b) revestimento C2; c) revestimento C3; d) revestimento C4.....	107
Figura 57 - Análise da trilha de microrriscamento em rampa do disco Cu-Be polido sem revestimento: (a) Trilha total do filme, MEV, 500X , elétrons secundários, 10 KV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, 2000X, elétrons secundários, 10 KV, (f),(g) e (h) imagens 3D perfilometria óptica sem contato	110
Figura 58 - Perfis transversal e longitudinal da trilha de micro riscamento em disco polido da liga Cu-Be sem revestimento: (a) corte da seção transversal. Imagens obtidas por perfilometria optica 3D (b) Perfil longitudinal da distâncias e profundidades.	111
Figura 59 - Curvas de riscamento da trilha de riscamento do disco de Cu-Be polido sem revestimento	112
Figura 60 - - Micrografias das trilhas de microrriscamento de discos de liga Cu-Be revestidos e falhas de revestimento em três regiões diferentes das trilhas riscamento são mostradas em maiores ampliações. (a) C1; (b) C2; (c) C3 e (d) C4, MEV, 500X e 2000X, 10kV, elétrons secundários.....	114
Figura 61 - Imagens 2D e cortes nas seções transversais obtidos por AFM em micro-riscos realizados na superfície dos discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4.....	117
Figura 62 - Curvas de microrriscamento obtidas da superfície de discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4: a) e e)revestimento C1; b) e f) revestimento C2; c) e g) revestimento C3; d) e h)revestimento C4.....	119
Figura 63 Análise da trilha de riscamento do disco Cu-Be polido sem revestimento na condição C0 com carga normal constante de 25 mN: (a) Trilha total do filme, MEV, elétrons secundários, 10 kV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, elétrons secundários, 10 kV.	121
Figura 64 - Análise da trilha de riscamento do disco Cu-Be polido sem revestimento na condição C0 com carga normal constante de 50 mN: (a) Trilha total do filme, MEV, elétrons secundários, 10 kV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, elétrons secundários, 10 kV.	122
Figura 65 - Análise da trilha de riscamento do disco Cu-Be polido na condição C0 com carga normal constante de 100 mN: (a) Trilha total do filme, MEV, elétrons secundários, 10 kV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, elétrons secundários, 10 kV.	123
Figura 66 - Corte das seções transversais e perfil longitudinal da distâncias e profundidades da trilha de microrriscamento em disco polido da liga Cu-Be sem revestimento na condição C0 com carga normal constante de: (a) e (b) 25mN, (c) e (d) 50 mN; (e) e (f) 100mN	124
Figura 67 - Curvas de micro riscamento do disco de Cu-Be polido na condição C0 com carga normal constante de 25 mN, 50 mN e 100 mN	126

Figura 68 – Microrriscamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C1 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h), (i) e (j). cortes das seções transversais 128

Figura 69 – Microrriscamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C2 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h), (i) e (j). Perfis médios das seções transversais. 129

Figura 70 - Microrriscamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C3 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h), (i) e (j). Perfil médio da seção transversal..... 130

Figura 71 - Microrriscamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C4 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal..... 131

Figura 72 - Microrriscamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C3 com carga normal constante de 50 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal..... 132

Figura 73- Microrriscamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C4 com carga normal constante de 50 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal..... 133

Figura 74 - Microrriscamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C3 com carga normal constante de 100 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal..... 134

Figura 75 - Microrriscaimento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C4 com carga normal constante de 100 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal.	135
Figura 76 –Curvas de microrriscaimento com carga normal constante nas condições: (a) e (b) C1 – 25mN; (c) e (d) C2 – 25 mN; (e) e (f) C3 – 25 mN; (g) e (h) C4 – 25 mN; (i) e (j) C3 - 50 mN; (k) e (l) C4 - 50 mN; (m) e (n) C3 – 100 mN; (o) e (p) C4 – 100mN.	137
Figura 77 –Efeito do número de passes e da carga normal aplicada no ensaio de microrriscaimento nas condições C0 e C4.	139
Figura 78 - Imagens das trilhas de desgaste do disco polido e aço AISI 52100 com cargas aplicadas de 10 e 20N. MEV-EDS, elétrons secundários, 10kV.	140
Figura 79 – Imagem 3D e corte da seção transversal do ensaio movimento alternado do disco polido de Cu-Be: (a) 10N; (b) (20N). Perfilometria Óptica sem contato (CCI)	141
Figura 80 - Imagens das trilhas de desgaste dos discos revestidos com cargas aplicadas de 10 e 20N. MEV-EDS, elétrons secundários	143
Figura 81 - imagens 3D e perfis médios da seção transversal indicando volume de material removido e profundidade dos discos da liga Cu-Be revestidos nas condições: (a) e (b) C1 com 10 e 20 N; (c) e (d) C2 com 10 e 20N; (e) e (f) C3 com 10 e 20 N; (g) e (h) com 10 N e 20 N.	146
Figura 82 - Curvas do COF em ensaio de desgaste com movimento alternado nas condições C0, C1, C2, C3 e C4 contra esferas de aço AISI 52100 com cargas aplicadas de 10N e 20N	147
Figura 83 – Imagens das trilhas das esferas de aço AISI 52100 sem revestimento com cargas aplicadas de 10 e 20N em contato com discos revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4. MEV-EDS, elétrons secundários	150
Figura 84 - Propriedades mecânicas e comportamento tribológico em escala macro : (a) em ensaio de desgaste com movimento alternado com esfera de aço AISI 52100 como contracorpo; (b) em ensaio de riscamento em rampa com indentador Rockwell de diamante com único passe e carga crescente de 1-20N.	152
Figura 85 - Propriedades mecânicas e comportamento tribológico em escala micro: (a) em ensaio de micro riscamento, cargas normais constantes com indentador Berkovich como contracorpo, 20 passes; (b) em ensaio de micro riscamento em rampa com indentador Berkovich e carga, único passe.	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pesquisa sobre modificação superficial da liga de cobre-berílio C17200...3	
Tabela 2 – Parâmetros de deposição das multicamadas no processo pDCMS e pDCMs reativo.....60	60
Tabela 3 – Parâmetros utilizados no ensaio de macrorriscamento71	71
Tabela 4 - Parâmetros utilizados no ensaio de microrriscamento75	75
Tabela 5- Parâmetros para teste de desgaste por deslizamento76	76
Tabela 6 Espessuras de intercamadas e camada funcional a-C depositadas em substratos de <i>wafer</i> de Si e discos da liga Cu-Be. Observação MEV - FEG elétrons retroespalhados, 10 kV.80	80
Tabela 7 Parâmetros quantitativos da topografia da superfície da amostra avaliados em uma área de 2,5 μm^283	83
Tabela 8 Dureza (H), módulo elástico reduzido (Er), profundidade máxima (hmax), profundidade residual (hres) e recuperação elástica (ER%) dos revestimentos C1 a C4 depositados sobre os substratos da liga Cu-Be e <i>wafer</i> de Si.....93	93
Tabela 9 - Profundidade media, área e volume da trilha desgastada obtida após testes de macrorriscamento de revestimentos depositados nas condições C1, C2, C3 e C4 sobre o substrato da liga Cu-Be. 106	106

LISTA DE ABREVIATURAS

a-C	Carbono amorfo
AFM	Microscopia de Força Atômica
ASTM	Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
B	Campo Magnético
BPDMS	Duplo <i>Magnetron Sputtering</i> Pulsada Bipolar Reativa
CCI	Interferometria de Correlação de Coerência
CFUBMS	<i>Magnetrons Sputtering</i> Desequilibrado de Campo Fechado
COF	Coeficiente de Fricção
CTE	Coeficiente de Expansão Térmica
DLC	Carbono Tipo Diamante
DMS	Duplo <i>Magnetron Sputtering</i>
CE	Campo Elétrico
EDS ou EDX	Espectroscopia com energia dispersiva de raios X
ES	Engenharia de Superfície
FEG	Fonte de Emissão de Elétrons (<i>Field Emission Gun</i>)
HiPIMS	<i>Magnetron Sputtering</i> por Impulso de Alta Potência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPs	Macropartículas
MPPMS	<i>Magnetron Sputtering</i> de Potência Pulsada Modulada
pDCMS	<i>Magnetron Sputtering</i> por Corrente Contínua Pulsada
PECVD	Deposição Química de Vapor Aprimorada por Plasma
PLD	Deposição a Laser Pulsado
PVD	Deposição Física de Vapor
SPM	Microscopia de Varredura por Sonda
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TiN	Nitreto de Titânio
UHV	Ultra Alto Vácuo
XRD	Difração de Raios X
ZFM	Modelos de Zonas de Estruturas

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos latinos

A	Constante determinada a partir do ajuste dos resultados experimentais no ensaio de nano endentação
D	Banda desordenada
d	Espaçamento de rede com tensão
d₀	Espaçamento de rede sem tensão
e	Energia
e_d's	Energia de deslocamento
e_i	Energia atingindo o substrato
e_p	Energia de penetração
e₀	Energia original do plasma
E	Módulo de Elasticidade / Módulo de Young
E₀	Barreira de Potencial mais baixa
E_{hkl}	Constante elástica de difração
E_r	Módulo elástico reduzido
ER (%)	Porcentagem de recuperação elástica
F	Efeito total do bombardeamento de íons
G	Banda grafítica
H	Dureza
h_r	Profundidade de endentação residual
I	Corrente elétrica
I_G	Intensidade integrada da banda G
I_D	Intensidade integrada da banda D
J_i	Fluxo de íons
k	Constante dos parâmetros do gás, material do alvo e geometria da descarga
k	Taxa de desgaste específico
LC1	Carga crítica um
LC2	Carga crítica dois
LC3	Carga crítica três
m	Constante determinada a partir do ajuste dos resultados experimentais no ensaio de nano endentação
n	Reflete a eficiência do confinamento de elétrons no plasma
P	Carga aplicada no ensaio de endentação
P_v	Pressão do vapor supersaturado
P_s	Pressão de vapor de equilíbrio
q	Carga de elétrons
r	Raio da ilha da nucleação do filme
r*	Raio crítico
S	Rendimento de <i>Sputtering</i>
S	Distância de deslizamento
sp³	Hibridização de diamante
sp²	Hibridização grafítica
T_s	Temperatura do substrato
T_m	Temperatura de fusão
V	Volume de desgaste
V	Tensão elétrica

V_p	Potencial de plasma
V_s	Tensão de polarização do substrato pulsado
W	Carga aplicada perpendicular à superfície

Símbolos gregos

θ	Ângulo de incidência
γ	Energia superficial
ν	Coefficiente de Poisson
ε	Deformação resultante
σ	Magnitude da tensão residual
σ_{11}	Tensão no plano
ψ	Ângulo entre a normal da superfície do material e a bissetriz dos feixes incidente e refletido
ΔG^*	Energia livre crítica
ΔG_v	Energia livre de volume
ΔG_s	Energia Livre de deformação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	Objetivos	6
2.1	OBJETIVO GERAL	6
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3	Questões a serem repondidas com a tese	8
4	Revisão bibliográfica	9
4.1	ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	9
4.1.1	<i>Liga de Cobre-Berílio SAE C17200 - Substrato</i>	11
4.1.2	<i>Crescimento de filmes de carbono</i>	12
4.1.3	<i>A utilização de carbono e filmes de DLC - recobrimento</i>	21
4.1.4	<i>Desempenho tribológico: substrato e tribo - filmes de DLC</i>	22
4.1.5	<i>Produção e seleção de materiais para revestimentos multicamadas</i>	25
4.2	FUNDAMENTOS	28
4.2.1	<i>Fundamentos do processo PVD</i>	28
4.2.2	<i>Adesão e mecanismos de falhas em revestimentos</i>	46
5	Procedimento experimental	54
5.1	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	56
5.2	MATERIAIS PARA REVESTIMENTOS DAS INTERCAMADAS E NO FILME EXTERNO	56
5.3	PROCESSO DE REVESTIMENTO	58
5.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS INTERCAMADAS	61
5.5	CARACTERIZAÇÃO DA TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE	62
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	63
5.7	PERFIL DE PROFUNDIDADE DA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO	64
5.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN	65
5.9	PROPRIEDADES MECÂNICAS	66
5.10	TESTE DE RISCAMENTO EM MACRO ESCALA (<i>SCRATCH TEST</i>)	70
5.11	TESTE DE MICRORISCAMENTO (<i>MICRO SCRATCH TEST</i>) EM RAMPA E COM CARGA CONSTANTE	73
5.12	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS PARA AVALIAÇÃO DE DESGASTE (<i>WEAR TESTS</i>)	76
5.13	CONSOLIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE DESGASTE	77
6	Resultados e discussões	79
6.1	MICROESTRUTURA DO SUBSTRATO, MICROESTRUTURA E ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS	79
6.2	RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE	83
6.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS –X (DRX)	85
6.4	PERFIL DE PROFUNDIDADE DA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO	88
6.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	90

6.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS DO SUBSTRATO E DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE OS DISCOS DA LIGA CU-BE.....	92
6.7	TESTE DE MACRORRISCAMENTO (SCRATCH TEST) COM CARGA NORMAL CRESCENTE (EM RAMPA)	98
6.8	TESTE DE MICRORRISCAMENTO (<i>MICRO SCRATCH TEST</i>).....	109
	6.8.1 <i>Teste de microrriscamento com carga normal crescente (em rampa)</i>	109
	6.8.2 <i>Teste de microrriscamento com carga normal constante.....</i>	120
6.9	ENSAIO TRIBOLÓGICO DE DESGASTE (<i>WEAR TEST</i>)	139
6.10	CONSOLIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE DESGASTE NAS ESCALAS MACRO E MICRO.....	151
7	Conclusões	155
8	Trabalhos Futuros	159
9	Referências	161

1 INTRODUÇÃO

A liga de cobre-berílio C17200 combina uma gama de propriedades, que atendem a requisitos exigentes, em muitas aplicações nas indústrias eletrônica, aeronáutica, automotiva, eletroquímica e de instrumentação (SOUSA et al., 2021). Na Figura 1 são apresentados alguns exemplos de aplicações. A liga C17200 contém de 1,60 a 2,00% em massa de berílio e uma adição de terceiro elemento, seja de cobalto ou de níquel. Esta adição, a esse sistema de liga binário inibe o crescimento de grãos durante o recozimento, formando uma dispersão de compostos intermetálicos de berílio na matriz.

Aplicações típicas das ligas C17200 são apresentadas por DAVIS, (2001a), por exemplo em molas, anéis de retenção, ferramentas de segurança anti-faísca, pinos de disparo, buchas, válvulas, bombas, eixos, molas eletroquímicas de peças de laminação, diafragmas, pontes de contato, cavilhas, parafusos entre outros. As ligas Cu-Be também são utilizados como núcleos e insertos para moldes de aço no processo de injeção de plásticos (AMORIM; WEINGAERTNER, 2004).



Figura 1 - Exemplos de aplicações da liga de cobre berílio SAE 17200

Fonte: o Autor

Para a liga de cobre-berílio C17200 sua dureza máxima é de 400HV, a qual é alcançada pelo endurecimento por tratamento térmico de envelhecimento

(MARKANDEYA; NAGARJUNA; SARMA, 2004), porém é muito menor que a dos aços nitretados, a qual geralmente é superior a 700HV (TANG; YAN, 2013). Embora a liga Cu-Be seja utilizada em diversas aplicações mecânicas, YAN et al. (2015) também relataram que a baixa dureza e a baixa resistência ao desgaste das ligas Cu-Be são críticas, considerando a vida útil e a falha dos componentes. Em função da menor dureza, é necessária a modificação da sua superfície do C17200 para obter um melhor comportamento tribológico, tornando-se, portanto, a motivação para este trabalho.

Um exemplo importante da aplicação da liga Cu-Be é em êmbolos de máquinas de fundição sob pressão (AHMED; JAILANI, 2019). Neste componente, o principal modo de desgaste é a abrasão, que ocorre durante o movimento relativo dos êmbolos contra as camisas que são de aço. Para capturar a resistência à abrasão, são realizados testes de riscamento usando um endentador de diamante para observar as falhas existentes após o ensaio. Apesar de bastante severo, este teste pode reproduzir algumas condições abrasivas extremas que podem ocorrer durante a aplicação. Neste sentido, SERIACOPI et al. (2020) mostraram que os mecanismos abrasivos estão relacionados com as propriedades e microestrutura do material e o impacto no desempenho e vida útil do componente. Portanto, testes de riscamento com abrasivo duro podem permitir a estimativa da resposta da liga ou revestimento em diferentes aplicações.

De acordo com trabalhos de YANG et al.(2014), YAN et al. (2015), LIU et al. (2016) e ZHU et al.(2018), os melhores resultados nos comportamentos tribológico e mecânico da superfície da liga de Cu-Be C17200 foram obtidos utilizando revestimentos com arquiteturas de diferentes camadas Ti, Ti/TiN e Cu/Ti processados por *magnetron sputtering* e posteriormente nitretados. As justificativas apresentadas por estes autores, em relação à seleção destes materiais de revestimentos foram em razão de suas fortes ligações químicas e ótima adesão ao substrato de cobre.

As pesquisas acadêmicas com maior quantidade de citações nas plataformas Scopus e Science Direct com relação à modificação superficial na liga de cobre-berílio C17200, por meio da tecnologia de revestimento PVD *sputtering*, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Pesquisa sobre modificação superficial da liga de cobre-berílio C17200

Processo de Revestimento	Condições de ensaio	Taxa de desgaste (mm ³ / Nm)	Coefficiente de atrito	Dureza (HV _{0,01})	Autores
Camada de Ti por <i>magnetron sputtering</i> e posterior processo de difusão a 810°C por 4h e envelhecimento a 450°C por 1h.	As amostras foram giradas contra uma esfera de AISI 52100 estacionária de 5 mm de diâmetro na velocidade de 200r / min, carga de 5 N.	2,00 * 10 ⁻⁴	0,3	528	(YANG et al., 2014), citado por 17
Camada de Ti por <i>magnetron sputtering</i> e posterior processo de nitretação a (650°C, 700°C, 750°C, 790°C) por 4h	As amostras foram giradas contra uma esfera estacionária de WC de 5 mm de diâmetro na velocidade de 0.1m/s, tempo de 1800s, sob carga de 2 N.	0,35 * 10 ⁻⁴ ~ 4,00 * 10 ⁻⁴	0,3 ~0,7	480 ~ 983	(YAN et al., 2015), citado por 25
Camada de Ti por dupla descarga de plasma e posterior processo de nitretação	Esfera sobre disco em modo reciprocating. Esfera de AISI 52100, 5mm de diâmetro, frequência 2Hz, 20min, carga de 10N.	8,64 *10 ⁻¹ ~ 5,84 *10 ⁻¹	0,2 ~0,5	446 ~ 964	(LIU et al., 2016), citado por 13
Camada de Cu-Ti com alvos duplos por <i>magnetron sputtering</i> e posterior processo de nitretação a (650°C,) por 0.5h	As amostras foram giradas contra uma esfera estacionária de WC de 5 mm de diâmetro na velocidade de 0.1m/s, tempo de 1800s, cargas de 4N e 10N.	0,27 * 10 ⁻⁷ ~ 3,2 * 10 ⁻⁷	0,075	417	(ZHU et al., 2018), citado por 3
Revestimento de níquel-fósforo com tratamento térmico posterior na temperatura de 200°C por 24h	Ensaio de desgaste micro-abrasivo com esferas de AISI 52100 25,4mm giradas a 80rpm contra a amostra sobre uma carga normal de 0,25N.	3,03 * 10 ⁻⁶ ~ 2,04 *10 ⁻⁶		997	(REIS et al., 2022)

Fonte: o Autor

Neste contexto de revestimentos, os filmes de carbono tipo diamante (DLC) têm propriedades excelentes, tais como alta dureza, alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e são quimicamente inertes, as quais são muito atrativas para potencial aplicação industrial (YATSUZUKA et al., 2008). Entretanto, o campo de aplicação de DLC é limitado por sua baixa adesão aos substratos, em função da alta tensão residual compressiva no filme e a força adesiva de ligação fraca da interface entre o filme DLC e substrato (OKA et al., 2007). Por outro lado, a baixa temperatura de deposição e a possibilidade de depositar em diferentes substratos, fazem do (DLC) um material de revestimento competitivo (SILVA, 2013).

Para resolver os problemas de adesão do DLC, vários pesquisadores adotaram como estratégia principal o uso de intercamadas, principalmente quando os substratos com menor dureza são utilizados. A intercamada tem duas funções: uma é aumentar a força de ligação entre o revestimento e o substrato e a outra é reduzir as tensões residuais interfaciais (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Uma tensão residual de natureza intrínseca é gerada durante o processo de deposição e, que acaba por afetar também a microestrutura do revestimento (morfologia, textura e tamanho de grão) (XIAO et al., 2016). Além disso, a magnitude da tensão intrínseca depende da energia de impacto por átomo, ou seja, da energia cinética das partículas que atingem a superfície do filme durante a deposição (PAULEAU, 2008).

Considerando o uso de intercamadas, MARUNO e NISHIMOTO, (2018) investigaram o seu efeito na adesão e durabilidade de filmes DLC em substratos de Al, camada externa de DLC com intercamadas de Ti, Si-DLC ou Ti / Si-DLC, as quais foram depositadas usando deposição física em fase vapor (PVD) e por deposição química de vapor aprimorada por plasma (PECVD). Os resultados dos testes mostraram que a introdução de intercamadas melhorou as propriedades de adesão e resistência ao desgaste em comparação com uma única camada. Um estudo realizado por (LU; HUANG; XI, 2019) em que foram depositadas intercamadas de Ti-SiC-DLC/SiC e DLC externo por laser pulsado (PLD) sobre substrato de cobre, mostrou que o filme DLC de múltiplas camadas aderiu ao substrato, o que levou a uma melhora das propriedades mecânicas e desempenho tribológico.

Assim, a adesão de filmes DLC a diferentes substratos está relacionada à interação química entre o filme e as superfícies do substrato, defeitos microestruturais na interface filme-substrato e níveis de tensão residual compressivo no filme (MORSHED et al., 2003). Especificamente, a adesão de filmes DLC em substratos de cobre é geralmente muito baixa (FLEGE et al., 2014) e está relacionada com grande diferença de seus coeficientes de expansão térmica (CTE), portanto é uma de tensão residual dita extrínseca, e depende também da dureza (TONOSAKI et al., 2004). O CTE dos filmes DLC ($1,5 \times 10^{-6} / K$ até $7,0 \times 10^{-6} / K$) conforme apresentado por VETTER (2014) é consideravelmente mais baixo, que o da liga Cu-Be ($17,8 \times 10^{-6} / K$), o que está de acordo com outros trabalhos da literatura (DAVIS, 2001a). A dureza dos DLCs varia de 4 GPa até 80 GPa de acordo com CHARITIDIS (2010),

dependendo do método de deposição e é consideravelmente diferente da dureza da liga de Cu-Be, que pode variar de 3,8 até 4,3 GPa, como descrito por LOMAKIN, CASTILLO-RODRÍGUEZ e SAUVAGE (2019), quando endurecidas por tratamento de envelhecimento. Além disso, os principais problemas encontrados nos filmes de DLC depositado sobre ligas de cobre são a baixa densidade de nucleação, a fissuração do filme e a baixa solubilidade carbono no cobre (ALI et al., 2000).

É importante considerar que, de acordo com o tipo de DLC, as condições de operação e parâmetros que estão sendo empregados durante os testes tribológicos e as restrições ambientais podem modificar o desempenho tribológico. Mecanismos como tribo-oxidação, tribo-reações, grafitização e outros fenômenos podem afetar significativamente o atrito e a taxa de desgaste (ERDEMIR; DONNET, 2006). Além da química dos filmes de transferência ou tribofilmes, a química / composição do sistema pode influenciar o comportamento de atrito e desgaste (SCHARF; PRASAD, 2013).

Baseado no apresentado nesta introdução, que destacou a resistência ao desgaste na liga de Cu-Be, considerando o uso de revestimentos com intercamadas e filme funcional de DLC, esta Tese foi estruturada e organizada como apresentado a seguir: no capítulo dois os objetivos do estudo são apresentados, no capítulo três foram destacadas as principais questões do trabalho. No capítulo quatro é apresentada uma revisão bibliográfica sistemática da liga de Cu-Be e as tecnologias para revestimentos em superfícies com DLC. No capítulo cinco a metodologia mostra como produzir e caracterizar os revestimentos do ponto de vista microestrutural e tribológico. No capítulo seis os resultados foram apresentados e discutidos. Por fim, no capítulo sete foram apresentadas as conclusões do estudo, no capítulo oito os trabalhos futuros e no capítulo nove as referências bibliográficas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo principal a produção e a caracterização de duas composições de intercamadas (Ti / Si / e Ti / Ti / Si) e uma camada funcional de DLC do tipo a-C (carbono amorfo) sobre o substrato da liga de cobre-berílio SAE C17200. O uso de intercamadas visa obter uma dureza graduada entre o revestimento e a superfície da liga metálica, bem como obter uma melhoria de adesão entre o revestimento e a liga metálica e em consequência melhorar o desempenho tribológico. Para esta finalidade, são objetivos específicos:

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar quais são os parâmetros importantes para seleção de materiais de intercamadas de revestimento sobre o substrato da liga C17200 Cu-Be, que possam melhorar sua adesão à camada superior de (a-C);
- ✓ Determinar as espessuras das intercamadas e da camada externa superior de (a-C), que levem a um menor dano e menos falhas;
- ✓ Produzir filmes por deposição pDCMS e magnetron sputtering reativo depositados com multicamadas de (Ti/Si/(a-C) e (Ti/TiN/Si(a-C));
- ✓ Caracterizar as multicamadas dos filmes e sua morfologia por técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), GDOES, espectroscopia de espalhamento Raman, perfilometria óptica sem contato, microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X (XRD);
- ✓ Medir e avaliar as diferentes propriedades mecânicas nas intercamadas determinadas por técnicas de nano indentação instrumentada, bem como verificar a influência das propriedades mecânicas na adesão do conjunto filme substrato;
- ✓ Realizar e avaliar testes de riscamento com endentador de diamante sobre as amostras do conjunto filmes com intercamadas sobre os substratos da liga C17200 Cu-Be, para caracterizar seu comportamento tribológico e investigar a adesão dos filmes ao substrato;
- ✓ Conduzir e avaliar testes de desgastes por deslizamento a seco utilizando esferas de aço AISI 52100 sobre amostras de filmes multicamadas/substrato produzidos usando um tribômetro de movimento alternado a fim de avaliar o volume de desgaste, taxa de desgaste e o coeficiente de atrito;

- ✓ Avaliar os resultados dos ensaios tribológicos, a fim de detectar os possíveis mecanismos de falhas e condições em que ocorreu a formação de camada de transferência de revestimento.

3 QUESTÕES A SEREM REPONDIDAS COM A TESE

A fim de melhorar a resistência ao desgaste e desempenho tribológico da liga metálica de cobre - berílio, considerando o que foi relatado na introdução e objetivos, esta tese se destina a responder os seguintes questionamentos:

1. Quais materiais de intercamadas devem ser selecionados para produzir uma adesão satisfatória entre a superfície do substrato da liga C17200 Cu-Be e à camada superior do filme funcional de (a-C)?

2. Qual condição de intercamadas e parâmetros de deposição formou um gradiente de dureza entre o filme funcional de a-C e a superfície do substrato da liga C17200 Cu-Be?

3. Qual condição de intercamada gerou as propriedades mecânicas e tribológicas mais adequadas para melhorar o desempenho tribológico da superfície da liga metálica de cobre-berílio?

4. É possível determinar uma relação entre as propriedades mecânicas e o desempenho tribológico dos revestimentos testados?

5. Quais mecanismos observados nas trilhas de desgastes no substrato e nos revestimentos após os testes de riscamento e com movimento alternado?

6. Em quais condições, os revestimentos produzidos podem ser utilizados sem que ocorra delaminação ou falhas?

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica, que foi dividida em duas partes. Na primeira é feita uma revisão sobre substrato selecionado (liga cobre-berílio) e o uso do DLC e sua relação com o desempenho tribológico, focando na Engenharia de Superfícies. A segunda parte da revisão é focada na fundamentação para a deposição do filme de DLC e avaliação da adesão e avaliação de desempenho tribológico.

4.1 Engenharia de Superfície

A engenharia de superfície (ES) tem diferentes definições. Ela pode ser definida como o projeto de um sistema composto de superfície / substrato para atingir um desempenho que não poderia ser alcançado pela composição da superfície ou pelo substrato sozinho, utilizando tecnologias de processos tradicionais ou inovadoras (BELL, 1990). A engenharia da superfície permite melhor aparência, fornecer proteção contra danos ambientais ou melhorar o desempenho mecânico ou físico da superfície de um material (HUANG; YEH; LAI, 2012). O *ASM Handbook* define engenharia de superfície como "tratamento da superfície e regiões próximas à superfície de um material para permitir que a superfície execute funções distintas daquelas exigidas do material de base" (DAVIS, 2001b).

A ES inclui uma diversidade de processos, passando pelos que modificam a superfície sem mudança na composição, para aqueles que envolvem mudança de composição e, incluindo também os processos de aplicação de revestimentos (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Portanto, a ES abrange várias técnicas e processos e é capaz de produzir diversas propriedades de superfície combinadas para atender aos requisitos de *design* de produtos, melhorando as propriedades ou outras funcionalidades durante o uso. A Figura 2 apresenta uma classificação geral dos processos de ES.

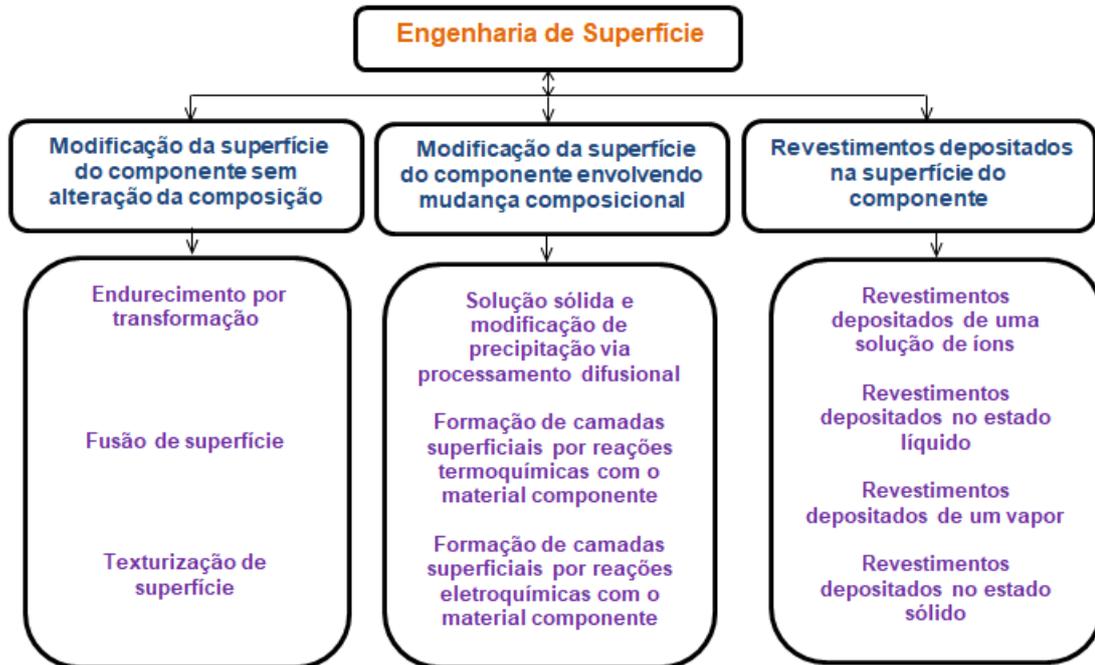


Figura 2 - Classificação geral das técnicas de engenharia de superfície
 Fonte: Adaptado de (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017)

Como indicado na Figura 2, a ES envolve processos múltiplos ou híbridos, que incluem a modificação de substratos e deposição de revestimentos em arquiteturas complexas (MOZETI et al., 2018). A aplicação de revestimentos é uma das rotas mais utilizadas para adaptar as características da superfície, desempenho de desgaste, aderência e resistência à fadiga do substrato do material, sem alterar as propriedades do mesmo (TYAGI et al., 2019).

Entre os diferentes processos e características de revestimento, os revestimentos multicamadas parecem ser um conceito promissor, pois atendem a muitos requisitos, por exemplo: tensões residuais moderadas; relação dureza / tenacidade adequada e permite uma mudança gradual no coeficiente de expansão térmica e na dureza do filme resultante, melhorando assim a aderência filme / substrato. (HOLLECK; SCHIER, 1995). Além disso, pode ser interessante usar sistemas multicamadas, com alternância de materiais de baixa dureza e elevada dureza para acomodar as deformações, mas ainda mantendo a resistência ao desgaste e a força inerente, que pode ser compreendida como uma avaliação quantitativa da "aderência prática", que pode ser vista como o equilíbrio entre a soma de todas as energias que afetam a adesão por unidade de área efetiva de tensões internas, interfaciais e externas e a adição das energias de adesão intrínsecas

atuando na mesma área unitária. É o produto de número de ligações por unidade de área pela energia média de cada ligação interfacial (NEUVILLE; MATTHEWS, 2007).

Com a abordagem em Engenharia de Superfícies, segue-se para o sistema avaliado nesta tese que está relacionado com o uso de um substrato (liga Cu-Be) e um filme de DLC. A importância do uso de intercamadas também é revisada destacando seu uso para melhorar a adesão e desempenho tribológico entre os substratos metálicos e os filmes de DLCs.

4.1.1 Liga de Cobre-Berílio SAE C17200 - Substrato

As ligas de cobre-berílio combinam uma gama de propriedades que atendem aos requisitos exigentes em muitas aplicações nas indústrias eletrônica, aeronáutica, automotiva, eletroquímica e instrumentação (NIGEL, 2018). Em peças sujeitas a condições severas de conformação, mas que exigem alta resistência, elasticidade, fadiga e resistência à fluência (uma grande variedade de molas, mangueira de metal flexível, cliques, arruelas, anéis de retenção); em peças que exijam alta resistência ou resistência ao desgaste, juntamente com boas condutividades elétricas e / ou características magnéticas (instrumentos de navegação, ferramentas de segurança antifáscantes, pinos de disparo, buchas, válvulas, bombas, eixos, peças de laminadores); e em peças que exigem alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão e condutividade elétrica (molas eletroquímicas, diafragmas, pontes de contato, cavilhas, parafusos) são utilizadas ligas de cobre-berílio (ASM Metals Handbook 1, 2004).

Os constituintes básicos da liga de Cu-Be SAE C17200 são em massa: 1,6 a 2,0% Be, 0,3% (Co e Ni) e o restante de aproximadamente 98% Cu (AMORIM; WEINGAERTNER, 2004). A adição de Co e Ni ao sistema Cu-Be restringe o crescimento de grãos durante o recozimento, em função da precipitação, estabelecendo uma dispersão de partículas de compostos intermetálicos na matriz (ALTUNPAK, 2010). A solubilidade do berílio no cobre é bastante limitada, devido às diferenças de raio atômico ($\text{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$ e $\text{Be} = 1,05 \text{ \AA}$), massa atômica ($\text{Cu} = 63,546\text{u}$ e $\text{Be} = 9,012\text{u}$) e estrutura cristalina (CFC para o Cu e hexagonal para o Be), de modo que a adição de berílio para o endurecimento da solução sólida, não é favorável. Por outro lado, segundo DAVIS (2001a), ligas contendo mais de 1,5% de Be podem ser

endurecíveis por precipitação, uma vez que próximo de 800°C podemos encontrar a fase α ou as fases $\alpha + \beta$, e em temperatura abaixo de 800°C, a fase γ pode precipitar a partir de α . Estas modificações na microestrutura geram alterações na dureza das ligas de cobre-berílio, e são influenciadas pela temperatura (diagrama de fases) e pelo tempo de tratamento (diagrama de dureza em função do tempo de envelhecimento) como é apresentado na Figura 3.

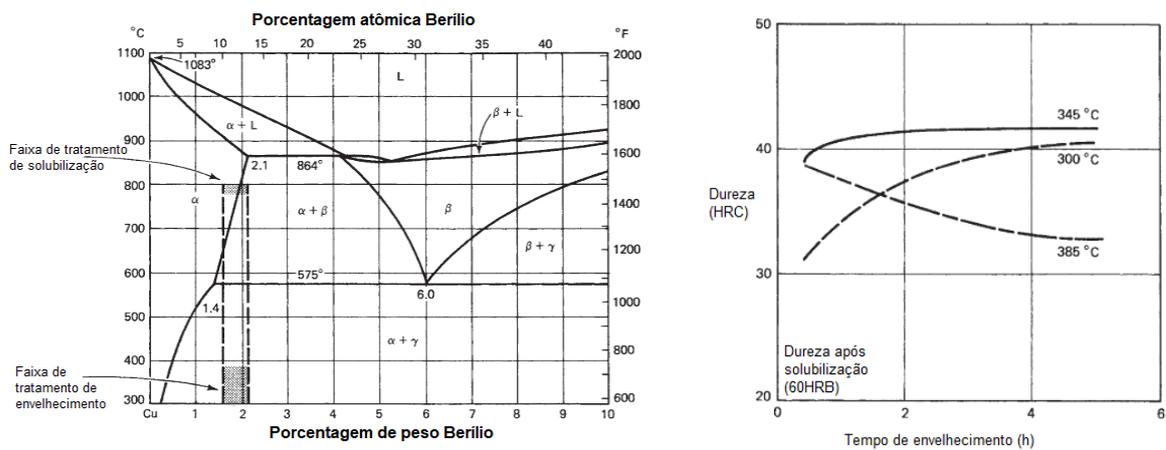


Figura 3 - Efeito do teor de berílio, temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento no endurecimento por precipitação de ligas de cobre-berílio
Fonte: Adaptado de (DAVIS, 2001a)

Embora possa atingir uma dureza máxima superior a 400HV, para a liga Cu - Be durante o tratamento térmico de envelhecimento (MARKANDEYA; NAGARJUNA; SARMA, 2004), ainda é muito menor que a dos aços nitretados, que possuem dureza geralmente superior a 700HV (TANG; YAN, 2013). Em função da menor dureza, o desgaste da liga cobre-berílio é mais acentuado e as partes são substituídas com maior frequência (WIKLE, 2015). A baixa dureza e a baixa resistência ao desgaste da liga de cobre-berílio C17200 (Cu-Be) tornam-se fatores críticos no desempenho tribológico de componentes (YAN et al., 2015).

4.1.2 Crescimento de filmes de carbono

Os materiais sólidos à base de carbono exibem propriedades excepcionais, como alta dureza e condutividade térmica contidas no diamante, ou lubrificidade incomuns, como no grafite. Além destas apresenta um grande número de formas alotrópicas (FONTAINE; DONNET; ERDEMIR, 2008) cristalinas como nos carbonos

brancos (cerafites), fulerenos, nanotubos de carbono, folhas de grafeno, e também em fases amorfas, por exemplo, no carbono vítreo e no DLC.

Sendo assim, o carbono forma uma grande variedade de estruturas cristalinas e desordenadas, porque é capaz de existir em três hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 (ROBERTSON, 2002). Na Figura 4 são apresentadas estas configurações hibridizadas do carbono.

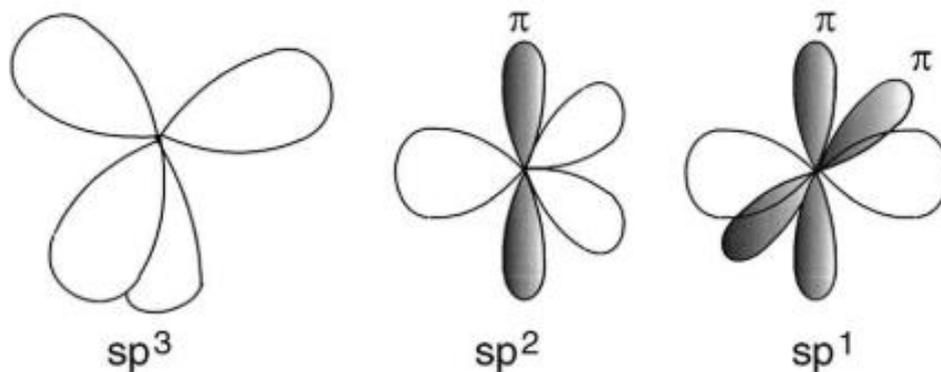


Figura 4 - Configurações hibridizadas do carbono
Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

Na configuração sp^3 , como no diamante, os quatro elétrons de valência de um átomo de carbono são atribuídos a um orbital sp^3 tetraedricamente direcionado, que faz uma forte ligação σ com um átomo adjacente. Na configuração sp^2 coordenada de três vezes, como no grafite, três dos quatro elétrons de valência entram trigonalmente nos orbitais sp^2 , que formam ligações σ em um plano. O quarto elétron do átomo sp^2 permanece em um orbital $p\pi$, que está normal ao plano de ligação σ . Este orbital π forma uma ligação π mais fraca com um orbital π em um ou mais átomos vizinhos. Na configuração sp^1 , dois dos quatro elétrons de valência entram nos orbitais σ , cada formando uma ligação σ direcionada ao longo do eixo x , e os outros dois elétrons entram nos orbitais $p\pi$ nas direções y e z .

Um dos modelos mais aceitos para explicar o crescimento de filmes por *sputtering* é o de subimplantação iônica desenvolvido por (LIFSHITZ; KASI; RABALAIS, 1989). Neste modelo, o crescimento de filmes em substratos de níquel mediante o bombardeamento com íons de carbono aconteceu de forma subsuperficial. Estes autores designaram este processo como subimplantação (implantação

superficial de baixa energia) e depois ainda sugeriram que as ligações sp^3 sejam acumuladas por um deslocamento preferencial dos átomos de carbono com ligações sp^2 (ROBERTSON, 2002). Assim, neste modelo o crescimento do filme a partir de partículas hipertermais (energias de $1 - 10^3$ eV) incidentes em um substrato progride ao longo das seguintes etapas:

- A penetração de íons energéticos de carbono em camadas subsuperficiais a uma profundidade que depende da energia (e), da massa das espécies e da natureza das espécies do alvo;
- Parando os íons energéticos no substrato por três mecanismos de perda de energia: deslocamentos atômicos, excitação de fônons e excitações de elétrons, este último às vezes chamados de picos térmicos;
- Ocupação de um local na matriz hospedeira que atende como um "molde" para a estrutura do filme em crescimento;
- Aumento da concentração de espécies penetrantes na matriz até o ponto em que uma nova fase é formada;
- Espera-se que o crescimento epitaxial e/ou orientação preferencial de filmes em material cristalino resulte do efeito do molde e da dependência angular da probabilidade de deslocamento devido a: (1) o ângulo de incidência bem definido das espécies que colidem e (2) as diferentes energias de deslocamento (e_d 's) para recuar ao longo de diferentes direções de cristal.
- Crescimento do filme por expansão da nova fase iniciada na subsuperfície. Nos primeiros estágios, os átomos do substrato são pulverizados ou diluídos pelas espécies que colidem. Essa diluição ocorre até um ponto em que toda a estrutura superficial e subsuperficial é composta pelo material depositado.

Na Figura 5 é apresentado um diagrama esquemático de densificação por subimplantação. Uma fração dos íons incidentes penetra no filme e o densifica, o restante acaba na superfície para gerar o crescimento de espessura. Os íons de carbono que não têm energia suficientemente alta para penetrar no filme, permanecem na superfície no estado de energia mais baixo formando ligações sp^2 . Os íons, que têm uma energia superior à energia limite de penetração (e_p), podem entrar nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica local. As ligações locais serão reformadas ao redor do átomo em concordância com a nova densidade

local. Pelo fato de o sólido apresentar característica de sólido amorfo, o átomo incidente e o átomo do alvo são equivalentes. Durante o crescimento do filme é assumido que as condições de bombardeamento dos íons são condições de alta energia, e as hibridizações atômicas se ajustam as mudanças de densidade locais, e tornam-se mais sp^2 se a densidade é baixa, e mais sp^3 se a densidade é alta. À medida que a energia do íon aumenta ainda mais, a faixa de íons aumenta e o íon penetra mais profundamente no sólido. Quando a energia dos íons é menor que a e_p , permite-se que o excesso de densidade relaxe a zero e cause uma perda de ligação sp^3 em energias de íons mais altas.

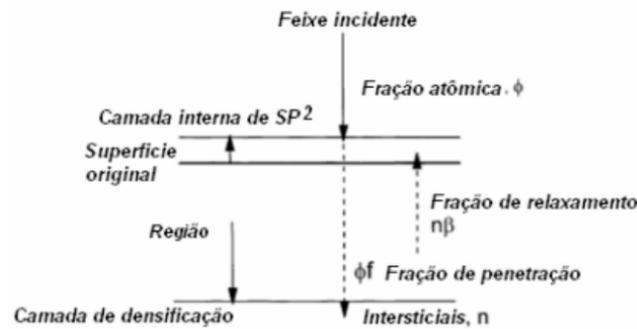


Figura 5 – Diagrama Esquemático de densificação por subimplantação
Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

Na Figura 6 mostra esquema dos processos básicos de subimplantação: penetração direta, penetração indireta – *knock on* (colisão por recuo) de um átomo de superfície, e o relaxamento de uma região adensada. No processo de penetração direta ou indireta, o íon tem energia suficiente para penetrar na camada atômica da superfície e entrar em um local atômico da subsuperfície.

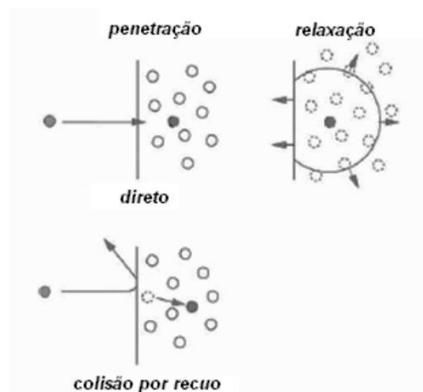


Figura 6 – Diagrama esquemático dos processos básicos de subimplantação
Fonte: (ROBERTSON, 2002)

O crescimento de filmes de a-C e sua respectiva microestrutura é muito sensível as técnicas de deposição e parâmetros de deposição. A energia de íons incidentes desempenha um papel significativo no crescimento de filmes por *magnetron sputtering*. Neste processo, a evolução da microestrutura do filme depende principalmente dos íons energéticos de carbono e argônio que colidem. O efeito total do bombardeamento de íons (F) é uma função dependente do fluxo de íons (J_i) e da energia atingindo o substrato (e_i). Segundo (Bl et al., 2017), o efeito total de (F) pode ser quantificado a partir da equação 1:

$$F = J_i e_i = f(V_s) \cdot [q(V_s - V_p) + e_0] = aV_s^b \cdot [e(V_s - 20 + e_0)] \quad \text{equação 1}$$

Nesta função o fluxo J_i é igual a aV_s^b e seu aumento é proporcional a tensão de polarização do substrato pulsado (V_s), além da combinação dos íons de argônio e carbono (a). A Energia alcançando o substrato é representado por $[e(V_s - V_p) + E_0]$, onde q é a carga de elétrons, V_p é o potencial de plasma e e_0 é a energia original no plasma.

Portanto, o efeito de bombardeio de íons F em sistema de *magnetron sputtering* desbalanceado é determinado pela tensão de polarização do substrato em um determinado sistema de deposição com atmosfera e potência de deposição constantes. Neste sistema, originalmente a tensão de polarização do substrato é desligada e, em consequência, o efeito de bombardeio de íons F é zero. Portanto, a atmosfera de plasma que entra apenas adere à superfície para formar uma estrutura ligada sp^2 . Quando o efeito de bombardeamento dos íons é aumentado enquanto ainda menor que o F_0 crítico, os átomos de carbono que chegam ainda adsorvidos na superfície e os íons assim penetram na subcamada resultando na formação de carbono ligado sp^3 . Uma vez que o efeito de bombardeio de íons F excede F_0 , a energia excessiva relaxa a estrutura de ligação sp^3 metaestável para ligação sp^2 grafítica.

Na Figura 7 é mostrado uma curva de evolução da microestrutura do filme a-C versus a tensão de polarização do substrato, indicando o comportamento aproximado de uma parábola. A fração sp^3 aumenta primeiro enquanto a fração sp^2

diminui com o aumento da tensão de polarização do substrato de 0 V para 120 V; no entanto, uma tendência oposta é obtida quando a tensão de polarização é aumentada de 120 V para 300 V. Todos esses padrões regulares são atribuídos aos efeitos do bombardeio de íons energéticos.

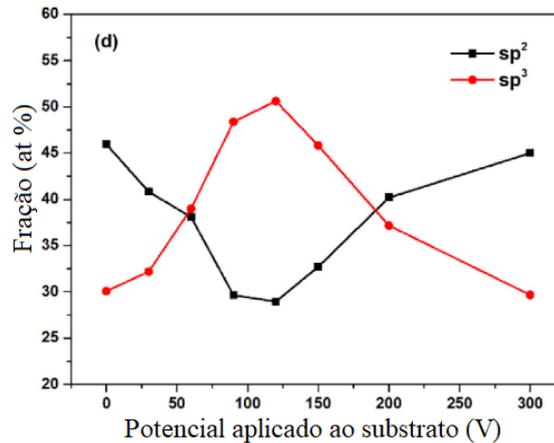


Figura 7 - curva de evolução da microestrutura do filme a-C versus a tensão de polarização do substrato

Fonte : Adaptado de (BI et al., 2017)

Com relação à morfologia da secção transversal do filme, (BI et al., 2017) relataram que um filme de a-C defeituoso, com vazios e estruturas predominantemente colunares é formado em condição sem tensão de polarização do substrato ou tensão de polarização da ordem de 30 V. À medida que a tensão de polarização aumenta, para 60 V, a superfície do filme torna-se muito lisa e não são encontrados defeitos óbvios nesta faixa de observação, a estrutura cruzada (formada por morfologia colunar e de grãos equiaxiais) também se torna compacta e densa. Quando a tensão de polarização é aumentada ainda mais, para 90 V e 120 V, o filme a-C torna-se muito mais homogêneo e contínuo. Nesta faixa, os tamanhos do grão da superfície tornam-se pequenos devido ao bombardeio de íons. À medida que a tensão de polarização aumenta para 120 V, os grãos não podem ser claramente encontrados na mesma condição de ampliação, em comparação com outras amostras. No entanto, deve-se mencionar que a morfologia se torna grosseira e compacta devido ao intenso bombardeio de íons de alta energia quando a tensão de polarização foi aumentada para 300 V. Observou-se também que as áreas marginais de filmes de AC depositados com tensão de polarização do substrato acima de 120 V apresentam deslocamento devido à bainha de plasma. Portanto, para preparar filmes de carbono

amorfo lisos e compactos, os íons energéticos devem ser controlados entre dois valores limiares em uma determinada atmosfera de deposição.

Para compreender a microestrutura de filme fino, é recomendável primeiro elucidar os processos de crescimento do filme: como o filme evolui durante o processo de crescimento e os principais fatores (processo de deposição, qualidade da superfície do substrato, temperatura, energia das partículas incidentes, ângulo de incidência, etc.) que afetam a nucleação, o crescimento e a microestrutura. Os defeitos também são um aspecto que deve ser compreendido, uma vez que podem degradar o desempenho do filme. Os modelos de estruturas de zonas (SZM) do inglês *structure zone models*, que preveem a microestrutura dos filmes são importantes para determinar a microestrutura dos filmes, mas nos dizem muito pouco sobre como o crescimento se inicia (MARTIN, 2011).

As partículas que atingem o substrato primeiramente são adsorvidas fisicamente na superfície. Depois, elas difundem ao longo da superfície em um processo, que depende da energia térmica que elas possuem. Uma vez que as partículas são adsorvidas no substrato, vários processos podem ocorrer. As partículas podem se difundir na superfície para iniciar a formação de aglomerados. Isso envolve o movimento lateral de átomos adsorvidos. Durante a difusão na superfície, os átomos se movem entre os mínimos de energia na superfície do substrato e se difundem para a barreira de potencial intermediária mais baixa (E_0). Na Figura 8 é ilustrado este processo.

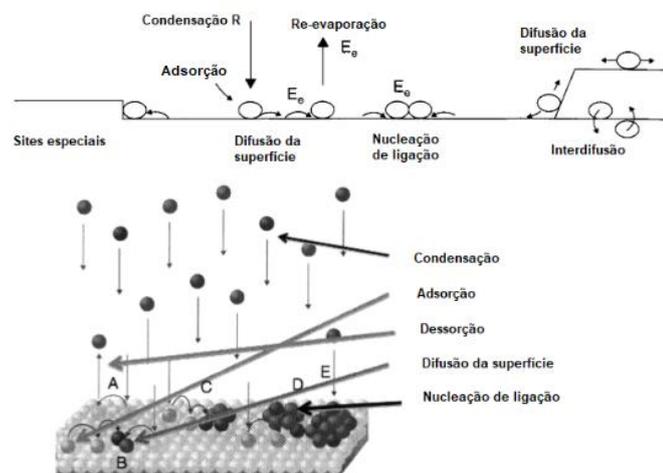


Figura 8 - Duas representações de processos cinéticos de superfície
Fonte: Adaptado de (MARTIN, 2011)

Ainda de acordo com MARTIN (2011), a adsorção ocorre quando expomos uma superfície primitiva a partículas de gás. Átomos e moléculas opostos entram e interagem na região de transição entre a fase gasosa e a superfície do substrato. Um desses processos dominará, dependendo da força das interações atômicas na superfície. A fisiossorção dominará se a partícula incidente for esticada ou dobrada, mas retém sua identidade. A adesão à superfície será realizada pelas forças de van der Waals. A quimissorção modificará a identidade (composição química) da partícula por meio de ligações iônicas ou covalentes. Esses dois fenômenos podem ser identificados considerando as energias de adsorção (ou calores), E_P e E_C representados na Figura 9. A dissociação pode ocorrer quando a energia de dissociação das partículas E_{dis} é $< E_C$. Energias de dessorção e adsorção, E_{des} e E_{ads} , podem estar relacionadas a E_C e E_P .

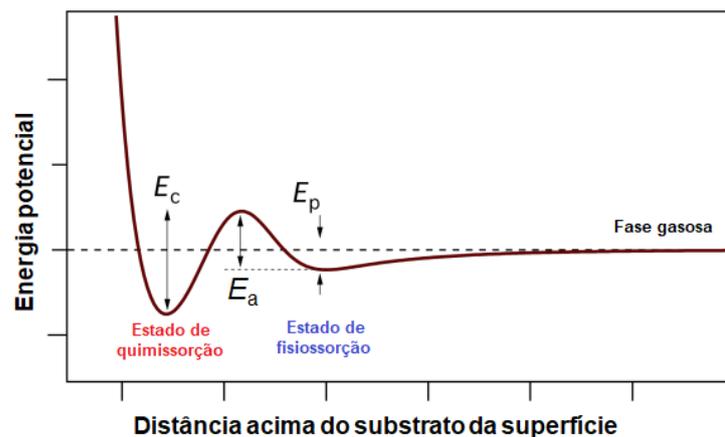


Figura 9 - Modelo de Fisiossorção e Quimissorção
Fonte: Adaptado de (TOTH et al., 2015)

Segundo MATTOX (2009), depois que um modo de crescimento foi estabelecido, a morfologia do filme pode ser descrita por um modelo de estrutura de zonas (SZM). O SZM foi aplicado pela primeira vez a revestimentos depositados a vácuo por Movchan e Demchishin (MD) em 1969. Mais tarde, o SZM foi estendido para filmes depositados por *sputtering* por THORNTON (1977), como mostrado na Figura 10, e finalmente modificado por MESSIER; GIRI e ROY (1984), os autores observaram quando a espessura do filme aumenta, aparecem vazios isolados maiores e, eventualmente, agrupam-se, novamente de forma ordenada em forma de favo de mel, resultando em coluna e tamanho de vazios ainda maiores.

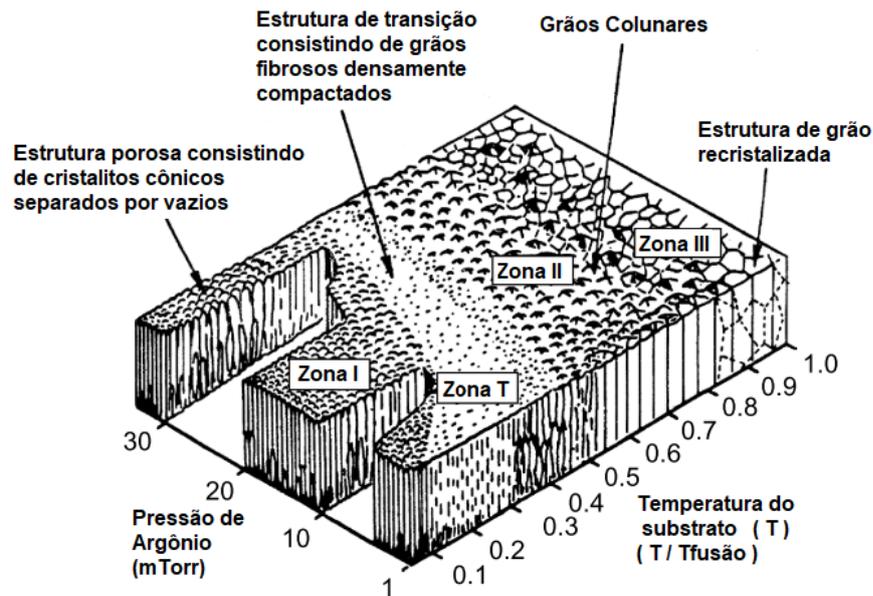


Figura 10 - Modelo de Estrutura de Zonas (SZM) de Materiais Depositados por Sputter.
 Fonte: Adaptado de (THORNTON, 1977)

A estrutura da zona 1 é promovida pela rugosidade do substrato, valores de T_s / T_m abaixo de 0.2, alta pressão de argônio e um componente oblíquo ao fluxo de deposição (THORNTON, 1977). A estrutura da zona 1 resulta quando a difusão do *adatom* é insuficiente para superar os efeitos do sombreamento, os quais induzem contornos abertos, uma vez que os picos na superfície de crescimento recebem mais fluxo de revestimento do que os vales. A rugosidade da superfície de revestimento pode resultar das formas dos núcleos iniciais, da nucleação preferencial em não homogeneidades do substrato, da rugosidade do substrato e do crescimento preferencial. Portanto, a estrutura da zona 1 é reconhecida por estruturas colunares definidos por contornos abertos.

Na zona T (T_s / T_m está na faixa de 0.2 ~ 0.4), o revestimento tem uma morfologia fibrosa e é considerado uma transição da zona 1 para a zona 2. Uma característica chave nesta zona de estrutura é o crescimento competitivo na interface (manifestado por grãos em forma de V), uma vez que grãos com diferentes orientações cristalográficas levam a diferentes coeficientes de difusão e, portanto, diferentes tempos de residência para *adatoms* (GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2019). Em espessuras de filme maiores, os grãos de crescimento mais rápido superam os mais lentos, dando origem a uma morfologia densa colunar, superfícies mais lisas e forte textura.

Na zona II (T_s / T_m entre 0.4 ~0.7) a morfologia é de grãos colunares e contorno de grãos densos (MARTIN, 2011) e na zona III (T_s / T_m entre 0.6 ~1.0) grãos grandes equiaxiais, superfície brilhante.

4.1.3 A utilização de carbono e filmes de DLC - revestimento

Esta tese tem foco nos revestimentos DLC, que são tipicamente amorfos com fases ordenadas de curto alcance de ligação tetraédrica do tipo sp^3 mista (hibridização de diamante) e ligação trigonal do tipo sp^2 (hibridização grafitica) (SCHARF; PRASAD, 2013). Outra definição (TYAGI et al., 2019) complementa que o filme DLC tem átomo de carbono ligado de hibridização sp^2 e sp^3 com quantidade suficiente de hidrogênio. Na Figura 11 são apresentadas as composições das várias formas de ligas amorfas de C-H em um diagrama de fase ternário.

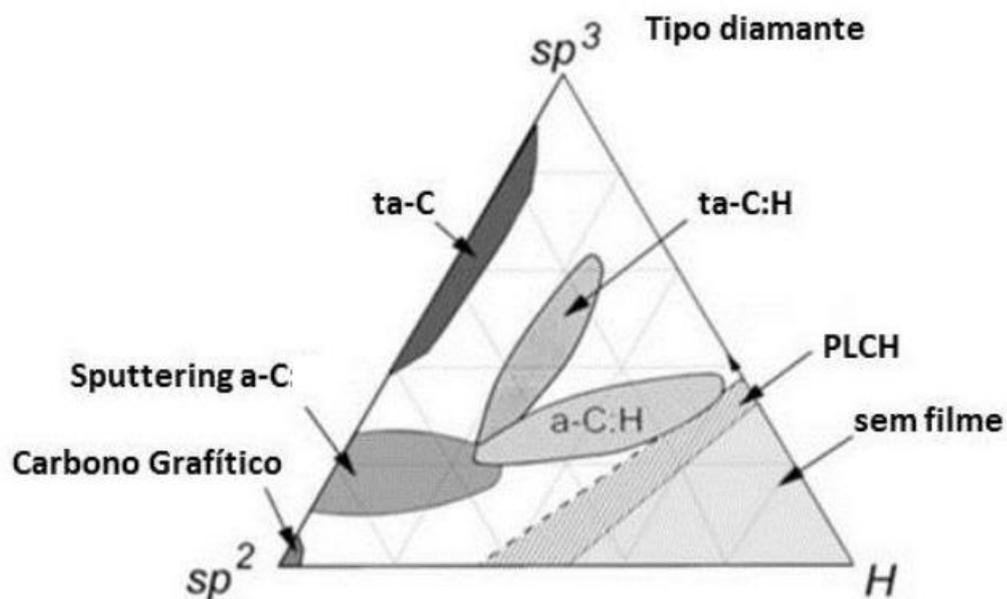


Figura 11 - Diagrama de fase ternário de ligação em ligas amorfas de carbono-hidrogênio
Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

Esta classificação de DLC, de acordo com a hibridização, é genérica e comumente usada para descrever uma variedade de filmes de carbono amorfo (HAINSWORTH; UHURE, 2007). Esses tipos de filme incluem DLC livre de hidrogênio (a-C), DLC hidrogenado (a-C:H), carbono tetraédrico (ta-C), carbono tetraédrico amorfo hidrogenado (ta-C:H) e aqueles contendo silício ou dopantes metálicos, como Si - DLC e Me DLC.

Os filmes DLC formados com o método de deposição por *sputtering* e método PVD de arco não contêm hidrogênio, desde que apenas grafite sólido seja usado como matéria-prima e nenhum gás de hidrocarboneto seja empregado. Os filmes de a-C são geralmente ricos em carbono ligado a sp^2 e, portanto, relativamente com baixa dureza. Em atmosferas secas, os filmes a-C têm coeficientes de atrito mais elevados do que os filmes de a-C: H (HAINSWORTH; UHURE, 2007).

A espessura geral do revestimento dos filmes DLC varia comumente de 1 a 4 μm , mas podem ser menores ou maiores também (em torno de 20 -30 μm) conforme estudo de (MAZUCO, 2021). Isso significa que o substrato desempenha um papel considerável no suporte da carga aplicada em qualquer aplicação. Se o substrato não for suficientemente resistente, a sua deformação elástica e plástica pode levar à falha prematura do revestimento (HAINSWORTH; UHURE, 2007).

4.1.4 Desempenho tribológico: substrato e tribo - filmes de DLC

Os revestimentos multicamadas com a camada superior de DLC com menor dureza melhoram o desempenho ao desgaste, reduzindo o volume de desgaste durante o período de *running-in*¹, com possibilidade de formar uma camada de transferida (“*transfer layer*”) de modo que diminui o desgaste total (LIN et al., 2017). O papel desta camada transferida durante o deslizamento é duplo. O primeiro papel é justificado porque este cobre a área de contato, evitando contato direto entre as superfícies em deslizamento. Já o segundo papel está relacionado com o baixo atrito e a vida útil que dependem do filme de transferência para fornecer baixo cisalhamento próximo ou na região da interface de deslizamento (SCHARF; PRASAD, 2013).

A formação de um tribofilme semelhante ao grafite no revestimento duro de DLC e na superfície de contenção explica os baixos coeficientes de atrito relatados nestes tipos de revestimentos (SINGER et al., 2003). Liu et al. (LIU; ERDEMIR; MELETIS, 1996a) mostraram com evidências que a camada de transferência continha uma fina distribuição de nanopartículas de grafite em uma estrutura distorcida do tipo

¹ *Running-in* é o período inicial de desgaste quando duas superfícies intocadas são colocadas juntas sob carga elas tocam apenas nos picos das irregularidades mais altas e a área de contato real é muito pequena, na sequência as irregularidades projetadas são gradualmente removidas e a área real de contato é aumentada. Assim no início o desgaste é bastante rápido, mas diminui à medida que a área de contato aumenta (BLAU, 2005).

diamante, e um processo de grafitação ocorreu dentro da região de desgaste dos revestimentos em função de efeitos térmicos, de velocidade e da carga aplicada. Em estudo realizado por (LIU; ERDEMIR; MELETIS, 1996b) é relatado que o processo de grafitação é o principal mecanismo de lubrificação dos DLCs. A grafitação é caracterizada pelo aumento da razão entre ligações sp^2 e sp^3 na matriz amorfa. Tanto a velocidade de deslizamento quanto a carga de contato influenciaram o comportamento tribológico do filme DLC através do controle da cinética do processo de grafitação.

Por outro lado, os parâmetros ambientais também influenciam o comportamento do processo de grafitação. LIU; ERDEMIR; MELETIS (1997) observaram uma diminuição da taxa de grafitação em temperatura mais baixa e umidade mais alta, a qual pode ser atribuída à supressão do aumento de temperatura em pontos quentes. A grafitação pode ser identificada através de análises do espectro Raman típico dos DLC, pois segundo SÁNCHEZ-LÓPEZ et al. (2003) e FERRARI; ROBERTSON (2000), o aumento da intensidade da banda D e o deslocamento da banda G para frequências mais elevadas, indicam a ocorrência de grafitação. KIM; KIM (2013) e OKUBO et al. (2017) relatam que o aumento do quociente entre as intensidades da banda D e G (ID/IG) também é um indicativo do grau de grafitação do DLC.

É comum que as partículas de desgaste se fixem em uma das superfícies de contato e continuem a serem ativas no processo tribológico na forma de uma camada de transferência. A formação de uma camada de transferência é o resultado de um processo que começa com a deformação da superfície, em seguida, microtrincas da superfície, geração de resíduos de desgaste (debris), muitas vezes também aglomeração de partículas e, finalmente, formação de uma camada de transferência (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009), como mostrado na Figura 12.

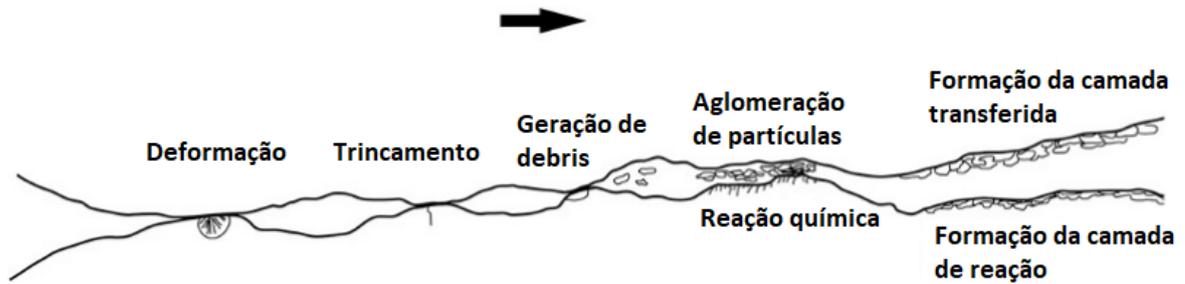


Figura 12 - Processo de formação da camada de transferência
Fonte: adaptado de (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009)

De forma complementar, o interesse em revestimentos multicamadas como uma solução efetiva para a redução do atrito e desgaste vem crescendo. (KHADEM et al., 2017). Assim na seleção de materiais e de revestimento multicamadas, a ideia básica é que a robustez de um material deve sobrepor à fraca propriedade do outro para que sejam atingidas propriedades tribológicas superiores através dos efeitos sinérgicos desses materiais. Na Figura 13 uma classificação de revestimentos cerâmicos duros para proteção contra desgaste de acordo com suas características de ligação é apresentada.

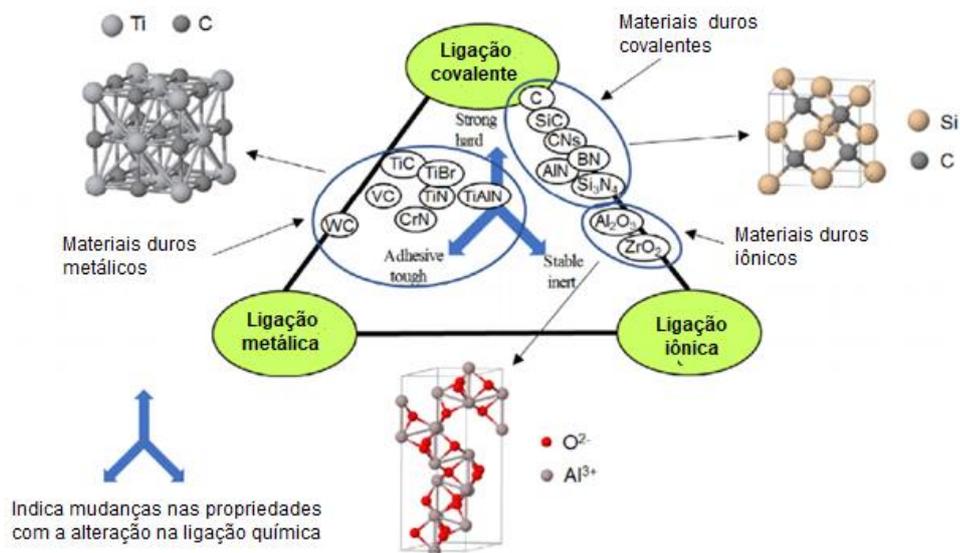


Figura 13 - Classificação de diferentes grupos de materiais cerâmicos duros no tipo de ligação e na estrutura cristalina

Fonte: Adaptado de (KHADEM et al., 2017)

Materiais duros muito diferentes podem ser combinados em revestimentos multicamadas. Estes materiais de revestimento para proteção contra desgaste podem ser classificados de acordo com o tipo de ligação química, em um dos grupos:

metálicos, covalentes ou iônicos. Esta classificação contribui consideravelmente para a compreensão das diferentes estruturas cristalinas e do comportamento dos materiais como filmes finos simples em revestimentos multicamadas.(HOLLECK; SCHIER, 1995).

4.1.5 Produção e seleção de materiais para revestimentos multicamadas

Multicamadas entre materiais cerâmicos e materiais metálicos podem combinar a alta dureza e resistência ao desgaste das camadas cerâmicas com a tenacidade e resistência mecânica das camadas metálicas (VIEIRA; RAMOS, 1999). Estes recobrimentos multicamadas têm sido frequentemente depositados por co-deposição em câmara de vácuo pelo processo PVD com posicionamento alternado de alvos (cátodos) dos diferentes materiais, permitindo que, com a rotação do substrato, haja uma exposição alternante dos dois diferentes materiais do cátodo ou desligando / ligando alternadamente os cátodos de diferentes materiais (ARAUJO, 2016). Desta forma, as multicamadas de revestimentos conduzem a benefícios no desempenho, quando comparáveis a uma única camada de revestimento e podem combinar as propriedades de diferentes materiais em uma única camada protetora (LARA, 2012).

A estratégia adotada por muitos autores, a fim de se obter um melhor desempenho tribológico, (VOEVODIN et al., 1996) (SUI et al., 2018), (KUMAR; KALIARAJ, 2018), tem sido à deposição de intercamadas de suporte sobre o substrato, para fornecer a tenacidade e adesão necessária, otimizar a distribuição de tensão e permitir operação em condições de desgaste abrasivo. No entanto, na camada externa são depositados materiais com funcionalidade de baixa resistência ao desgaste. Na Figura 14 é mostrado esquematicamente esta abordagem.

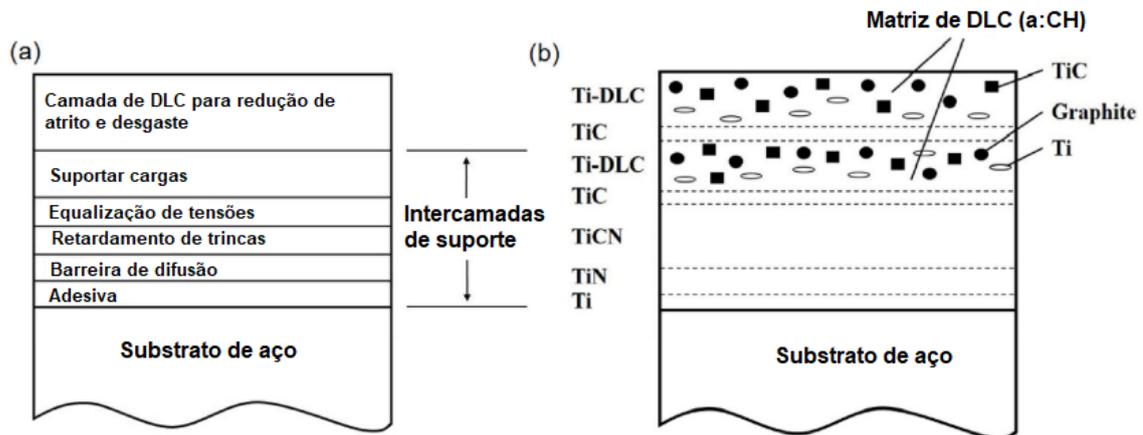


Figura 14 - Diagrama representando esquematicamente um revestimento multicamada com uma camada superior de DLC sobre o substrato de aço: (a) Representação esquemática de camadas individuais e sua funcionalidade em um sistema de revestimento multicamada; (b) Exemplo de um revestimento multicamada funcional desenvolvido para proteção da superfície do aço contra o desgaste.

Fonte: Adaptado de (KHADEM et al., 2017)

A tensão residual em revestimentos funcionais desempenha um papel importante no desempenho e na vida útil do componente revestido (TEIXEIRA, 2002). A integridade mecânica de um revestimento protetivo é influenciada pela tensão residual, que deriva das seguintes fontes principais: tensão resultante do crescimento do revestimento, restrições geométricas, gradientes térmicos. De acordo com (WITHERS; BHADESHIA, 2001) a tensão residual é aquela que permanece em um corpo estacionário e em equilíbrio com sua vizinhança. Segundo estes autores, em filmes finos e em revestimentos a tensão residual possui duas origens: extrínsecas, como tensões decorrentes de uma incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica, e intrínsecas, como tensões decorrentes de deposição epitaxial coerente que surgem durante o processo de deposição.

Várias abordagens podem ser adotadas para reduzir a magnitude das tensões residuais e / ou melhorar o desempenho de aderência dos filmes (FONTAINE; DONNET; ERDEMIR, 2008). Para superar a tensão residual em filmes DLC, tem sido relatado o uso de: i) deposições multicamadas antes do filme DLC externo (MARUNO; NISHIMOTO, 2018); ii) Revestimento por PVD *sputtering* em diferentes tensões de polarização (ZHANG et al., 1999); iii) nitretação iônica preliminar seguida de remoção iônica da superfície do substrato (MORI; TACHIKAWA, 2002); iv) outros elementos, como o Si, são incorporado no revestimento de carbono-amorfo (LI et al., 2013) e (SEUNG LEE et al., 2002); v) processo em duas etapas, no qual uma camada fina é

primeiro depositada por uma tensão de polarização no substrato relativamente alta de -2000V, seguido pelo crescimento na maioria do filme a -100V (PHARR et al., 1995).

Deve-se considerar que também há a necessidade de que possam produzir revestimentos de alta qualidade em um grande número de substratos diferentes (FONTAINE; DONNET; ERDEMIR, 2008) incluindo não apenas aços de baixa e alta liga, mas também metálicos (tais como Al, Cu e Mg), cerâmicos e materiais poliméricos.

Especificamente, a adesão de filmes DLC em uma superfície de cobre é baixa e a delaminação do filme DLC é um problema frequente. A resistência adesiva dos filmes pode ser melhorada pela deposição de intercamadas, por exemplo de Si, SiC, Ti, TiC, TiN e combinações dos mesmos e às vezes com camadas intermediárias adicionais (FLEGE et al., 2014).

O titânio (Ti) tem uma boa compatibilidade com esse tipo de substrato (cobre). De acordo com (AYDIN; KAYA; KAHRAMAN, 2012), a ligação de Ti – 6Al – 4V ao Cu foi alcançada com sucesso pelo método de ligação por difusão. Neste processo de união em estado sólido duas superfícies preparadas são unidas. O processo depende de vários parâmetros, em particular, tempo, pressão aplicada e temperatura de ligação para promover o movimento atômico microscópico para garantir a ligação metalúrgica. Nos resultados experimentais obtidos no trabalho citado anteriormente os autores indicaram que diferentes fases intermetálicas podem ser formadas na interface de ligação ($\beta\text{Cu}_4\text{Ti}$, Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti e CuTi) dependendo de diferentes tempos e temperaturas. Além disso, o Ti reage prontamente ao carbono para formar carbonetos (HONJO; AKIO, 1986) e o Ti também tem alta difusibilidade em cobre e silício e forma uma forte ligação com o carbono (FAN et al., 1999). Por outro lado, o silício é o material de substrato mais amplamente utilizado para a deposição de DLC. O Si é escolhido como intercamada devido sua força de ligação com carbonetos e alta afinidade química com o DLC, além de difusibilidade no cobre ser elevada (ALI et al., 2000).

Apesar do material do alvo ter um efeito importante na deposição e morfologia das intercamadas num sistema de multicamadas, vários outros parâmetros

influenciam diretamente o processo PVD *sputtering*. Especificamente pode-se destacar a temperatura do substrato, pressão dentro do reator, gases auxiliares utilizados, tipo de corrente, fonte de energia, *bias* (polarização), material do substrato, fixação das amostras e correspondente rotação, tempo de deposição e consequente espessura produzida, entre outros (PINTO et al., 2018).

Deve ser cuidadosamente avaliado quais parâmetros podem ser otimizados independentemente um dos outros, e quando testar revestimentos para determinadas aplicações, verificar o que causa sua falha ou limita seu uso (NEUVILLE; MATTHEWS, 2007). Portanto, o número de possibilidades a serem testadas para uma dada aplicação não se restringe à escolha do revestimento e suas dimensões, mas envolve a seleção de outros fatores, como o processo e seus parâmetros (SOUZA; MUSTOE; MOORE, 2001).

4.2 Fundamentos

4.2.1 Fundamentos do processo PVD

A tecnologia de PVD é adequada para realizar a produção de revestimento novos e avançados, como revestimentos gradientes, revestimentos metaestáveis, revestimentos multicomponentes e revestimentos multicamadas. Um exemplo de processo PVD é exibido na Figura 15. Neste caso, a deposição é por processo não-térmico de PVD *sputtering* (pulverização), onde os átomos são ejetados fisicamente de uma superfície sólida por transferência de quantidade de movimento de uma partícula de bombardeio energético com tamanho atômico, que geralmente é um íon gasoso acelerado de um plasma (MATTOX, 2009).

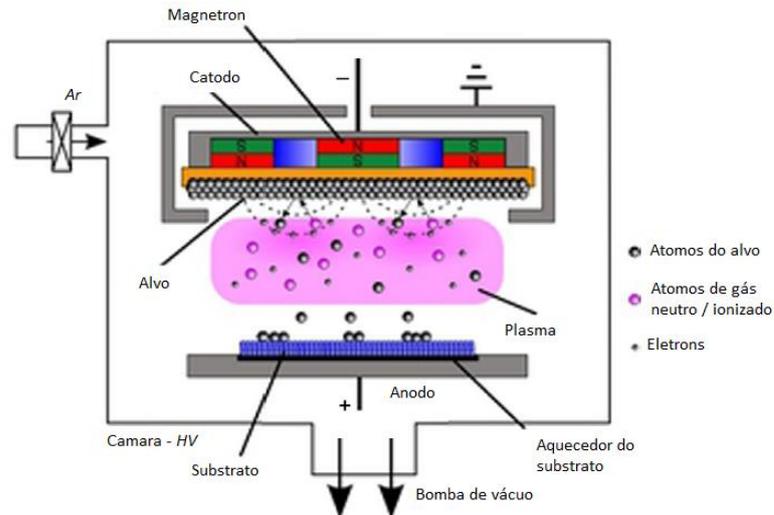


Figura 15 - Diagrama esquemático do processo de PVD magnetron sputtering
 Fonte: Adaptado de (MISHRA; BHATT; BAJPAI, 2019)

A Deposição Física em fase de Vapor é um processo geralmente usado para a produção de revestimentos, quanto à sua aplicação incluem-se: o segmento automotivo, aeroespacial, têxtil, resistência à corrosão e desgaste de componentes mecânicos, ferramentas, implantes biomédicos, peças eletrônicas, embalagem de microssistemas e alimentos, lentes ópticas, moldes e matrizes, armas de fogo, relógios e peças decorativas, (SHAHIDI; MOAZZENCHI; GHORANNEVISS, 2015). O PVD envolve a atomização ou vaporização do material a partir de uma fonte sólida ou líquida, geralmente chamada de alvo, e causa uma alteração nas propriedades da superfície e na zona de transição entre o substrato e o material depositado e, ainda permite a deposição em revestimento monocamada, multicamada e sistemas graduados, bem como estruturas e composição de ligas especiais (BAPTISTA et al., 2018).

A deposição em vácuo compreende os processos usados para depositar camadas em escala atômica e molecular sobre uma superfície sólida, a qual pode consistir de múltiplas camadas de diferentes materiais com espessura menor do que 1 μm (filmes finos) ou maior que 1 μm (revestimento) de acordo com QUINTINO (2014). Especificamente, os processos PVD (muitas vezes chamados apenas de processos de filmes finos) são processos de deposição atomísticos em que o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas e transportado na forma de um vapor através de um vácuo ou ambiente gasoso de baixa pressão (ou plasma) para o substrato, onde se condensa (MATTOX, 2009).

Devido à possibilidade de alta dureza e baixos valores de atrito obtidos de revestimentos obtidos pela tecnologia PVD, a redução da taxa de desgaste e a proteção contra “*fretting*”² e fadiga por deslizamento são os principais impulsionadores para a aplicação deste tipo de tecnologia (MUELLER et al., 2017). Comparando-se PVD a outras tecnologias de deposição (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009) destacaram as seguintes vantagens:

- ✓ Melhor adesão do revestimento, devido à capacidade de limpar e pré-aquecer substratos, por íon energético e bombardeio neutro da superfície do substrato. Esse mecanismo às vezes é chamado de limpeza por pulverização catódica
- ✓ Capacidade de utilizar virtualmente qualquer tipo de materiais de revestimento inorgânicos e alguns orgânicos em um grupo igualmente diverso de substratos e superfícies usando uma ampla variedade de acabamentos;
- ✓ Espessuras uniformes de revestimento, por meio de efeitos de dispersão de gás e a capacidade de girar ou deslocar amostras em relação à fonte de vapor durante a deposição;
- ✓ Taxas de deposição controláveis, usando uma ampla variedade de fontes de vapor, incluindo resistência aquecida, feixe de elétrons, arco, indução e *magnetron sputter*;
- ✓ Normalmente não são produzidos efluentes ou poluentes, pois na maioria dos casos não são usados subprodutos prejudiciais ou soluções químicas tóxicas;
- ✓ Depósitos de alta pureza através do uso de um ambiente de vácuo controlado e materiais de origem pura.
- ✓ Baixas temperaturas de deposição (50-500°C), uma vez que a energização direta das espécies de revestimento fornece muitos dos benefícios anteriormente apenas alcançáveis em substratos próximos a temperatura de fusão. Assim, temperaturas mais baixas do substrato podem ser usadas para a deposição de cerâmica em comparação com a deposição de vapor não assistida por plasma;
- ✓ Evitar os problemas de fragilização por hidrogênio, às vezes experimentado em galvanoplastia.

² NO *Handbook* ASM sobre fadiga e fratura define o *fretting* como: Um processo de desgaste especial que ocorre na área de contato entre dois materiais sob carga e sujeito a um movimento relativo mínimo por vibração ou alguma outra força.

O processo de PVD envolve quatro etapas: (i) evaporação do material a ser depositado por uma fonte de alta energia, como um feixe de elétrons ou íons - isso evapora átomos da superfície; (ii) transporte do vapor até o substrato a ser revestido; (iii) reação entre os átomos de metal e o gás reativo apropriado (como oxigênio, nitrogênio ou metano) durante a etapa de transporte; (iv) deposição do revestimento na superfície do substrato (MAKHLOUF, 2011).

A topografia da superfície é uma característica importante da deposição física de vapor de filmes finos porque determina seu desempenho funcional em muitas aplicações. Todas as irregularidades do substrato formadas durante o pré-tratamento mecânico (lixamento e polimento) e a corrosão iônica (*ion etching*) afetam diretamente a topografia de filmes finos porque o filme em crescimento replica as características topográficas da superfície do substrato (PANJAN et al., 2020). Além disso, o próprio processo de deposição gera imperfeições na superfície e/ou instabilidades do processo durante o crescimento do filme (defeitos de macro escala, orifícios, poros e outras discontinuidades de revestimento) de acordo com BERNARDES et al. (2020).

Uma série de requisitos a serem atendidos por filmes finos depositados por qualquer método são semelhantes do ponto de vista da fabricação. Alguns deles são: escolha do substrato; taxa de crescimento; uniformidade de depósito; ampla janela de processamento; capacidade de adaptação a diferentes condições de operação; baixa geração de partículas, para que o número de execuções bem-sucedidas entre os ciclos de limpeza seja grande; reprodutibilidade; produtividade; rendimento e confiabilidade do produto e preocupações com os materiais usados no reator interferindo no processo (HARSHA, 2006).

4.2.1.1 Técnicas de deposição por PVD

Atualmente, técnicas de PVD para revestimentos em multicamadas incluem principalmente evaporação de arco catódico, pulverização catódica (*magnetron sputtering*) e seus processos híbridos. No entanto, sua flexibilidade e adaptabilidade às demandas do mercado levaram ao desenvolvimento e ao aprimoramento de

técnicas para os diversos processos e, assim, surgiram múltiplas variantes (BAPTISTA et al., 2018), algumas delas apresentadas na Figura 16.

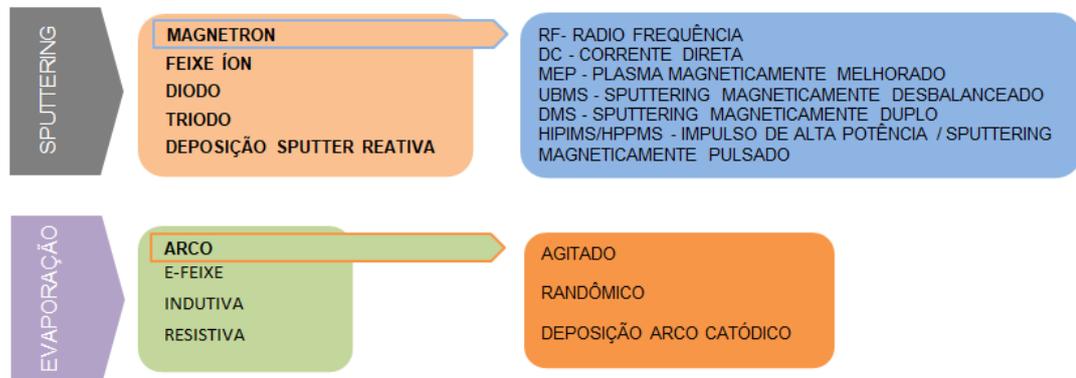


Figura 16 - Segmentação das técnicas atuais de PVD para revestimentos avançados (BAPTISTA et al., 2018)

A deposição por *sputtering* é distinta da evaporação, porque produz fluxo de alta energia que tem alta mobilidade superficial e pode, portanto, condensar em filmes lisos, densos, conformais e contínuos mais facilmente do que os filmes evaporados (SIMON, 2012).

Nos tópicos a seguir serão exibidos os detalhes técnicos relevantes sobre estes processos de PVD, sendo aplicada maior ênfase no processo *magnetron sputtering*, que foi a técnica utilizada para realizar os revestimentos multicamadas neste trabalho. Ainda assim será apresentada a técnica de arco catódico por evaporação por ser dominante no campo de tecnologia de preparação de revestimento duro, especialmente para o mercado de ferramentas de corte (BOUZAKIS et al., 2012) e devido à alta taxa de ionização de alvo juntamente com a alta taxa deposição de revestimento (MAEDEH; FAKHREDDIN; ALIREZA, 2018).

4.2.1.2 Processo PVD de evaporação por arco catódico

No processo de arco catódico por evaporação, a descarga do arco catódico entre um ânodo e um cátodo está localizada em pequenos pontos (normalmente apenas alguns micrômetros de diâmetro) e apresenta uma fonte intensa de plasma com uma densidade de corrente de $10^6 - 10^{12} \text{ A / m}^2$ (PANJAN et al., 2020). O *cathode*

spot, que se move sobre a superfície do cátodo, causa fusão local e evaporação do material alvo (cátodo). Em consequência, o resultado do processo de evaporação por arco não são apenas íons e átomos da superfície do cátodo, mas também partículas significativamente maiores (gotículas). Na ausência de campos magnéticos aplicados ao cátodo, os “*arc spots*”⁴ movem-se aleatoriamente sobre a superfície do cátodo (DENG et al., 2020). Na Figura 17 é mostrado o diagrama esquemático do princípio de arco catódico por evaporação.

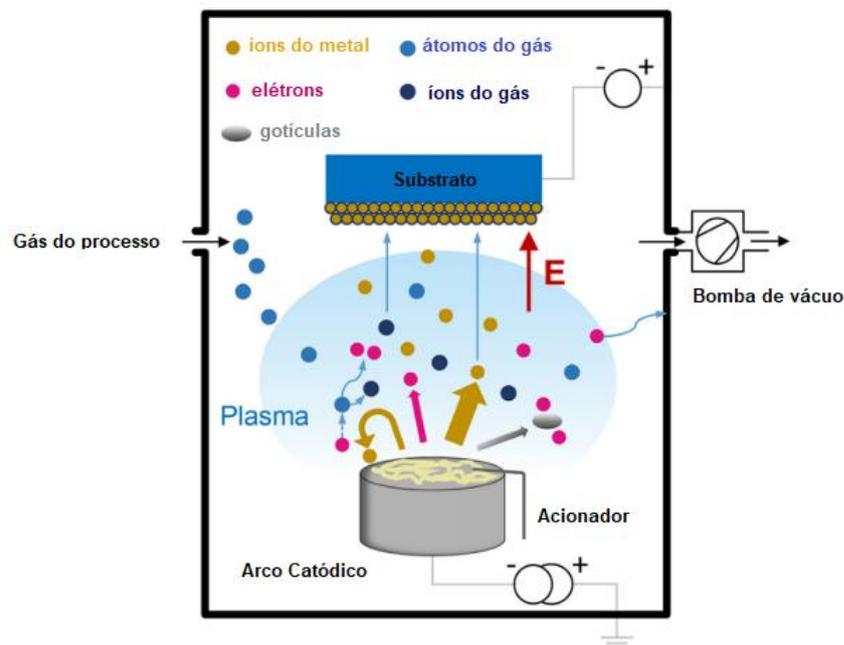


Figura 17 - Princípio de arco catódico por evaporação
Fonte: Adaptado de (DENG et al., 2020)

O método de deposição de arco catódico é caracterizado por alta eficiência de um vapor altamente ionizado e tem uma série de vantagens, as mais básicas são: a capacidade de obter espessura de revestimento uniforme, boa adesão de revestimentos ao substrato, contaminação insignificante, aquecimento de substratos a baixa temperatura e capacidade de obtenção de filmes nanoestruturados e densos (SHAHIDI; MOAZZENCHI; GHORANNEVISS, 2015).

³ *Cathode spot* aparece como um objeto de plasma luminoso muito pequeno dependendo da corrente do arco com comportamento caótico e alta mobilidade (KEIDAR; BEILIS, 2013). Suporta a corrente de arco entre o material sólido e o material catódico próximo à superfície que está no estado de plasma.

⁴ *Arc spots* são regiões onde a carga elétrica foi imposta e a evaporação das partículas ocorre a partir do alvo do cátodo.

Porém existem desvantagens, as gotículas ejetadas da superfície alvo condensam-se em macropartículas (MPs) e são eventualmente depositadas na superfície do revestimento e / ou embutidas no revestimento depositado, resultando em superfície áspera e reduzindo o desempenho geral do revestimento, que é a maior desvantagem desta tecnologia (DENG et al., 2020). Devido à fraca interação metalúrgica (ligação) das gotículas com o material do substrato, elas reduzem efetivamente a área de superfície que contribui para a adesão da interface reduzindo assim a adesão geral (HOVSEPIAN; EHIASARIAN, 2019).

Para aplicações como revestimentos decorativos ou ferramentas, a presença de macropartículas pode ser tolerada. Em aplicações de ponta, como óptica e eletrônica de precisão, macropartículas devem ser removidas ou suprimidas sem reduzir significativamente o fluxo de íons atingindo o substrato. Este é o principal desafio para o desenvolvimento de aplicações industriais de deposição de plasma a arco catódico. O meio de maior sucesso para reduzir a contaminação do filme por MPs no processo de arco catódico é a filtragem magnética, é a mais clássica e comumente usada (ANDERS et al., 1997).

4.2.1.3 Processo PVD *magnetron sputtering*

No processo de PVD por *magnetron sputtering*, operado em modo DC (corrente contínua), RF (rádio frequência) ou pulsado, o plasma é gerado sobre uma grande área do cátodo, o material do alvo é vaporizado como átomos individuais ou grupos de átomos e, portanto, em princípio, não gera microgotas, portanto em oposição ao arco catódico por evaporação, onde o plasma está localizado em uma pequena área do arco (PANJAN et al., 2020). O processo de *magnetron sputtering* aparece como uma alternativa para aplicações que requerem maior qualidade morfológica de superfícies onde rugosidade, tamanho de grão, estequiometria e outros requisitos são mais significativos do que a taxa de deposição (BAPTISTA et al., 2018).

Para obter uma melhor deposição de filme fino, é importante conhecer todas as etapas do processo em relação ao equipamento relacionado ao reator,

mantendo-se atento ao que ocorre na câmara durante o ciclo de deposição. É necessário um processo de preparação antes da deposição, nomeadamente a limpeza do substrato para obter uma melhor adesão do filme entre o revestimento e o substrato.

A ideia básica de pré-tratamento em banho ultrassônico é remover contaminações, tais como graxas, óxidos, da superfície do substrato para aumentar reatividade que facilita a formação de fortes ligações químicas (GERTH; WIKLUND, 2008). A contaminação dos filmes pode ser evitada com o manuseio correto do substrato e manutenção eficiente de todo o sistema de vácuo, pois as fontes de contaminação vêm de más condições de superfície ou de fontes relacionadas ao sistema.

Após a colocação dos substratos nos suportes da câmara de vácuo, o processo de PVD *sputtering* ocorre seguindo quatro etapas importantes, apresentadas na Figura 18.

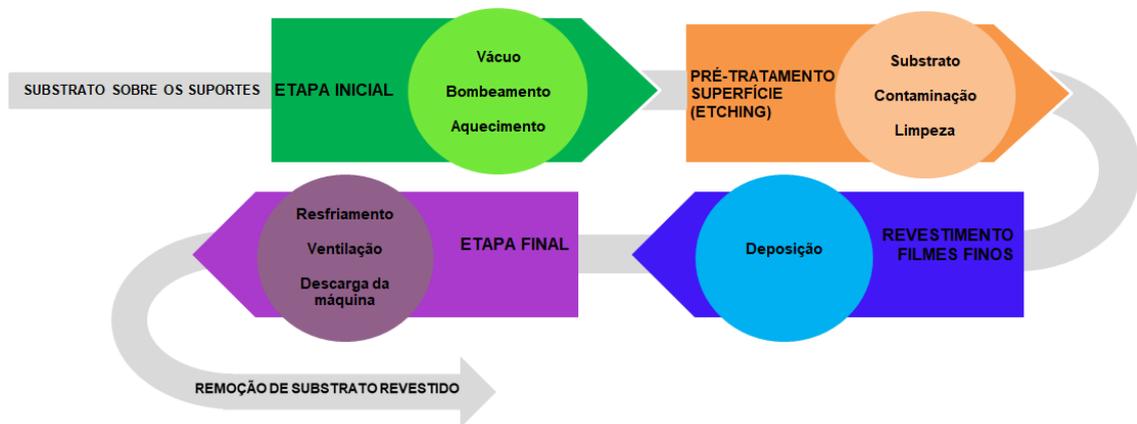


Figura 18 - O fluxo de processamento para um processo clássico de PVD *sputtering*
Fonte: Adaptado de (BAPTISTA et al., 2018)

- A primeira etapa - envolve a preparação da câmara de vácuo, que consiste em um aumento gradual da temperatura, induzido por um aquecimento tubular e um sistema de controle modular; ao mesmo tempo, as bombas de vácuo são acionadas para diminuir a pressão no interior da câmara. Neste tipo de reatores de pulverização catódica, são utilizadas duas bombas, a primeira (vácuo primário) produz uma pressão de até 10^{-5} bar, a segunda (alto vácuo) atinge 10^{-7} bar de pressão;

- A segunda etapa - *Etching* - é caracterizada pela limpeza catódica. O substrato é bombardeado por íons de plasma *etching* para limpar contaminações localizadas na sua superfície. Em consequência, altera a topografia e a composição da superfície a ser revestida (GASSNER et al., 2017). A natureza do material do substrato e a forma como é pré-tratado e limpo antes da deposição desempenha um papel importante na adesão dos revestimentos (TILLMANN et al., 2019a).
- Na terceira etapa - Revestimento - o material a ser depositado é projetado na superfície do substrato. Vários materiais podem ser usados; entre eles estão nitretos ou óxidos de titânio, zircônio e cromo, entre outros;
- A última etapa - corresponde ao retorno da câmara de vácuo à temperatura e pressão ambiente. Para conseguir isso, um sistema de resfriamento específico é usado - *chiller* - com dois conjuntos de retorno de água: um é usado para as bombas de vácuo e outro para os alvos de resfriamento. A descarga e o resfriamento do equipamento não devem danificar as propriedades dos revestimentos.

Em processos físicos de deposição de vapor, os principais parâmetros de controle do processo na fabricação são a temperatura do substrato, a pressão do gás de fundo, a energia, o fluxo e o ângulo de incidência das partículas depositadas. Conseqüentemente, as mudanças dos parâmetros terão um impacto sobre a taxa de deposição do filme e em sua adesão. Além disso, as características da microestrutura do filme são relevantes: composição do filme, ligação entre átomos, filme monocristalino ou policristalino ou amorfo, natureza epitaxial, densidade do defeito, nucleação de fases, estabilidade de interfaces, nucleação reproduzível, entre outras.

A fim de compreender o processo de *magnetron sputtering*, uma revisão dos mecanismos físicos é fundamental. A Figura 19 mostra uma ilustração esquemática de fenômenos típicos desta tecnologia.

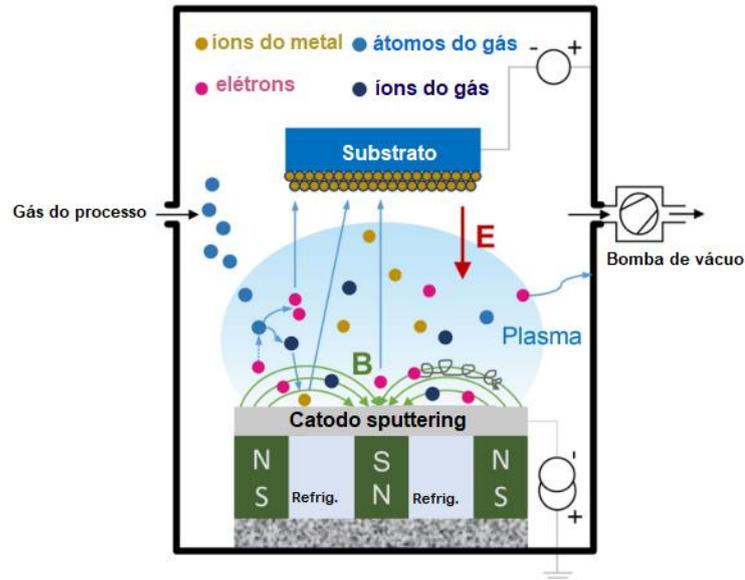


Figura 19 - Princípio da tecnologia de *magnetron sputtering*
 Fonte: Adaptado de (DENG et al., 2020)

No processo de DC *sputtering* convencional, a alta voltagem perto do cátodo acelera os elétrons em direção ao ânodo, que colidem com a camada externa do átomo de gás pulverizado, resultando no processo de ionização da molécula do gás (ARUNKUMAR; KUANR; BABU, 2015). Segundo este pesquisador, esses cátions ionizados positivamente (átomo de gás de *sputtering*) acelerados em alta energia em direção ao cátodo negativo (alvo) levam à colisão de espécies carregadas com o alvo de pulverização. Essa colisão de espécies carregadas ejeta o elétron secundário do alvo de pulverização, que acelera de volta ao plasma e aumenta o processo de colisão com o gás pulverizado para formar espécies mais ionizadas. Esses elétrons secundários desempenham um papel importante na geração de íons, que mantém o plasma em um estado estacionário e leva ao plasma sustentado. No entanto, caso o elétron secundário ejetado do alvo não seja eficientemente utilizado para ionizar o gás de pulverização, o processo leva à degradação do plasma. Assim, no *magnetron sputtering*, o uso apropriado de arranjo magnético paralelo ao alvo de pulverização catódica desvia a trajetória do elétron secundário ejetado dentro do limite próximo à superfície do alvo.

O *magnetron sputtering* é o método de intensificar *sputtering* DC por campos magnético e elétrico cruzado gerando um plasma de alta densidade confinado na região adjacente à superfície do cátodo (R.PRABU et al., 2013). O campo magnético (**B**) é produzido por ímãs permanentes instalados logo atrás do alvo. Os

elétrons no plasma viajam ao longo das linhas do campo magnético em uma trajetória espiral. Ao longo do caminho, os elétrons colidem normalmente com átomos de argônio, produzindo muito mais íons do que no método de pulverização catódica DC convencional. A maior densidade de plasma fornece colisões mais frequentes com o alvo, o que resulta em uma taxa maior de deposição. Uma vez que o plasma está confinado perto do cátodo, íons de argônio não podem atingir o substrato, portanto o *magnetron sputtering* não danifica o substrato e fornece menor aquecimento de sua superfície. Sob a ação do campo elétrico (**CE**), os íons de gás aceleram o bombardeio do alvo e pulverizam as partículas alvo que finalmente se condensam na superfície do substrato para formar o revestimento desejado. Além disso, o campo magnético ajuda os elétrons a ficarem longe das paredes da câmara de *sputtering*, reduzindo assim as perdas de elétrons devido ao processo de recombinação nas paredes. A perda de elétrons para o ânodo pode ocorrer apenas após muitas colisões ionizantes (HARSHA, 2006).

No *magnetron sputtering*, as propriedades do revestimento são amplamente determinadas pela taxa com a qual a energia é fornecida ao bombardeamento iônico simultâneo do filme em crescimento. A estrutura e as propriedades dependem de três parâmetros: a temperatura homóloga, a razão dos fluxos de íons bombardeadores e átomos depositantes; e a energia dos íons bombardeadores. Pulsar a tensão do alvo pode influenciar fortemente esses parâmetros intrínsecos e pode fazer com que uma energia muito maior seja fornecida ao substrato do que em sistemas CC (corrente contínua) operando com a mesma potência de entrada (KELLY; ARNELL, 2000).

Na configuração DC (corrente contínua) pulsado por campos magnético e elétrico cruzado é gerado um plasma de alta densidade confinado na região adjacente à superfície do cátodo. Neste modo, pulsar a polarização do substrato por um controle de frequência tem o efeito de controlar a corrente de saturação de íons e controlar a corrente e temperatura de elétrons e em consequência surgem mudanças nas propriedades do plasma e do filme. Portanto, durante a polarização pulsada do substrato, a corrente de íons não satura, continua a aumentar com o aumento da tensão de polarização e da frequência de pulso no substrato. Isso tem implicações significativas em relação ao crescimento e morfologia do filme, limpeza por *sputtering*

e processos de pré-aquecimento do substrato (ARNELL; KELLY; BRADLEY, 2004). Existem dois modos de operação: pulverização pulsada unipolar, onde a tensão alvo é pulsada entre a tensão normal de operação e o terra; e pulverização catódica bipolar, onde a voltagem alvo é realmente invertida e se torna positiva durante o período de pulso desligado. Além disso, pulsar a descarga do *magnetron* na faixa de frequência média (10-200 kHz) previne eventos de arco e estabiliza o processo de *sputtering* reativo.

O rendimento de *magnetron sputtering* (S) é influenciado pela taxa de íons incidentes, materiais do alvo, ângulos incidentes do bombardeio de íons sobre o material do alvo e pela estrutura cristalina e da energia de ligação da superfície do alvo (WASA; KANNO; KOTERA, 2012). Sua compreensão é relacionada com a taxa de remoção de átomos da superfície do alvo devido ao bombardeio de íons e é equacionado matematicamente, como o número médio de átomos removidos da superfície de um sólido por íons incidentes, sendo dado por:

$$S = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{íons incidentes}} \quad \text{equação 2}$$

De acordo com (OHRING, 2002) o rendimento do *sputter* $S(\theta)$ depende do ângulo (θ) definido entre as direções de incidência do íon e a normal do alvo. Além disso, como mostrado na Figura 20(a), $S(\theta)$ é aumentado em relação a $S(\theta = 0)$ de modo que a razão $S(\theta) / S(\theta = 0)$ varia conforme $(\cos \theta)^{-1}$ para valores de 0 a 70°. No entanto, a dependência inversa do $\cos \theta$ obviamente falha em ângulos rasantes aproximando-se de 90° porque o número de íons que penetram na superfície cai vertiginosamente. Percebe-se ainda que o rendimento aumenta com o ângulo de incidência e mostra um máximo em ângulos entre 60° e 80°, enquanto diminui rapidamente para ângulos maiores.

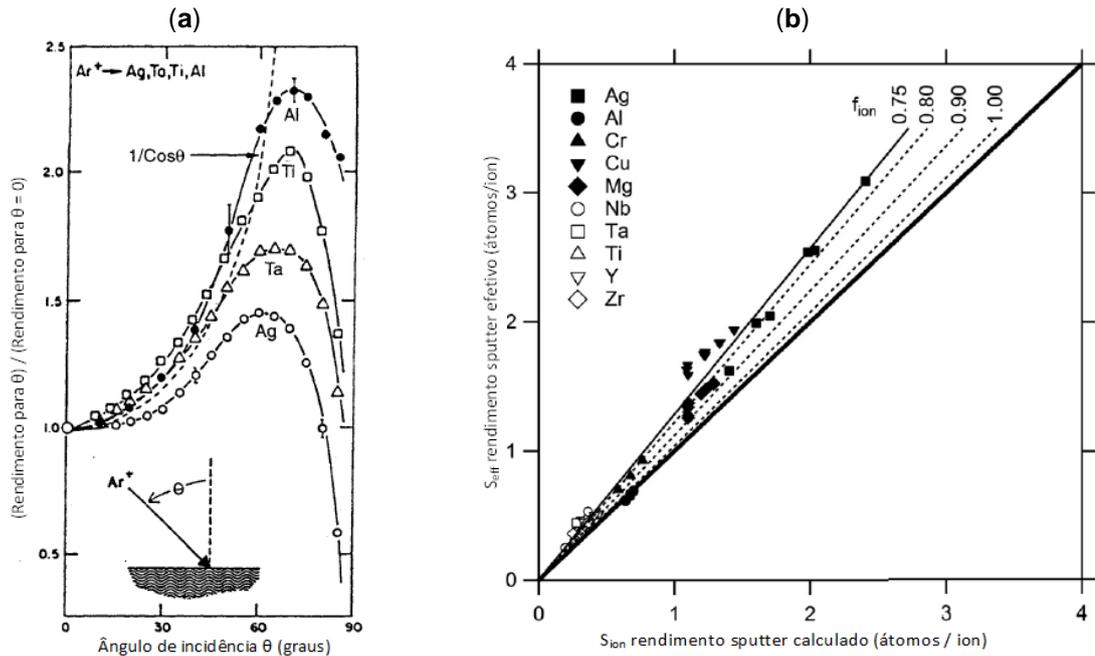


Figura 20 - Relações e influências do rendimento *sputtering*: (a) Dependência do rendimento de *sputtering* de Ag, Ta, Ti e Al versus ângulo de incidência com energia de 1,04 keV em Ar. (b) Rendimento efetivo de *sputter* S_{eff} é plotado como uma função do rendimento *sputter* Y_{ion} calculado com modelo semi-empírico

Fonte: Adaptado de (TAKADOUM, 2008) e (SEAH, 2005)

No entanto, para obter um melhor ajuste entre o rendimento de *sputter* efetivo é calculado, o rendimento de *sputter* efetivo (s_{eff}) deve ser corrigido para diferentes processos sugerido por (DEPLA, 2014). Isso pode ser resumido na seguinte equação:

$$s_{eff} = s_{ion}(f_{ion}eV_d)[1 - f_{redeposition} + f_{rough} + f_{neutral}] \quad \text{equação 3}$$

Desta forma, determina-se uma análise detalhada do rendimento de *sputter* efetivo durante a deposição de *sputter* de *magnetron* para uma ampla gama de materiais com as tensões de descarga (V_d) e máxima energia de íons (eV_d). Confirma-se na Figura 20(b) que o rendimento de *sputter* efetivo é definida principalmente pela energia iônica média (f_{ion}) e a contribuição de neutros de alta energia ($f_{neutral}$). Assim o cálculo do rendimento do *sputter* efetivo é ajustado ao incluir a rugosidade do alvo (f_{rough}) e a fração de redeposição ($f_{redeposition}$). Neste processo de redeposição, a rugosidade do alvo define o ângulo de impacto dos íons e a recaptura dos átomos no alvo. Em alta pressão, a retrodifusão dos átomos pulverizados em direção ao alvo reduzirá o número efetivo de átomos de saída. Desvios entre o modelo proposto

podem indicar a influência de questões específicas do alvo, como distribuição de grãos, aquecimento do alvo e/ou a influência da configuração experimental, como o perfil da zona de erosão e a localização do rendimento de pulverização do ânodo versus ângulo de bombardeio incidente.

Os alvos de pulverização catódica comuns são planos circulares e retangulares e cilíndricos, e seus arranjos de campo magnético são mostrados na Figura 21. O alvo plano retangular e alvo cilíndrico oferecem áreas suficientes de espessura de revestimento homogênea, enquanto o alvo plano circular é simples em *design*.

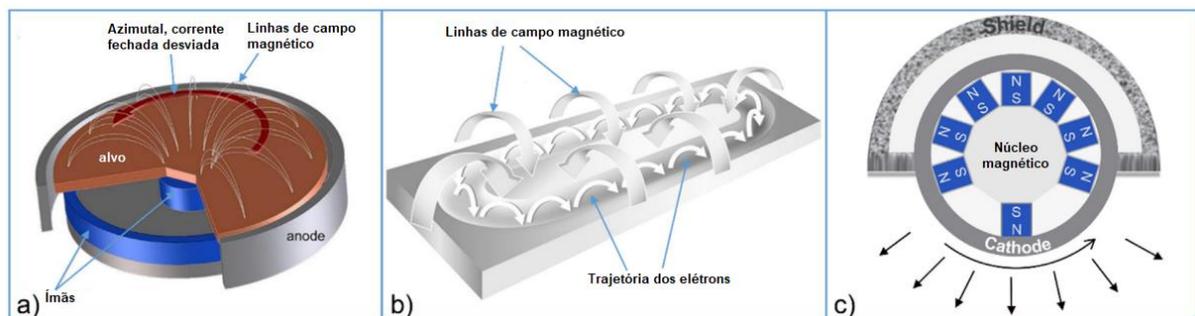


Figura 21 - Configurações magnetron para alvos comuns sputtering: (a) alvo planar circular; (b) alvo planar retangular e (c) alvo rotativo cilíndrico

Fonte: Adaptado de (DENG et al., 2020)

A maioria dos “revestidores” emprega *magnetrons* planos para deposição por pulverização catódica. Estas fontes estão disponíveis em formato circular (com diâmetros de 5–40 cm) e geometrias retangulares (com comprimentos de até 3,75 m) (ABOLMASOV, 2012). Ao contrário dos *magnetrons* cilíndricos, os *magnetrons* planos usam campos magnéticos, que emergem e entram novamente no alvo em um padrão de circuito fechado. Devido ao efeito de aprisionamento do campo magnético em elétrons de alta energia, a taxa de ionização do alvo e a taxa de deposição do revestimento são aumentadas e o aumento de temperatura do substrato é pequeno (DENG et al., 2020). A Figura 22 descreve três tipos principais de configuração de *magnetron* planar.

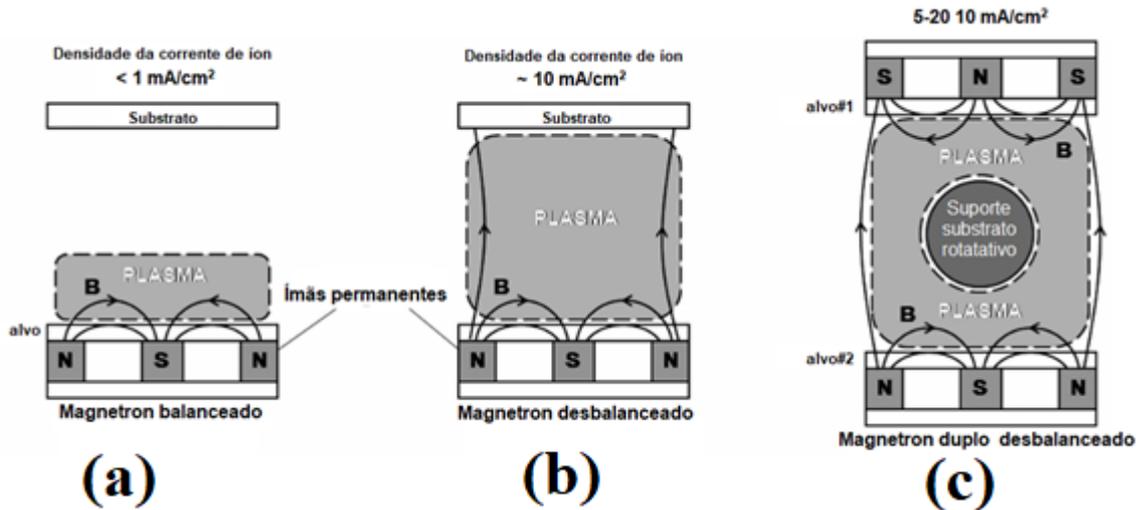


Figura 22 - Configurações de magnetron planar balanceado e desbalanceado
 Fonte: Adaptado de (ABOLMASOV, 2012)

Na Figura 22 a é exibido o conceito de *magnetron* balanceado, neste todas as linhas magnéticas que saem da superfície de um polo do alvo são fechadas no outro polo do alvo. O plasma de alta energia controlado pelo campo magnético fica confinado numa região de 60 mm da superfície do alvo. No conceito de *magnetron* desbalanceado observado na Figura 22 b, o pólo central foi reforçado em relação ao pólo externo. Neste caso, as linhas de campo que não se fecham sobre si mesmas são direcionadas para as paredes do alvo e a densidade do plasma na região do substrato é baixa.

Conforme mostrado na Figura 22 c, o sistema de múltiplos alvos, conhecido como *magnetrons sputtering* desbalanceado de campo fechado (CFUBMS) tem dois ou mais *magnetrons*, no qual o campo magnético gerado pode efetivamente aumentar a densidade de plasma e a taxa de depósito de revestimento, bem como melhorar a qualidade do revestimento. Segundo (KELLY; ARNELL, 2000) em um *magnetron* desbalanceado o anel externo dos ímãs é reforçada em relação ao polo central. No entanto, nem todas as linhas de campo são fechadas entre os polos centrais e externo no *magnetron*, mas algumas são direcionadas para o substrato, e alguns elétrons secundários são capazes de seguir essas linhas de campo. Conseqüentemente, o plasma não está mais fortemente confinado à região alvo, mas também pode fluir em direção ao substrato. Assim, altas correntes de íons podem ser extraídas do plasma sem a necessidade de polarizar externamente o substrato.

As características de corrente-tensão de *magnetrons* planar e cilíndricos são encontrados de acordo com a seguinte relação:

$$I = k V^n \quad \text{equação 4}$$

Onde k é uma constante dos parâmetros do gás, material do alvo e geometria de descarga. O expoente n reflete a eficiência do confinamento de elétrons no plasma e está na faixa de 3 – 15.

Neste contexto, além de proporcionar um alto fluxo de revestimento átomos (comparado a uma fonte básica de *sputtering*), um *magnetron* desbalanceado também atua como uma fonte de íons muito eficaz. Além disso, a corrente iônica extraída no substrato é diretamente proporcional à corrente alvo. A taxa de deposição também é diretamente proporcional à corrente alvo.

No entanto, todos os *magnetrons* planos tendem a sofrer erosão preferencialmente nas áreas onde o campo magnético é paralelo à superfície do alvo. Isso cria um padrão de erosão semelhante a uma pista de corrida, ou seja, erosão não uniforme sobre a superfície do alvo, baixa utilização do material do alvo e um padrão de deposição não uniforme (ASM, 1994). Outra desvantagem na deposição por pulverização catódica reativa de materiais altamente isolantes em que as fontes planares de *magnetron* podem ser "envenenadas" pela formação de um composto na superfície em áreas fora da pista de corrida. Isso pode causar acúmulo de carga superficial e formação de arco (ABOLMASOV, 2012).

Outra desvantagem de *magnetron sputtering* na configuração balanceada é que as densidades de corrente não são altas o suficiente para causar mistura na interface filme-substrato, e para refinar o grão para fornecer uma estrutura densa (BAER; THEVUTHASAN, 2010). A adesão e a morfologia colunar relativamente pobres podem ter efeitos adversos na durabilidade do revestimento em aplicações de usinagem exigentes, onde uma forte adesão do filme ao substrato, bem como alta densidade estrutural, é necessária.

4.2.1.4 Processo *magnetron sputtering* reativo

O processo de *magnetron sputtering* reativo pode ser definido como a pulverização catódica de alvos elementares na presença de gases quimicamente reativos, cuja massa reage com o material ejetado do alvo e a superfície do alvo (SAFI, 2000). Desta forma, adicionando um gás reativo é possível formar óxidos, nitretos, boretos e carbonetos, alterando significativamente o comportamento do processo de *sputtering* (DEPLA; MAHIEU, 2008). Na Figura 23 é mostrada a representação esquemática do processo *magnetron sputtering* reativo com os elementos mais essenciais da operação.

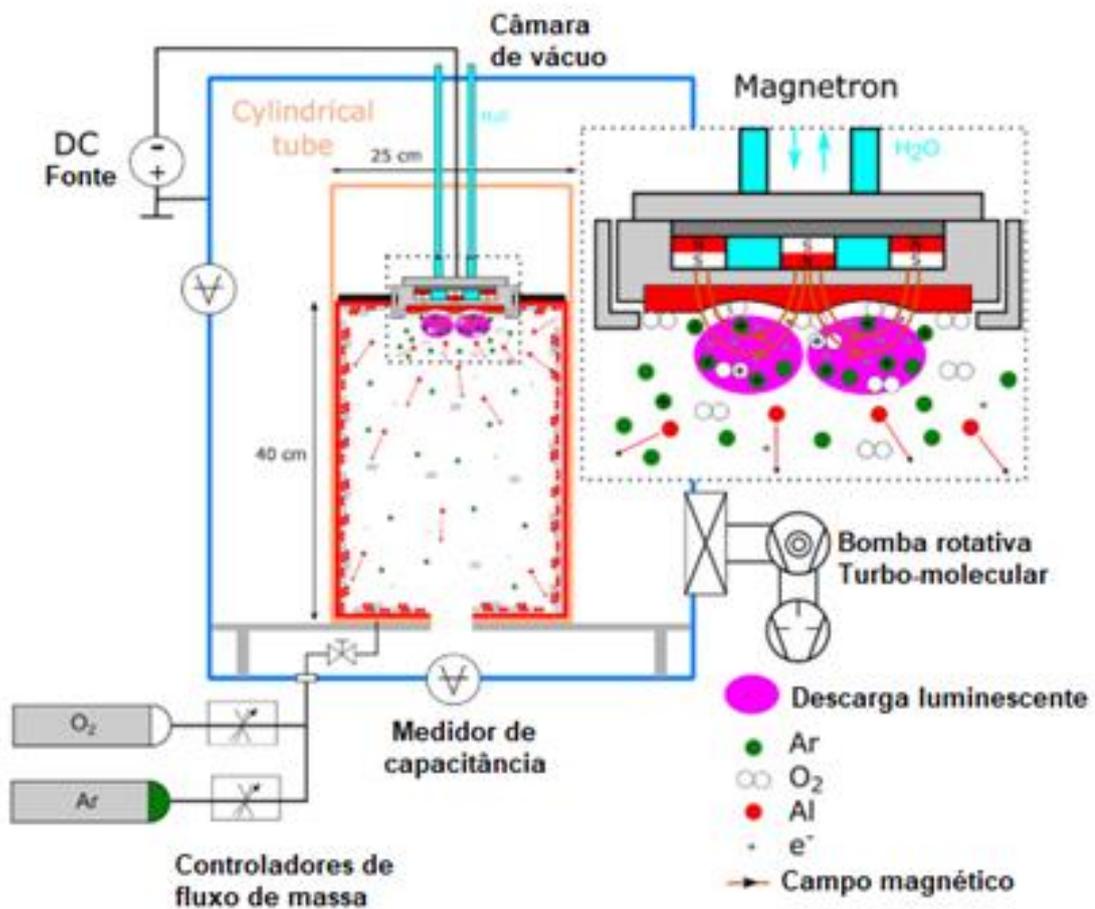


Figura 23 - Representação esquemática do processo de deposição por *magnetron sputtering* reativo
 Fonte: Adaptado de (STRIJCKMANS; SCHELFHOUT; DEPLA, 2018)

A estequiometria, a razão entre átomos de metal e gás reativo, é o primeiro fator que determina as propriedades de um composto e, portanto, deve ser cuidadosamente controlada. O controle da estequiometria do composto é obtido pelo controle da razão entre o fluxo de átomos de metal e átomos de gás reativo e

moléculas na deposição de *magnetron sputtering* reativo (GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2019). Tanto a taxa de deposição quanto a composição do filme serão fortemente influenciadas pelo fluxo do gás reativo. A curva da taxa de deposição de massa é mostrada na Figura 24, onde as três principais regiões de operação de um processo de *magnetron sputtering* reativo são indicadas.

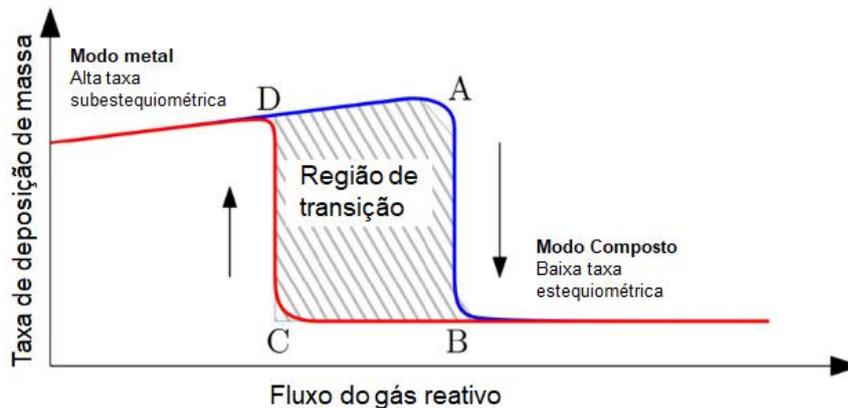


Figura 24 - Evolução da taxa de deposição com fluxo de gás reativo. Histerese pronunciada (ampla região de transição) definida pelas transições A – B e C – D é mostrada
 Fonte: Adaptado de (GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2019)

Na região modo de metal é mantido com filme predominantemente metálico depositado em uma taxa alta, pois o fluxo de gás reativo é baixo. Com um aumento adicional no fluxo de gás reativo, a taxa de deposição cai abruptamente conforme ocorre uma transição do modo de metal para o composto, visto como um salto do ponto A para o ponto B. Além disso, uma perturbação na pulverização catódica pode causar uma transição de um para o outro modo. A deposição na região de transição, porém, é muito atrativa porque oferece a possibilidade de ajustar a estequiometria do filme e a taxa de deposição pode ser aumentada.

4.2.1.5 Outros processos de PVD *magnetron*

Para evitar as baixas taxas de deposição e falta de adesão dos revestimentos produzidos por processo de *magnetron sputtering* convencional, além da intenção de aumentar o fluxo de íons para o substrato e também permitir a deposição de filmes dielétricos, uma série de sistemas *magnetrons* avançados foram desenvolvidos nas últimas duas décadas (GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2019). Os

estudos sobre a evolução da técnica em DC e RF contribuem para o surgimento de novas técnicas (BAPTISTA et al., 2018), como o duplo *magnetron sputtering* (DMS), duplo *magnetron sputtering* pulsada bipolar reativa (BPDMS), *magnetron sputtering* de potência pulsada modulada (MPPMS), HiPIMS, *sputtering* de ânodo duplo (DAS), entre outros. Especificamente a tecnologia de pulverização catódica por impulso de alta potência (HiPIMS) surgiu mais recentemente como uma técnica de pulverização catódica pulsada em que altas densidades de elétrons (até 10^{-19} m^3) e graus de ionização de plasma podem ser alcançados (SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2018). Essas características fornecem bombardeamento de íons e densificação para os filmes em crescimento e, portanto, uma melhoria nas propriedades do filme.

Outra possibilidade que o HiPIMS oferece é o controle da composição de fases, onde íons metálicos energéticos promovem a nucleação e o crescimento de fases termodinamicamente estáveis e / ou metaestáveis em sistemas elementares e compostos. Além de altas densidades de íons, HiPIMS gera um fluxo de deposição pulsado caracterizado por grandes taxas de deposição instantânea durante os tempos de ativação do pulso. Isso fornece uma forma adicional para controlar a dinâmica de nucleação e, assim, a morfologia e a textura do filme (GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2019). Finalmente, o caráter de domínio do tempo de HiPIMS oferece a possibilidade de gerar fluxos multicomponentes com modulação em submonocamada, o que abre uma nova dimensão para a síntese de materiais com composição complexa.

4.2.2 Adesão e mecanismos de falhas em revestimentos

A força das ligações adesivas entre o revestimento e o substrato é crucial para a funcionalidade de uma superfície revestida (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Ainda de acordo com estes autores a adesão é definida como a atração molecular entre os corpos em contato, embora também se refiram à adesão como a habilidade de um revestimento permanecer ligado ao substrato sob as condições de operação exigidas.

De acordo com a abordagem da mecânica de fratura, a energia de adesão ou energia de fratura interfacial de um sistema revestimento-substrato é a energia

necessária para propagar uma trinca ao longo da interface entre o revestimento e o substrato por uma área unitária. Nesse contexto, a resistência a adesão é a tensão que a interface pode suportar antes da fratura. Assim a adesão é um fenômeno complexo e dependente da energia da superfície, ligações químicas, rugosidade da superfície, remoção de partículas estranhas e óxidos da superfície do substrato, além da resistência mecânica (HEGEMANN; GALLEN, 2014).

No entanto, a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), define a adesão como a condição pela qual duas superfícies estão unidas por forças de valência ou por união mecânica ou por ambos.

Em geral, a adesão de revestimentos pode ser descrita por um dos seguintes mecanismos (HULL; COLLIGON; HILL, 1987) mostrados na Figura 25.

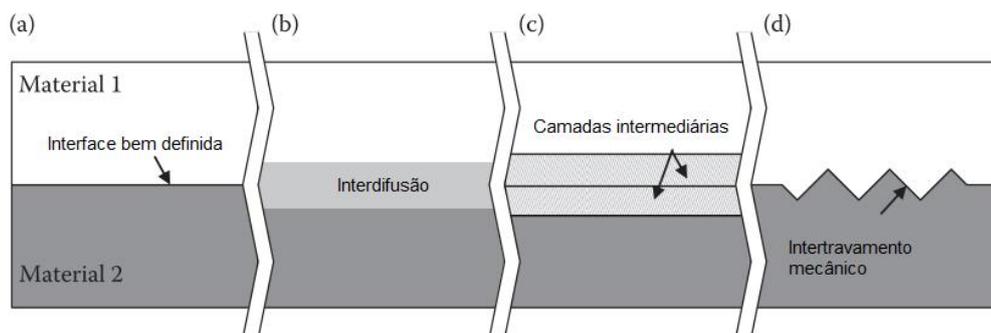


Figura 25 – Mecanismos de adesão em revestimentos
 Fonte: Adaptado (ZHANG, 2015)

(a) Adesão interfacial: às forças adesivas são centradas em torno de uma interface estreita e bem definida, com mistura atômica mínima, como em ouro sobre sílica;

(b) Adesão de interdifusão: o filme e o substrato se difundem um no outro, sobre uma região interfacial mais ampla. Por exemplo, o ouro, evaporado em silício recém-cauterizado (removendo a camada de óxido superficial) a 50°C produz uma interface difusa que se estende por muitas camadas atômicas;

(c) Adesão de camada intermediária: em muitos casos o filme e o substrato são separados por uma ou mais camadas de material de composição química

diferente, como no caso de filmes depositados sobre silício com a superfície coberta por vários nanômetros de óxido;

(d) Intertravamento mecânico: isso ocorrerá em algum grau sempre que a superfície do substrato não for atômica plana, e será responsável por algum grau de flutuação aleatória das forças adesivas.

A aderência, também chamada de “adesão prática”, é dada pela força ou energia necessária para romper as ligações entre o revestimento e o substrato (TAKADOUM, 2008). Os testes de adesão por riscamento e microdureza Rockwell são as técnicas mais comumente usadas para avaliar as propriedades mecânicas de revestimentos (BURNET; RICKERBY, 1987).

O tipo de falha que é observado para um determinado sistema revestimento-substrato após teste de riscamento depende da carga de teste, da espessura do revestimento, da tensão residual no revestimento e das propriedades do substrato (por exemplo, dureza), bem como dos parâmetros de teste, como o raio do penetrador e velocidade de deslizamento (BULL, 1997). Geralmente, a carga crítica na qual um determinado modo de falha ocorre pela primeira vez, ocorre regularmente ao longo da trilha do risco e é usado como um método de avaliação da adesão do revestimento. Para um revestimento duro em um substrato mais macio, o deslocamento por lascamento (*spalling*) e os modos de falha por flambagem (*buckling*) resultam da separação interfacial, mas uma série de outras trincas e regiões deformadas podem ser observadas.

Os testes de riscamento convencional, também chamados de macrorriscamentos, são normalmente realizados usando um endentador Rockwell (cônico com um ângulo de vértice de 120° e um raio de curvatura da ponta de $200 \mu\text{m}$), através da superfície plana da amostra a uma velocidade constante e uma força normal controlada e medida (constante ou progressivamente crescente). Com o aumento da força normal aplicada, a ponta produz danos mecânicos progressivos no revestimento e no substrato através da combinação complexa de tensões de endentação elástica/plástica, forças de atrito e tensões internas residuais no sistema

de revestimento/substrato (ASTM INTERNATIONAL C1624 - 05, 2005). Na Figura 26 é observado uma imagem desta configuração experimental.

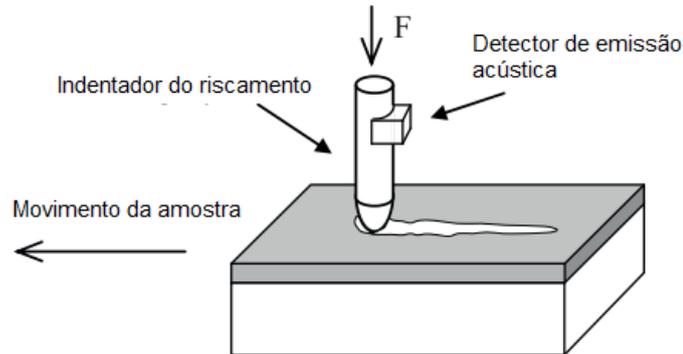


Figura 26 – Configuração do teste de riscamento
Fonte: Adaptado de (TAKADOUM, 2008)

A saída é medida em termos de emissão acústica, profundidade de penetração e força de atrito tangencial. Os transdutores são usados para medir a força de atrito que atua na ponta do penetrador. A força normal aplicada na qual um evento de dano/falha específico, bem definido e reconhecível, ocorre ou é observado no teste de risco de um revestimento específico em um substrato específico é comumente referida como carga crítica e, como pode ser visto na Figura 27, está associada ao aumento no valor do coeficiente de atrito e emissão acústica usada para avaliar a adesão revestimento-substrato (KALIDINDI; SUBASRI, 2015).

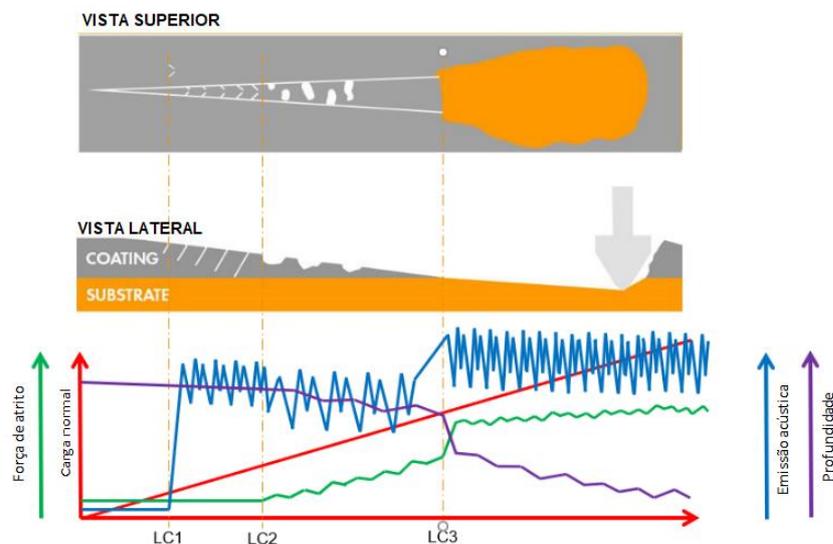


Figura 27 – Gráficos de dados de teste de riscamento típicos
Fonte: Adaptado de (BITTAR, 2020)

Além disso, os tipos de danos podem ser observados por microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura. O valor de carga onde ocorre a primeira trinca é chamado de carga crítica um LC1 (*critical load*) e o valor de carga onde se inicia a primeira falha adesiva entre o revestimento e o substrato é chamada de carga crítica dois ou LC2 e onde ocorre a completa exposição do substrato é a carga crítica três LC3 (BITTAR, 2020).

De acordo como estes ensaios de riscamento, podem surgir diferentes modos de falhas nos revestimentos, como por exemplo, no ensaio mostrado na Figura 28.

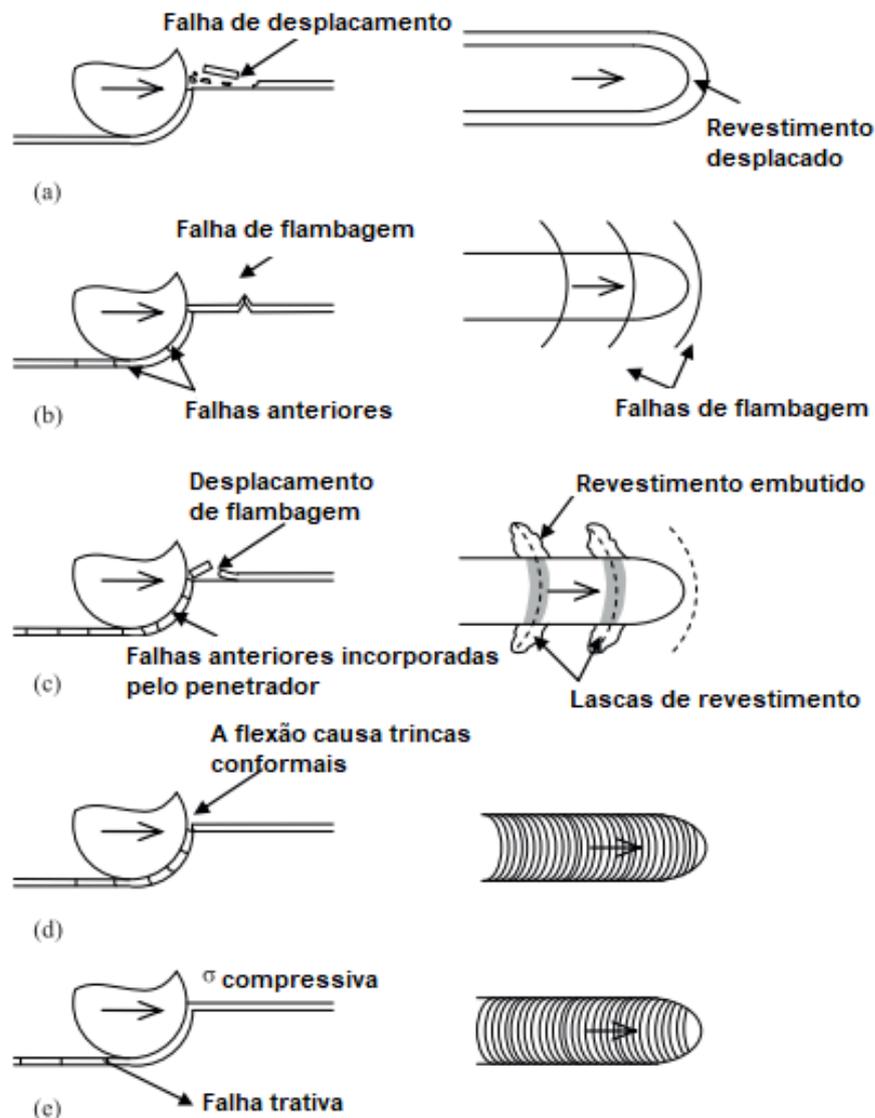


Figura 28 – Representação esquemática de modos de falha de revestimentos em testes de riscamento convencional no perfil e no plano: (a) falha de deslocamento (*spalling*); (b) falha de flambagem (*buckling*); (c) falhas de lascamento; (d) trincas conformais; (e) trincas trativas
Fonte: Adaptado de (BURNET; RICKERBY, 1987)

O deslocamento (*spalling*) é o resultado da delaminação total (falha adesiva) de pequenas lascas que soltam do revestimento em função da carga provocado pelo endentador, enquanto a delaminação parcial ocorre a alguma distância característica à frente do endentador, resulta em flambagem (*buckling*) e trinca em um arco quase semicircular na frente do riscamento, estes mecanismos estão mostrados respectivamente nas Figura 28 a e b.

As falhas de lascas de revestimento (*chipping failure*), mostradas na Figura 28 c, são coesivas e ocorrem perto da parte inferior da trilha provocada pela borda do endentador e ocorrem em ambos os lados. As falhas restantes, trincas conformais e trincas por tração exibidas nas Figura 28 d e 28 e ocorrem quando o revestimento permanece totalmente aderente. A falha conformal é caracterizada pelo aparecimento de trincas no fundo da pista. Estas trincas formam trajetórias semicirculares paralelas e no sentido de contato do endentador. São originadas pela ação direta da deformação do revestimento e do substrato pelo endentador, resultando em momentos de flexão dentro do revestimento à medida que o mesmo é pressionado pelo endentador. Nas trincas trativas os formatos são semicirculares simétricas às conformais e são originadas devido às tensões trativas presentes na parte de trás do endentador.

Outro trabalho interessante sobre mecanismos de falhas em testes de riscamento em revestimentos de TiN foi realizado por (LARSSON et al., 2000), conforme mostrado na Figura 29, onde é sugerido que 6 (seis) mecanismos de falhas serão observados em um mesmo ensaio desde que a carga seja suficientemente alta.

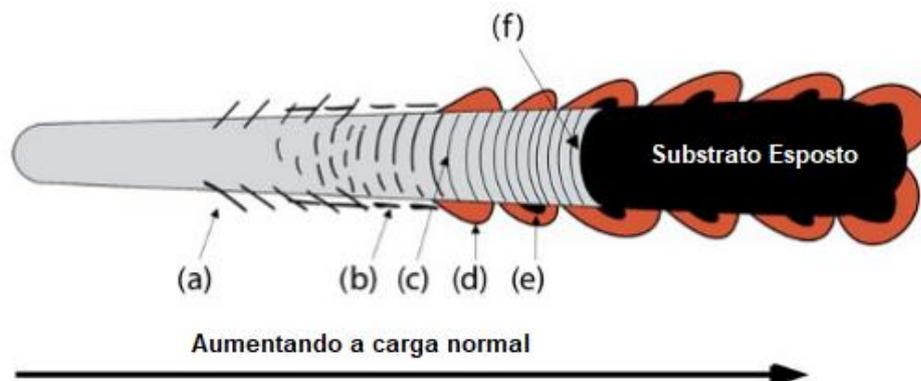


Figura 29 – Ilustração esquemática de falhas de revestimento que aparecem sucessivamente observadas durante o teste de riscamento: (a): microtrincas paralelas; (b): microtrincas semicirculares; (c): microtrincas transversais externas; (d): lascamento

Fonte: Adaptado de (LARSSON et al., 2000)

De forma detalhada, na Figura 29 mostra como as primeiras microtrincas angulares são formadas na borda da ranhura atrás da esfera deslizante (a), algum tempo depois com carregamento mais alto, elas são acompanhadas por microtrincas paralelas ao longo da borda da ranhura (b) e as microtrincas angulares estão crescendo e se fundindo para formação de trincas transversal semicirculares (c). Um novo estágio é alcançado com carregamento mais alto quando as primeiras placas de revestimento são fragmentadas devido à falha de adesão (e) e, finalmente, grandes áreas do revestimento são fragmentadas, resultando na ruptura do revestimento (f).

A utilidade do teste de riscamento convencional é adequado para avaliar revestimentos DLC de espessura variando de 0,1 a 20 μm (AMANOV; CHO; SASAKI, 2014). No entanto, as condições recomendadas e as resoluções do instrumento não são apropriadas para o estudo de revestimentos finos que estão se tornando cada vez mais populares em uma ampla variedade de aplicações. Alguns sistemas comerciais de nano endentação com detecção de profundidade podem ser usados para esta finalidade. Estes têm certas vantagens sobre os testadores convencionais de riscamento, pois o perfil da superfície é registrado diretamente antes, durante e após o risco, e também possuem maior resolução de carga. Portanto, riscos de carga muito menores podem ser realizados e filmes finos podem ser estudados, embora nota-se que, em comparação com testes de riscamento convencionais, endentadores mais afilados são necessários para induzir pressões de contato suficientemente altas com menor carga aplicada (BEAKE; LAU, 2005).

Durante um teste de microrriscamento, a amostra investigada é movida perpendicularmente à sonda de riscamento enquanto, ao mesmo tempo, a carga normal de contato (P^N) é aumentada em uma taxa predefinida. Durante todo o teste, a profundidade de penetração da sonda (h) e a carga tangencial (friccional) (P^T) são monitoradas continuamente (CONSTANTINO et al., 2017).

As falhas dos revestimentos por ensaio de microrriscamento podem surgir como trincas radiais, trincas em toda a espessura, deflexão permanente do revestimento, delaminação ou uma combinação desses mecanismos, dependendo da

dureza do revestimento e do substrato, espessura do revestimento e adesão química entre os revestimentos e substrato (JACOBS et al., 2003). Determinar os mecanismos de falha do revestimento e quantificar a força de adesão do revestimento ao substrato é realizado analisando as mudanças na carga normal, carga tangencial, profundidade do penetrador e coeficiente de atrito durante o risco e examinando a superfície do revestimento após o risco para determinar o perfil do risco e o tamanho, forma e composição de quaisquer detritos gerados pelo riscamento (PRICE; RAEYMAEKERS, 2017), o que pode levar a trincas e delaminação do revestimento. Além disso, a adesão de revestimentos DLC ao substrato depende da carga externa, tensão residual no revestimento, composição do revestimento e do substrato e espessura do revestimento (MA et al., 2003).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, filmes de DLCs foram depositados em discos C17200 Cu-Be e em *wafers* de silício. Entre o filme e o substrato, duas composições de intercamadas (Ti / Si e Ti / TiN / Si) foram analisadas. As camadas intermediárias são projetadas para melhorar a adesão e reduzir a tensão residual de um revestimento DLC ao substrato da liga Cu-Be SAE C17200 bem como para garantir uma transição suave das propriedades do revestimento para as propriedades do substrato. A configuração do sistema de pulverização catódica de corrente contínua pulsada que se conhece na língua inglesa por *Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering* (pDCMS) é adequado para a produção de revestimentos multicamadas devido à sua alta flexibilidade em termos de materiais que podem ser depositados.

A sequência operacional do desenvolvimento desta tese foi resumida em um fluxograma apresentado na Figura 30 e foi dividido em três etapas.

A etapa inicial abrange a seleção dos materiais para as intercamadas, a preparação e limpeza do substrato antes da deposição, a determinação dos parâmetros do processo *pDCMS* de deposição no reator. Além da realização das deposições de cada intercamada e filme funcional, nesta etapa também foram realizados a despressurização e resfriamento para retirada das amostras do reator.

Durante a análise na etapa intermediária foram realizadas a caracterização morfológica, a determinação das propriedades mecânicas, os ensaios de adesão (*scratch test*) e tribológicos (esfera sobre disco). Estas atividades envolvem uma ampla investigação utilizando técnicas de caracterização aplicadas a revestimentos e filmes finos.

Por fim, na etapa de resultados foram elaborados gráficos relacionando as propriedades mecânicas versus o comportamento tribológico bem como descrições fenomenológicas envolvendo as reações ocorridas nas amostras revestidas e na esfera de aço.

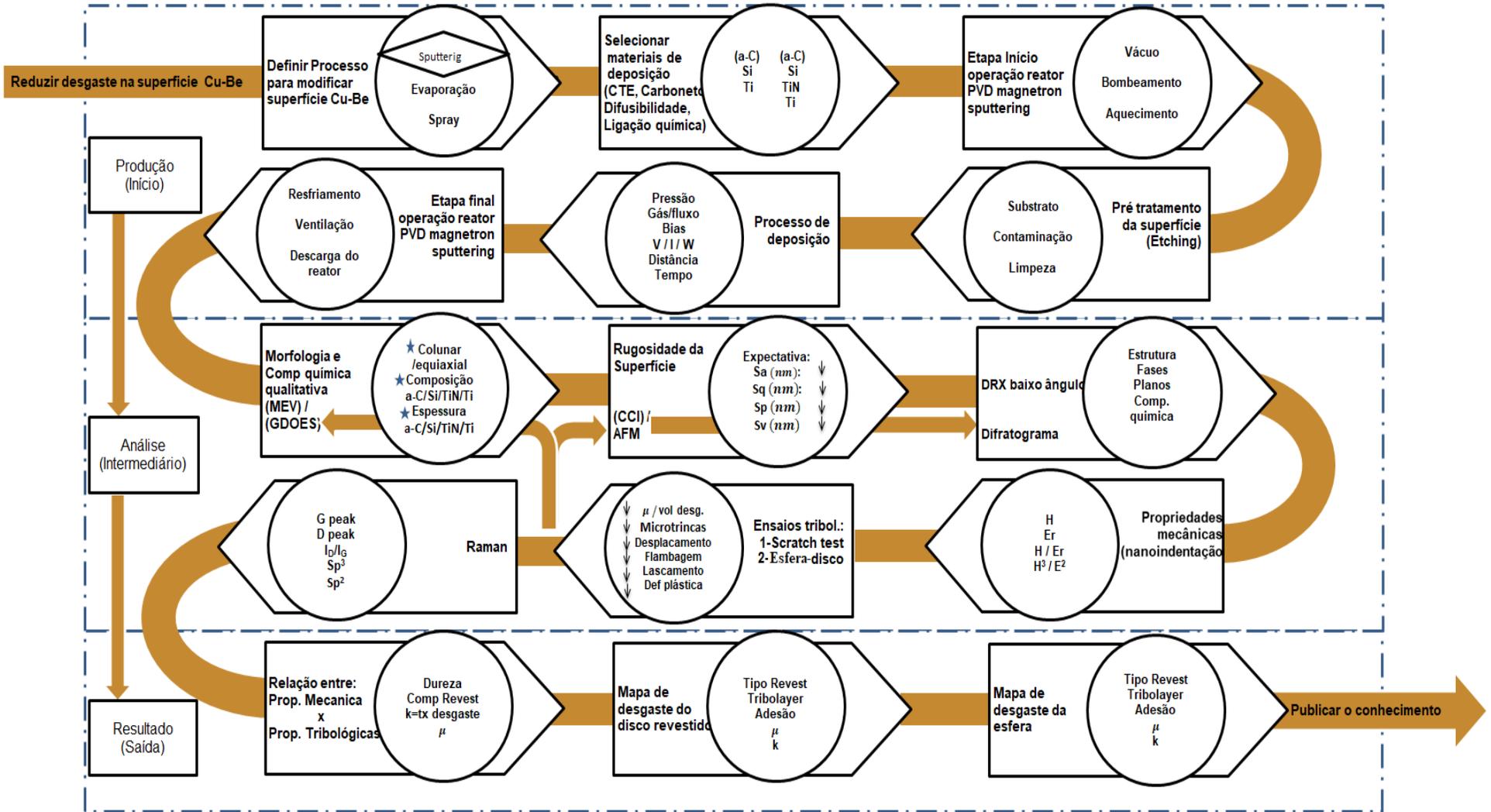


Figura 30 – Fluxograma proposto para produção, análise e a compreensão fenomenológica em revestimentos multicamadas
 Fonte: o Autor

5.1 Preparação dos substratos

O material do substrato selecionado estudado neste trabalho inclui a liga de cobre-berílio SAE C17200, adquirida em forma de tarugo de 1000 mm de comprimento por 25,4 mm de diâmetro. A composição química nominal do substrato é 1,89%Be 0,29%Ni; 97,61%Cu em massa, de acordo com os resultados do fabricante. Considerando a porcentagem atômica, a composição química mostra cerca de 12% Be, 0,5% Ni e 87,5%Cu e. Portanto, a quantidade de Be é significativa. Do tarugo foram obtidos, por usinagem, discos com 24 mm de diâmetro e 8 mm de espessura. O substrato foi utilizado na condição recebida, sem a realização de nenhum tratamento térmico adicional. As faces planas dos corpos-de-prova foram lixadas manualmente usando lixas de carboneto de silício de granulometria de 180, 200, 360, 600 e 1200 *mesh* e em seguida polidas com pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm . Foram realizadas limpezas intermediárias na sequência de lixamento e polimento para evitar a contaminação. Substratos feitos de *wafers* de Si também foram empregados, após a deposição esse substrato é fraturado, para verificar as características microestruturais e a espessura dos revestimentos. Os *wafers* de Si não necessitam de preparação metalográfica de superfície.

Duas amostras usinadas da liga de Cu-Be na forma de discos e na condição como fornecida foram cortadas, embutidas com baquelite com faces transversais e longitudinais voltadas para cima e após foram lixadas e polidas com a mesma sequência da preparação metalográfica para o revestimento. Após este processo, as amostras foram atacadas com cloreto de ferro três (ClFe_3) para revelação da sua microestrutura. A microestrutura foi observada usando o MEV JSM 6010 Jeol com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS), elétrons secundários e com aceleração de voltagem 10 kV para obter micrografias da superfície das amostras e mapa elementar.

5.2 Materiais para revestimentos das intercamadas e no filme externo

A baixa adesão dos filmes a-C em ligas de cobre foi relatada por LU; HUANG e XI (2019) e CATLEDGE et al. (2008). De acordo com os autores, isto ocorre pelo alto desajuste na interface entre os átomos de carbono e cobre e, devido à ausência de precipitação de carbonetos. Duas composições de intercamadas foram selecionadas (Ti/Si e Ti/TiN/Si), para obter uma dureza funcionalmente graduada

entre o DLC e o substrato, bem como para melhorar a adesão e difusividade interfacial, conforme estudos reportados por HONGXI et al. (2012) e WANG et al. (2010a). Na seleção da composição das intercamadas também foi empregado um conceito complexo de revestimento definido por VOEVODIN et al., (1996), que pode ser descrito em uma deposição em três etapas, consistindo em : i.) uma intercamada para adesão sobre o substrato; ii.) uma camada intermediária de transição, e iii.) um filme superior de baixo atrito.

A fim de satisfazer o conceito anterior, o titânio foi usado em todas as condições de revestimento porque melhora a integridade da adesão interfacial com o substrato. Além disso, o titânio foi selecionado devido à sua alta difusividade em cobre e silício, como mencionado por ASSALI; MACHADO; JUSTO (2004) e FAN et al. (1999). O titânio também possui uma boa afinidade com o carbono HONJO; AKIO, (1986). Para evitar a formação de carboneto de titânio, uma camada de silício amorfo foi depositada para reduzir a difusão de carbono através da camada de base de titânio. A seleção do Si foi baseada em sua boa resistência de adesão a filmes à base de carbono, promovida pelo baixo desajuste de interface entre esses dois sistemas atômicos (LU; HUANG; XI, 2019) e devido às ligações terem altas energias covalentes (NEUVILLE; MATTHEWS, 2007). A camada intermediária de TiN foi selecionada para adequar a variação de dureza entre as intercamadas de Ti e Si, suportando o filme funcional de a-C e a intercamada de Si amorfo. O estudo realizado por WANG et al. (2010a) confirma este comportamento.

As Figura 31 a e b mostram uma ilustração esquemática do projeto de revestimento/substrato. Um sistema de *Magnetron Sputtering* por corrente contínua pulsada (pDCMS), usando alvos de titânio policristalino e silício monocristalino, ambos com uma pureza de 99,999% foram usados para depositar as camadas intermediárias de Ti e Si. Um alvo de grafite policristalino (pureza de 99,999%) foi usado para produzir um revestimento de carbono amorfo livre de hidrogênio sobre o sistema de intercamadas sob medida, com o objetivo de diminuir o desgaste e o coeficiente de atrito em condições tribológicas. A camada intermediária de TiN foi obtida por um processo de deposição reativa utilizando gases de argônio e nitrogênio e o alvo de titânio.

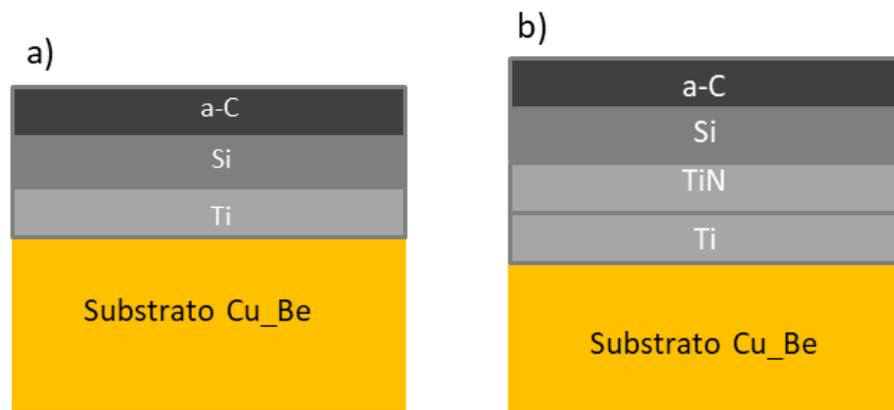


Figura 31 – Ilustração esquemática de intercadas: a) Ti / Si e b) Ti / TiN / Si
Fonte: o Autor

5.3 Processo de revestimento

Os discos de liga de cobre-berílio SAE CA17200 e os *wafers* de Si, usados como substratos, foram limpos com ultrassom em acetona por 10 minutos, antes da deposição. A etapa subsequente foi o pré-tratamento da superfície (*etching*) em atmosfera de argônio dos substratos (discos e *wafers*), a fim de remover qualquer contaminação da superfície.

A distância entre os alvos e os substratos foi mantida durante todo o processo de deposição para todas as condições de revestimentos e *etching*. A distância entre os alvos e o substrato Cu-Be foi de 90 mm e para o *wafers* de Si foi de 98 mm. Os parâmetros do processo para o Ar durante o *etching* foram os seguintes: pressão do gás de 0,02 Torr; fluxo de gás de 10 sccm; potência do substrato de 150 W usando a fonte DC pulsada com frequência de 200 kHz, tipo bipolar e ciclo de trabalho de 2 μ s com tempo de tratamento de 20 min. Para realizar as deposições foi utilizado um reator híbrido localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O reator é mostrado na Figura 32.

Antes de realizar a deposição é fundamental que seja adequadamente preparada às amostras, lixando-as e polindo-as mecanicamente com pastas de diamante e limpando-as imediatamente em banho ultrassônico com álcool etílico e acetona. A etapa do *etching* deve também ser utilizada para complementar esta limpeza e remoção de óxidos.

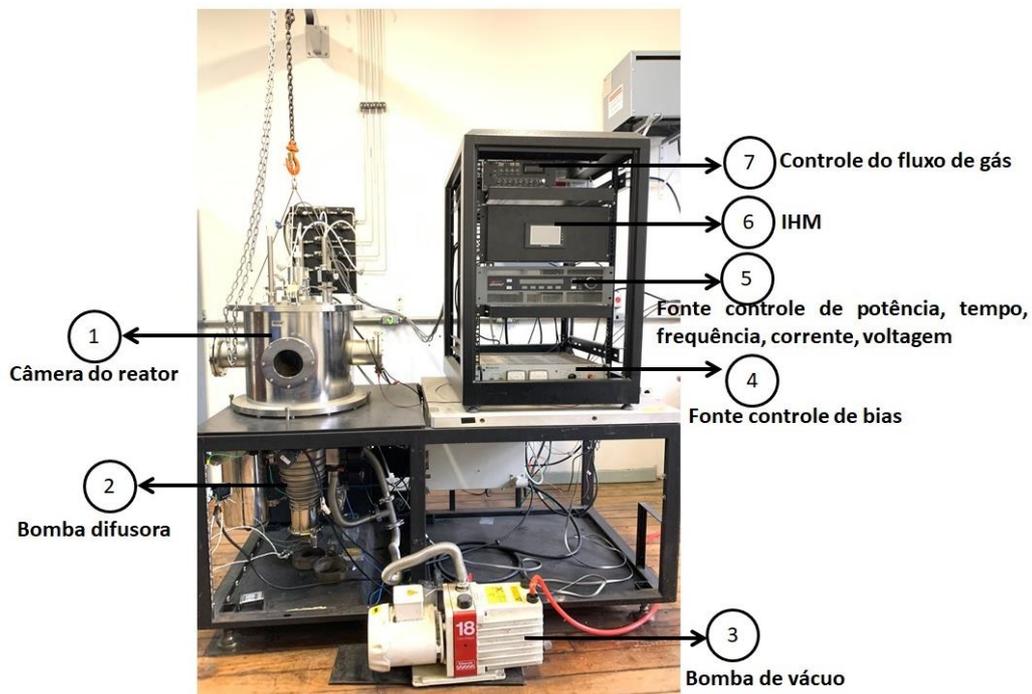


Figura 32 – Configuração do reator de deposição - pDCMS
PMT - EPUSP
Fonte: o Autor

Depois do pré-tratamento *Ar etching* na superfície do substrato, a deposição reativa de (TiN) e pDCMS não reativa (Ti, Si e C) foram realizadas. A pressão de base anterior a deposição foi de 0,0001 Torr, e a pressão de revestimento para todas as deposições foi de 0,02 Torr. Os substratos estavam eletricamente aterrados, DC foi usado, ou seja, o suporte do substrato foi conectado a uma fonte de alimentação de corrente contínua que forneceu a tensão de polarização (*bias*) durante a deposição das camadas. A frequência usada foi de 200 KHz, tipo bipolar e o ciclo de trabalho da potência pulsada DC aplicada foi de 2 μ s.

A arquitetura de revestimento nas duas primeiras condições (Ti/Si/a-C) foi apresentada na Figura 31a, sendo a arquitetura dos outros dois revestimento (Ti/TiN/Si/a-C) exibida na Figura 31b, as quais foram designadas, por conveniência, para futuras discussões como: i) revestimento Ti/Si/a-C com bias 0V (amostras C1); ii) revestimento Ti/Si/a-C com bias -50V bias (amostras C2); iii) revestimento Ti/TiN/Si/a-C com 10 min de deposição de TiN (amostras C3); iv.) revestimento Ti/TiN/Si/a-C com 30 min de deposição de TiN (amostras C4). O disco polido da liga

Cu-Be, não revestido, foi denominado condição C0. Os valores dos parâmetros de processo durante a deposição são apresentados na Tabela 2. A voltagem do substrato era: a) aterrada para C1, C3 e C4 (~0 V); b) mantido a -50 V para C2. Os valores de polarização negativos fornecem uma atração de íons carregados positivamente, que bombardeiam a superfície do filme em crescimento, resultando em mecanismos de densificação e *re-sputtering* de átomos fracamente ligados como descrito por TILLMANN et al. (2019b). Conforme indicado anteriormente, as diferenças entre as amostras C1 a C4 referem-se ao tipo de arquitetura das intercamadas, à tensão de polarização aplicada ao substrato durante a deposição e à duração da deposição de TiN, para os casos em que esta intercamada estava presente.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição das multicamadas no processo pDCMS e pDCMs reativo

Parâmetros / valores	Ti intercamada	TiN intercamada	Si intercamada	DLC (a-C) Filme funcional
Gás	Ar	N ₂ +Ar	Ar	Ar
Fluxo de gás / sccm	10	10 + 10	10	10
Potência / W	250	300	300	300
Bias aplicado/ V	0 / -50	0	0 / -50	0 / -50
Tempo de deposição / min	10	10 / 30	10	90

Fonte: o Autor

A geometria do reator é cilíndrica e os três alvos (*magnetrons*) são dispostos paralelamente ao eixo axial da câmara e orientados ortogonalmente ao substrato conforme mostrado na Figura 33. Um suporte rotativo foi utilizado para posicionar o substrato abaixo dos alvos durante o processo de deposição. Os substratos foram colocados sobre o suporte por gravidade. Os alvos de *magnetrons* de Ti/Si/C foram utilizadas para depositar os revestimentos C1 a C4. Portanto, para produzir as intercamadas de TiN, o mesmo alvo de Ti foi usado, mas em um procedimento de deposição reativa, usando N₂ como gás precursor. Para limpar os alvos antes de cada etapa de deposição, os mesmos foram mantidos ligados por 5 min com plasma produzido com argônio puro. O suporte do substrato foi posicionado fora dos alvos durante a limpeza. Para a deposição de cada camada, o suporte do substrato foi posicionado abaixo de um alvo selecionada. Além disso, cada alvo foi acionada individualmente, evitando um processo simultâneo de co-deposição. Dois

cilindros separados, um contendo gás N₂ e outro de gás Ar, ambos com pureza de 99,9999% foram usados para alimentar a câmara do reator. Dois controladores de massa independentes foram usados para regular a relação de mistura Ar+N₂, no qual um núcleo de mistura foi usado para preparar os gases antes de entrar na câmara.

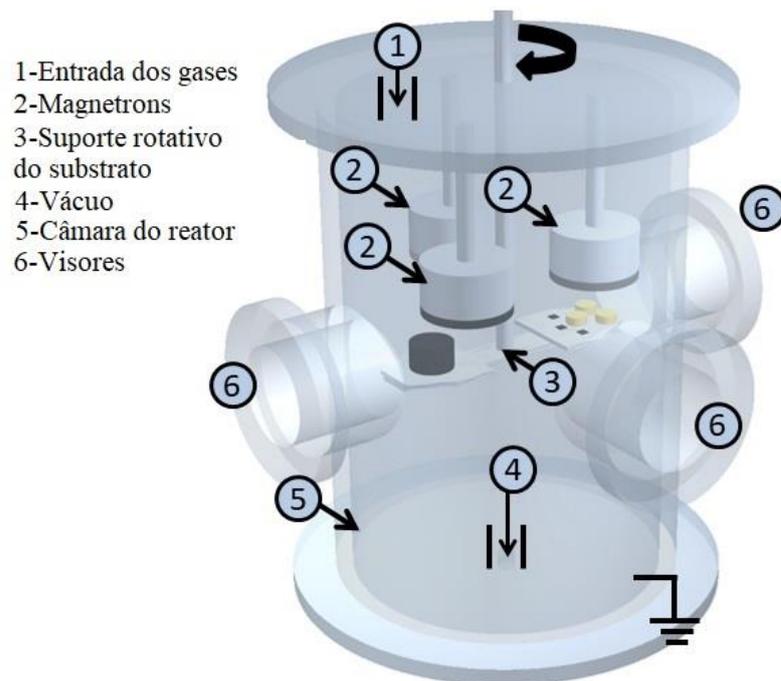


Figura 33 - Ilustração esquemática da câmara do reator de plasma e acessórios
Fonte: o Autor

5.4 Caracterização microestrutural das intercamadas

Os revestimentos foram depositados em *wafers* de Si de acordo com as condições C1, C2, C3 e C4 apresentadas na Tabela 2. As seções transversais das amostras foram obtidas por fratura dos substratos de Si, após serem imersos em nitrogênio líquido por 10 min e cortados com estilete. A superfície fraturada do *wafers* de Si permitiu a observação da espessura e microestrutura do revestimento utilizando MEV-FEG (FEI-Inspect F50), acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Elétrons secundários e retroespalhados foram acelerados a 10 kV para permitir a observação da microestrutura dos revestimentos.

A espessura do revestimento da liga Cu-Be foi determinada a partir da seção transversal do disco. As amostras dos discos revestidos nas condições de C1 a C4 foram cortadas com um disco diamantado de alta precisão. Em seguida, as

amostras do corte transversal seguiram uma preparação de metalografia. Foram utilizados os mesmos procedimentos indicados para a preparação da superfície da liga Cu-Be. Após polimento e limpeza cuidadosa, as amostras foram revestidas com carbono, pois o material utilizado para embutimento (baquelite) na preparação metalográfica não é condutor elétrico, e por fim amostras foram observadas, medidas a espessura das intercamadas e a espessura total usando imagens do MEV-FEG (FEI-Inspect F50) com elétrons secundários e retroespalhados, que foram acelerados a 10 kV.

Os desvios padrões das espessuras das amostras revestidas sobre *wafers* de Si e no disco de Cu-Be foram calculadas considerando três medidas em cada intercamada.

5.5 Caracterização da topografia da superfície

As rugosidades da superfície do substrato e do filme são características importantes, que afetam o comportamento tribológico (JIANG; ARNELL, 2000); (SVAHN; KASSMAN-RUDOLPHI; WALLÉN, 2003); (MARUNO; NISHIMOTO, 2018). Os parâmetros de rugosidade da superfície usados rotineiramente são o desvio médio da altura média e a densidade do pico, mas existem muitos outros parâmetros que podem ser considerados relevantes (MATTOX, 2009). Neste trabalho, a rugosidade da superfície (as variações na altura da superfície em relação a um plano de referência) do disco polido da liga C17200 Cu-Be sem revestimento e dos discos com revestimentos depositados nas condições C1, C2, C3 e C4 foram feitas usando um microscópio de força atômica (AFM), Anton Paar, no modo intermitente (contato / não contato) do *cantilever* com a superfície da amostra. Os dados obtidos foram processados pelo *software* Talysurf-Mountains Technology®, que gerou imagens bi e tridimensionais e forneceu os parâmetros de amplitude da superfície (S_a , S_q , S_p , S_v), de acordo com a norma ISO 25178. Em cada amostra foram realizadas 3 medições e calculados a média e o desvio padrão.

5.6 Difração de raios – X

A difração de raios-X (XDR) é uma técnica não destrutiva para caracterizar materiais cristalinos. Fornece informações que permitem determinar as fases presentes com base na estrutura cristalina, orientações preferenciais do cristal (textura) e outros parâmetros estruturais (KOHLI; MITTAL, 2019). Os picos de XDR são produzidos por interferência construtiva de um feixe monocromático de raios-X, espalhados em ângulos específicos de cada conjunto de planos cristalinos em uma amostra. As intensidades de pico de difração são determinadas pelas posições atômicas dentro dos planos da rede. Conseqüentemente, o padrão de XDR é a impressão digital de arranjos atômicos periódicos em um determinado material.

Na XDR, os raios-X com grandes ângulos de incidência irão penetrar várias dezenas de micrometros dentro do material sob investigação. Portanto, quando se trata de análise de filme fino, a profundidade de penetração do feixe pode ser muito maior do que a espessura do filme. Sendo assim, para a medição de filmes finos é adequado utilizar a difração de baixo ângulo, em que é utilizada a técnica de difração de raios-X de reflexão (GAXRD), na qual a geometria Bragg-Brentano é modificada para fornecer um resultado de difração “assimétrico”, que permite o acesso a pequenas profundidades na amostra variando o ângulo de incidência (BOUROUSHIAN; KOSANOVIC, 2012).

Difratogramas do substrato nos discos polidos da liga Cu-Be (condição C0) foram obtidos utilizando um difratômetro Empyrean 3, tubo de Cu, monocromador secundário, Cu $k\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) potência de 2,2kW, operando com 45 kV e 40 mA, a posição angular 2θ do detector variou de $10^\circ - 80^\circ$, na configuração de Bragg-Brentano.

Os difratogramas dos revestimentos C1, C2, C3 e C4 foram obtidos usando um difratômetro de raios X (Rigaku Multiflex) e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a 40 kV e 20 mA. As análises foram realizadas com ângulo de incidência fixo de 3° , na configuração de ângulo rasante (baixo ângulo), com faixa de $15^\circ-82^\circ 2\theta$, passo de $0,06^\circ$ e 8 segundo/passos.

A identificação das fases na condição C0 e das amostras revestidas C1, C2, C3 e C4 depositados em discos de liga Cu-Be foram analisadas usando o *software* Crystallographica Search-Match, desenvolvido pela Oxford Cryosystems Ltd e também comparando os difratogramas das amostras com o PDF2 base de dados do ICDD (Centro Internacional para Dados de Difração) e ICSD (Base de Dados Estrutural de Cristais Inorgânicos).

5.7 Perfil de profundidade da composição de revestimento

Nas análises por espectroscopia de emissão óptica de descarga luminosa (GDOES), a descarga de plasma remove continuamente o material da superfície da amostra pelo impacto de íons de plasma de baixa energia, enquanto registra a emissão óptica elementar das espécies removidas que estão presentes em um estado excitado na descarga (FLORIAN et al., 2020). Segundo (TOMIELLO, 2018), o princípio de funcionamento da técnica é a utilização da amostra como um cátodo, que é posicionada na ponta de um tubo de vácuo, selando o tubo por meio de um anel *o'ring*. A aplicação de uma tensão à amostra gera a abertura de um arco elétrico na superfície, levando à evaporação do material. O material evaporado, agora sob a forma iônica, leva à emissão de fótons característicos. Um detector de fótons, localizado do outro lado do tubo, identifica o elemento do qual os fótons são provenientes e mede sua intensidade. O resultado é a análise da composição do material (ou filme) em função da profundidade. A Figura 34 mostra o esquema de funcionamento de um GDOES.

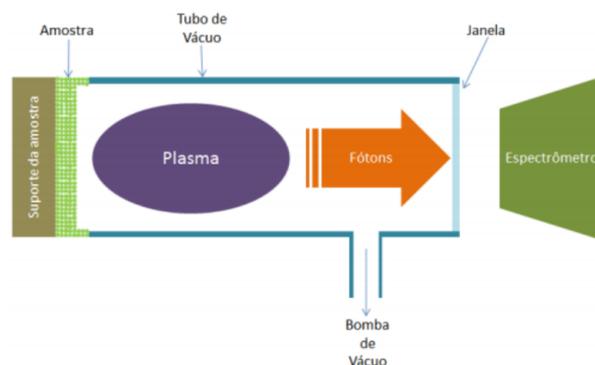


Figura 34 - Esquema de Funcionamento de um GDOES
Fonte: Adaptado de (VICKERMAN; GILMORE, 2009)

Perfis qualitativos da composição dos elementos em função da profundidade foram obtidos usando GDOES. As análises foram realizadas nos discos de liga Cu-Be revestidos, apenas para as condições C1, C3 e C4, e utilizando um HORIBA GD-Profilier 2. Foi utilizado equipamento instalado na Universidade de Caxias do Sul – UCS, no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE). As condições de operação incluem uma pressão de descarga de 650 Pa e uma potência de 60W. Adicionalmente, perfilometria óptica 3D foi utilizada como técnica complementar para avaliar a forma e a profundidade das crateras produzidas pelo GDOES.

5.8 Espectroscopia Raman

Este método envolve a medição do comprimento de onda e intensidade da luz espalhada inelasticamente de moléculas sólidas e a luz espalhada Raman, que ocorre em comprimentos de onda que são deslocados da luz incidente pelas energias das vibrações moleculares (NEUVILLE; MATTHEWS, 2007). Geralmente, um espalhamento inelástico (espalhamento Raman) de luz monocromática, é gerado a partir de um laser na faixa do visível, próximo ao infravermelho ou próximo ao ultravioleta (SPEIGHT, 2017). A luz laser interage com vibrações moleculares no sistema, resultando na energia dos fótons do laser sendo deslocada para cima ou para baixo, o que dá informações sobre os modos vibracionais no sistema. Sendo assim, o efeito Raman é um fenômeno de espalhamento e se analisa a energia perdida, neste caso, por fótons em vez de elétrons, a fim de detectar vibrações moleculares. A luz do laser interage com vibrações moleculares, fônons ou outras excitações no sistema, resultando no deslocamento da energia dos fótons do laser para cima ou para baixo. A mudança na energia fornece informações sobre os modos vibracionais no sistema. Nesta técnica, a radiação eletromagnética do ponto iluminado é coletada com uma lente e enviada através de um monocromador. A radiação espalhada elástica no comprimento de onda correspondente à linha do laser (espalhamento Rayleigh) é filtrada por um filtro de entalhe, filtro de passagem de borda ou filtro de passagem de banda, enquanto o restante da luz coletada é dispersa em um detector.

Neste estudo, análises de ligações químicas foram realizadas em todos os discos revestidos com Cu-Be nas amostras C1, C2, C3 e C4 usando espectroscopia

Raman (Xplora One da Horiba Inc.), instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da USP, empregando um feixe de laser de 532 nm com um filtro óptico de densidade neutra para limitar o feixe a 10% da potência máxima, evitando assim a degradação dos revestimentos. O tempo de aquisição de 1 segundo com duas acumulações proporcionou uma boa relação sinal / ruído. Nas aberturas das grades de difração, foram utilizadas 1200 linhas/mm com abertura de fenda de emissão (*slit*) de 100 μm e de captação de 500 μm (*hole*). A natureza dos modos de vibração dos átomos nos filmes de DLC (a-C) foi analisada em termos de excitação ressonante. As curvas espectrais Raman dos filmes de a-C depositados foram deconvoluídas em 2 picos (D e G) e ajustadas seguindo a função Gaussiana, como sugerido por FILIK et al. (2003); LIU et al. (2018); NAKAO et al. (2006); TAI et al. (2009) e WU et al. (2020).

Os espectros Raman de grafite desordenado geralmente mostram dois modos principais, a posição do pico G em 1560 cm^{-1} e a posição do pico D em 1380 cm^{-1} . Esses picos estão relacionados com a banda desordenada (banda D) e a banda de grafite (banda G) conforme FERRARI e ROBERTSON (2000). As posições das bandas G e D, bem como as razões de intensidade integradas (I_D/I_G) são correlacionadas com as ligações de hibridização química sp^3 / sp^2 . Para estimar qualitativamente o teor de sp^3 , vários autores (MARUNO; NISHIMOTO, 2018; NAKAO et al., 2006; TILLMANN et al., 2019b; WU et al., 2020) utilizaram a posição do pico G e a razão I_D / I_G , embora essa correlação seja não linear e dependa de parâmetros do processo, como dopagem de metais, hidrogênio conteúdo e nível de tensão residual. Para obter a média e o erro do pico G e da relação I_D / I_G , foram realizadas medições em triplicata em pontos próximos uns dos outros na superfície de cada amostra de revestimento.

5.9 Propriedades mecânicas

Um teste de microdureza Vickers no substrato do disco de Cu-Be polido (condição C0) foi conduzido usando um durômetro Buehler – 1600-6306 com carga aplicada de 0,1 kgf durante o tempo de 10s. Os testes de microdureza Vickers nas mesmas condições anteriores, também foram realizados no substrato da liga Cu-Be após remoção dos revestimentos nas amostras C1, C2, C3 e C4 na seção transversal

após preparação metalográfica descrita anteriormente. Em cada amostra foram realizadas 10 medições e depois calculado a média e desvio padrão.

No entanto, o teste de microdureza produz apenas uma medida de deformação para uma força aplicada e é necessária uma medição da impressão após o teste, enquanto que durante um teste de endentação instrumentada, a força e a penetração são medidas durante todo o tempo em que o penetrador está em contato com o material (HAY, 2009). Todas as vantagens da endentação instrumentada derivam dessa medição contínua de força e deslocamento.

A endentação instrumentada é particularmente adequada para testar pequenos volumes de material, como filmes finos, partículas ou diferentes fases de um mesmo material. As propriedades mais comumente obtidas são o módulo de Young e a dureza. A endentação de sistemas revestidos permite a análise das propriedades mecânicas de cada constituinte individual, ou de todo o sistema, incluindo o comportamento constitutivo do material e propriedades de falha (FUKUMASU; SOUZA, 2014).

Quando o indentedor é colocado em contato com uma amostra, tanto a carga quanto o deslocamento são registrados durante o carregamento e o descarregamento, conforme mostrado na Figura 35. A parte de carregamento do ciclo de endentação pode envolver uma deformação elástica inicial, seguida por deformação plástica ou escoamento. (ZHANG, 2015).

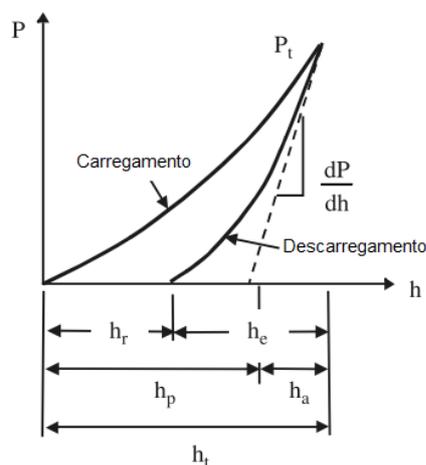


Figura 35 Curva de carga-deslocamento para contato elástico-plástico com um indentedor cônico
Fonte: Adaptado de (TAKADOUM, 2008)

Para obter o módulo elástico reduzido na região de descarga da curva carga-profundidade, segundo (VALENCIA et al., 2021) é analisado de acordo com a equação 5:

$$E_r = \frac{(S \sqrt{\pi})}{2\sqrt{A(h)}} \quad \text{equação 5}$$

Onde $A(h)$ é a área de contato projetada, depende da geometria do endentador e da escala do teste, o endentador é previamente calibrado com endentações em sílica fundida.

Para calcular o módulo de Young (E) é necessário calcular anteriormente o módulo elástico reduzido E_r . Assim, é possível conhecer a ligação entre tensão e deformação para um material que sofre deformação elástica. O módulo de Young é encontrado a partir da equação 6:

$$E = (1 - \nu^2) \left[\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad \text{equação 6}$$

Onde E_i e ν_i são o módulo de Young e coeficiente de Poisson do endentador e ν o coeficiente do material da amostra. Os endentadores são geralmente fabricados com diamante e possuem $\nu_i = 0.07$ e $E_i = 1040$ GPa

A dureza (H) é determinada a partir da carga de pico (P_{max}) e da área de contato projetada $A(h)$ através da equação 7:

$$H = P_{max} / A(h) \quad \text{equação 7}$$

As propriedades mecânicas, incluindo dureza (H), módulo de elasticidade reduzido (E_r), parâmetro de índice plástico (H / E_r) e porcentagem de recuperação elástica (% ER) foram determinadas para cada amostra revestida (discos de liga Cu - Be nas condições C1, C2, C3 e C4). A porcentagem de recuperação elástica (% ER) foi calculada de acordo com as profundidades máxima (h_{max}) e residual (h_{res})

obtidas a partir das curvas de deslocamento de carga. Segundo (MARUNO; NISHIMOTO, 2018), o percentual de recuperação elástica (%ER) pode ser obtido a partir das curvas de profundidade versus carga, usando a equação 8:

$$ER(\%) = \frac{h_{max} - h_{res}}{h_{max}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

As propriedades mecânicas nesta tese foram obtidas usando um tribo - endentador Hysitron TI 950™ da Bruker Inc., instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da USP. As endentações foram realizadas usando uma ponta Berkovich em módulo de configuração de baixa carga (máximo 10 mN). As curvas de calibração foram realizadas selecionando cargas crescentes para endentar um padrão de quartzo fundido. Este procedimento permitiu uma função de área calibrada na faixa de profundidades de penetração de 30 nm a 180 nm. Um procedimento semelhante foi relatado por (MACHADO et al., 2021). Foram aplicados tempos de 5, 5 e 2 s durante carga, retenção e descarga, respectivamente. Pelo menos 25 endentações foram realizadas em diferentes locais e uma faixa de carga de (0,2 – 8 mN) foi usada nos experimentos. Foi realizada uma varredura sob carga de endentação normal, que permitiu analisar os dados em termos de profundidade de penetração para medir valores evitando a influência do substrato e os efeitos da rugosidade na avaliação da dureza e módulo do filme. Este procedimento também foi usado por (VALENCIA et al., 2021). As curvas de carga-deslocamento foram processadas seguindo o método de (OLIVER; PHARR, 1992).

A fim de responder se as intercamadas e parâmetros de deposição empregados levaram à formação de um gradiente de dureza entre o filme funcional de a-C e a superfície do substrato da liga SAE C17200 Cu-Be, foi realizado endentação instrumentada em 25 pontos da seção transversal do revestimento / substrato usando o tribo-endentador Hysitron TI 950™ da Bruker Inc com carga de 2mN. Também foi realizado Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) acoplado ao tribo-endentador. A técnica SPM *in situ* utiliza a mesma sonda para criar imagens da superfície da amostra que é usada para realizar o teste de endentação, permitindo que as imagens sejam coletadas rapidamente sem sair do local do teste. Assim neste

trabalho, SPM foi utilizado para varrer a seção transversal do sistema revestimento / substrato e as localizações das marcas de endentação.

Nos revestimentos em que são realizados ensaios de nano endentação é comum observar em trabalhos científicos a determinação da razão H / Er e H^3 / Er^2 (VARELA et al., 2018); (RECCO, 2008); (FONTAINE; DONNET; ERDEMIR, 2008); (TILLMANN et al., 2019a). Portanto, neste trabalho também foram determinadas estas relações a fim de comparar e analisar os revestimentos produzidos. A primeira razão (H / Er) está relacionada com a capacidade que o revestimento possui de se acomodar às deformações elásticas sofridas pelo substrato quando submetido ao carregamento. Já a segunda relação (H^3 / Er^2) conduz a resistência à deformação plástica do filme. (LEYLAND; MATTHEWS, 2000).

5.10 Teste de riscamento em macro escala (*scratch test*)

A fim de observar as possíveis microtrincas ou delaminação dos revestimentos e determinar os valores das cargas críticas, foram realizados 3 (*três*) testes de riscamento nas amostras com as intercamadas (Ti / Si e Ti / TiN / Si) nas condições C1, C2, C3 e C4 utilizando tribômetro UMT-2 da Bruker Corporation instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Nesta tese, o teste foi obtido utilizando um endentador cônico de 120° tipo Rockwell C com raio de ponta de 200 μm , de acordo com a norma ASTM C1624 – 05 (ASTM INTERNATIONAL C1624 - 05, 2005).

As cargas críticas (Lc1, Lc2 e Lc3) neste trabalho são identificadas nas curvas de riscamento a partir da observação na mudança da força tangencial (atrito) em função da distância de riscamento (mm) e observando as falhas nas trilhas de cada risco, seguindo o mesmo procedimento de WU et al.(2020).

Os parâmetros ensaio de riscamento são mostrados na Tabela 3. Uma investigação geral da superfície foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura MEV em um equipamento (JEOL JSM-6010LA), com espectroscopia por energia dispersiva em raios-X (EDS), usando elétrons retroespalhados com ampliação variada e com voltagem de aceleração ajustada em 10kV. Além disso, a análise da superfície

de riscamento para obter parâmetros topográficos completos foi realizada por CCI em um perfilômetro óptico 3D Taylor Hobson.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados no ensaio de macrorriscamento

Condições	Valores
Comprimento de riscamento (mm)	5
Velocidade (mm/s)	1
Carga crescente em rampa (N)	1 – 20
Temperatura (°C)	25
Tempo (s)	240

Fonte: o Autor

As trilhas de desgaste após os testes de riscamento e desgaste, foram examinadas pela técnica de interferometria por correlação de coerência (“*Coherence Correlation Interferometry*” – CCI), utilizando um equipamento Taylor Hobson que está localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície – LFS da Escola Politécnica da USP. Os dados obtidos pelas medições no equipamento CCI Taylor Hobson foram processados pelo software Talysurf-Mountains Technology®, o qual gerou imagens tridimensionais e resultados dos perfis com valores da profundidade e áreas desgastadas para cada superfície analisada.

Para calcular o coeficiente de desgaste específico (k_i) nos revestimentos C1 a C4 em cada deslocamento (l) do endentador sobre a trilha foi usado a equação de (ARCHARD, 1953) proposta também para desgaste por deslizamento, como segue:

$$k_i = V_i / (W_i * \Delta S_i) \quad \text{equação 9}$$

Onde V_i é o volume de desgaste em mm^3 , obtido a partir da área projetada (ver equações 10 e 11) multiplicado pelo deslocamento lateral horizontal ao longo da trilha de riscamento, W_i é a carga normal aplicada no ensaio em Newtons (N), e ΔS_i é a distância de deslocamento, neste caso de riscamento é o próprio deslocamento lateral em metros (m).

Para se calcular o volume de material removido com os dados obtidos a partir do ensaio de riscamento, foi empregada a metodologia descrita por (SERIACOPI et al., 2020) considerando mecanismo de abrasão por micro-corte, conforme equações a seguir:

$$V_t = \int A ds \quad \text{equação 10}$$

Onde V_t é o volume total de material removido durante o ensaio de riscamento. Na equação 12, A é a área projetada da ponta do endentador. Esta área entre o endentador e a superfície da amostra pode ser calculada como segue:

$$A = \frac{R^2}{2} (\beta - \text{sen}\beta) \quad \text{equação 11}$$

Onde R é o raio da ponta do endentador e β é o ângulo central que também é dependente de R e da profundidade do endentador (h) ou seja, o deslocamento normal do endentador com relação à superfície no teste. O β pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\beta = 2 \cos^{-1} \left(\frac{R - h}{R} \right) \quad \text{equação 12}$$

O deslocamento lateral (S) e a profundidade (h) foram gerados de arquivos com extensão txt. a partir da medição da trilha de riscamento por perfilometria óptica 3D no equipamento Taylor Hobson processado pelo *software* Talysurf-Mountains Technology®. Considerando que na obtenção destes dados de perfilometria deve ser observado que foram coletados após o teste de riscamento e possivelmente ocorreu retorno elástico.

No entanto, para calcular o coeficiente de desgaste específico (k) no substrato da liga de Cu-Be, além de considerar a equação 9, também foi admitido o fator de remoção de material (f_{ab}). O f_{ab} tem como objetivo quantificar a proporção do volume de materiais removidos usando a relação das áreas dos ombros e de sulco removido conforme a Figura 36. Para este estudo foi calculado (f_{ab}) médio de ao

longo da distância de riscamento, uma vez que o risco com carga em rampa e a área da sua seção transversal é diferente nas regiões de início, meio e fim.

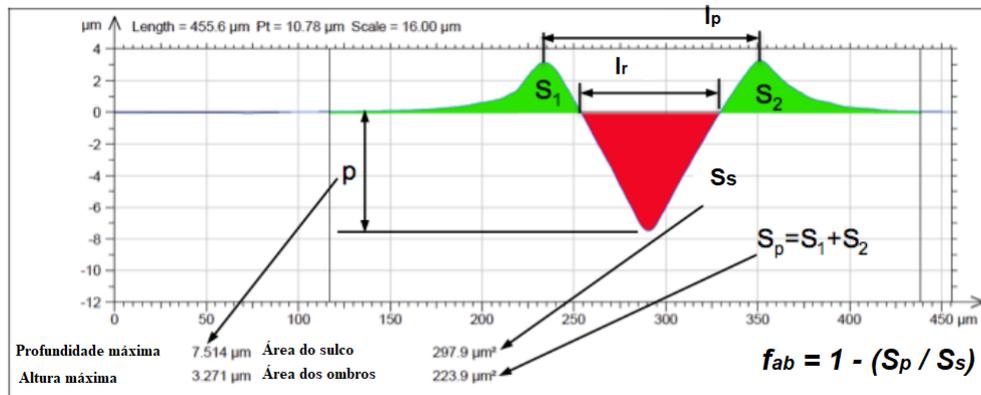


Figura 36 –Perfil médio de seção transversal do risco com medição por perfilometria óptica.
Fonte: Adaptado de (FRANCO, 2015)

Onde, de acordo com (FRANCO, 2015):

l_p : largura do risco medida entre os picos (*pile up*) do risco;

l_r : largura do risco medida no plano de referência;

p : profundidade máxima do perfil médio;

S_p : área de material acima da linha de referência (ombros do *pile-up*);

S_s : área do sulco.

5.11 Teste de microrrisamento (*micro scratch test*) em rampa e com carga constante

Neste estudo também foram realizados ensaios de microrrisamento, com a finalidade de estudar os mecanismos de falha dos revestimentos e quantificar a força de adesão ao substrato nesta escala. Os ensaios foram realizados em triplicata usando um tribo-endentador Bruker TI 950™. Com o módulo de alta carga do Bruker TI 950™, as superfícies dos revestimentos nas condições C1, C2, C3 e C4 foram riscadas com um endentador de diamante de geometria cônica conforme modelo apresentado por HUTCHINGS e SHIPWAY (2017) como mostra a Figura 37. O raio de ponta do endentador utilizado era de 5 µm e aproximadamente 60° de ângulo de vértice. O ensaio seguiu uma metodologia onde a primeira etapa foi a perfilometria da superfície, em seguida foi aplicado a carga normal de forma progressiva até alcançar

seu máximo valor e depois foi realizado o desacoplamento do endentador da superfície da amostra testada.

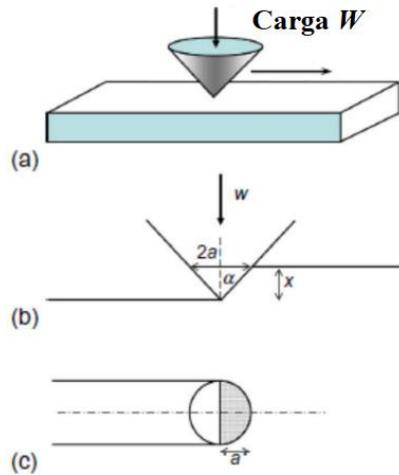


Figura 37 - Geometria de contato entre uma partícula abrasiva cônica idealizada e uma superfície: (a) diagrama esquemático do sistema tribológico; (b) vista de topo; e (c) vista plana
Fonte: Adaptado de (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017)

Durante o ensaio a força normal, a força tangencial, profundidade do penetrador (deslocamento normal), o coeficiente de atrito, o tempo e deslocamento lateral foram monitorados num sistema cartesiano 3D gerando um arquivo com estes dados ao final do teste. Os parâmetros durante o teste de microrriscaimento são mostrados na Tabela 4. Para o ensaio de carga em rampa foi feito um único passe com o endentador. Para os ensaios com cargas constantes foram realizados 20 passes com o endentador sobre a mesma superfície de riscamento realizado no disco como mostrado esquematicamente na Figura 38.

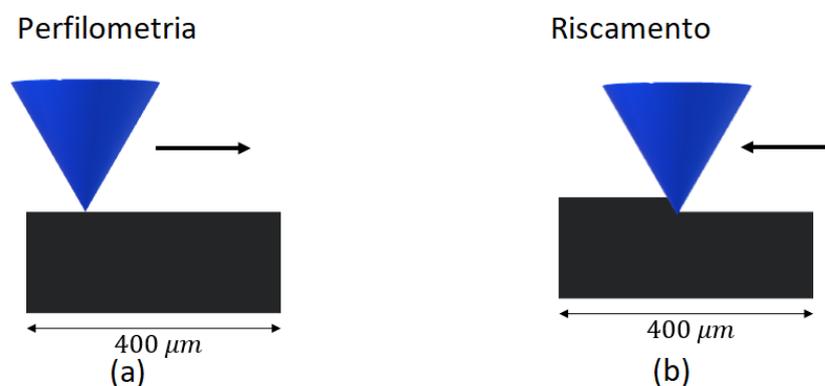


Figura 38 - Imagem esquemática de microrriscaimento com passes múltiplos sobre a mesma superfície: (a) movimento de ida do endentador, (b) movimento de retorno do endentador.
Fonte: o Autor

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no ensaio de microrrisamento

Condições	Valores
Comprimento de riscamento (μm)	400
Velocidade ($\mu\text{m/s}$)	10
Carga crescente em rampa (mN)	0 – 100
Cargas constantes aplicadas (mN)	25, 50 e 100
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25
Número de passe com carga em rampa	1
Número de passes com cargas constantes	20
Tempo (s)	95

Fonte: o Autor

Para calcular o coeficiente de desgaste específico (k) referentes aos ensaios com carga em rampa e com cargas constantes nos revestimentos C1 a C4 foi usada a equação de (ARCHARD, 1953) proposta para desgaste por deslizamento, conforme a equação 9. Para o cálculo de volume de material removido foi realizado seguindo as equações 10, 11 e 12 como já explicado anteriormente. Para obtenção deslocamento lateral (S) e do deslocamento na direção normal (h), os dados foram gerados a partir do próprio tribo-endentador Bruker TI 950™ que fornece um arquivo com extensão txt.

No cálculo do coeficiente de desgaste do substrato da liga de Cu-Be, além de considerar as equações 9, 10, 11 e 12, também foi calculado o fator de remoção de material (f_{ab}). Os dados para este cálculo foram obtidos a partir de medições por perfilometria óptica e foram processados pelo *software* Talysurf-Mountains Technology®, que gerou imagens do perfil médio da seção transversal dos riscos e da profundidade.

Após o ensaio, as superfícies dos riscos nos revestimentos C1 a C4 foram examinadas utilizando MEV - FEG (FEI-Inspect F50), acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios - X (EDS), usando elétrons secundários e retroespalhados com ampliação variada e com voltagem de aceleração ajustada em 10kV. Além disso, mediu-se a profundidade e o perfil da seção transversal dos nano riscos realizados nas amostras C1, C2, C3 e C4, utilizando um microscópio de força atômica (AFM) Tosca 400 produzido pela Anton Paar, no modo intermitente (contato / não contato do *cantilever* com a superfície da amostra). Porém, como os

riscos tinham 400 μm de comprimento, foram realizadas medições em 3 seções de cada revestimento, sendo cada uma com 100 μm , que é a máxima capacidade de medição por vez no AFM. Os dados obtidos foram processados pelo *software* Talysurf-Mountains Technology[®], que gerou imagens bi e tridimensionais das superfícies.

5.12 Ensaios tribológicos para avaliação de desgaste (*Wear tests*)

Para investigar o desempenho tribológico dos filmes foi utilizado um tribômetro UMT-2 da Bruker Corporation com movimento alternado. Foi utilizada a configuração esfera sobre disco e parâmetros de teste, que são mostrados na Tabela 5. Os testes foram realizados 3 (três) vezes em cada disco revestido (amostras C1, C2, C3 e C4) e em contato com esferas de aço AISI 52100 como contra-corpo. As esferas de AISI 52100 tinham diâmetro de 10mm. Durante os ensaios foram aplicadas cargas de 10N e 20N no sistema esfera-disco. O atrito resultante, a força normal, a força tangencial, a velocidade e o tempo foram influenciados pelas condições operacionais e estes dados foram registrados continuamente usando um sistema de aquisição de dados

Tabela 5- Parâmetros para teste de desgaste por deslizamento

Parâmetros	Valores
Stroke (mm)	4
Velocidade (mm/s)	0.1
Carga (N)	10, 20
Temperatura (°C)	25
Tempo (s)	3600
Lubrificação	a seco

Fonte: o Autor

A superfície da trilha de desgaste foi analisada para obter parâmetros topográficos completos e para determinar o volume de desgaste dos corpos de prova. Estas análises foram conduzidas utilizando o CCI - perfilômetro 3D Taylor Hobson. O coeficiente de desgaste específico para as considerando as cargas constantes de 10 N e 20 N foi calculado a partir da equação 9. Para obtenção do volume de desgaste do discos da liga Cu-Be para revestimentos nas condições C0, C1, C2, C3 e C4, após

o ensaio a área dos vales das seções transversais dos perfis médios da trilha de desgaste por perfilometria óptica 3D e processados pelo *software* Talysurf-Mountains Technology®. Os resultados das áreas foram multiplicados pelo comprimento das trilhas de desgaste. A distância total percorrida no ensaio foi 4,11m durante o tempo de 3600 s (1h). Para o cálculo do coeficiente de desgaste foi feita a conversão do volume de material removido de μm^3 para mm^3 .

A superfície desgastada da esfera e dos discos revestidos também foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento (JEOL JSM-6010LA), com EDS, usando elétrons secundários e retroespalhados com ampliação de magnitudes variadas e com voltagem de aceleração ajustada em 10kV.

5.13 Consolidação dos resultados de desgaste

Os resultados de desgaste podem ser relacionados de duas formas: mecanismo de desgaste e taxa de desgaste. O primeiro identifica regiões, dentro das quais, o mecanismo de desgaste permanece o mesmo, e a transição entre as regiões pode ou não envolver uma mudança gradual na taxa de desgaste. A segunda identifica regiões de taxa de desgaste constante, em que deve ser entendido que as transições devem envolver uma mudança na taxa de desgaste de pelo menos um fator de dez. Normalmente, em diagramas bidimensionais, a coordenada indica os parâmetros são carga (em termos de força ou pressão de contato) e velocidade de deslizamento, possivelmente tornados não dimensionais por algum procedimento de normalização. No entanto, eles podem ser substituídos por outros parâmetros, por exemplo, temperatura ou para desgaste por atrito.

Neste trabalho, a partir dos ensaios tribológicos foram elaboradas figuras que permitam relacionar as características dos revestimentos testados com o comportamento tribológico, considerando as condições testadas com fenômenos observados nas trilhas de desgaste obtidas durante ensaios de riscamento e de desgaste por deslizamento com movimento alternado.

A ideia inicial era de propor mapas. De acordo com a ASTM (ASTM INTERNATIONAL G40 - 17, 2017) um mapa de desgaste é um diagrama calculado ou determinado experimentalmente, que identifica regiões dentro de cada uma das quais o mecanismo de desgaste ou taxa de desgaste permanece substancialmente o mesmo, as regiões sendo separadas por linhas de transição ou bandas que são funções de dois ou mais parâmetros. De modo resumido TAKADOUM (2008) indica que mapas de desgaste são usados para representar os diferentes tipos de desgaste em função de parâmetros tribológicos. Outros exemplos de resultados podem ser observados nos trabalhos realizados por BANERJI; BHOWMICK; ALPAS (2017), KATO (2008), ORDOÑEZ, (2021) e SERIACOPI et al. (2020). No entanto, em função da complexidade dos mecanismos optou-se por apresentar resultados de coeficiente de desgaste específicos e da razão (H/Er) tanto para o substrato quanto para os revestimentos, que foi complementada com uma descrição dos fenômenos observados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Microestrutura do substrato, microestrutura e espessura dos revestimentos

Na Figura 39 são apresentadas as microestruturas do substrato após exame da sua seção longitudinal e transversal.

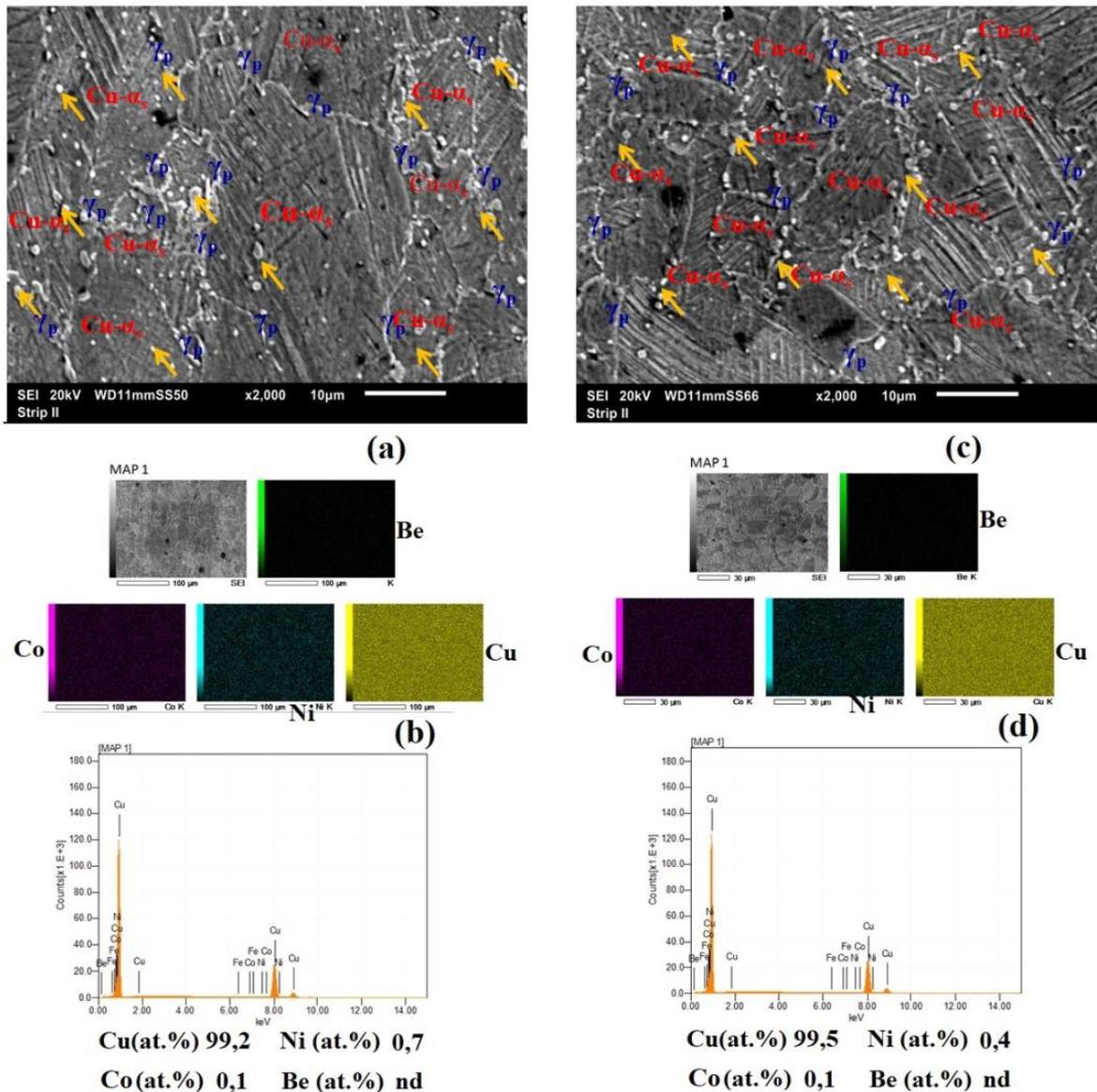


Figura 39 Micrografias e mapas EDS da liga cobre-SAE C17200 na condição como fornecida: (a) e (b) seção longitudinal, (c) e (d) seção transversal. MEV, elétrons secundários, ataque com cloreto de ferro 3. (ClFe₃).

Fonte: o Autor

A microestrutura da liga SAE C17200 Cu-Be na condição como fornecida é constituída por grão supersaturado (α_s) e precipitados de Be-Ni que são compostos

intermetálicos identificados com setas na cor laranja na Figura 39. Adicionalmente, nos contornos de grãos ocorreu formação de precipitados na fase γ (γ_p). Estes resultados estão de acordo com a microestrutura encontrada por COBOS et al. (2018). Através da análise do mapa EDS não foi possível detectar o elemento berílio devido ao seu baixo peso atômico.

As características da seção transversal dos revestimentos das multicamadas de Ti / Si / a-C e Ti / TiN / Si / a-C nas condições C1, C2, C3 e C4 depositadas em *wafers* de Si foram examinadas e são exibidas na Figura 40 em micrografias obtidas por MEV-FEG. A Tabela 6 mostra a espessura de cada intercamada e a da camada funcional a-C para cada condição de revestimento depositada em ambos os substratos da *wafers* de Si e nos discos da liga Cu-Be.

Tabela 6 Espessuras de intercamadas e camada funcional a-C depositadas em substratos de *wafer* de Si e discos da liga Cu-Be. Observação MEV - FEG elétrons retroespalhados, 10 kV.

Revestimentos / Espessuras	Ti intercamada (nm)	TiN intercamada (nm)	Si intercamada (nm)	a-C filme funcional (nm)	Espessura total revestimento
C1 sobre <i>wafer</i> Si	346±4	-	372±10	475±27	1194±49
C1 sobre disco Cu-Be	594±43	-	644±15	998±55	2236±33
C2 sobre <i>wafer</i> Si	407±31	-	397±17	296±25	1100±9
C2 sobre disco Cu-Be	565±16	-	610±40	457±37	1634±20
C3 sobre <i>wafer</i> Si	258±52*	-	271±20	357±6	886±34
C3 sobre disco Cu-Be	318±5	86±1	258±10	448±7	1110±21
C4 sobre <i>wafer</i> Si	269±10	232±17	239±10	356±9	1096±42
C4 sobre disco Cu-Be	300±4	259±4	265±20	422±4	1247±24

*A camada intermediária de Ti está superestimada, pois a camada intermediária de TiN é fina e não foi observada na condição C3. A massa atômica do nitrogênio é menor que a do Ti. Portanto, não foi possível identificar a interface entre Ti e TiN.

Fonte: o Autor

As Figura 40 a e b referem-se às amostras C1 e C2 e indicam uma estrutura semelhante a colunar e crescimento epitaxial do filme. A este respeito, às características de C1 e C2 puderam ser modificadas através de diferentes *bias*. Resultados semelhantes com filme de carbono amorfo tipo grafite foram relatados por (WANG et al., 2010b, 2011). Além disso, os contornos colunares são uma fonte potencial de falha porque facilitam o início e a propagação de trincas, que são prejudiciais ao comportamento mecânico diminuindo a resistência ao desgaste do filme, conforme relatado por (CHEN et al., 2013; SHAHA et al., 2010).

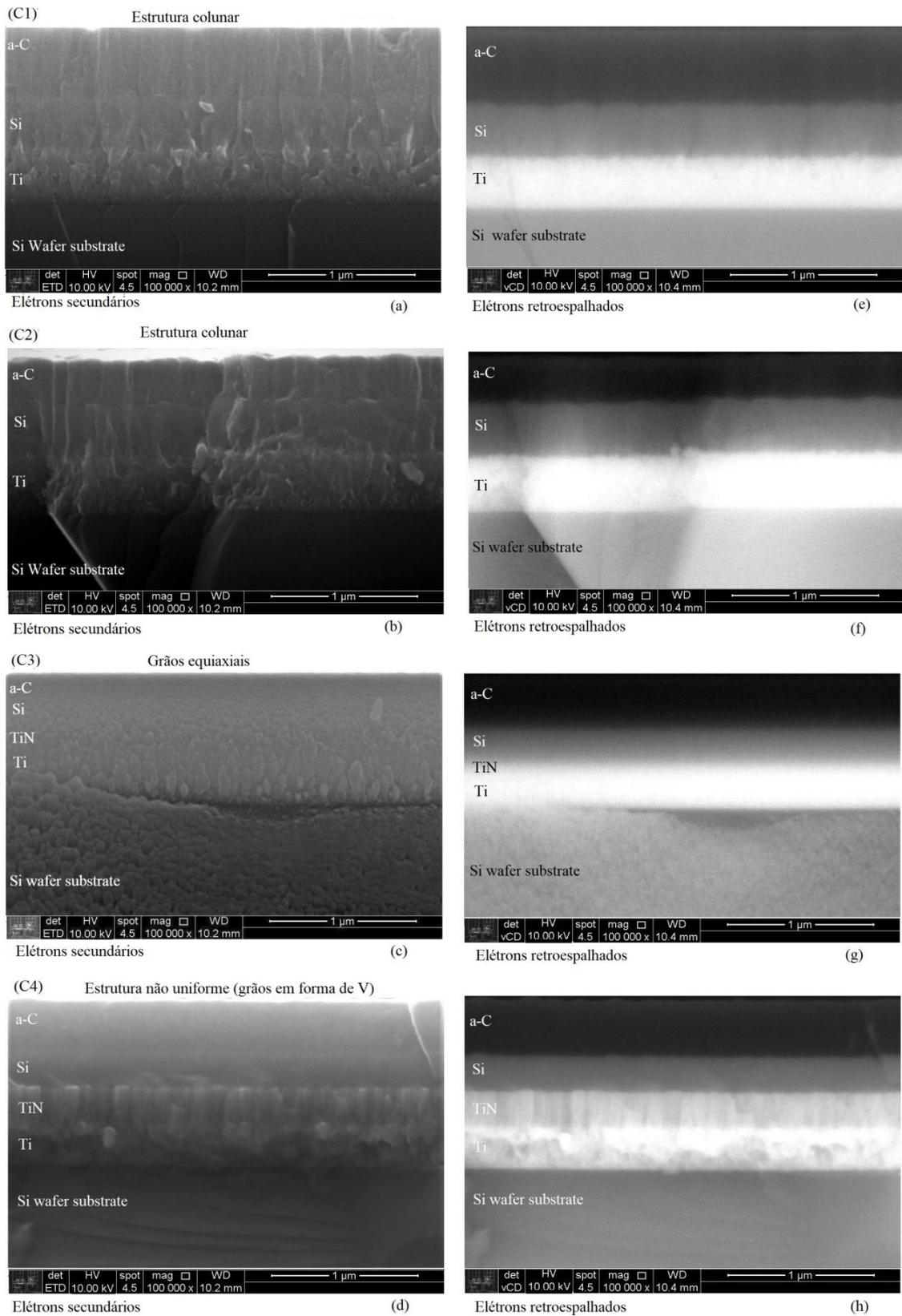


Figura 40 - Micrografias das seções transversais fraturadas dos revestimentos depositado sobre wafer de Si, análises com . MEV – FEG elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BEC): a) (C1) SEI micrografia; b) (C2) SEI micrografia; c) (C3) SEI micrografia; d) (C4) SEI micrografia; e) (C1) BEC micrografia; f) (C2) BEC micrografia; g) (C3) BEC micrografia; h) (C4) BEC micrografia.
Fonte: o Autor

Para amostras C3 e C4, uma intercamada de TiN foi introduzida na arquitetura do revestimento. A intercamada de TiN foi menor na amostra C3 do que na C4 (ver Tabela 6). Essa diferença era esperada, pois o tempo de deposição da camada de TiN foi menor para a amostra C3 do que para a amostra C4. Portanto, o tempo de deposição de TiN influenciou nas características dos revestimentos C3 e C4 e alterou a espessura da intercamada (ver Tabela 6). A amostra C3, apresentada na Figura 40 (c), não apresenta morfologia colunar, revelando similaridade com grãos equiaxiais. No entanto, a espessura da camada de TiN, entre as camadas de Ti e Si, não foi determinada com precisão no revestimento C3 sobre o *wafer* de Si, mesmo usando ampliação de 100.000 vezes (MEV - FEG). Apesar disso, foi observado TiN na condição C3 depositado na liga Cu-Be, e foi encontrada uma espessura intercamada de 86 nm, conforme mostrado na Tabela 6.

Na condição C4, observou-se região de transição de grãos fibrosos densamente empacotados no revestimento ao longo da espessura do filme, conforme THORNTON, (1974). A Figura 40 d também mostra similaridades com estruturas colunares principalmente nas intercamadas de Ti e TiN. Microestruturas similares também foram observadas por VOEVODIN et al. (1996). Segundo PETROV et al. (2003), a chave para explicar a microestrutura não uniforme dos grãos é o crescimento competitivo na interface (exibido pelos grãos em forma de V), uma vez que grãos com diferentes orientações cristalográficas levam a diferentes coeficientes de difusão e, portanto, diferentes tempos de residência para *adatoms*.

A Tabela 6 também mostra a espessura de cada camada das condições de revestimento C1 a C4 depositado em substratos de Si e na liga Cu-Be. Espessuras totais maiores foram observadas em amostras depositadas em discos de Cu-Be do que aquelas depositadas no substrato de silício.. Além disso, as condições C3 e C4 apresentaram menores espessuras de camada de Si e a-C em comparação com a condição C1. Esta característica não foi considerada durante o processo de deposição e será objeto de trabalhos futuros.

6.2 Rugosidade da superfície

A Tabela 7 mostra os parâmetros de rugosidade selecionados da topografia da superfície no disco polido não revestido e nas amostras para condições de deposição de C1 a C4. A Figura 41 mostra a vista superior (topografia) do substrato não revestido da liga Cu-Be na condição C0 do disco polido sem revestimento e também nas amostras de disco de liga Cu-Be das superfícies revestidas C1, C2, C3 e C4.

Tabela 7 Parâmetros quantitativos da topografia da superfície da amostra avaliados em uma área de $2,5 \mu\text{m}^2$

Condição da amostra / Parâmetros de Rugosidade	Média aritmética da altura, Sa (nm)	Altura média quadrática, Sq (nm)	Altura máxima do pico, Sp (nm)	Altura máxima do vale, Sv (nm)
Topografia (C0)_ sem revestimento em disco polido de Cu-Be	2 ± 1	3 ± 1	21 ± 1	11 ± 1
Topografia (C1)_ depositado em <i>wafer</i> Si	9 ± 1	12 ± 1	69 ± 7	49 ± 2
Topografia (C1) depositada em disco Cu-Be	11 ± 1	15 ± 2	77 ± 5	82 ± 5
Topografia (C2)_ depositado em <i>wafer</i> Si	6 ± 1	8 ± 1	32 ± 4	33 ± 3
Topografia (C2)_ depositado em disco Cu-Be	10 ± 1	13 ± 1	46 ± 9	49 ± 5
Topografia (C3)_ depositado em <i>wafer</i> Si	2 ± 1	2 ± 1	8 ± 1	4 ± 1
Topografia (C3)_ depositado em disco Cu-Be	3 ± 1	4 ± 1	19 ± 1	13 ± 1
Topografia (C4)_ depositado em <i>wafer</i> Si	3 ± 1	4 ± 1	20 ± 1	14 ± 1
Topografia (C4)_ depositado em disco Cu-Be	4 ± 1	5 ± 1	19 ± 1	14 ± 1

Fonte: o Autor

A superfície polida do disco de liga Cu-Be não revestido apresenta baixa rugosidade (ver Tabela 7) e resultados semelhantes aos relatados na literatura (BERNARDES et al., 2020; JIANG; ARNELL, 2000; SVAHN; KASSMAN-RUDOLPHI; WALLÉN, 2003). Portanto, a preparação das amostras foi considerada adequada para o processo de revestimento. No entanto, foi observado um aumento em todos os parâmetros de rugosidade das amostras revestidas C1 e C2 em comparação com os dados do substrato polido não revestido C0. Um aumento semelhante foi relatado por (HOFMANN et al., 2013) e pode ser explicado com base nas diferentes características das amostras revestidas. As rugosidades do revestimento a-C, obtido nas condições C1 e C2, reproduziu a rugosidade da camada de Ti, formada a partir da morfologia colunar mostrada nas Figura 40a e Figura 40b.

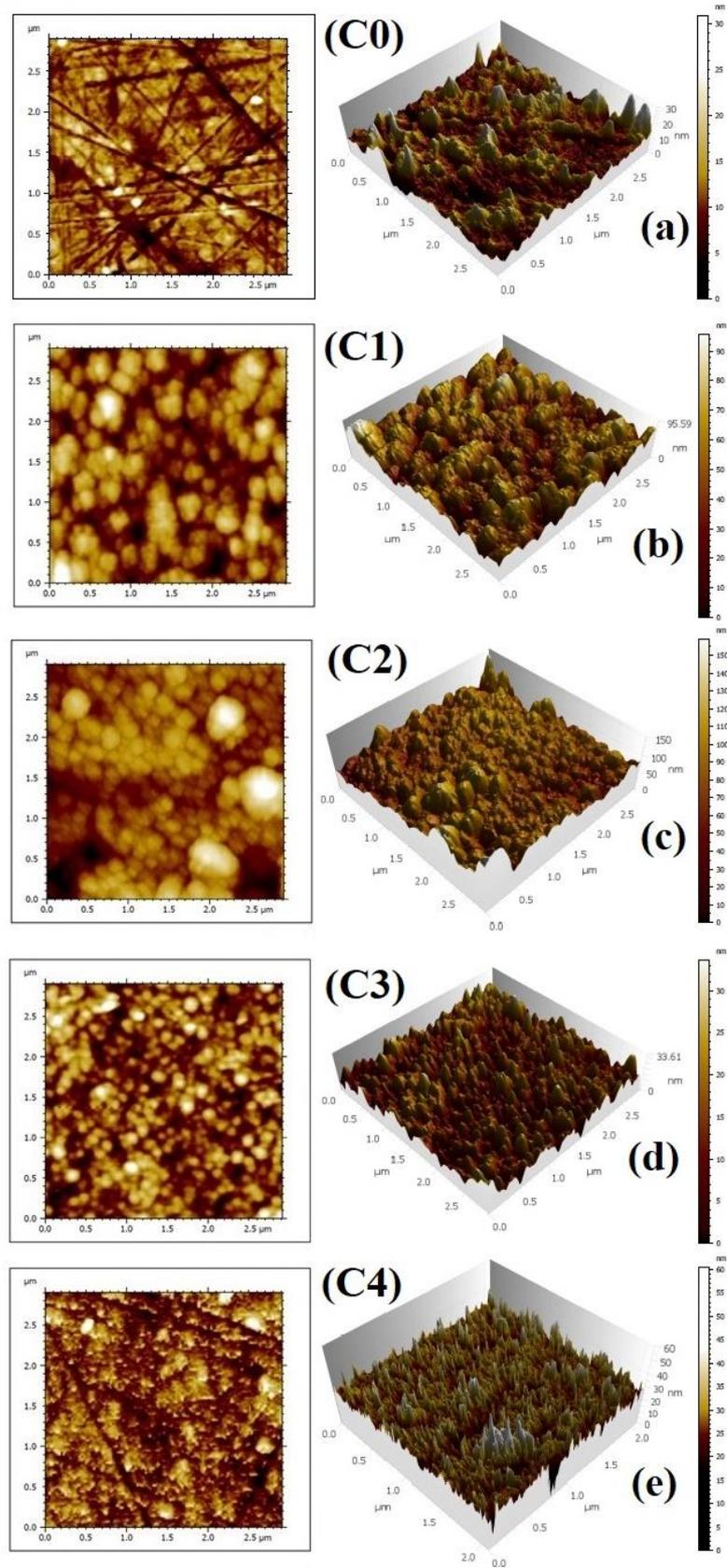


Figura 41 - Vista superior (topografia) e vista 3D de (a) disco polido sem revestimento da liga Cu-Be e superfícies revestidas nas amostras de disco de liga Cu-Be: (b) revestimento C1; (c) revestimento C2; (d) revestimento C3; (e) revestimento C4.

Fonte: o Autor

A vista superior das amostras C1 e C2, obtidas por AFM, é mostrada nas Figura 41 (a) e (b) revelam semi-esferas como colônias na superfície. Notavelmente, a amostra C2 apresentou uma rugosidade superficial menor em comparação com a amostra revestida com C1. As semiesferas maiores são encontradas na amostra C1. A diferença é provavelmente resultado da polarização (*bias*) de -50V aplicada durante a preparação da amostra C2. O (*bias*) mais negativo gera um maior fluxo e bombardeio energético de íons, o que promove uma estrutura mais uniforme e compacta na superfície do filme, conforme relatado por outros autores (TILLMANN et al., 2019b, 2021).

A condição C3, para a qual são observados grãos equiaxiais (Figura 41 c), também reproduziu uma distribuição uniforme de finas semi-esferas sobre a superfície do filme conforme a Figura 41 (d). Neste caso, o a-C apresentou rugosidade menor que as condições C1 e C2, conforme mostrado na Tabela 7.

Por fim, a condição C4 resultou em excelente rugosidade superficial, conforme apresentado na Tabela 7, e pode estar relacionada à microestrutura e ao tipo de grão em forma de V. Observa-se uma estrutura mais compacta e densa, mas é um desafio observar os contornos de grãos na Figura 41(e), sendo esta informação relatada também nas literaturas (KLUTH et al., 2003; THORNTON, 1977). O crescimento do filme provavelmente, também resultou em material preenchendo os vales das amostras C3 e C4 e, conseqüentemente, foi detectada uma diminuição nos parâmetros de rugosidade.

6.3 Difração de raios -X (DRX)

As Figura 42 a - e mostram os padrões de difração de raios-X do substrato da liga Cu-Be na condição C0 e os revestimentos depositados nas condições C1 a C4.

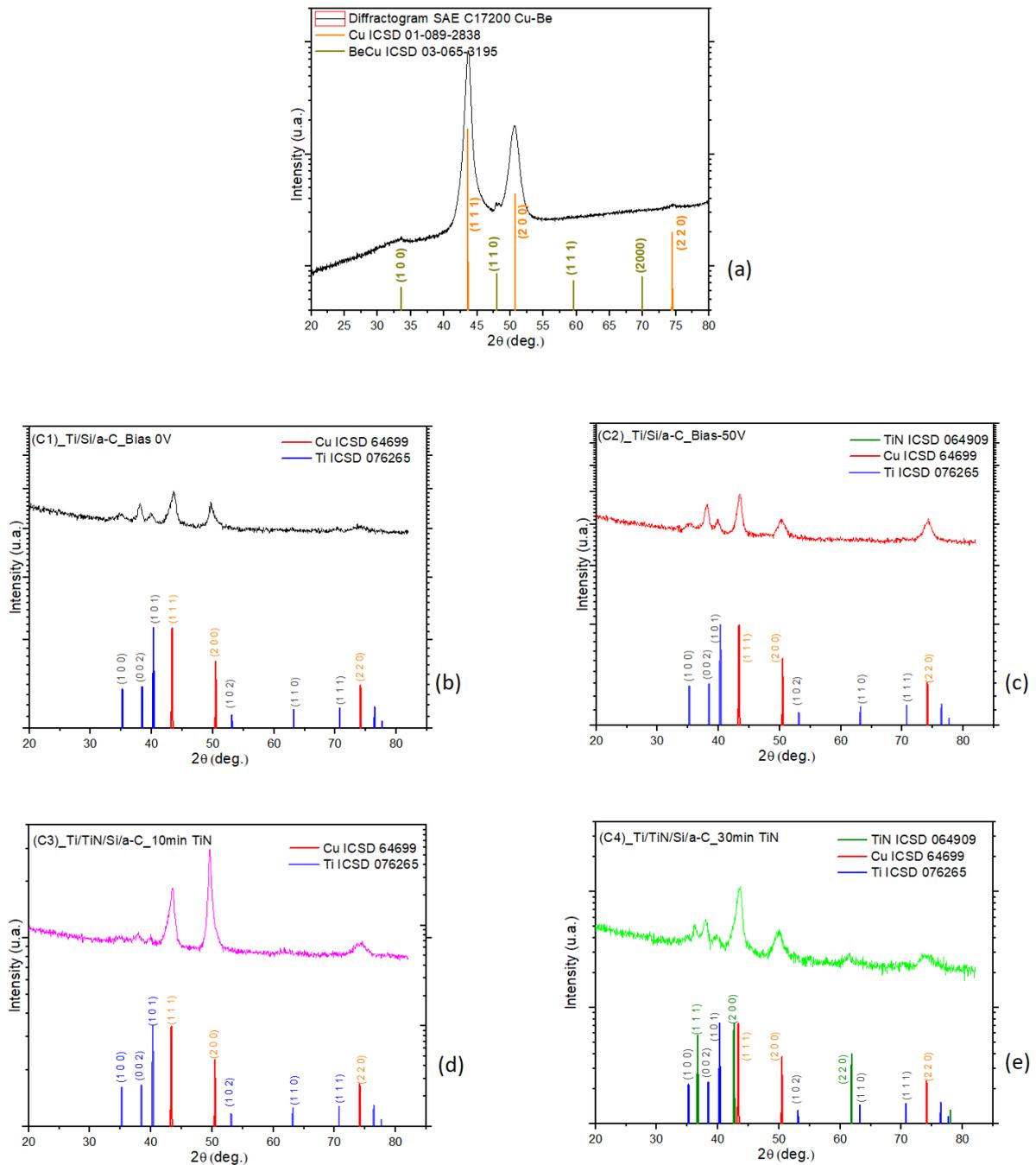


Figura 42 - Padrões de difração de raios-X: (a) substrato de liga Cu-Be; (b) revestimentos C1; (c) revestimento C2; (d) revestimento C3; (e) revestimento C4, depositados em discos de liga Cu-Be. As posições dos picos de difração são também apresentados e indicados com diferentes cores.

Fonte: o Autor

O Cu tem estrutura cristalina cúbica, ICSD (04393), e número PDF (# 01-089-2838) estava presente no substrato. Os picos correspondendo ao (111), (200) e (220) foram encontrados. Nas amostras revestidas, a estrutura cristalina cúbica do Cu, ICSD (64699), e número PDF (#000-04-0836) foram observadas em todas as amostras, refletindo informação do substrato, pois os mesmos picos do substrato

(111), (200) e (220) foram encontrados no revestimento. Os picos (100) e (110) da fase γ'' (BeCu), número PDF (#03-065-3195) também estavam presentes no substrato. Esta análise está de acordo com trabalho de GUOLIANG et al. (2012). A fase Ti ou alfa-titânio com estrutura cristalina hexagonal também foi identificada em todos os revestimentos. Os picos dos planos cristalográficos de titânio (100), (002), (101) foram identificados, com base no ICSD (076265) e número PDF (#000-89-5009).

O nitreto de titânio (TiN) – osbornita, possui estrutura cristalina cúbica e foi detectado apenas para a condição C4, ICSD (064909) e número PDF (#000-87-0633). Os picos (111), (200) e (220) foram observados. De acordo com SAIKIA et al. (2013), a maioria dos revestimentos de TiN apresenta uma orientação cristalográfica preferencial, o que afeta o comportamento mecânico dos revestimentos. Neste estudo, a orientação preferencial do TiN foi determinada com base na posição do pico (111), que segundo os dados do ICSD, apresenta a maior intensidade e ângulo de difração 2θ igual a $36,6^\circ$. No entanto, para encontrar a inclinação desse plano em relação à superfície da amostra, o ângulo θ de $18,8^\circ$ foi subtraído do ângulo de incidência de 3° , resultando em aproximadamente $15,8^\circ$. A partir dos resultados anteriores e conectando o ângulo encontrado (CULLITY, 1959) foi determinado (221) como plano mais próximo da orientação preferencial.

Para a condição C3, a camada intermediária de TiN (ver Tabela 6) não foi detectada por difração de raios-X, devido a baixa intensidade de raios X difratados provenientes dessa intercamada. Também não foi encontrado SiN na análise de DRX, indicando que a camada de Si atuou como uma barreira de difusão, impedindo a difusão de nitrogênio para a-C. Adicionalmente, na amostra C3, os picos de Cu mostram um pico mais intenso (200) do que (111). O oposto foi observado nas demais amostras. Este resultado pode estar relacionado com o preparo da amostra, uma vez que as amostras foram retiradas de diferentes regiões da mesma barra redonda, podendo ocorrer diferentes orientações preferenciais (textura) ao longo da mesma barra.

Finalmente, o Si e a-C depositados sob todas as condições de revestimento, devem ser amorfos, não produzindo padrões de difração sob medições regulares.

6.4 Perfil de profundidade da composição de revestimento

Análises GDOES foram realizadas para a avaliação qualitativa da composição química do revestimento das amostras C1, C3 e C4. A amostra C2 não foi avaliada, pois danos anteriores causados por testes de riscamento e desgaste afetaram os resultados. Na Figura 43, são apresentadas as crateras produzidas pelo laser GDOES, a extração do perfil oblíquo e, o perfil de profundidade dos elementos químicos (análise qualitativa).

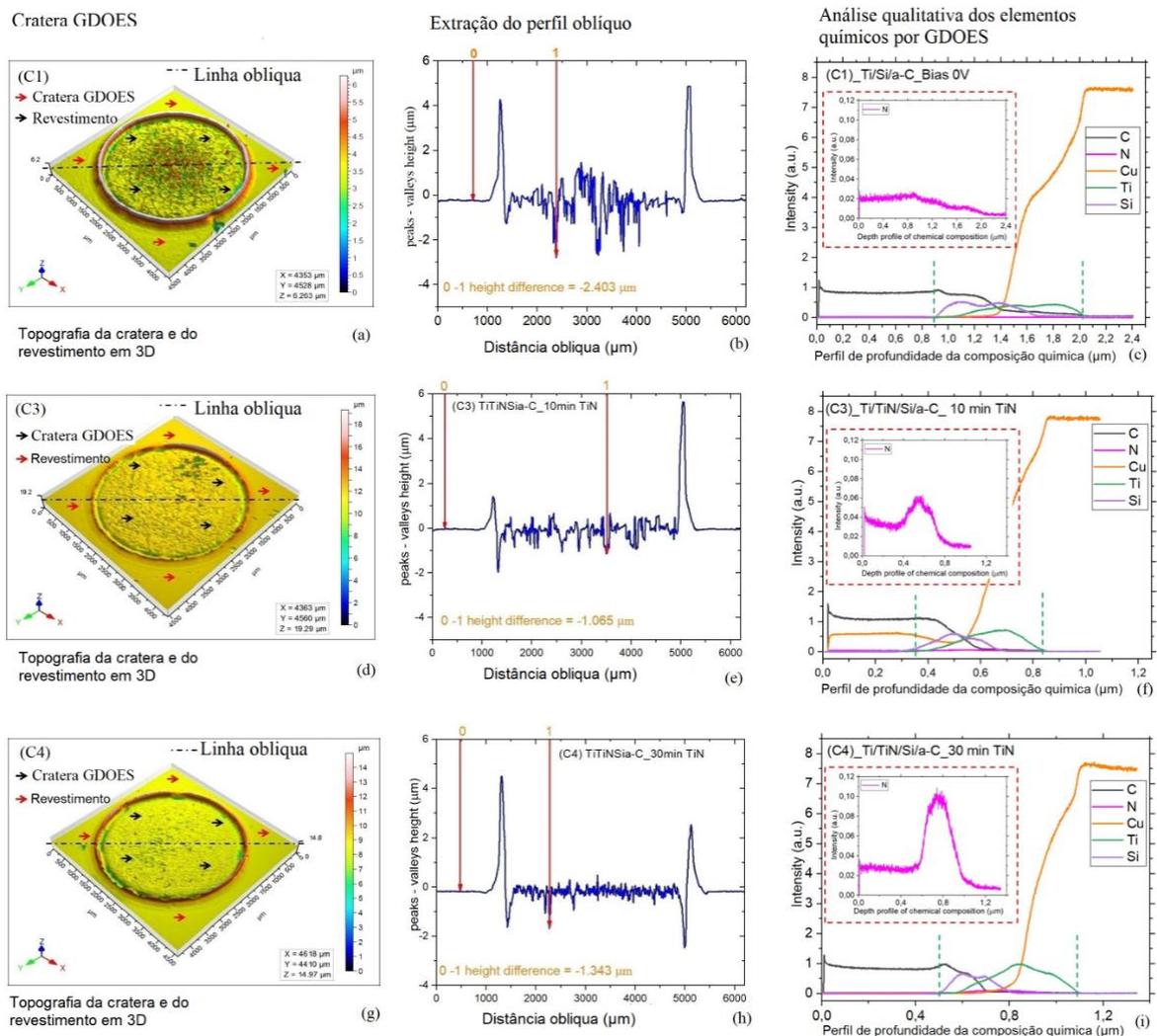


Figura 43 - Cratera GDOES, extração de perfil oblíquo e imagens de perfil qualitativo dos elementos químicos e da cratera resultantes do processo de sputtering GDOES em função das profundidades de revestimento nos discos de liga de cobre-berílio: a, d e g) perfil
Fonte: o Autor

A Figura 43 mostra as análises complementares realizadas da seguinte forma: A Figura 43 a, Figura 43 d e Figura 43 g mostram a região avaliada durante as análises GDOES (crateras pulverizadas), na qual um círculo de 4000 μm em diâmetro pode ser observado. As regiões pulverizadas pelo plasma GDOES são indicadas por setas pretas. As setas vermelhas indicam o entorno da região avaliada (revestimento depositado). A Figura 43 b, Figura 43 e e Figura 43 h revelam o perfil de profundidade da área analisada pelo GDOES. Por fim, as Figura 43 c, Figura 43 f e Figura 43 i mostram os resultados qualitativos da composição química elementar obtida pelo GDOES em função da profundidade para cada tipo de revestimento. As linhas verticais verdes tracejadas delimitam as regiões das interfaces entre o substrato da liga Cu-Be e as camadas intermediárias, bem como entre as camadas intermediárias e o filme mais externo de a-C.

A Figura 43 c para a condição C1 apresenta os elementos C, Si, Ti, Cu e N. O sinal de nitrogênio apresenta uma diminuição da intensidade com o perfil de profundidade na região das intercamadas. A análise na amostra C1 está de acordo com o processo de deposição, uma vez que o gás N_2 não foi utilizado durante o processo de deposição. A Figura 43 c representa o sinal N e C até aproximadamente 1,0 μm de perfil de profundidade. Esta análise pode ser resultado da contaminação da amostra C1 da superfície do filme a-C com ar atmosférico, que é rico em nitrogênio ou pode ser um sinal de fundo.

A Figura 43 f e Figura 43 i também exibem sinais para C, Si, Ti, Cu e N. A Figura 43 f e a Figura 43 i também indicam a existência de sinal N que sugere a formação de TiN, uma vez que o sinal N está junto com o sinal Ti. Para a condição C3, o pico de sinal de intensidade máxima de nitrogênio é 0,06 na profundidade de 0,6 μm . Na profundidade de 0,4 e 0,6 μm , a camada funcional a-C diminui e o Ti aumenta. Por outro lado, em C3, a menor intensidade de sinal N foi detectada na região de maior sinal da camada a-C entre as profundidades de 0 e 0,4 μm . Resultados semelhantes também podem ser observados para a amostra C4. No entanto, apresentou a maior intensidade de N, provavelmente devido ao maior tempo de deposição e exposição ao gás N_2 no processo reativo pDCMS, o que determina a fase TiN. De fato, os padrões de XRD na Figura 42 b mostram um pico difratado em $36,6^\circ$ para a amostra C4 que está relacionado ao plano (111). Esses resultados

experimentais de GDOES são evidências adicionais da existência da camada intermediária de TiN em revestimentos C3 e C4 e confirmam os resultados das medições de espessura de MEV-FEG (ver Figura 40) em discos de Cu-Be. Vale ressaltar que durante a análise GDOES a resolução da profundidade depende da variação da taxa de *sputtering* ao longo da cratera, conforme descrito por SHIMIZU et al. (2001). A literatura de (FLORIAN et al., 2020) também descreveu que as intensidades nos comprimentos de onda precisos são resultado da emissão de cada elemento no plasma de descarga incandescente em um determinado momento. Portanto, a transformação das intensidades medidas em concentrações quantitativas de cada componente depende de fatores de taxa de *sputtering* ou características específicas de emissão. Além disso, a rugosidade da superfície também afeta a resolução espacial.

6.5 Espectroscopia Raman

A Figura 44 mostra os espectros originais Raman, curvas ajustadas e a posição dos picos (D, G) dos filmes a-C, os quais foram medidos para as condições de C1 a C4 depositados sobre os discos da liga SAE C17200 Cu-Be.

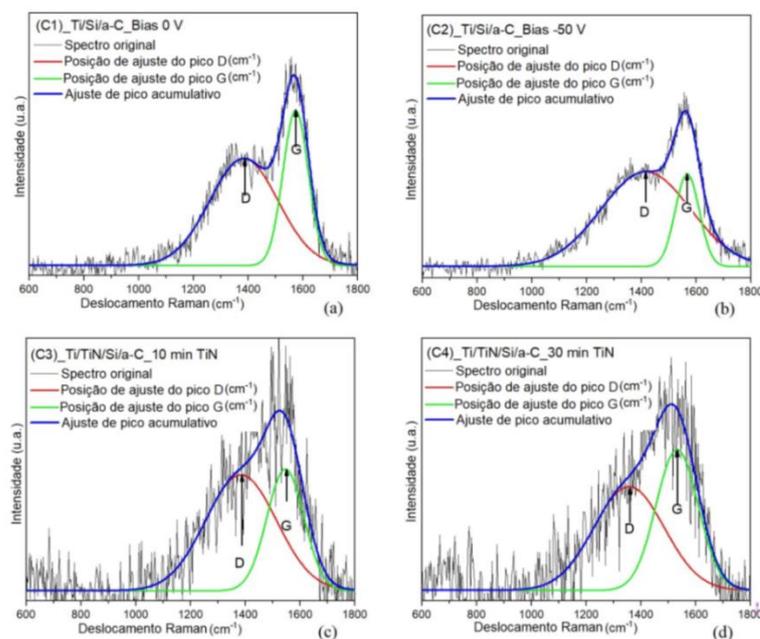


Figura 44 - Espectros Raman e curvas ajustadas de filmes a-C medidos no comprimento de onda de excitação de 532 nm e depositados nos discos de liga de cobre-berílio: (a) revestimento C1; (b) revestimento C2; (c) revestimento C3; (d) revestimento C4.

Fonte: o Autor

A Figura 45a mostra a razão de intensidade I_D / I_G e o valor da posição do pico G para os mesmos revestimentos. Uma comparação entre os resultados Raman de C1 e C2 revela que os filmes de carbono exibiram uma estrutura do tipo grafite (GLC) com uma ligação predominante de carbono hibridizado sp^2 de acordo com WANG et al. (2010b). Uma diminuição na posição do pico G ($1573,8 \pm 0,3$ a $1568,4 \pm 2,8 \text{ cm}^{-1}$) indica uma pequena diminuição no conteúdo de ligações sp^2 de carbono. Resultados semelhantes foram relatados por WANG et al. (2011), que está relacionado à aplicação de uma polarização de substrato de -50 V para a condição C2. Portanto, ambos os revestimentos apresentam valores de posição de pico G superiores a 1560 cm^{-1} , sugerindo a formação da fase sp^2 de carbono predominante (agrupados) nos filmes de DLC, conforme relatado em trabalhos anteriores (CHEN et al., 2013; FERRARI; ROBERTSON, 2000; HUANG et al., 2013; WANG et al., 2010b, 2011)

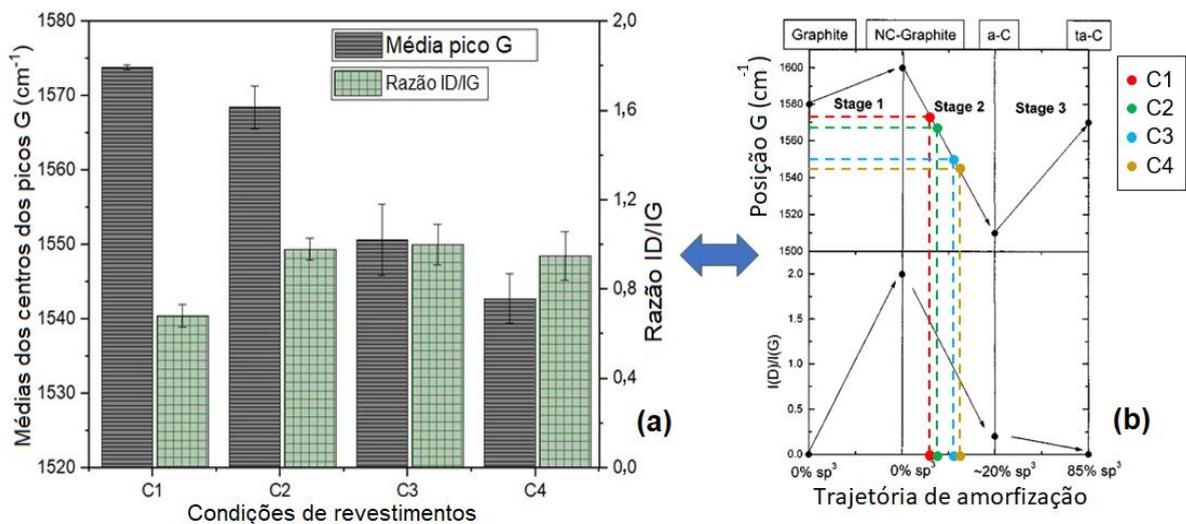


Figura 45 – (a) Correlação entre a posição do pico G e ID/IG dos parâmetros do espectro Raman após curvas ajustadas e (b) Determinação da estimativa de sp^3 em função da posição do pico G para cada revestimento

Fontes: em (a) o Autor, e em (b) adaptado de (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

A Figura 45a também mostra que a adição da intercâmara de TiN, a qual pode reduzir a posição do pico G e aumentar a relação I_D / I_G . Portanto, pode sugerir aumento do teor de sp^3 em comparação com as condições C1 e C2. Em particular, o filme a-C da amostra C4 resultou em uma posição de pico G mais baixa ($1546,1 \pm 3,3 \text{ cm}^{-1}$) em comparação com a condição C3 ($1550,6 \pm 4,8 \text{ cm}^{-1}$). Essa diferença na posição do pico G pode ser atribuída ao crescimento do filme a-C sobre

o TiN ao invés do Ti, o que promoveu uma interação mecânico-química. É importante destacar que a condição C4 possui uma camada de TiN que foi observada nos resultados de MEV e DRX. Por outro lado, a camada de TiN do revestimento C3 é muito fina (observada apenas utilizando MEV-FEG depositado na liga Cu-Be) e, pode ser considerada como uma condição intermediária da posição do pico G.

Vale ressaltar os resultados de FERRARI (2000) indicam, conforme a Figura 45b, que para as faixas de posição do pico G e razão ID/IG encontradas neste trabalho, os filmes de carbono podem ser classificados como a-C livre de hidrogênio no estágio 2 da trajetória de amorfização, com teor de sp^3 variando entre 1 - 10 % para as condições C1 e C2 e teor de sp^3 variando entre 10 - 20 % para as condições C3 e C4.

6.6 Propriedades mecânicas do substrato e dos revestimentos depositados sobre os discos da liga Cu-Be

Nos discos da liga Cu-Be na condição C0, antes de realizar o processo de revestimento, a microdureza obtida foi de 430 ± 13 HV na seção transversal. Após serem revestidos e depois removidos os filmes a microdureza na seção transversal foi de 420 ± 19 HV. Portanto, neste estudo a microdureza do substrato da liga SAE C17200 de Cu-Be não foi significativamente afetada devido às elevações de temperatura na deposição dos revestimentos. De acordo com (REIS et al., 2022) a aplicação de alguns tipos de revestimentos podem gerar envelhecimento excessivo sob faixas de temperatura de deposição específicas. Este fenômeno causa perda das propriedades mecânicas do substrato, inviabilizando algumas aplicações industriais.

A Figura 46 mostra curvas típicas de carga-deslocamento durante a endentação instrumentada para os revestimentos analisados depositados no substrato da liga de Cu-Be. Não foram observados incidentes (*pop-ins* ou *pop-outs*) nas curvas. Essas medições indicam que as condições de revestimento C3 e C4 podem suportar cargas normais mais altas em comparação com as condições C1 e C2 para profundidades de penetração semelhantes.

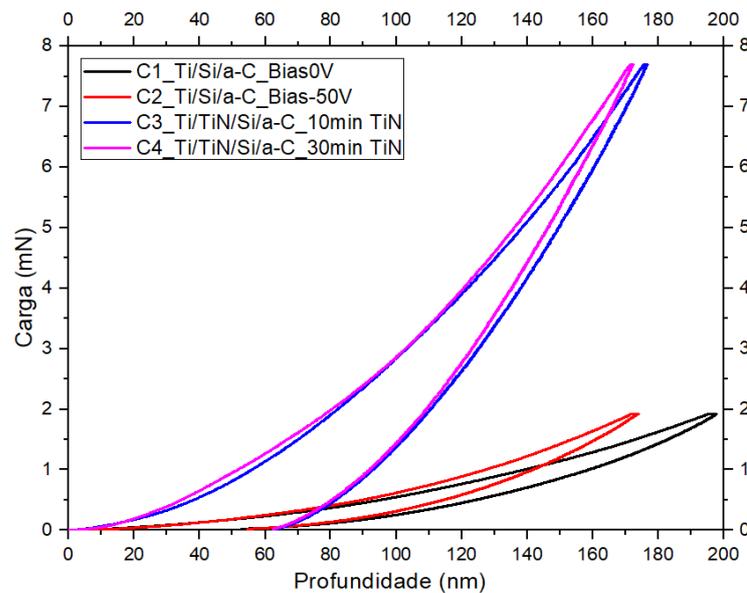


Figura 46 - Curvas de capacidade de carga versus profundidade de deslocamento do endentador aplicadas a revestimentos nas condições C1, C2, C3 e C4 depositados em discos de liga Cu-Be
Fonte: o Autor

A Tabela 8 exibe os valores das propriedades mecânicas de amostras na condição C0 disco polido de Cu-Be sem revestimento e também em amostras depositadas em substratos de liga Cu-Be e wafer de Si calculadas com base nos dados de nanoindentação para as condições C1 a C4.

Tabela 8 Dureza (H), módulo elástico reduzido (E_r), profundidade máxima (h_{max}), profundidade residual (h_{res}) e recuperação elástica (ER%) dos revestimentos C1 a C4 depositados sobre os substratos da liga Cu-Be e wafer de Si.

Revestimentos / Propriedades	Carga normal (mN)	E_r (GPa)	H (GPa)	h_{max} (nm)	h_{res} (nm)	ER (%)
C0 disco Cu-Be polido	2,0	$144 \pm 2,0$	$4,9 \pm 0,1$	$117,0 \pm 1,0$	$89,0 \pm 1,0$	$24 \pm 1,0$
C1 depositado sobre wafer Si	1,0 to 5,8	$45,0 \pm 9,0$	$2,7 \pm 0,5$	$237,0 \pm 66,0$	$36,0 \pm 6,0$	$84,0 \pm 2,0$
C1 depositado sobre Cu-Be	0,2 ~ 2,0	$28,0 \pm 4,0$	$2,8 \pm 0,6$	$196,0 \pm 8,0$	$54,0 \pm 5,0$	$72,0 \pm 1,0$
C2 depositado sobre wafer Si	1,0 ~ 5,8	$61,0 \pm 10,0$	$3,3 \pm 0,2$	$205,0 \pm 47,0$	$41,0 \pm 18,0$	$80,0 \pm 2,0$
C2 depositado sobre Cu-Be	0,2 ~ 2,0	$36,0 \pm 1,0$	$3,4 \pm 0,5$	$170,0 \pm 4,0$	$52,0 \pm 3,0$	$69,0 \pm 1,0$
C3 depositado sobre wafer Si	1,0 ~ 5,8	$85,0 \pm 7,0$	$12,0 \pm 0,3$	$128,0 \pm 39,0$	$31,0 \pm 11,0$	$76,0 \pm 2,0$
C3 depositado sobre Cu-Be	0,8 ~ 8,0	$134,0 \pm 6,0$	$16,0 \pm 1,3$	$176,0 \pm 1,0$	$62,0 \pm 3,0$	$65,0 \pm 2,0$
C4 depositado sobre wafer Si	1,0 ~ 5,8	$124,0 \pm 7,0$	$14,3 \pm 1,3$	$108,0 \pm 31,0$	$34,0 \pm 13,0$	$69,0 \pm 2,0$
C4 depositado sobre Cu-Be	0,8 ~ 8,0	$137,0 \pm 1,0$	$15,2 \pm 0,8$	$172,6 \pm 3,0$	$61,0 \pm 1,0$	$64,0 \pm 1,0$

Fonte: o Autor

A profundidade máxima (h_{max}) foi obtida considerando uma carga normal de 2 mN para as condições C1 e C2 e uma carga de 8 mN para C3 e C4 considerando as deposições no substrato Cu-Be. Na condição C2, onde foi aplicado um *bias* de -50 V, resultando um pequeno aumento na dureza e módulo de elasticidade reduzido em relação ao revestimento C1. No entanto, ambos os revestimentos C1 e C2 apresentaram baixos valores de dureza e módulo de elasticidade reduzido conforme mostrado na Tabela 8.

A baixa dureza para C1 e C2 pode estar relacionada ao crescimento do filme a-C no topo da camada alfa de Ti (ver resultados do DRX), que possui um baixo valor de dureza (entre 3 a 4 GPa), valor também apresentados por SONG et al. (2009) e WANG et al. (2010b). Essas propriedades mecânicas foram compatíveis com os resultados Raman para os revestimentos C1 e C2, nos quais foi encontrado alto teor de sp^2 , indicando a presença de estruturas de grafite. De acordo com VALENCIA et al. (2021), a baixa dureza e o módulo de elasticidade reduzido são devidos à baixa concentração de sp^3 . KULIKOVSKY et al. (2001) também obtiveram dureza de filme a-C abaixo de 5,0 GPa. Esses resultados foram relacionados ao aumento da pressão do argônio (Ar), levando a uma diminuição da microdureza e da tensão intrínseca e conseqüentemente ocorreu um aumento na intensidade tanto da banda D quanto da banda G devido ao aumento das ligações sp^2 do carbono. MARTÍNEZ-MARTÍNEZ et al. (2009) relataram também uma dureza de aproximadamente 3,7 GPa em uma estrutura de revestimentos nanocompósitos de TiC/a-C, com fase a-C de 96,1% e 3,9% de teor de Ti. Estas composições provocam uma diminuição abrupta da dureza devido à separação de grãos se tornar muito grande, e o a-C dominou o comportamento geral.

Por outro lado, a maior dureza e maior módulo de elasticidade foram encontrados nas condições C3 e C4 (ver Tabela 8) em comparação com as condições C1 e C2, o que podem estar relacionadas com a camada de suporte do filme funcional feita de TiN. Com base na configuração Ti/TiN/Si/a-C, este sistema de revestimentos promoveu maior teor de sp^3 e diminuição na posição do pico G (ver Figura 45) encontrado nos resultados Raman dos revestimentos C3 e C4. O teor de ligações sp^3 depende da energia do carbono e dos íons que atingem a superfície do filme em

crescimento, que estão diretamente relacionados aos parâmetros e composição do revestimento no processo de *magnetron sputtering*. A dureza é ligeiramente maior no revestimento C3 (ver Tabela 8) do que na condição C4.

A Figura 47 a e Figura 47 b mostram a dureza e o módulo de elasticidade reduzido para as condições de revestimento C1 a C4 em função da profundidade de penetração do endentador, considerando revestimentos depositados sobre o substrato Cu-Be. Esta figura indica uma baixa dispersão de dureza e módulo de elasticidade reduzidos para cada amostra, mesmo quando as profundidades de endentação atingiram cerca de 20% da espessura total dos revestimentos.

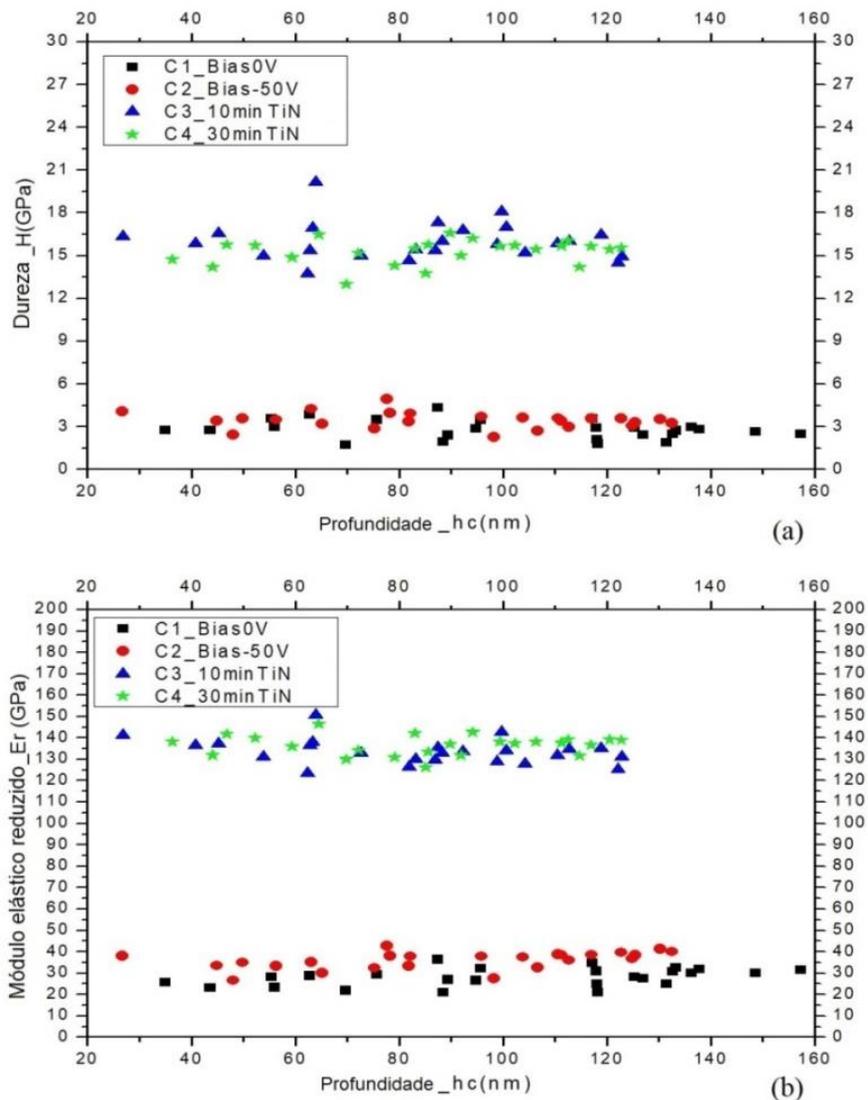


Figura 47 - -- Resultados das propriedades mecânicas em teste de endentação instrumentada aplicados nos revestimentos depositados sobre o substrato Cu-Be: a) Dureza_H (GPa); b) Módulo elástico reduzido_Er (GPa)

Fonte: o Autor

A Figura 48 mostra os resultados com respectivos desvios padrões para cada revestimento depositado sobre a liga de Cu-Be com relação ao índice de plasticidade (H / E_r) e a razão (H^3 / E_r^2), que fornece informações sobre a resistência à deformação plástica do filme (CHARITIDIS, 2010). A razão entre dureza a e módulo de elasticidade reduzida (H / E_r), é uma indicação efetiva de uma capacidade de superfície para resistir a danos mecânicos e falhas. A razão do índice de dureza ao cubo sobre o módulo de elasticidade ao quadrado (H^3 / E_r^2) expressa a probabilidade de o filme ser deformado plasticamente e indica a tenacidade.

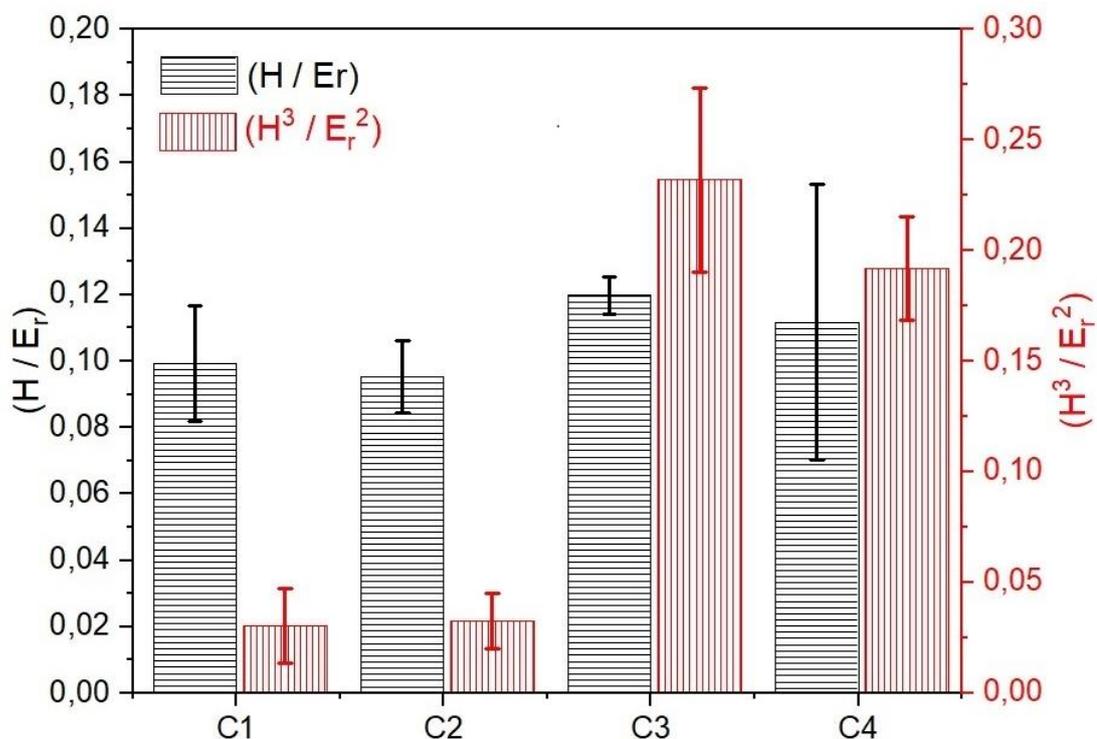


Figura 48 - Representação gráfica dos parâmetros (H / E_r) e (H^3 / E_r^2) com respectivos desvios padrões para cada revestimento depositado sobre a liga de Cu-Be

Fonte: o Autor

A maior razão do índice de plasticidade (H / E_r) nas amostras C3 e C4 indicam recuperação elástica e capacidade de resistir a cargas externas mais altas. De acordo com (LEYLAND; MATTHEWS, 2000; LIU et al., 2018), o índice de plasticidade geralmente é um bom indicador de resistência ao desgaste. Vale ressaltar que o aumento da dureza do revestimento implica em uma melhora na resistência à deformação plástica, mas a tenacidade à fratura pode ser reduzida. A razão (H^3 / E_r^2), exibida no eixo direito da Figura 48, indica uma maior capacidade dos revestimentos

C3 e C4 de se deformarem plasticamente em comparação com os revestimentos C1 e C2.

Para finalizar, o estudo das propriedades mecânicas realizadas no indentador Hysitron TI 950™ da Bruker Inc. é mostrado na Figura 49, que apresenta o gradiente de dureza para a condição C4 entre o substrato, intercâmbios e filme funcional de a-C.

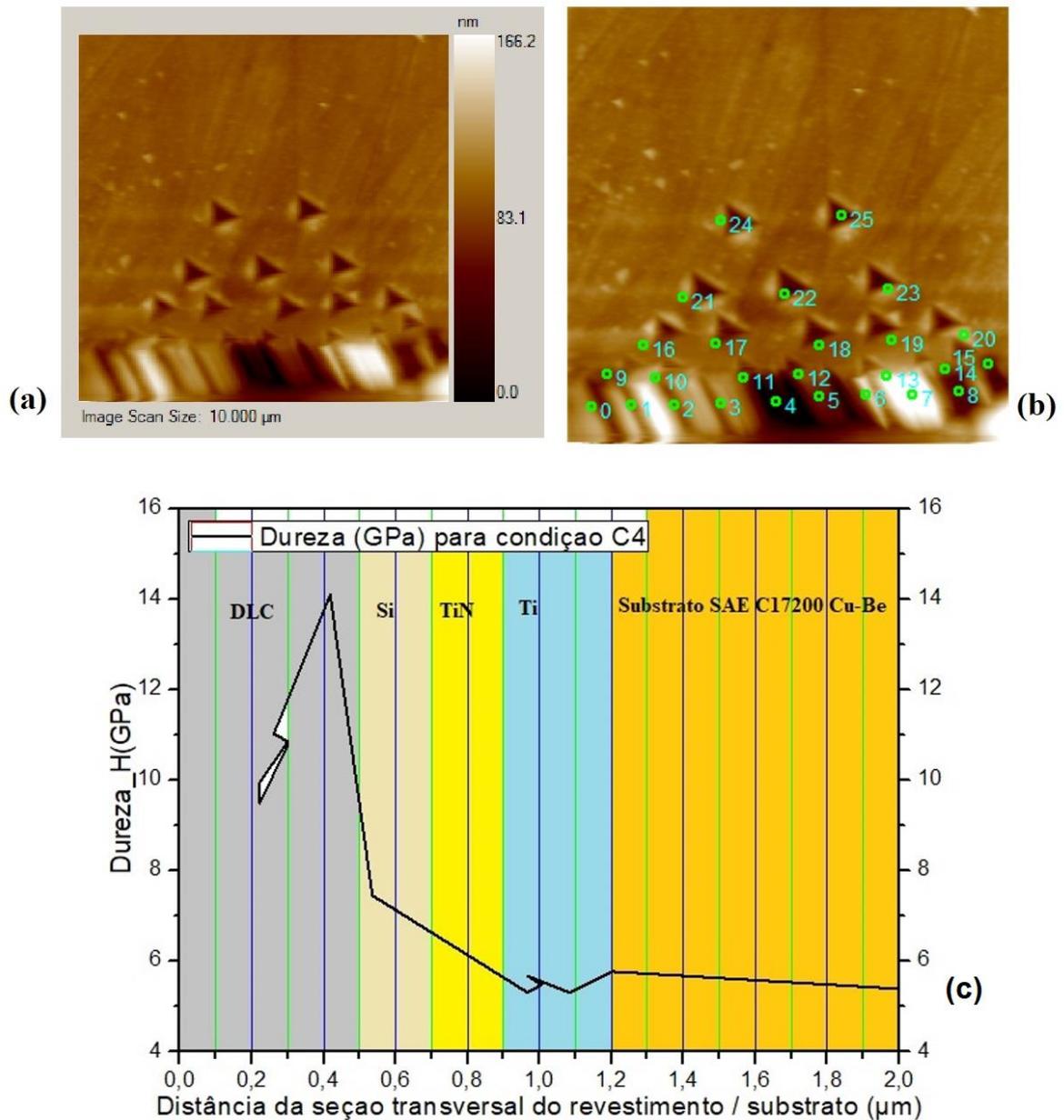


Figura 49 - Gradiente de dureza na seção transversal do revestimento até o substrato na condição C4 - (a) Imagens da escala de varredura obtida por SPM; (b) Imagem dos pontos de endentação obtidas por SPM; (c) Resultado da distância de varredura no revestimento / substrato versus dureza

Fonte: o Autor

A análise da Figura 49 indica que ocorreu diferenças na dureza na seção transversal do revestimento até o substrato na condição C4, onde na parte mais externa do revestimento referente ao filme funcional de a-C a dureza encontrada ficou na faixa de 10 - 15 GPa (ver Figura 49 c); na intercamada de Si a dureza foi menor e seu valor ficando entre 8 -10 GPa. Na intercamada de TiN a dureza foi menor ainda ficando na faixa de 6 - 7 GPa. Finalmente, na intercamada de Ti, a dureza ficou com na faixa de 5 - 6 GPa. Por fim, o substrato da liga Cu-Be SAE C 17200 após ser removido o revestimento e polido apresentou dureza em torno de 5 GPa.

Os resultados do trabalho realizado por WANG et al. (2010a), onde foi depositado o revestimento multicamada Ti/TiN/Si/(TiC/a-C:H) sobre uma liga de alumínio usando um revestimento combinado de íon de arco e *magnetron sputtering*, resultou em uma distribuição de nanodureza na seção transversal do revestimento-substrato variou de 2 - 20 GPa. No trabalho de WANG et al. (2010a) é relatado que a dureza do substrato de liga de alumínio é 2 GPa. A camada de ligação de Ti, com uma espessura de 100 nm, tem dureza em torno de 4 GPa, e a camada de suporte de TiN tem dureza de aproximadamente 10 GPa. Além disso, foi obtida uma camada de interface de Si com dureza de 12 GPa. Já a camada superior de TiC/a-C:H exibiu uma dureza mais alta de aproximadamente 20 GPa. Portanto, os valores encontrados nas intercamadas deste trabalho não divergem significativamente dos resultados encontrados por WANG et al. (2010a).

6.7 Teste de macrorriscamento (scratch test) com carga normal crescente (em rampa)

Os testes de macrorriscamento, assim designados em função das cargas utilizadas de 1 a 20N (em rampa), foram realizados nas amostras nas condições C0, C1, C2, C3 e C4 a fim de verificar sua adesão e desempenho tribológico, bem como identificar os tipos e possíveis mecanismos de falhas. Na Figura 50 podemos observar, de forma detalhada nas micrografias obtidas por MEV e análise por perfilometria óptica, as falhas geradas pelo teste de riscamento em C0. Na Figura 51 são observados os perfis e a profundidade. Na Figura 52, tem-se o gráfico da força tangencial (atrito) em função do riscamento para o disco de Cu-Be polido sem revestimento.

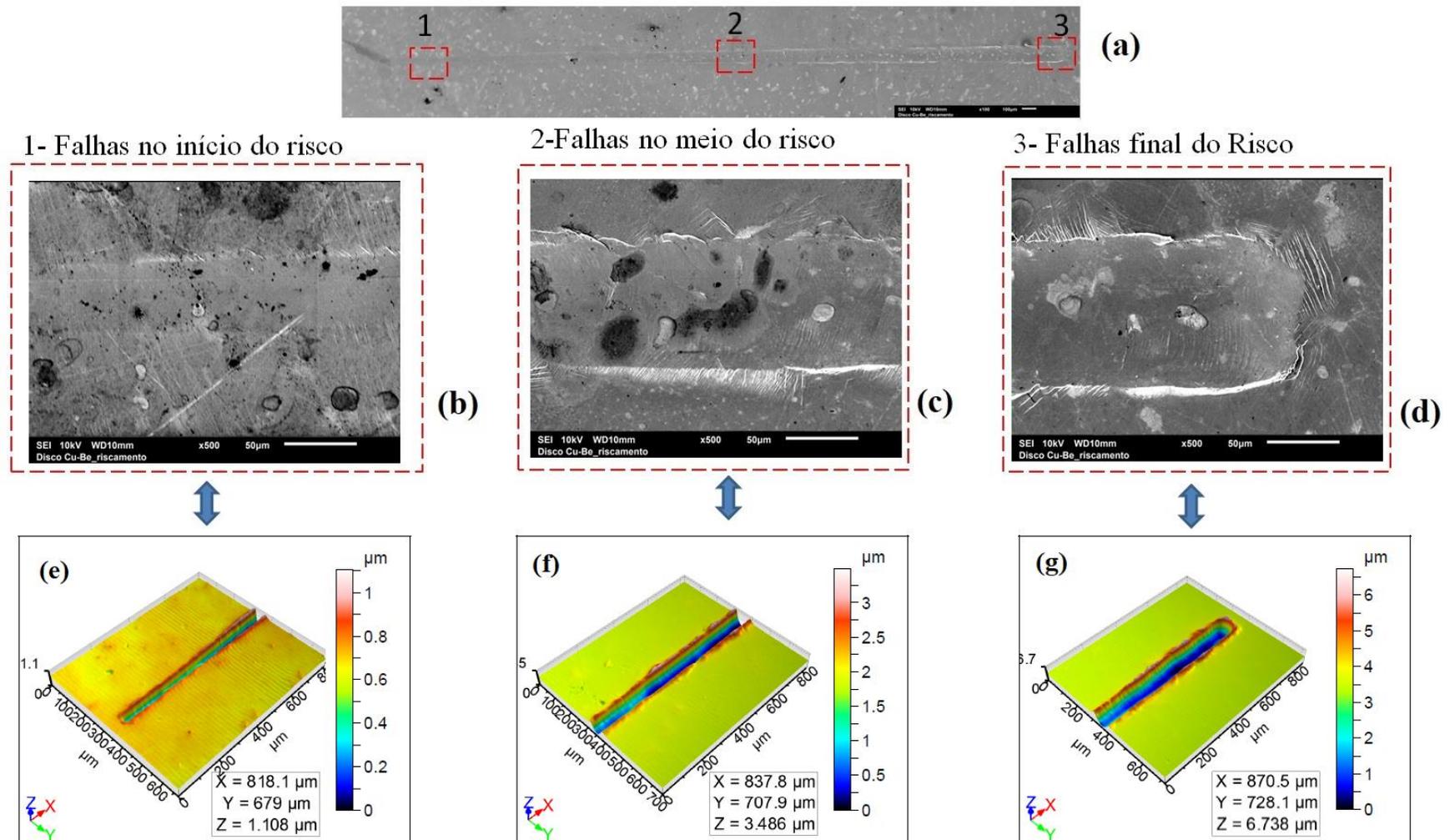


Figura 50 - Análise da trilha de riscamento do disco Cu-Be polido sem revestimento (C0): (a) Trilha total do filme, MEV, 100X, elétrons secundários, 10 KV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, 500X, elétrons secundários, 10 KV; (f),(g) e (h) imagens 3D perfilometria óptica sem contato.

Fonte: o autor

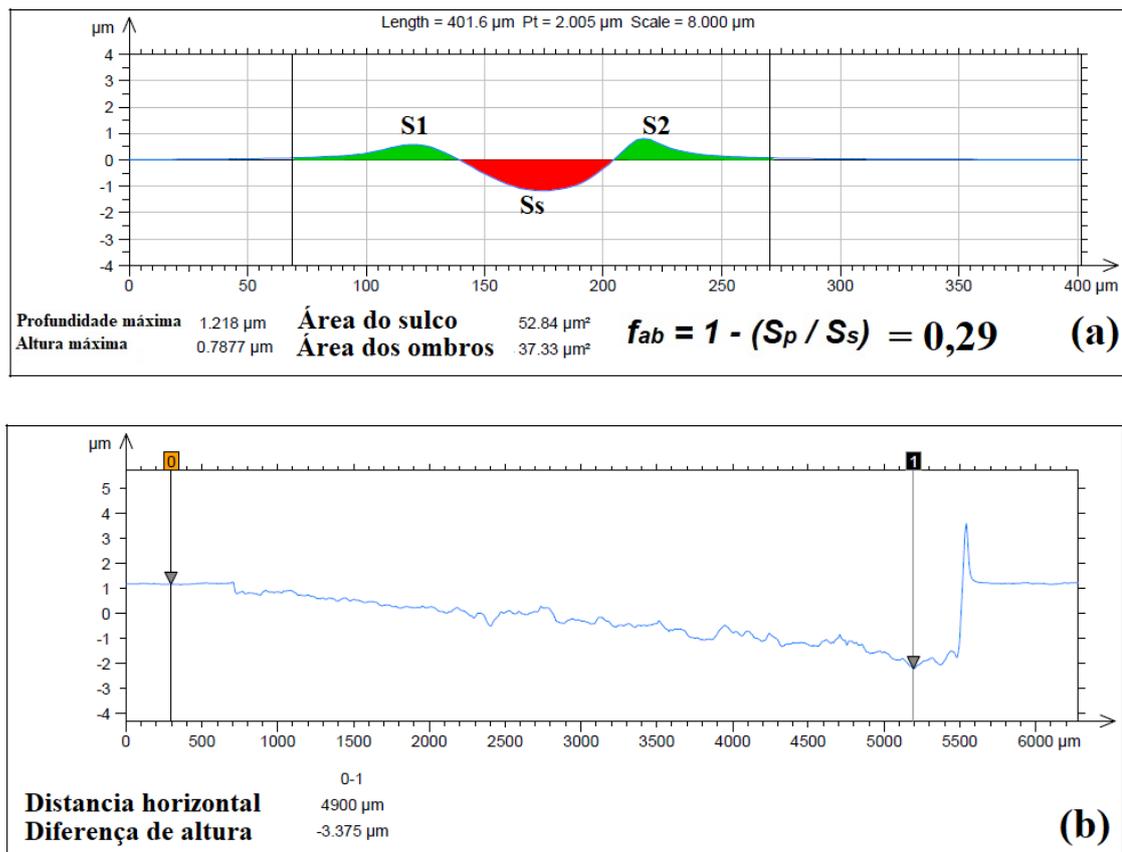


Figura 51 - Perfis transversal e longitudinal da trilha de riscamento em disco polido da liga Cu-Be sem revestimento: (a) Perfil médio da seção transversal. Imagens obtidas por perfilometria optica 3D (b) Perfil longitudinal das distâncias e profundidades de riscamento.

Fonte: Autor

Nas análises das Figura 50 e, Figura 50 f e Figura 50g é possível observar deformação plástica em todas as regiões (início, meio e final) da trilha de riscamento e produção de *pile-up* ocasionado pelo sulcamento devido a liga de Cu-Be ser de baixa dureza e elevada ductilidade. Este fenômeno nos perfis como ombros de material deslocado lateralmente foi relatado inicialmente por GAHR; KARL-HEINZ (1987) e também confirmado por ORDOÑEZ (2021) em materiais sinterizados pela ação do endentador de geometria Rockwell usado nos testes. Os resultados de riscamento na amostra C0 também mostraram a ocorrência de ombros no perfil médio da seção transversal, como mostrado na Figura 51, e o respectivo resultado do cálculo do $f_{ab} = 0,29$. De acordo com GAHR, (1981), os valores de f_{ab} podem variar de zero (micro sulcamento) a 1,0 (microcorte). O resultado $f_{ab} = 0,29$ encontrado representou o reconhecimento de que estes mecanismos de desgaste abrasivo ocorreram simultaneamente. Além disso, foi possível observar nas micrografias de MEV,

partículas de desgaste em várias áreas próximas às bordas externas da trilha de desgaste indicando abrasão com ocorrência de corte.

Além dos fenômenos descritos, no final das trilhas ocorreu acúmulo de material como observado na Figura 50 d e g, indicando que ocorreu desgaste por abrasão com a formação de proa. Portanto, em uma única trilha de riscamento no substrato da liga de Cu-Be foram identificados vários tipos de falhas devido a ação do endentador e dos parâmetros utilizados no ensaio.

Na Figura 52 é mostrado as curvas de riscamento para o disco de Cu-Be no qual percebe-se que o início da falha do material ocorreu na distância de 2,2 mm e com a carga normal de 4,5 N, sendo denominada esta a carga crítica.

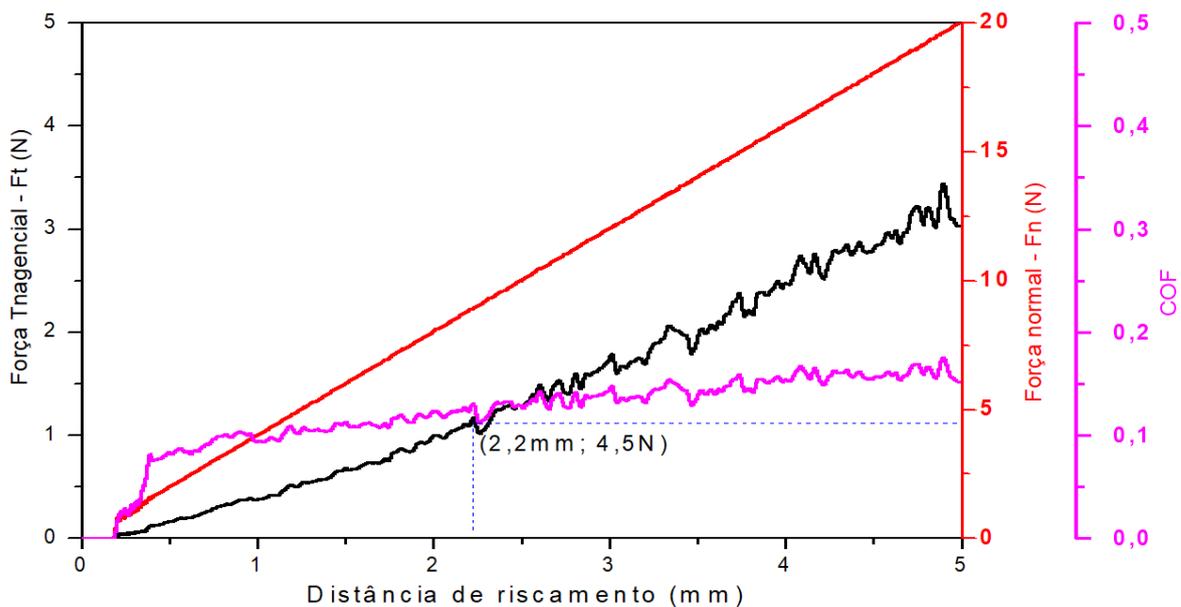
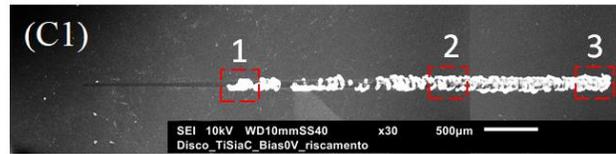


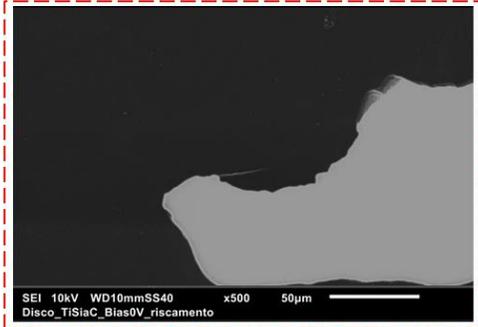
Figura 52 - Curvas de riscamento para o disco Cu-Be polido sem revestimento.
Fonte: o Autor

As falhas geradas nos revestimentos depositados sobre discos polidos de Cu-Be nas condições C1 a C4 são mostradas na Figura 53 utilizando micrografias das trilhas de riscamento em diferentes regiões do risco (no início, meio e final de cada risco).

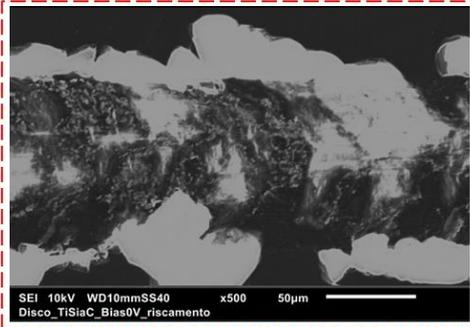


(a)

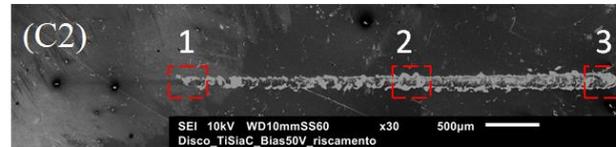
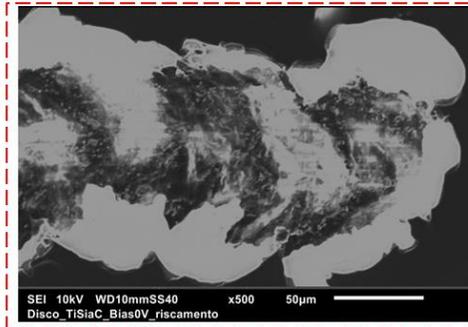
1- Falha no início do risco



2-Falha no meio do risco

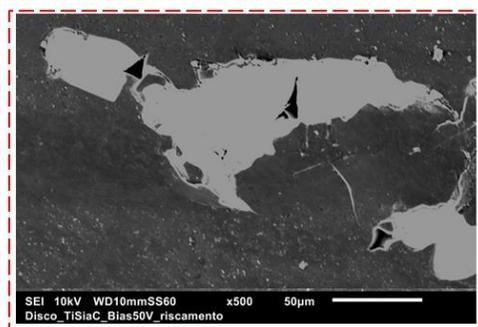


3- Falha Final do Risco

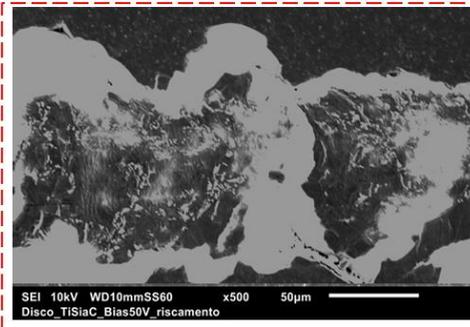


(b)

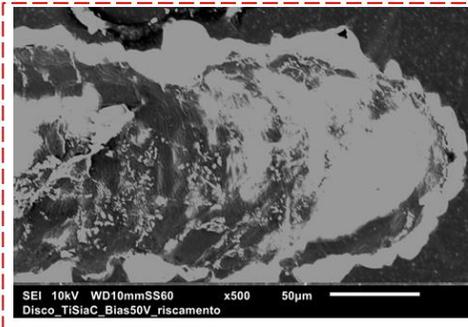
1- Falha no início do risco



2-Falha no meio do risco



3- Falha Final do Risco



continua

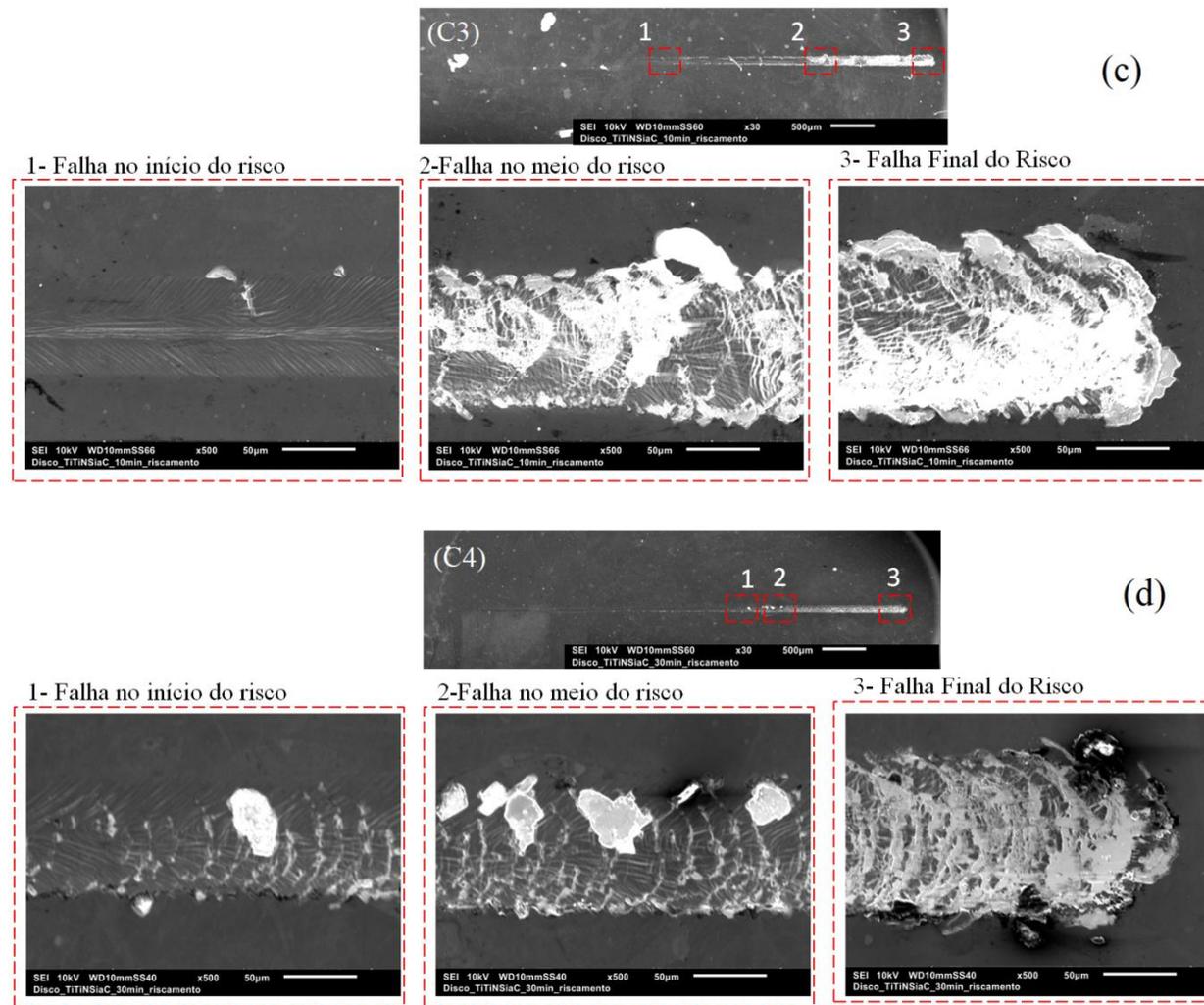


Figura 53 - Micrografias de trilha de riscamento de discos de liga Cu-Be revestidos e três regiões diferentes das características de riscamento e falhas de revestimento são mostradas em ampliações 500X, MEV elétrons secundários, 10kV . (a) C1; (b) C2; (c) C3 e (d) condições C4.

Fonte: o Autor

As Figura 53 a e b exibem as falhas de revestimento adesivo para amostras preparadas nas condições C1 e C2. Ambas as amostras apresentaram deslocamento do revestimento, revelando o substrato. Uma observação mais detalhada dos resultados apresentados nas Figura 53 a e b revela que o modo de falha predominante foi deslocamento em lascas, conforme definido por BULL, (1997). As falhas ocorrem no início da trilha de risco, indicando baixa adesão e, conseqüentemente, falha adesiva do revestimento. O movimento contínuo do endentador e, aumento de carga, conduz fragmentação na direção da trilha de riscamento e lascas do revestimento adjacente sob o segmento delimitado pela fissura de cisalhamento de compressão, deste modo causando decoesão da interface. O modo de falha predominante para as condições C3 e C4 foi a flambagem, conforme revelado nas Figura 53 c e d. Essas falhas ocorrem como trilhas curvadas que se estendem até a borda ou além da trilha de riscamento. No final da trilha de riscamento, nas Figura 53 c e d a fragmentação foi associada a falhas de curvatura, o que denota falha adesiva.

As avaliações das profundidades para os riscos com cargas crescentes realizados nas amostras C1, C2, C3 e C4 foram obtidos por perfilometria óptica (CCI), e estão exibidos na Figura 54.

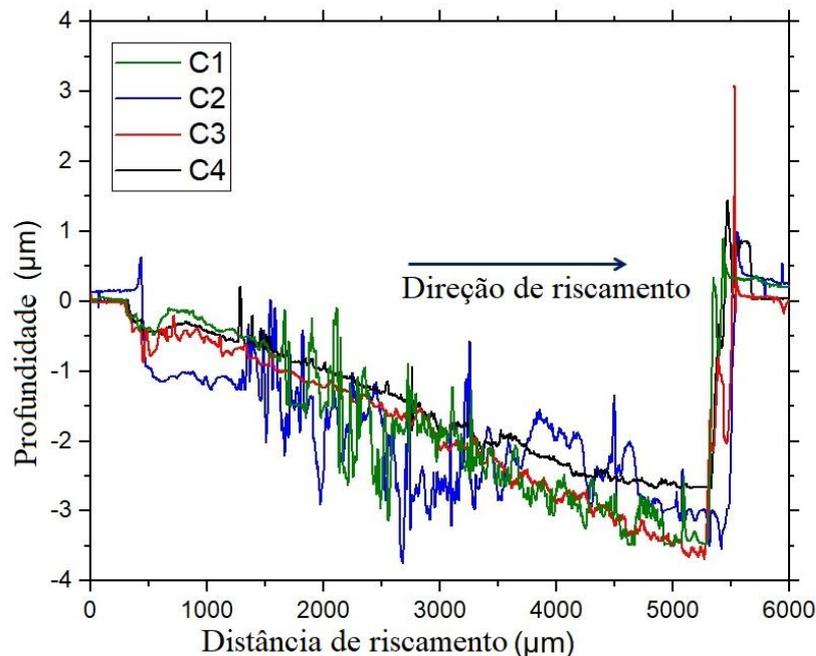


Figura 54 – Distâncias e profundidades de riscamento de discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4 avaliados por perfilometria óptica

Fonte: o Autor

A observação da Figura 54 indica que a amostra C2 apresentou profundidade levemente maior na trilha de riscamento do que C1. Esse resultado em C2 também pode ser explicado em função do bias de -50 V aplicado e por apresentar uma menor espessura do revestimento, portanto reduz a adesão conforme relatado por TILLMANN et al. (2019b). As diferenças nas profundidades de riscamento apresentadas anteriormente na Figura 54 também são observadas quando se comparam os resultados dos revestimentos C3 e C4 com os obtidos para as amostras C1 e C2. A presença de intercamadas de TiN, em combinação com N na camada funcional de a-C para amostras C3 e C4, contribuiu para esse comportamento. Especificamente, a condição C4 apresenta uma resistência ao riscamento melhorada durante os testes do que a condição C3, devido a uma camada mais espessa de TiN.

Na Figura 55 são mostrados os perfis transversais médios para os riscamentos sobre a superfície dos discos da liga Cu-Be com revestimentos das amostras C1, C2, C3 e C4. Os resultados obtidos para profundidade, área e volume da trilha de riscamento são exibidos na Tabela 9 para os revestimentos C1, C2, C3 e C4 depositados em Cu-Be.

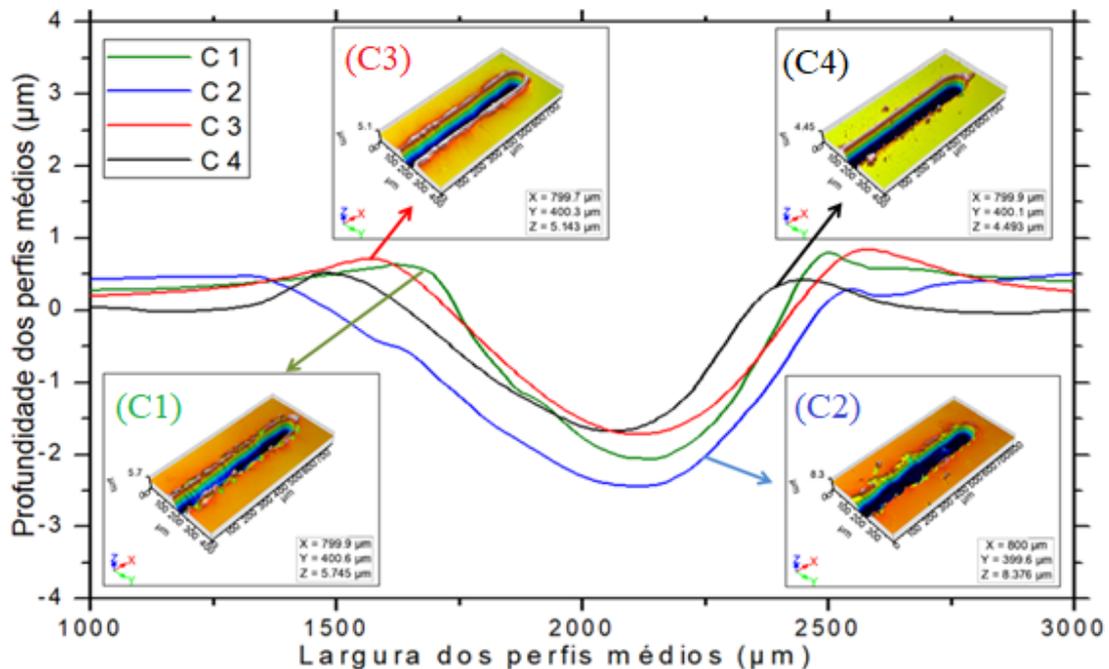


Figura 55 – Imagens 3D e Perfis médios das seções transversais das trilhas de riscamento de discos revestidos da liga Cu-Be nas condições C1, C2, C3 e C4.

Fonte: o Autor

Tabela 9 - Profundidade média, área e volume da trilha desgastada obtida após testes de macrorriscamento de revestimentos depositados nas condições C1, C2, C3 e C4 sobre o substrato da liga Cu-Be.

Revestimentos	Profundidade média (μm)	Área da trilha do riscamento (μm^2)	Volume da trilha do riscamento ($10^3 \mu\text{m}^3$)
C1	$2,1 \pm 0,1$	103 ± 4	515 ± 20
C2	$2,4 \pm 0,2$	121 ± 5	605 ± 25
C3	$1,6 \pm 0,1$	84 ± 3	420 ± 15
C4	$1,5 \pm 0,1$	72 ± 2	360 ± 10

Fonte: o Auto

Uma comparação entre estes resultados indica que o revestimento na condição C2 mostrou maior profundidade, área e volume do que C1. Este resultado pode também ser explicado pela aplicação do bias de -50 V, que pode induzir a redução da adesão revestimento, como reportado por TILLMANN et al. (2019b). Além disso, a profundidade de desgaste e as reduções de volume foram observadas ao comparar os revestimentos C3 e C4 com as condições de amostra C1 e C2. O maior suporte mecânico promovido pela camada de TiN contribuiu para esse comportamento. Especificamente, a condição C4 apresenta uma força de adesão melhorada durante os testes de risco do que a condição C3, principalmente devido a uma camada de TiN mais espessa. Segundo CONDE et al. (2019), considerando composição e propriedades mecânicas semelhantes, o revestimento mais espesso proporcionaria maior resistência ao desgaste. Por outro lado, as cargas de contato em um revestimento a-C mais espesso em um substrato macio, como a liga Cu-Be, podem apresentar problemas inerentes de comportamento mecânico. Sob deformação do sistema, o filme de DLC pode não ser capaz de acompanhar a deformação do substrato, o que resultaria em trincas, delaminação e falha da superfície, conforme indicado por HOLMBERG; MATTHEWS (2009).

A Figura 56 mostra as curvas de macrorriscamento e imagens das superfícies para as amostras de discos da liga Cu-Be com revestimentos C1, C2, C3 e C4. As curvas de riscamento foram geradas com os dados da força tangencial, força normal, coeficiente de atrito e distância de riscamento. As cargas críticas (Lc1, Lc2 e Lc3) foram identificadas e imagens compostas no final das trilhas com EDS.

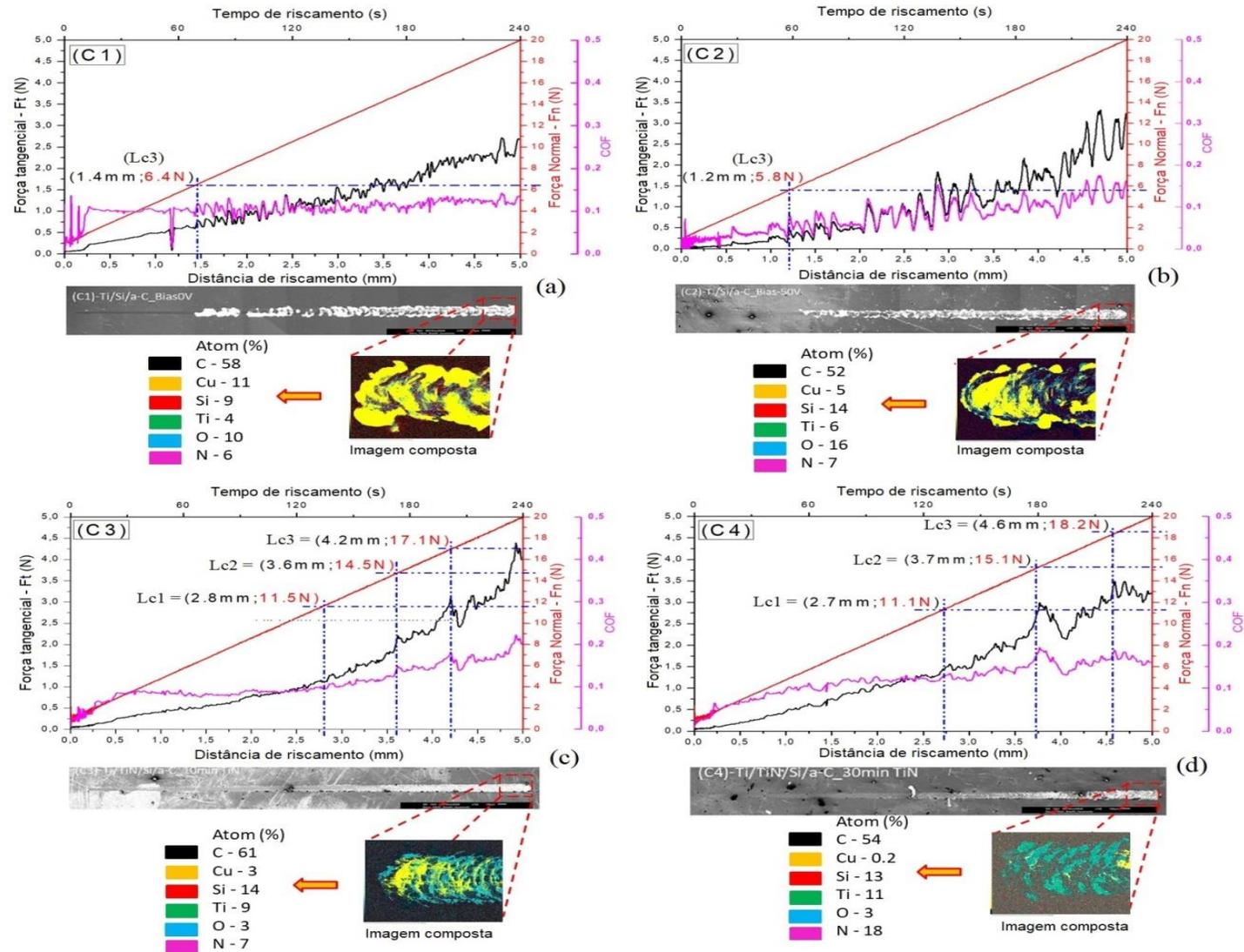


Figura 56 – Curvas de macrorriscamento e imagens compostas ao final da trilha de riscamento dos revestimentos C1, C2, C3 e C4 na superfície da liga Cu-Be: a) Revestimento C1; b) revestimento C2; c) revestimento C3; d) revestimento C4

Fonte: o Autor

Comparando as curvas de riscamento das condições C1 e C2 mostradas nas Figura 56 a e b, cujas deposições diferem apenas na tensão de polarização do substrato (de 0 para -50 V), as trincas começam a se propagar de forma frágil, causando delaminação completa, e expondo o substrato. Desta forma, a carga é denominada como Lc3, como sugerido por TILLMANN et al. (2010). Para a condição C1, Lc3 foi de 6,4 N, e para a condição C2 igual a 5,8 N, assim foi levemente reduzida a adesão para a condição C2 devido à tensão de polarização aplicada. De acordo com TILLMANN et al. (2021), a tensão de polarização aplicada influencia a microestrutura, as propriedades mecânicas e a adesão de filmes de carbono amorfo depositados por *magnetron sputtering*. Nos resultados de Raman para os revestimentos C1 e C2 foram encontrados alto teor de sp^2 os quais formaram uma estrutura de grafita com baixa dureza, a qual pode ser facilmente riscada. Esses aglomerados de sp^2 desempenham um papel lubrificante em ambiente de ar úmido para compensar o efeito da maior rugosidade da superfície (ZHANG et al., 2004). No entanto, a maior espessura em C1 (2236,5 nm) do que C2 (1634,8 nm) também pode ter contribuído para uma adesão de maior resistência para C1.

As Figura 56 a e b também revelam as imagens processadas pelo *software Image J* aplicado a mapeamentos EDS. Foi possível notar que os revestimentos C1 e C2 apresentaram uma extensa exposição do substrato de cobre ao final da trilha de riscamento. O menor coeficiente de atrito (COF) de 0,12 para C1 e 0,14 para C2 também está relacionado ao revestimento mais espesso na condição C1. Portanto, a menor espessura de C2 promoveria maior deformação do sistema revestimento/substrato, aumentando o coeficiente de atrito (COF). Adicionalmente, o sistema de revestimento Ti/Si/a-C para amostras C1 e C2 apresentou um COF menor do que Ti/TiN/Si/a-C para amostras C3 e C4. A possível explicação é que o filme funcional de a-C é mais grafitico nas condições C1 e C2.

As Figura 56 c e d mostram resultados de testes de macrorriscamento realizados em corpos de prova C3 e C4, nos quais foi mantida uma tensão de polarização (bias) de 0 V. Nestes sistemas de revestimentos, a intercamada de nitreto de titânio (TiN) foi adicionada, com tempos de deposição de 10 min e 30 min, respectivamente. As Figura 56c e d indicam um aumento considerável nas cargas críticas de Lc3 (17,1 N para C3 e 18,2 N para C4) em comparação com C1 e C2.

Portanto, o efeito da camada intermediária de TiN na camada funcional a-C, foi benéfico para a resistência adesiva do revestimento. Além disso, observando a imagem composta das amostras C3 e C4 e considerando o mapeamento EDS, é possível notar uma pequena área de exposição do substrato ao final das trilhas de riscamentos.

A Figura 56 c e d também mostram as regiões finais dos riscos nas amostras C3 e C4, correspondendo à delaminação do filme de a-C. Portanto, a camada intermediária de TiN suportou a maior carga normal. As curvas também apresentaram um aumento das forças tangenciais nas mesmas regiões que foram muito semelhantes para as amostras C3 e C4. A linha magenta (COF) indica o coeficiente aparente de atrito entre o endentador de diamante e os revestimentos nas Figura 56 c e d. As regiões abaixo de Lc1, para amostras C3 e C4, indicam que o valor de COF foi em torno de 0,10. No entanto, ao final do teste de riscamento, o COF para C3 foi de 0,20 e para C4 foi de 0,15, indicando que um revestimento mais espesso (neste caso o C4) resulta em um menor coeficiente de atrito, possivelmente devido a maior teor de ligações sp³ presentes neste revestimento.

6.8 Teste de microrriscamento (*micro scratch test*)

6.8.1 Teste de microrriscamento com carga normal crescente (em rampa)

Os testes de microrriscamento com carga normal de 0 – 100 mN foram realizados nas amostras nas condições C0, C1, C2, C3 e C4 a fim de verificar sua adesão e comportamento tribológico, bem como identificar os tipos e possíveis mecanismos de falhas usando cargas menores que no teste denominado macro.

Na Figura 57 podemos observar de forma detalhada as imagens obtidas por MEV e análise por perfilometria óptica as falhas geradas pelo teste de riscamento, os perfis, a profundidade e dados do ensaio para o disco de Cu-Be polido sem revestimento. Na Figura 58 são mostrados os perfis transversal e longitudinal da trilha de microrriscamento para a condição C0.

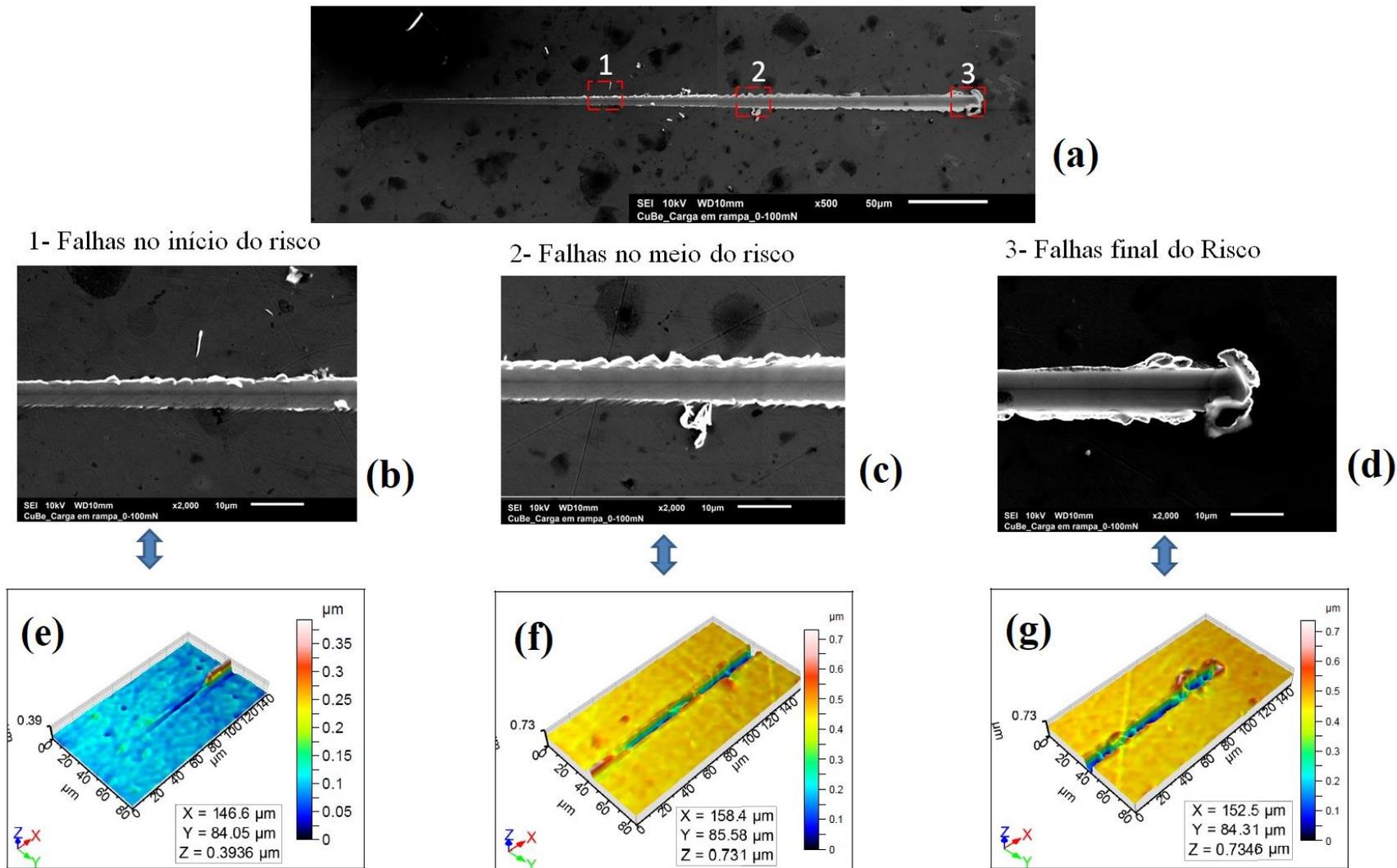


Figura 57 - Análise da trilha de microrrisamento em rampa do disco Cu-Be polido sem revestimento: (a) Trilha total do filme, MEV, 500X, elétrons secundários, 10 KV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, 2000X, elétrons secundários, 10 KV, (f), (g) e (h) imagens 3D perfilometria óptica sem contato

Fonte: o Autor

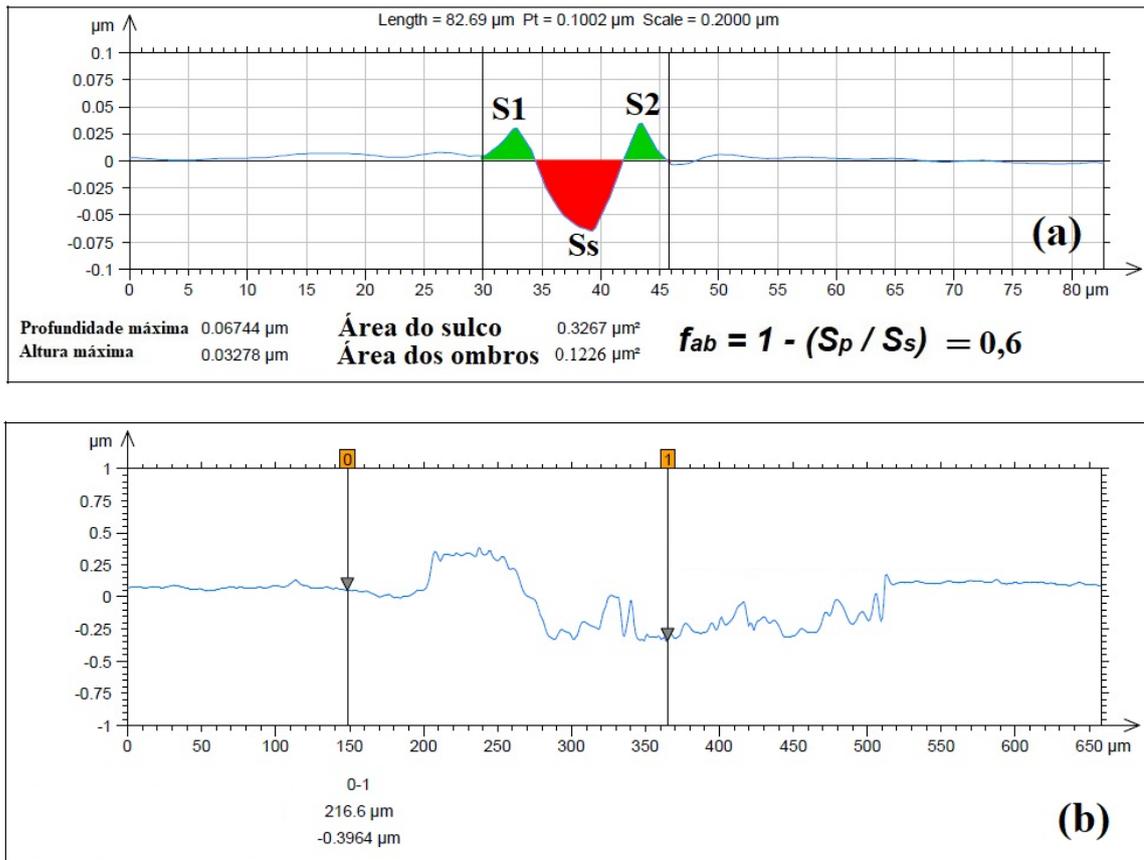


Figura 58 - Perfis transversal e longitudinal da trilha de micro riscamento em disco polido da liga Cu-Be sem revestimento: (a) corte da seção transversal. Imagens obtidas por perfilometria óptica 3D (b) Perfil longitudinal da distâncias e profundidades.

Fonte: o Autor

Os resultados apresentados na Figura 57 a, b, c e d mostram deformação plástica em todas as regiões (início, meio e final) da trilha de riscamento e produção de *pile-up*, o que é confirmado com os resultados de perfilometria apresentados na Figura 58. Na trilha de riscamento, também foi identificado nas imagens obtidas por MEV, partículas resultantes do desgaste por abrasão com formação de corte. O resultado de $f_{ab} = 0,6$ encontrado representou o reconhecimento de que os mecanismos de desgaste abrasivo ocorreram simultaneamente. De forma similar ao riscamento, em macro escala no final das trilhas ocorreu acúmulo de material conforme mostra a Figura 57 g, indicando que também ocorreu desgaste por abrasão com a formação de proa. Portanto, em uma única trilha de microriscamento no substrato da liga de Cu-Be foram identificados vários tipos de falhas devido a ação do endentador e dos parâmetros utilizados no ensaio.

Na Figura 59 são apresentadas às curvas de microrrisamento para o disco de Cu-Be, que foram geradas com os dados da força tangencial, força normal, coeficiente de atrito e distância de riscamento a partir dos dados fornecidos pelo arquivo com extensão txt do tribo-endentador.

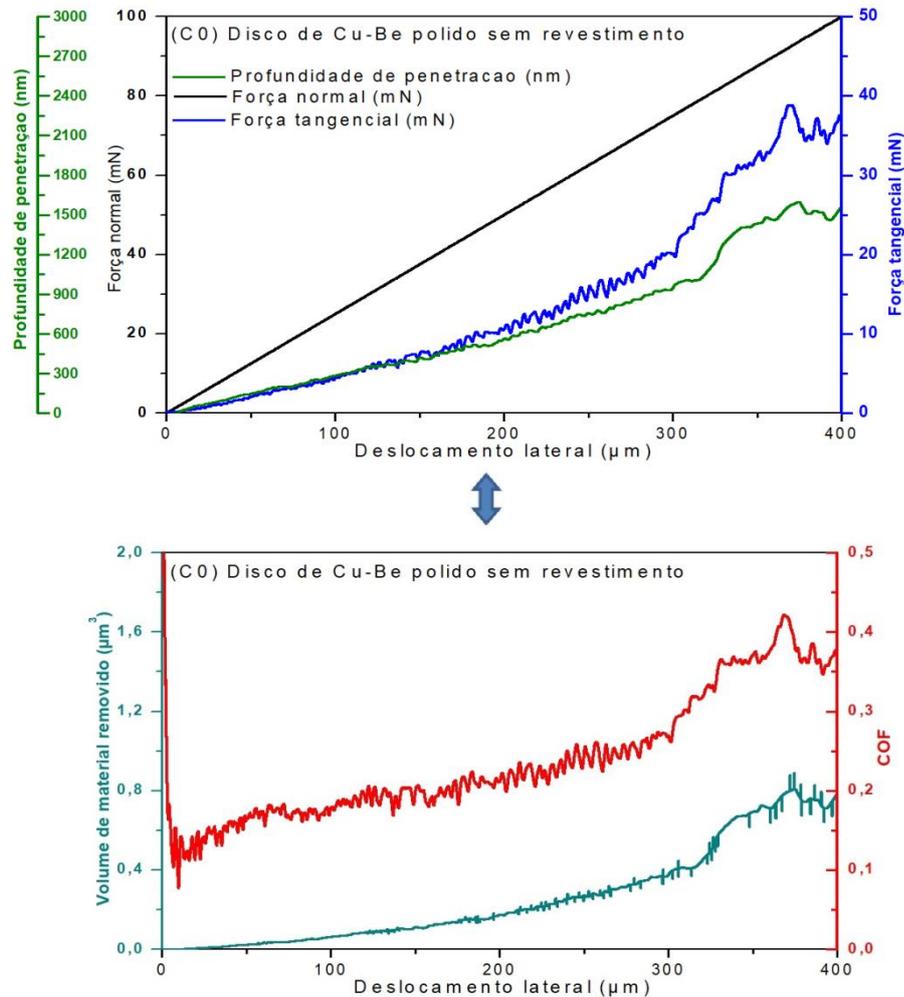


Figura 59 - Curvas de riscamento da trilha de riscamento do disco de Cu-Be polido sem revestimento
Fonte: o Autor

Os testes de microrrisamento com carga normal aplicada de 0 -100mN também foram realizados nas amostras de discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4 a fim de verificar sua adesão e comportamento tribológico na escala micro, bem como identificar os tipos e possíveis modos de falhas. Na Figura 60 é mostrado, de forma detalhada utilizando micrografias obtidas por MEV e diferentes aumentos as falhas geradas pelos testes.

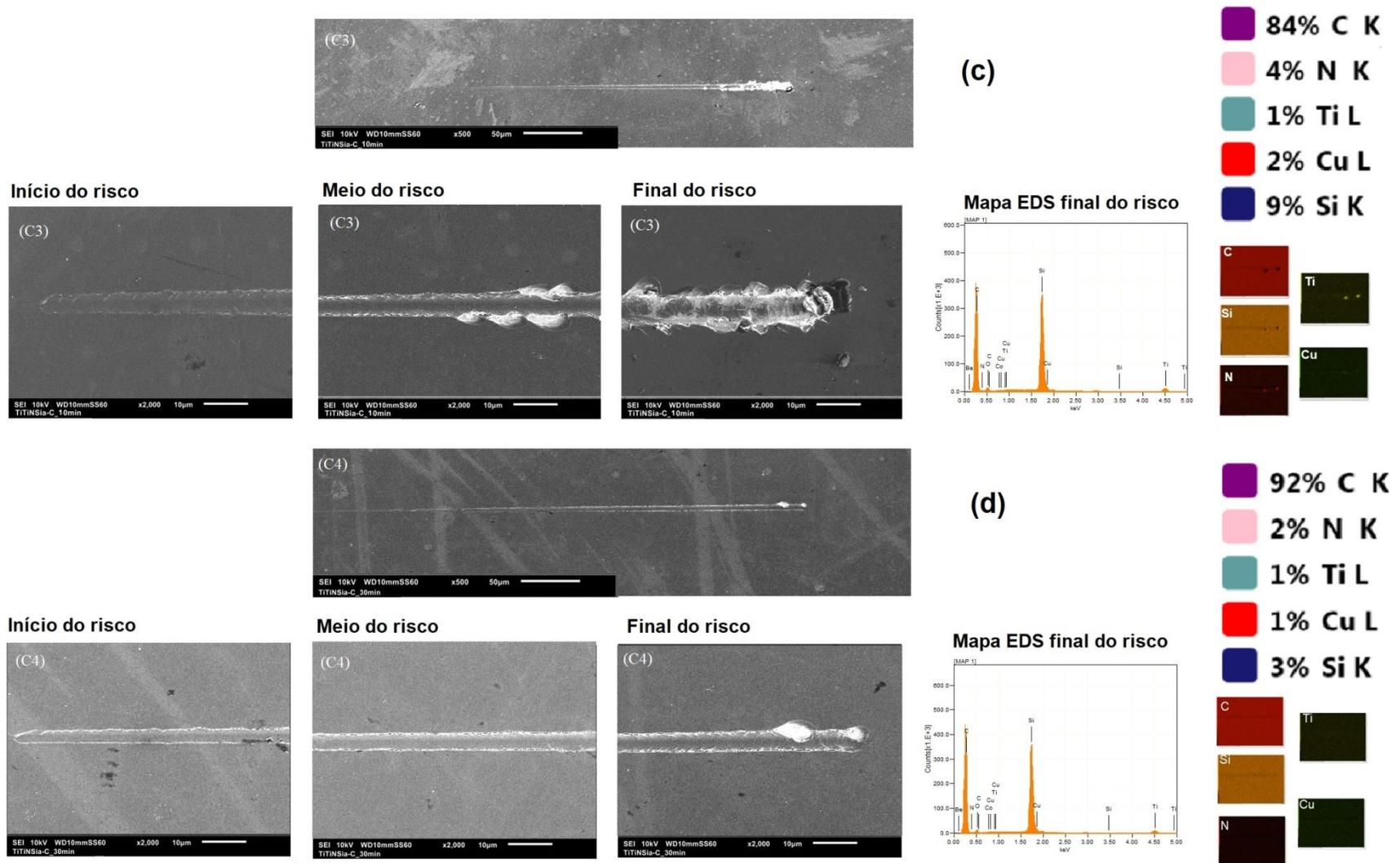
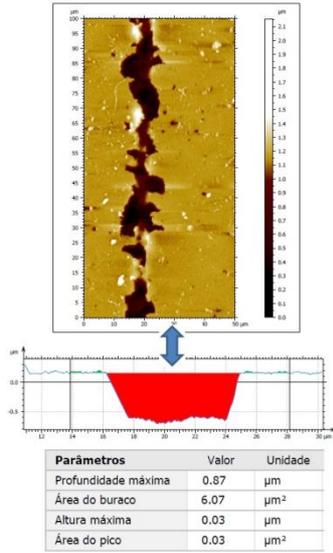


Figura 60 - - Micrografias das trilhas de microrrisco de discos de liga Cu-Be revestidos e falhas de revestimento em três regiões diferentes das trilhas riscamento são mostradas em maiores ampliações. (a) C1; (b) C2; (c) C3 e (d) C4, MEV, 500X e 2000X, 10kV, elétrons secundários.
Fonte: o Autor

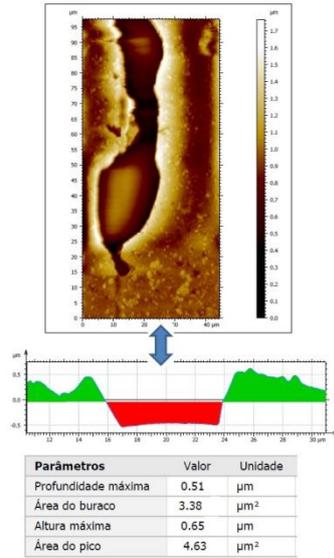
A Figura 60 a e 60 b revelaram falhas adesivas e delaminação dos revestimentos para as amostras com os microrriscos nas condições C1 e C2. Nestas condições, a trilha de riscamento é irregular e o deslocamento em lascas surgiu nas bordas e perto do início da trilha de riscamento. Portanto as falhas foram mais severas nas condições C1 e C2 para os revestimentos com a composição de Ti /Si / a-C. Na análise por EDS, no final do risco nas amostras C1 e C2 foi observado a presença de cobre em ambas as amostras sugerindo um arrancamento completo do revestimento, com uma maior concentração de cobre em C2. Esta tendência de maior exposição do substrato na condição C2 também foi similar no macrorriscamento, devido a deposição com *bias* de -50V e, provavelmente por ter apresentado uma menor espessura de revestimento (ver Tabela 6). No risco mostrado na Figura 60 c e na 60 d para as condições C3 e C4, foram encontradas deformações plásticas nos filmes, seguidas de micro trincas e, fragmentação do revestimento no final da trilha. Para a condição C4, no final da trilha foram encontradas menores falhas do que a condição C3, indicando uma melhor resistência de adesão para este revestimento nas condições impostas no ensaio de microrriscamento (ver Tabela 4). Estas menores quantidades de falhas e ausência de teor de cobre no final da trilha de riscamento, apresentadas nas condições C3 e C4 também podem estar relacionados ao efeito da camada intermediária de TiN na camada funcional de a-C, uma vez que, como comentado anteriormente, a camada de TiN foi benéfica para o aumento da resistência adesiva do revestimento. De acordo com LIU et al. (2010) e GODINHO et al. (2008), o gradiente multicamada atua como um amortecedor e melhora consideravelmente as propriedades mecânicas, comportamento tribológico e adesão dos filmes de a-C.

Na Figura 61 são exibidas as imagens 2D dos microrriscos obtidos por AFM e respectivos perfis transversais. Em cada microrriscamento realizado na superfície dos discos da liga Cu-Be com revestimentos nas condições C1, C2, C3 e C4 e são apresentadas 3 regiões, sendo: uma no início do risco, a outra no meio e a medição do final do risco. Na Figura 62 são apresentadas as curvas de microrriscamento para as condições de C1 a C4 com os dados plotados da carga normal de 0-100mN, força tangencial, COF (coeficiente de atrito), profundidade de penetração.

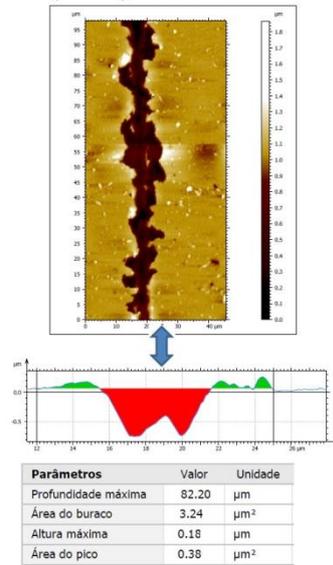
(C1)-1 início do risco



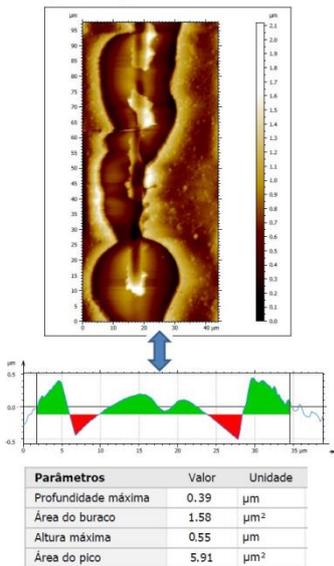
(C2)-1 início do risco



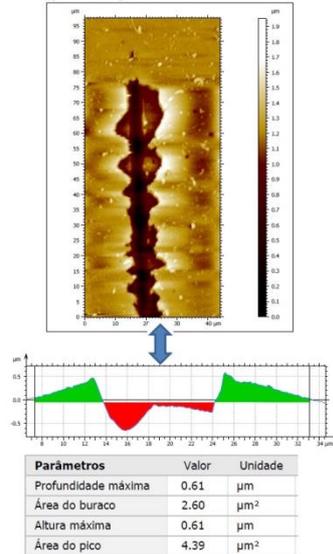
(C1)-2 meio do risco



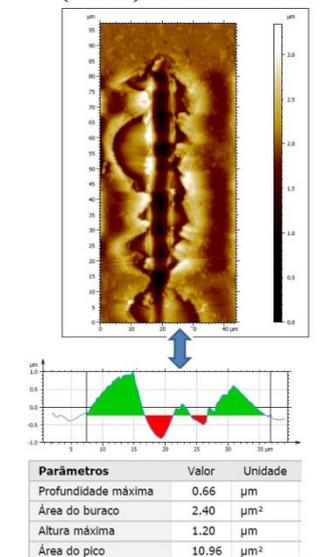
(C2)-2 início do risco



(C1)-3 final do risco



(C2)-3 final do risco



Continua

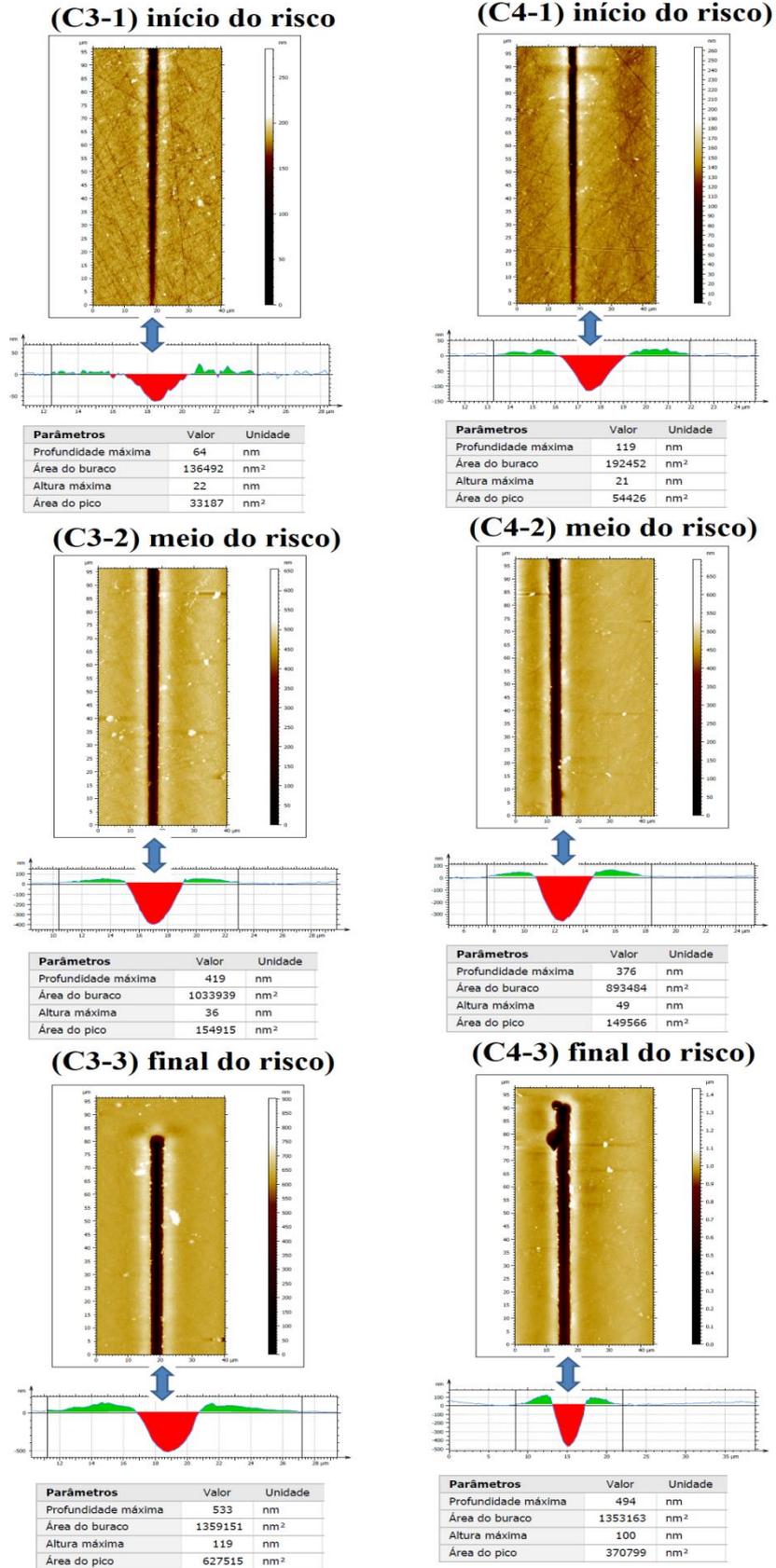
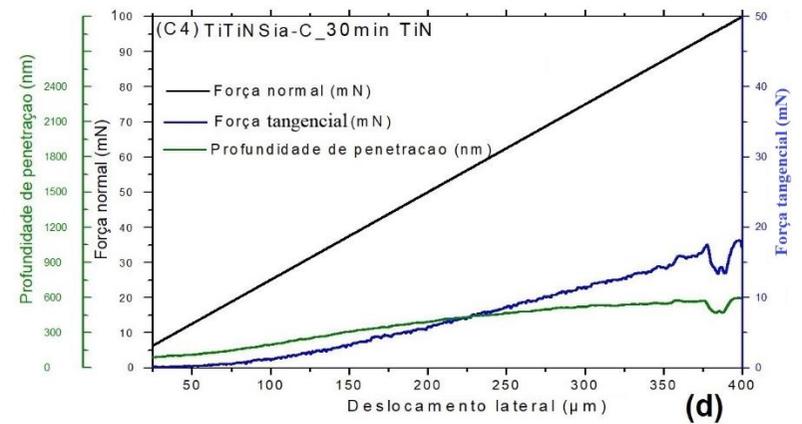
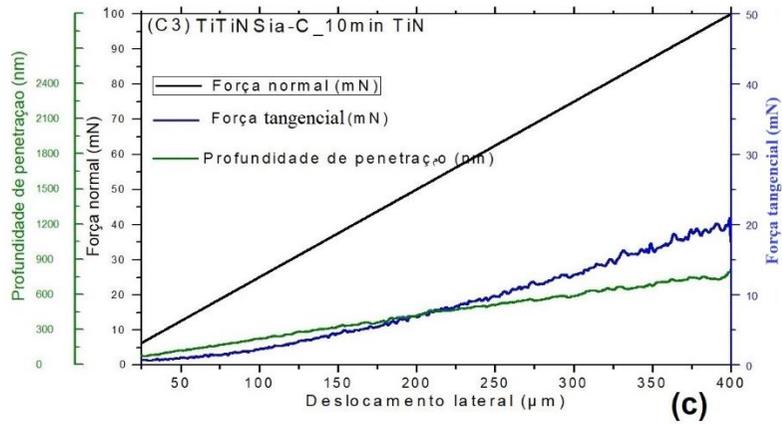
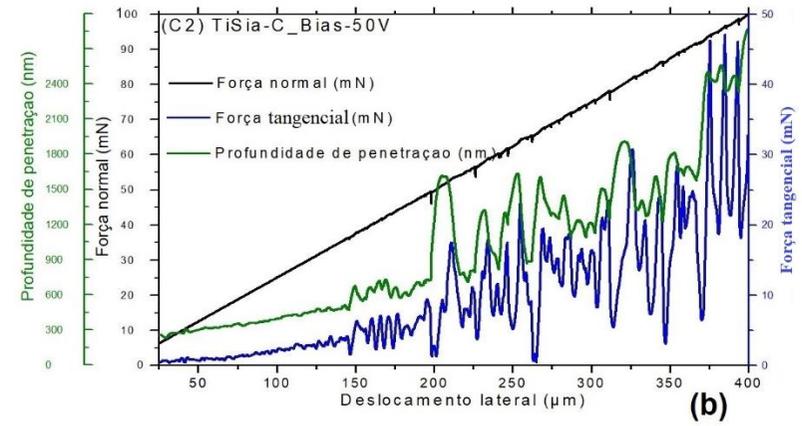
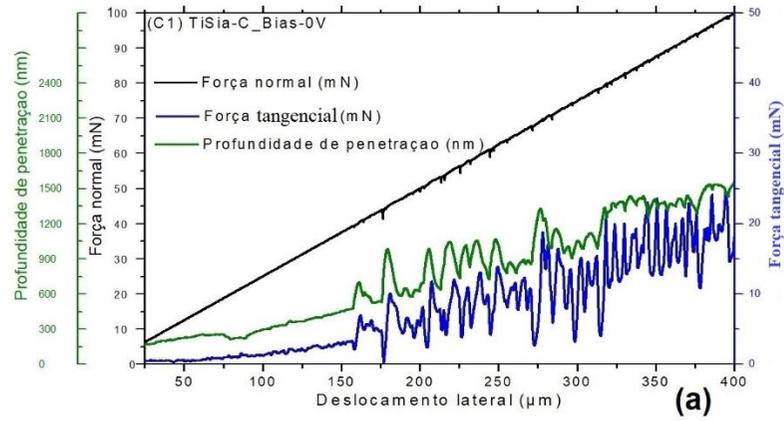


Figura 61 - Imagens 2D e cortes nas seções transversais obtidos por AFM em micro-riscos realizados na superfície dos discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4. Fonte: o Autor



continua

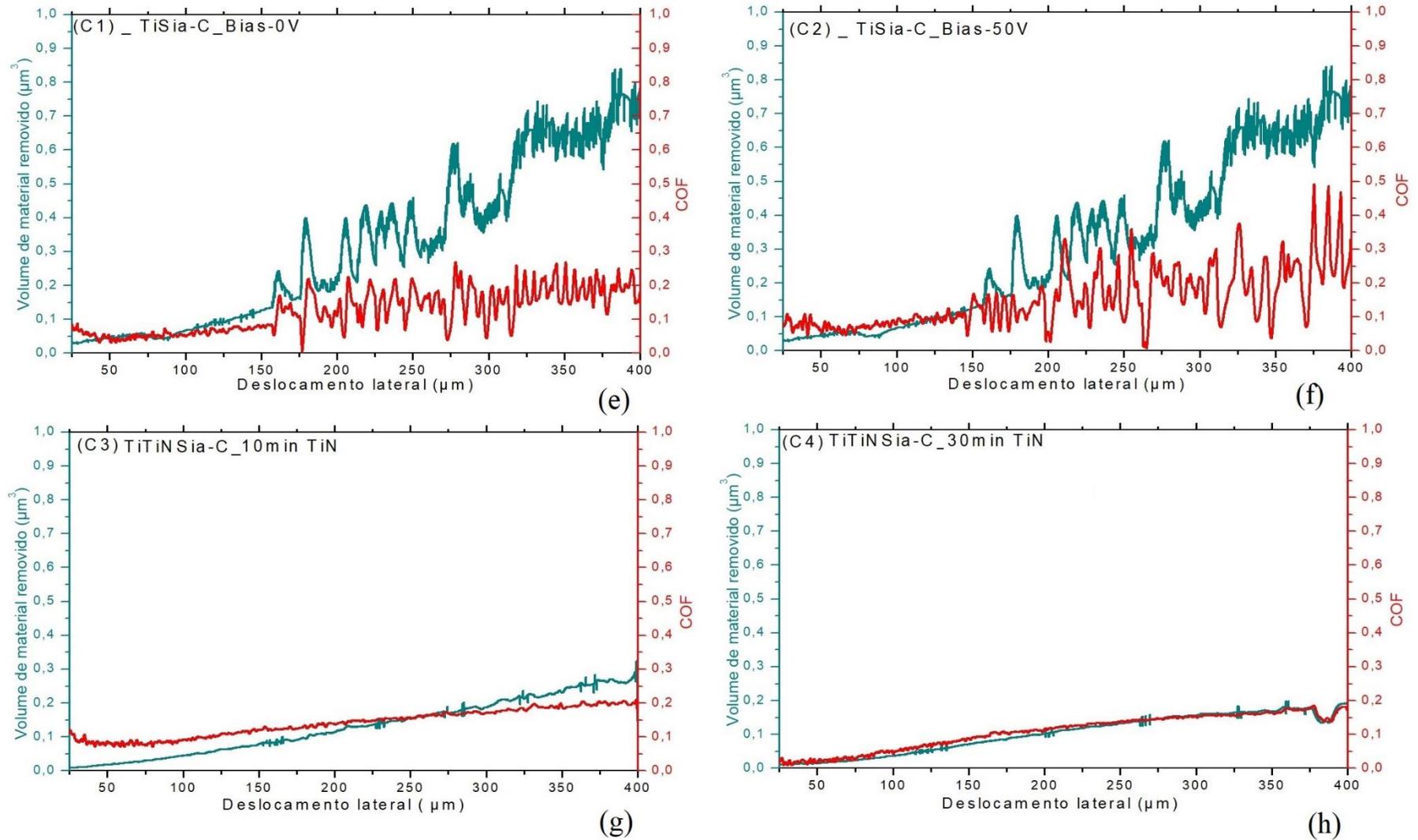


Figura 62 - Curvas de microrriscaamento obtidas da superfície de discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4: a) e e) revestimento C1; b) e f) revestimento C2; c) e g) revestimento C3; d) e h) revestimento C4.

Fonte: o Autor

A partir da Figura 61 é possível perceber que nos revestimentos C1 e C2 maiores áreas de seção transversal foram evidenciadas no início, meio e, final de risco do que na condição C3 e C4 devido a menores falhas na superfície causadas pelo endentador nestes revestimentos. A Figura 62 a, b, e, f exibem mudanças nas curvas de microrriscamento dos revestimentos nas condições C1 e C2. Essas mudanças na força tangencial, profundidade, volume de material removido, COF indicam as falhas de deslocamento do revestimento ao longo do deslocamento lateral. Com base na primeira mudança repentina, a carga crítica no revestimento C1 é de 40 mN (ver Figura 62 a), que é um pouco maior que a observada na amostra C2, onde carga crítica esteve em torno de 35 mN (Ver Figura 62 b). Esta mudança está relacionada com o *bias* de -50 V aplicado e menor espessura obtida na condição C2, uma vez que a composição das intercamadas e demais condições de deposição mantiveram-se inalteradas. De forma similar, o mesmo comportamento ocorreu quando foi examinado as curvas de macrorriscamento.

As Figura 62 c, d, g, h apresentam as curvas de microrriscamento dos revestimentos nas condições C3 e C4. Uma menor variação nas curvas de microrriscamento são observadas em relação a condição C1 e C2. A carga crítica em ambas as condições C3 e C4 ficaram em torno de 95 mN (ver Figura 62 c e d). Este aumento nas cargas críticas de C3 e C4 está relacionado a uma melhoria na resistência adesiva, uma vez que foi detectado falha nos revestimentos apenas nos finais das trilhas de riscamento, que já foram explicadas anteriormente com relação ao efeito da adição da intercamada de TiN neste sistema de revestimento.

6.8.2 Teste de microrriscamento com carga normal constante

Os testes de microrriscamento com carga normal constante foram realizados nas amostras do disco de Cu-Be polido sem revestimento na condição C0 com as cargas de 25, 50 e 100 mN. O endentador em cada uma destas condições de carga passou vinte vezes sobre a mesma superfície riscada. A fim de verificar o comportamento tribológico, bem como identificar os tipos e possíveis mecanismos de falhas, são apresentados nas Figuras 63, 64, 65 e 66 de forma detalhada utilizando micrografias obtidas por MEV e análise por perfilometria óptica 3D das falhas geradas pelo teste de microrriscamento e, também, os perfis e a profundidade.

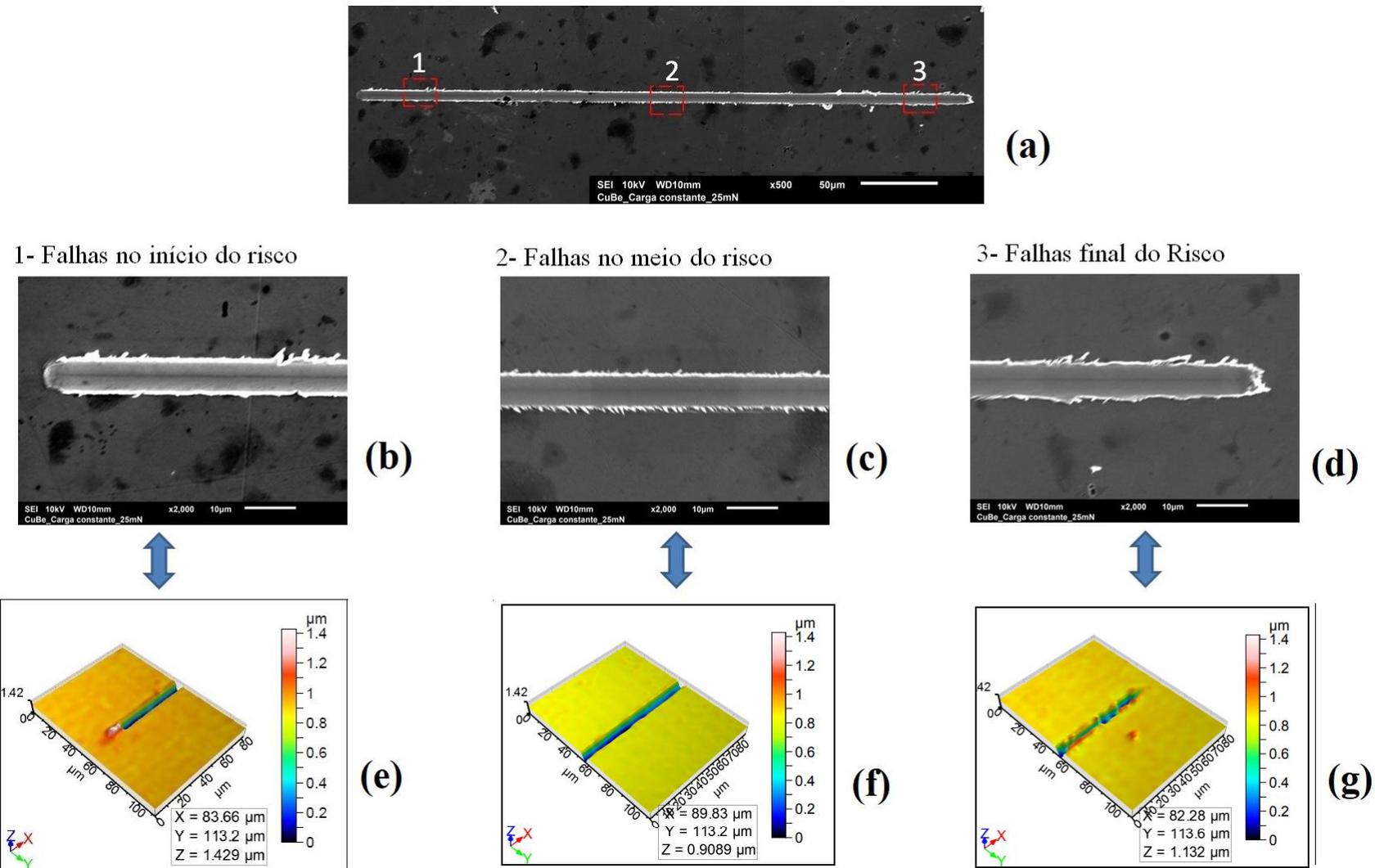


Figura 63 Análise da trilha de riscamento do disco Cu-Be polido sem revestimento na condição C0 com carga normal constante de 25 mN: (a) Trilha total do filme, MEV, elétrons secundários, 10 kV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, elétrons secundários, 10 kV.

Fonte: o Autor

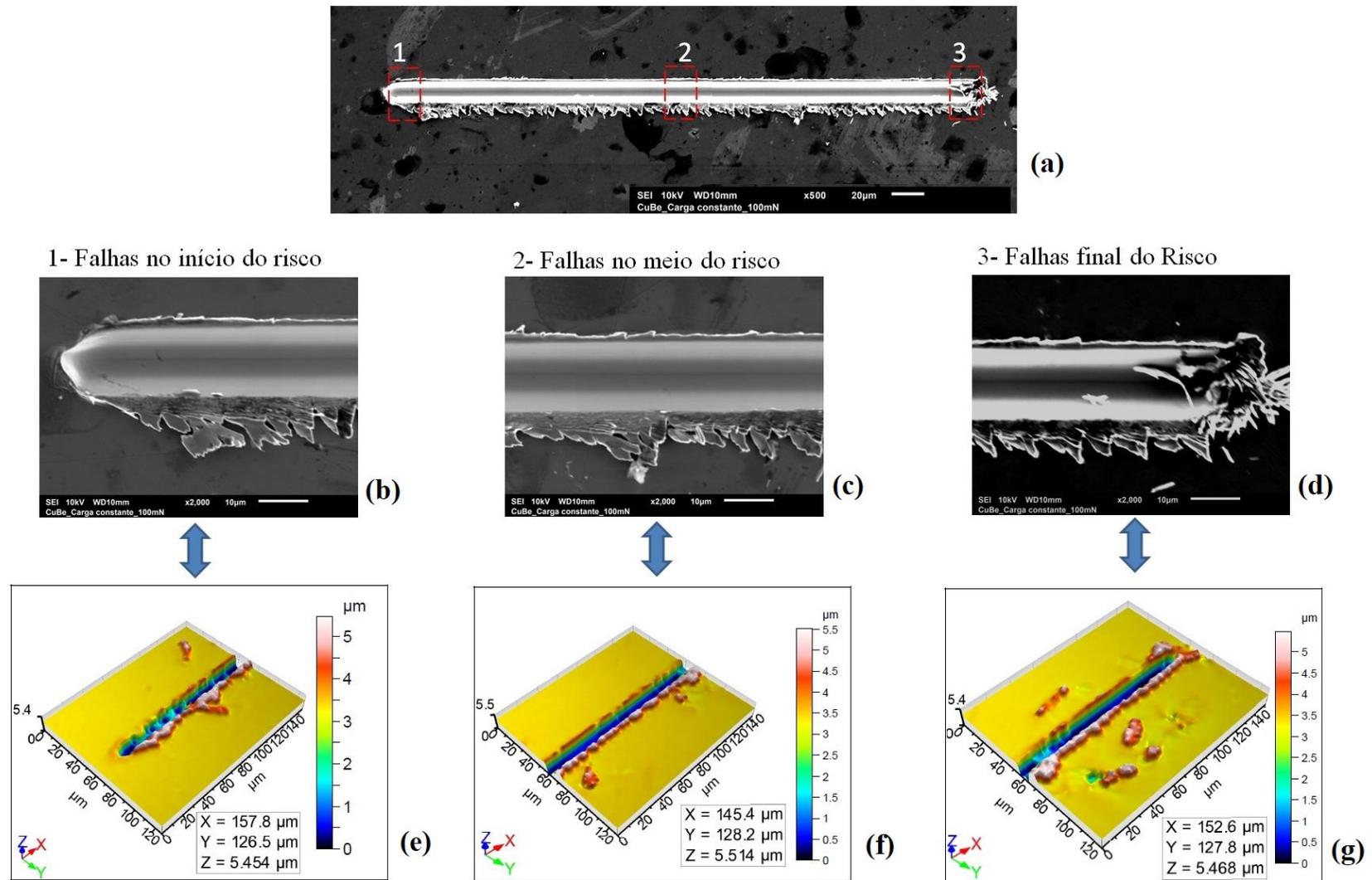


Figura 65 - Análise da trilha de riscamento do disco Cu-Be polido na condição C0 com carga normal constante de 100 mN: (a) Trilha total do filme, MEV, elétrons secundários, 10 kV; (b), (c), e (d) Regiões do início meio e final da trilha de riscamento MEV, elétrons secundários, 10 kV.

Fonte: o Autor

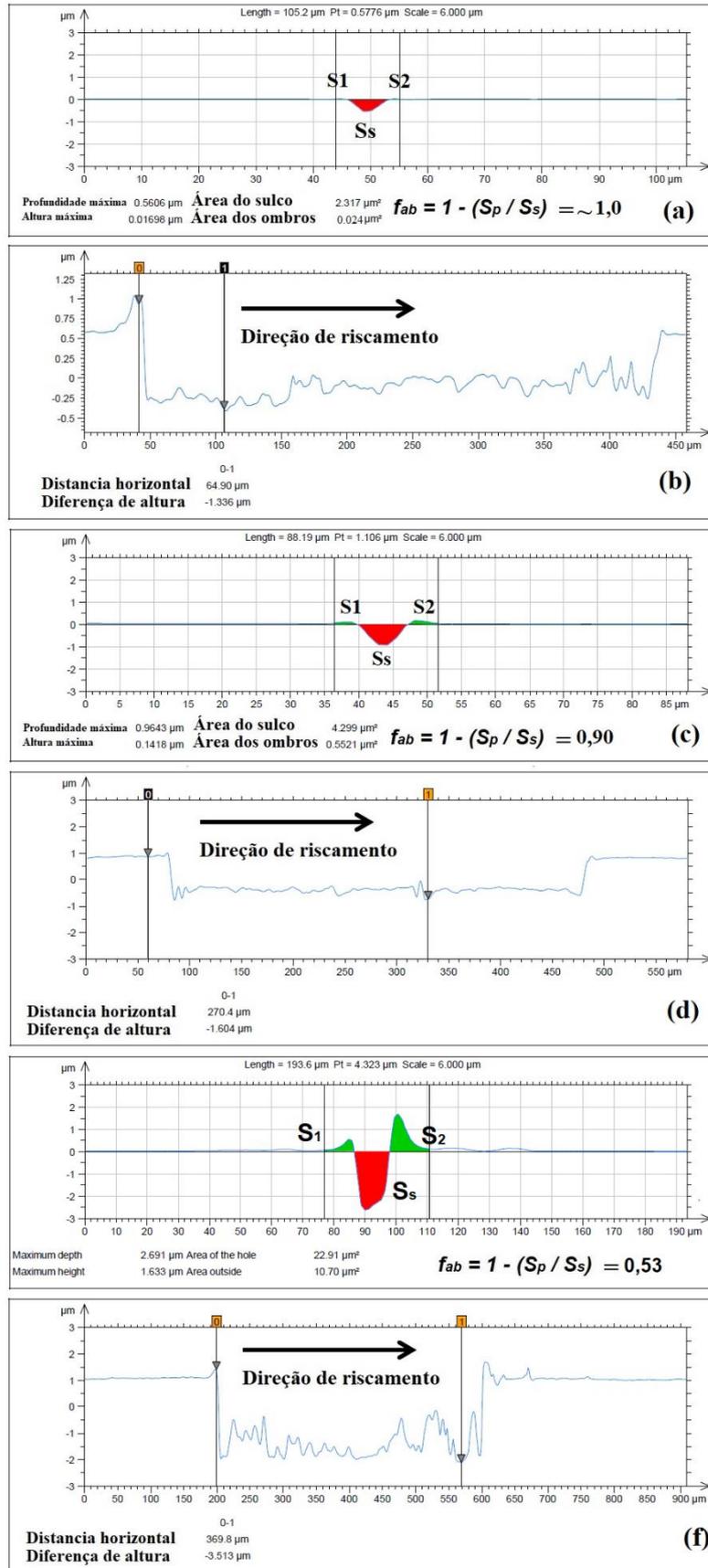


Figura 66 - Corte das seções transversais e perfil longitudinal das distâncias e profundidades da trilha de microrriscaamento em disco polido da liga Cu-Be sem revestimento na condição C0 com carga normal constante de: (a) e (b) 25mN, (c) e (d) 50 mN; (e) e (f) 100mN
 Fonte: o Autor

O cálculo de $f_{ab} = 1,0$ na condição com carga normal de 25 mN indica que ocorreu apenas o desgaste por abrasão, ocorrendo microcorte. No entanto, de acordo com as análises das Figura 63 a, b, c e d foi possível observar deformação plástica em todas as regiões (início, meio e final) da trilha de riscamento e pequena formação de *pile-up*, o que é confirmado na Figura 66 a. Na trilha de riscamento também foi identificado, nas micrografias de MEV, partículas resultantes de desgaste indicando desgaste por abrasão com formação de microcorte. De forma similar ao riscamento na escala macro, no final das trilhas ocorreu acúmulo de material com o mecanismo de formação de proa, conforme indicam as Figura 63 e e 63 g. Portanto, em uma única trilha de microrriscamento no substrato da liga de Cu-Be foram identificados vários tipos de falhas devido a ação do endentador e dos parâmetros utilizados no ensaio. Na condição de carga constante de 50 mN, o resultado de $f_{ab} = 0,90$ indica que está muito próximo de ter ocorrido apenas microcorte. Porém, ao longo da trilha de riscamento, como pode ser observado nas Figuras 63 e 65 ocorreu, além do microcorte, a formação de *pile-up* e o mecanismo de formação de proa nas extremidades do risco. Para a condição de C0 com carga constante de 100 mN, o valor de $f_{ab} = 0,53$ foi encontrado, indicando que ocorreu o mecanismo de microsulcamento e corte. Neste caso, a observação das Figuras 64 e 65 revelaram que outros fenômenos como micro-corte, formação de *pile-up* e proa ocorreram ao longo da trilha de riscamento.

Portanto, os resultados de f_{ab} não são adequados para os ensaios realizados com múltiplas passadas e carga normal constante e não foi utilizado para corrigir o valor do coeficiente de desgaste específico, k deste trabalho para a condição C0.

Na Figura 67 são apresentadas as curvas de microrriscamento para o disco de Cu-Be na condição C0, que foram geradas com os dados da, força normal constante de 25 mN, 50 mN e 100 mN em função do deslocamento lateral, força tangencial, coeficiente de atrito, profundidade de penetração, volume de material removido, sendo todos respectivos a última passada do endentador (20º passe).

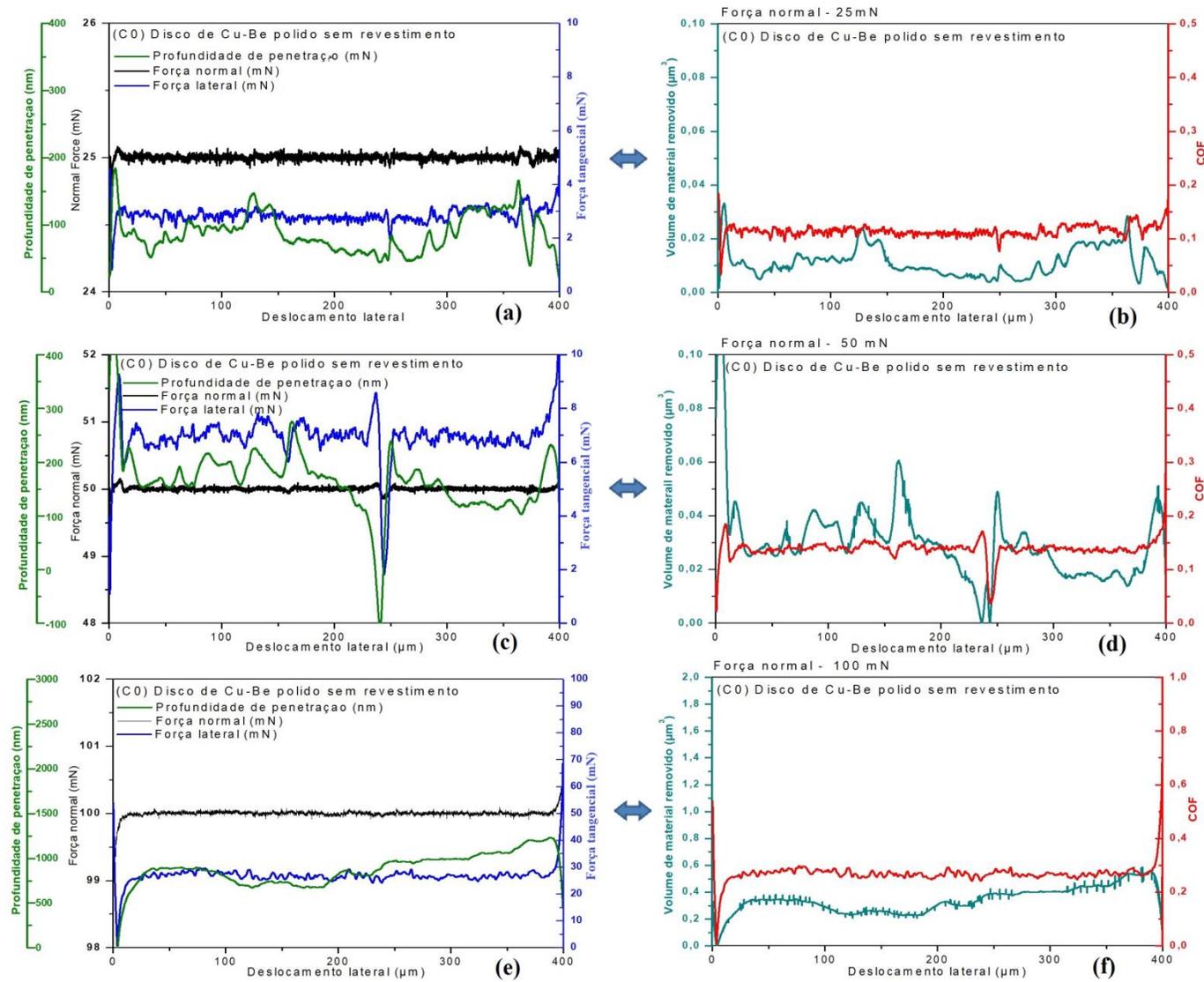


Figura 67 - Curvas de micro riscamento do disco de Cu-Be polido na condição C0 com carga normal constante de 25 mN, 50 mN e 100 mN
Fonte: o Autor

Os resultados das curvas de microrriscamento, mostradas na Figura 67a até 67f, exibem mudanças na profundidade de penetração, força tangencial, quantidade de material removido e coeficiente de atrito em função da carga normal constante de 25 mN, 50 mN e 100 mN nas amostras testadas dos discos da liga Cu-Be sem revestimento na condição C0. Essas mudanças na força lateral, profundidade, volume de material removido, COF ao longo do deslocamento lateral também estão relacionadas com os tipos e possíveis modos de falhas apresentados. Foi observado que quanto maior é o valor de carga aplicada, também maiores foram as falhas ocorridas ao longo da trilha de riscamento e nas extremidades do risco para a condição C0.

Os testes de microrriscamento com carga normal constante de 25mN foram realizados nas amostras dos discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1 e C2 e com cargas normais constantes de 25mN, 50mN e 100mN em discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C3 e C4. Nos discos C1 e C2 foram realizados apenas com 25 mN porque os filmes delaminaram completamente, como será apresentado. Em todos os ensaios foram realizados 20 passes com o endentador sobre a mesma superfície riscada. A fim de verificar o comportamento tribológico e a resistência adesiva, as amostras riscadas foram examinadas utilizando micrografias de MEV e por AFM (microscopia de força atômica). As falhas geradas pelo teste de microrriscamento e, seus respectivos mecanismos, são apresentados nas Figuras 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74 e 75 ao longo da trilha de riscamento. Também são exibidos os perfis médios das seções transversais e perfil longitudinal das distâncias e profundidades da trilha de microrriscamento nos discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1 a C4.

Por fim são apresentadas as curvas de microrriscamento na Figura 76 com carga normal constante de 25mN realizadas nas amostras dos discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C1 e C2 e, também, com cargas normais constantes de 25mN, 50mN e 100mN em discos da liga Cu-Be revestidos nas condições C3 e C4.

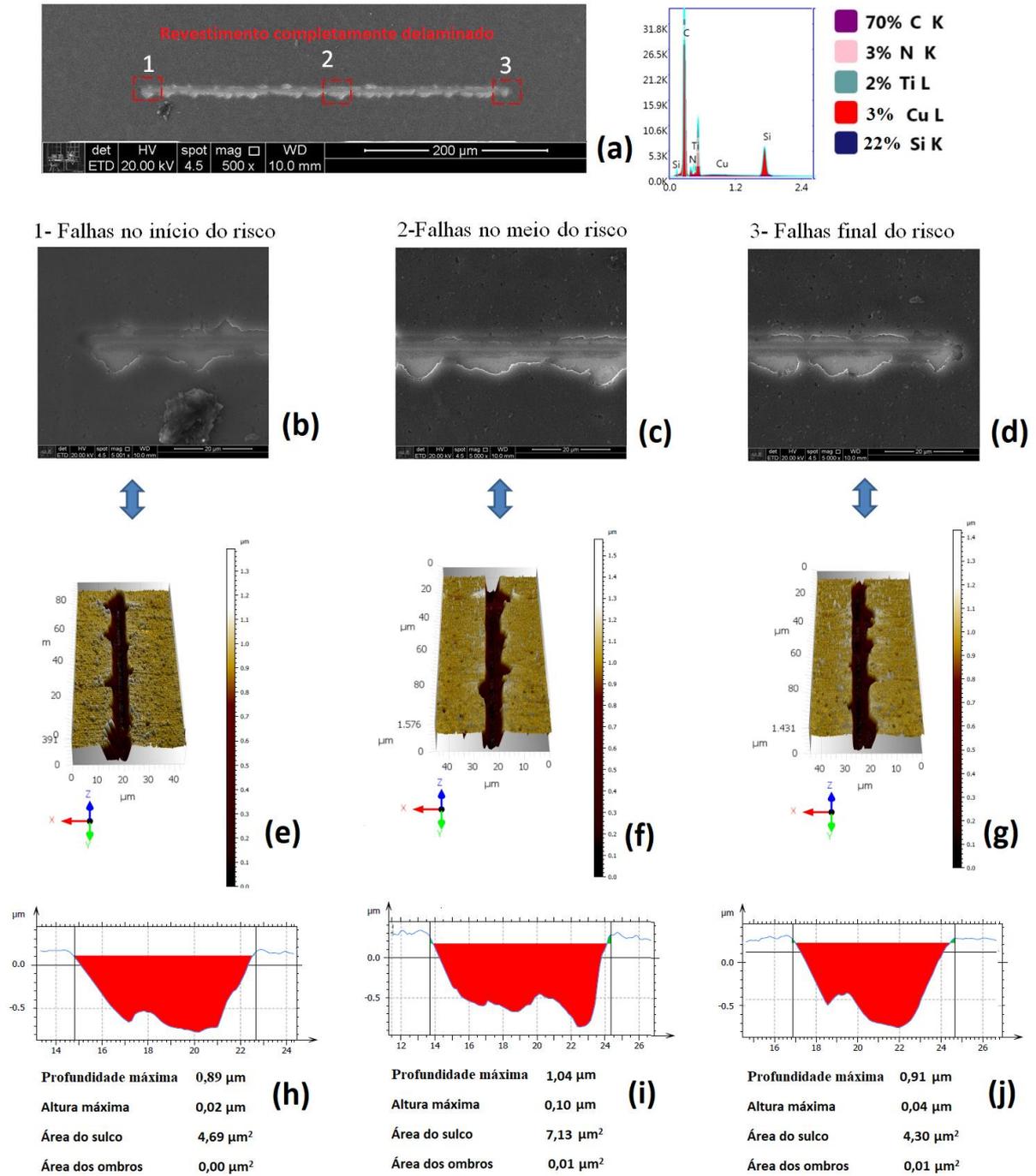


Figura 68 – Microrrisamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C1 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10vV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h), (i) e (j). cortes das seções transversais

Fonte: o Autor

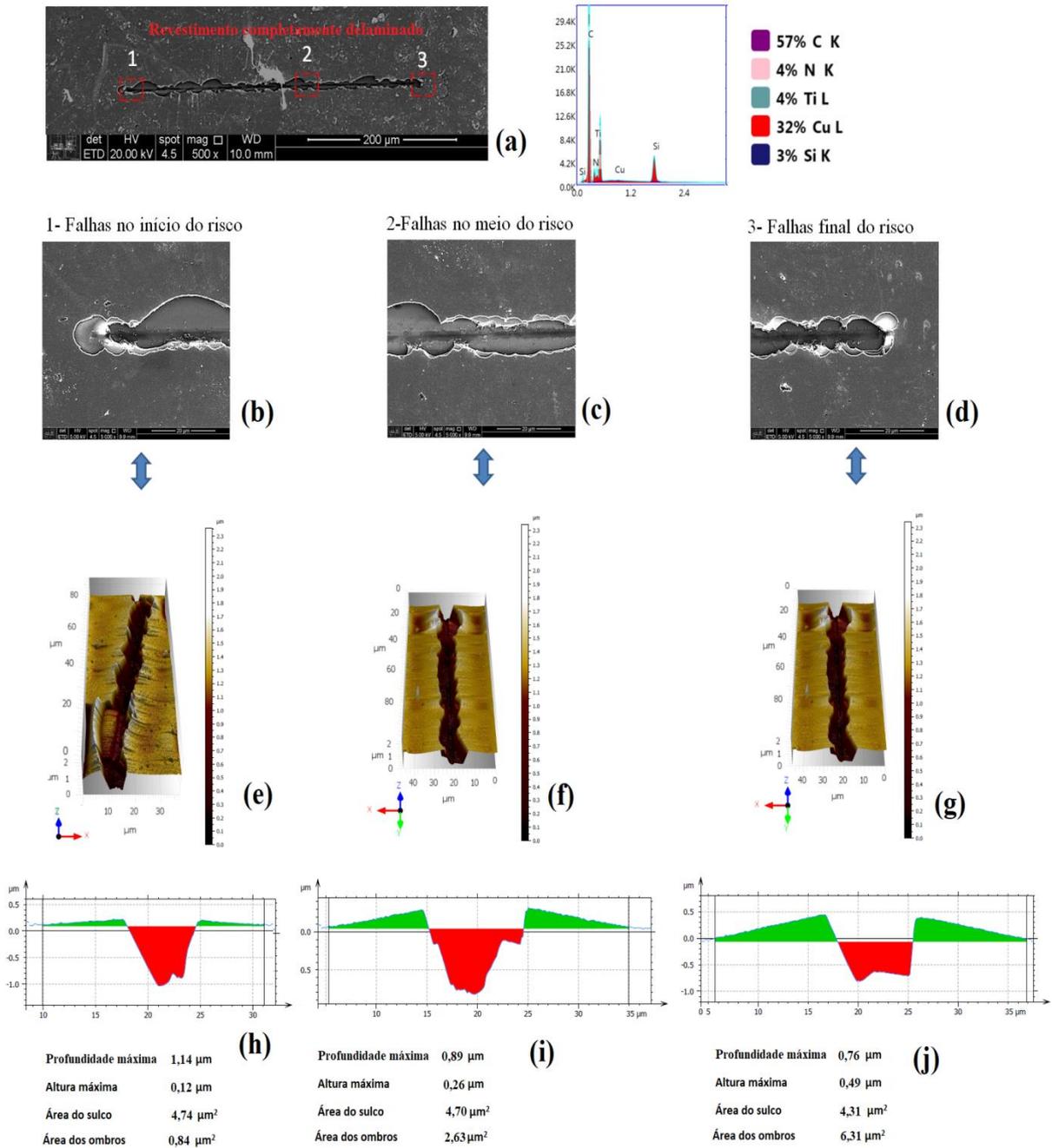


Figura 69 – Microrriscaamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C2 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h), (i) e (j). Perfis médios das seções transversais.
Fonte: o Autor

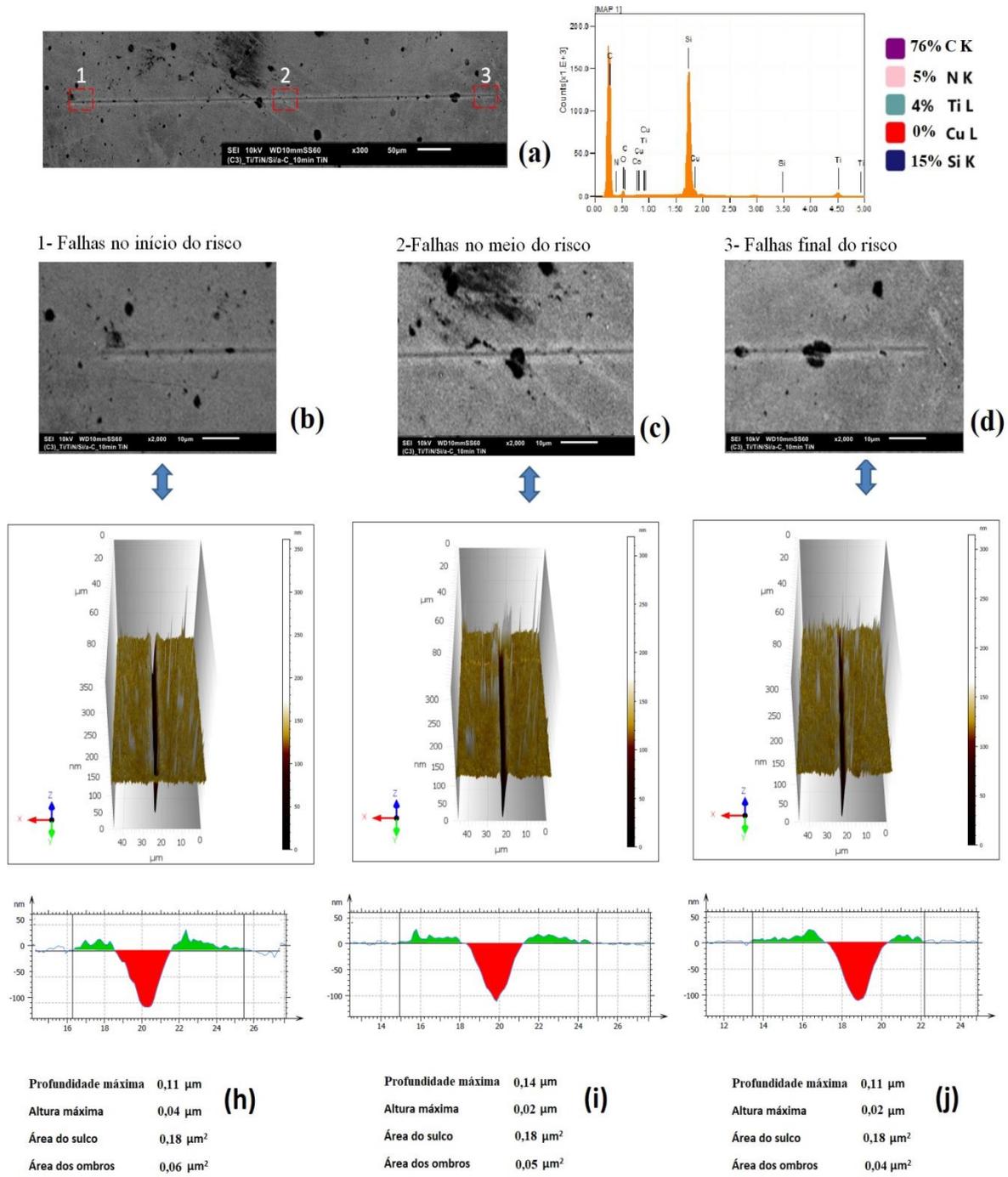


Figura 70 - Microrrisamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C3 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h), (i) e (j). Perfil médio da seção transversal.

Fonte: o Autor

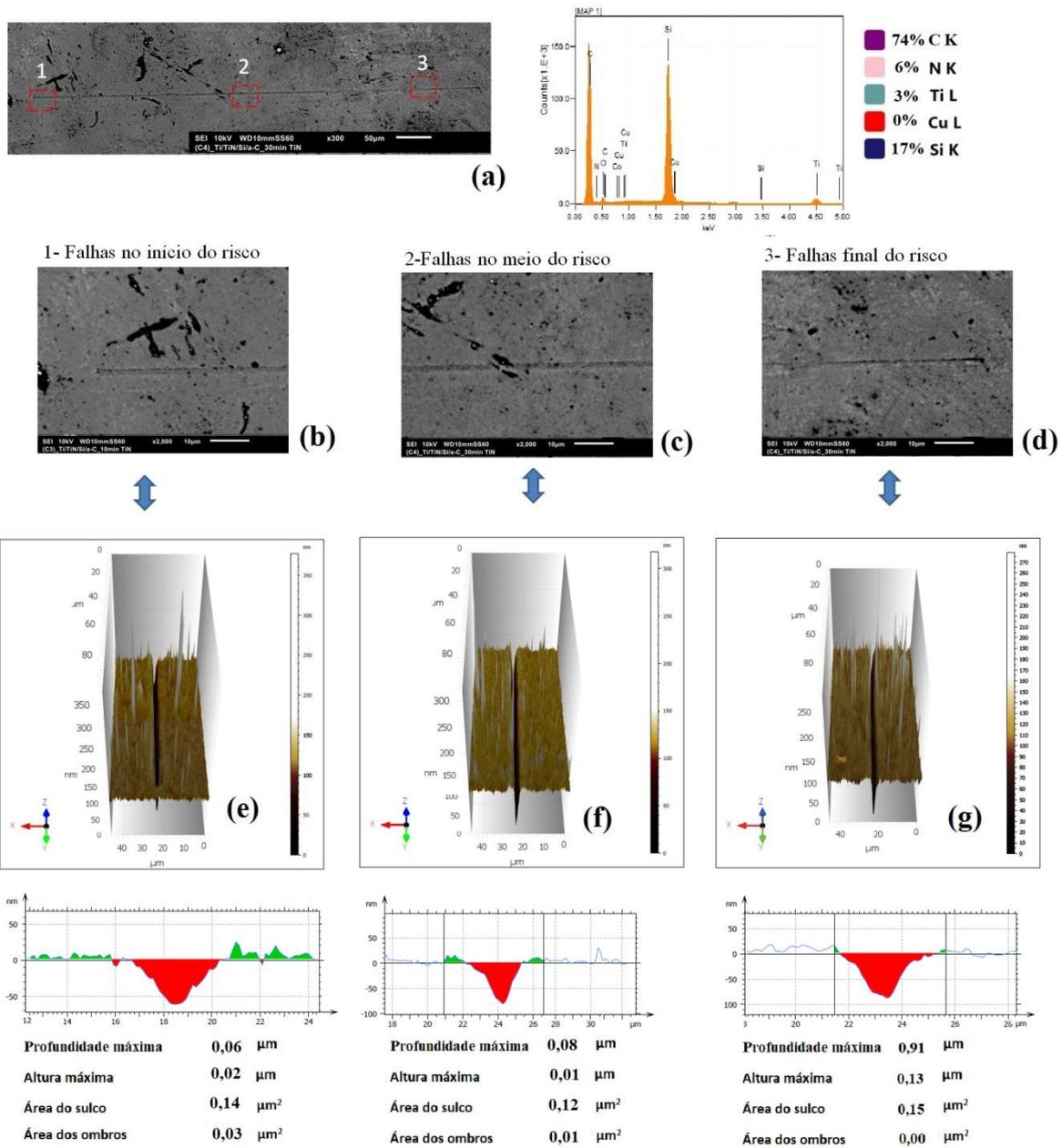


Figura 71 - Microrrisamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C4 com carga normal constante de 25 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal.

Fonte: o Autor

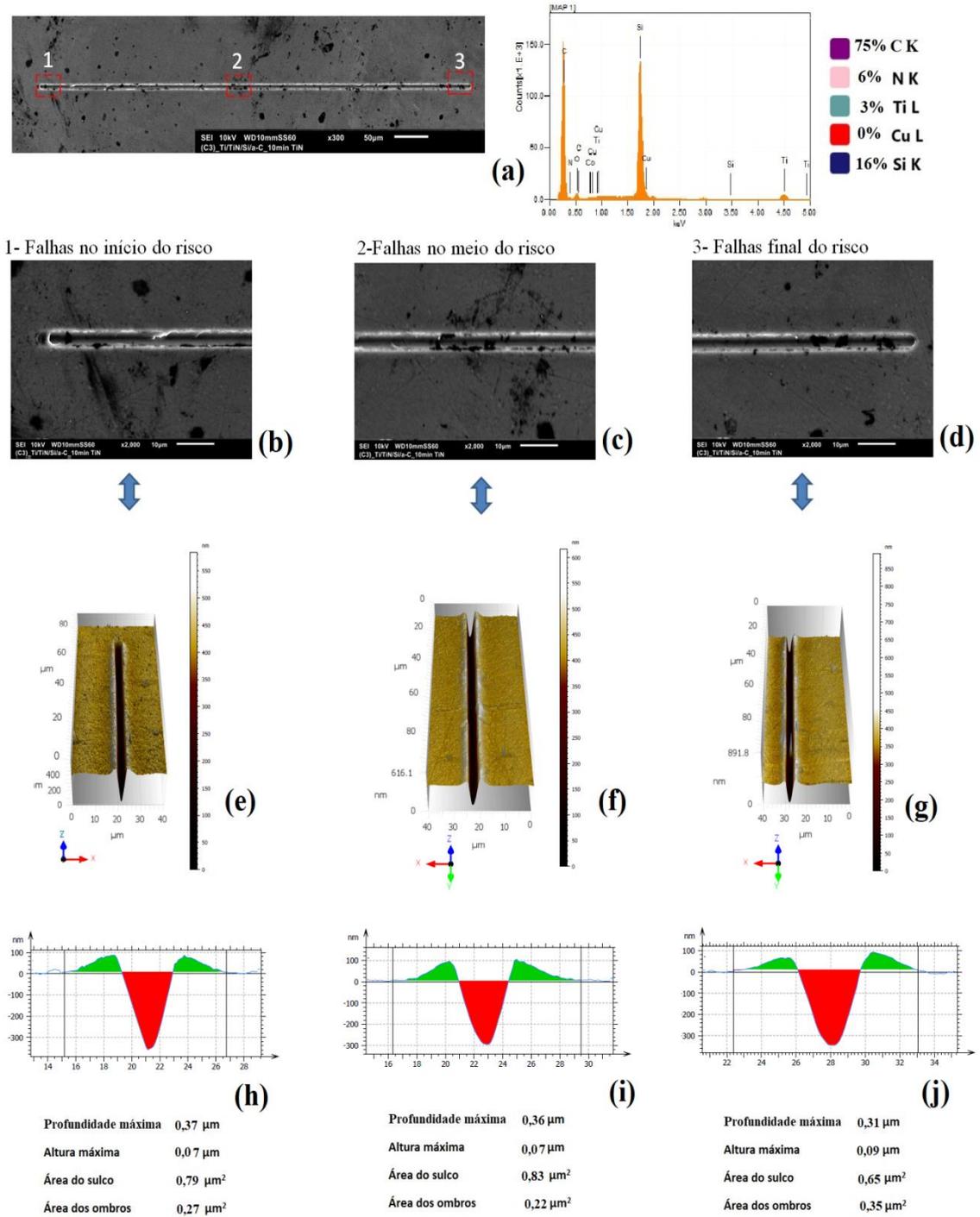


Figura 72 - Microrrisco do disco da liga Cu-Be revestido na condição C3 com carga normal constante de 50 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal.

Fonte: o Autor

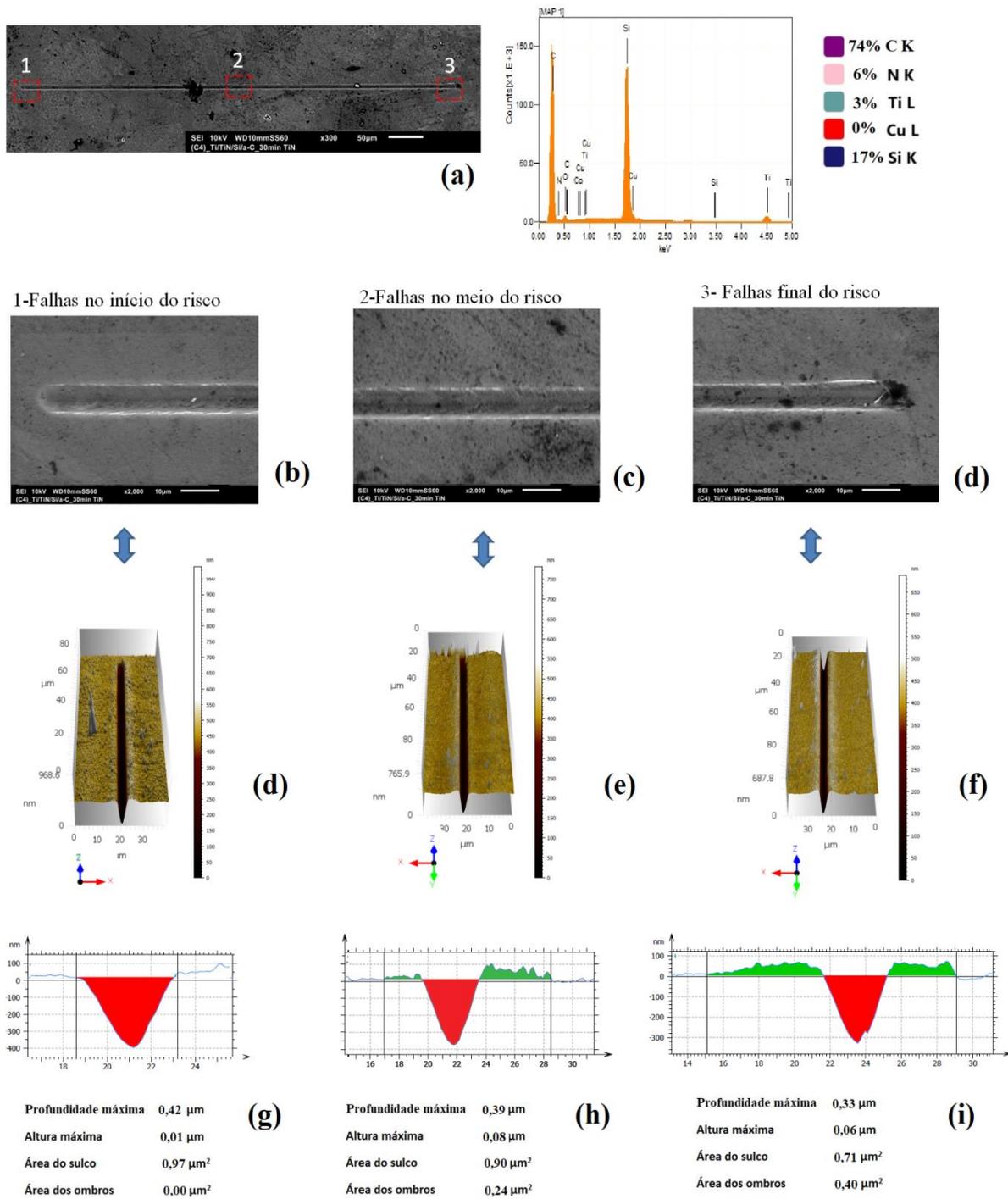


Figura 73- Microrrisco do disco da liga Cu-Be revestido na condição C4 com carga normal constante de 50 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal.

Fonte: o Autor

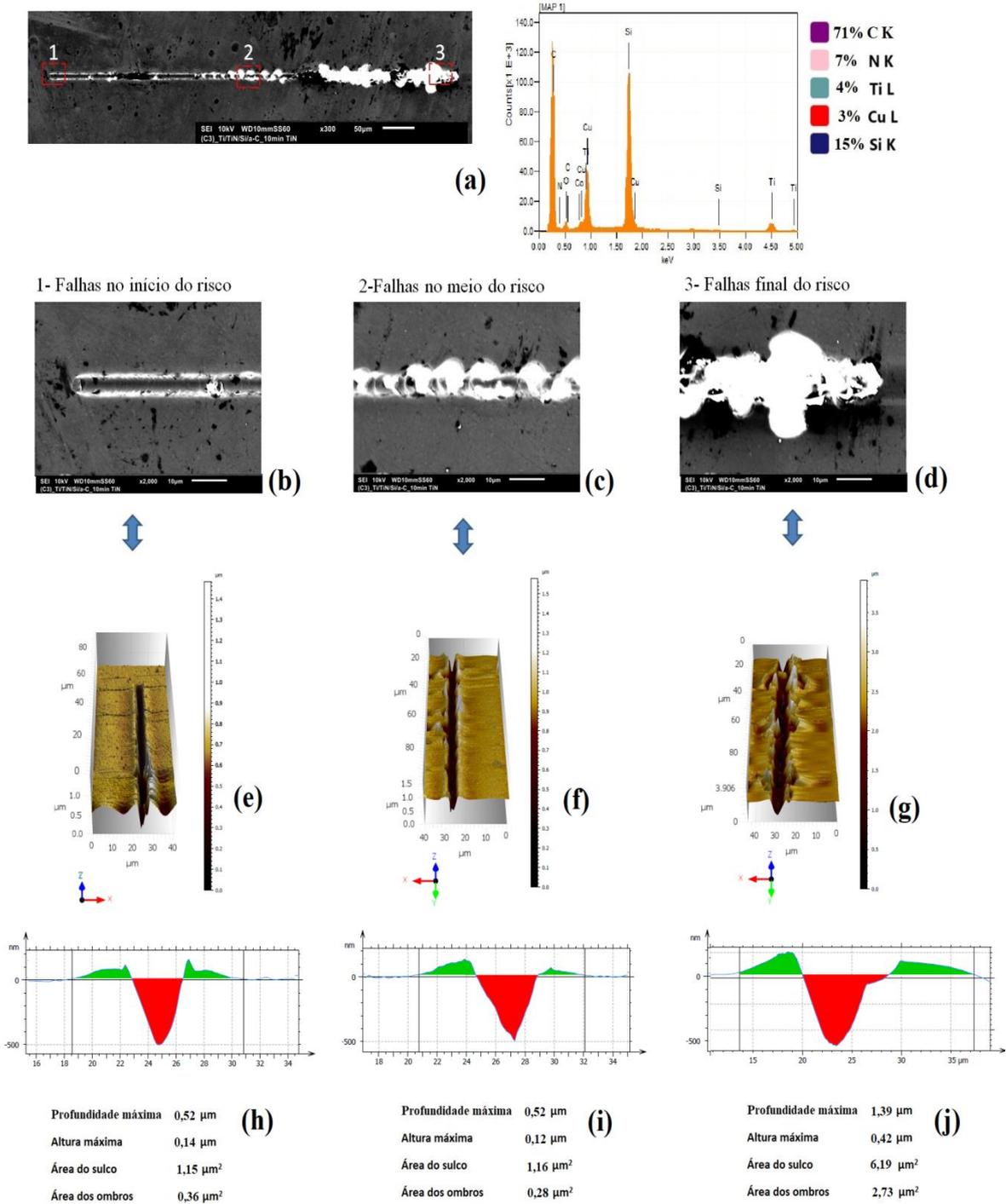
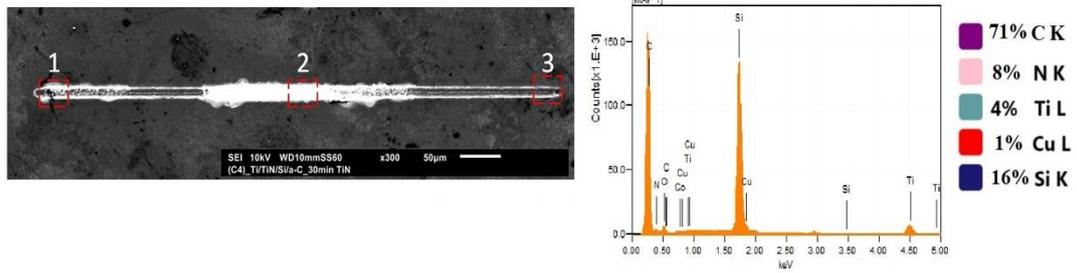
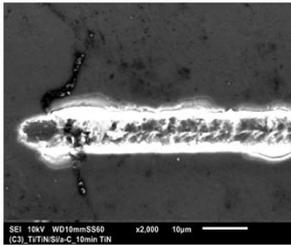


Figura 74 - Microrrisamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C3 com carga normal constante de 100 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal.

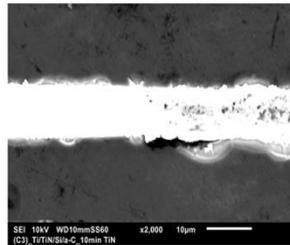
Fonte: o Autor



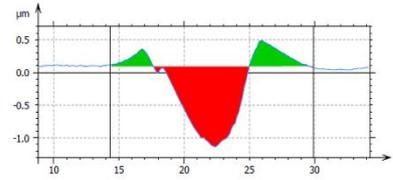
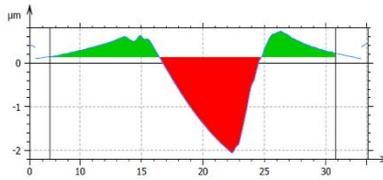
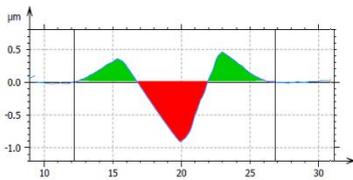
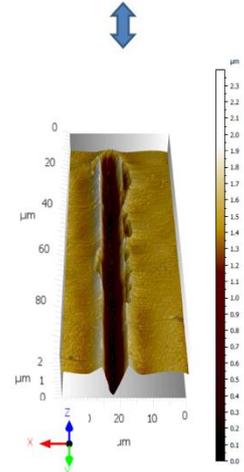
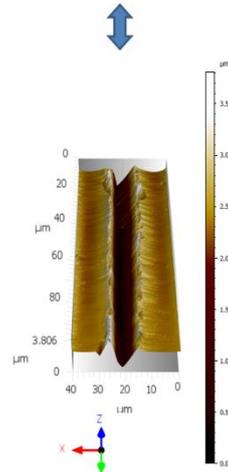
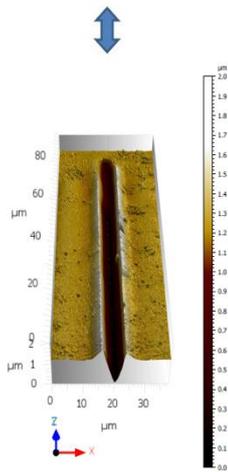
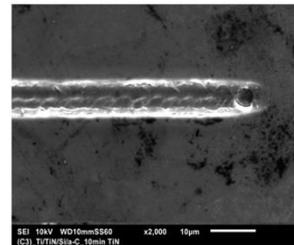
1- Falhas no início do risco



2- Falhas no meio do risco



3- Falhas final do risco

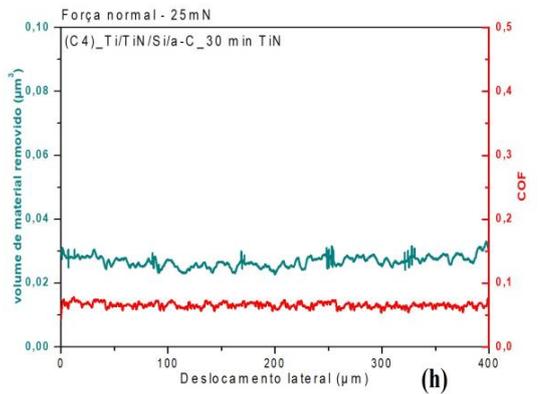
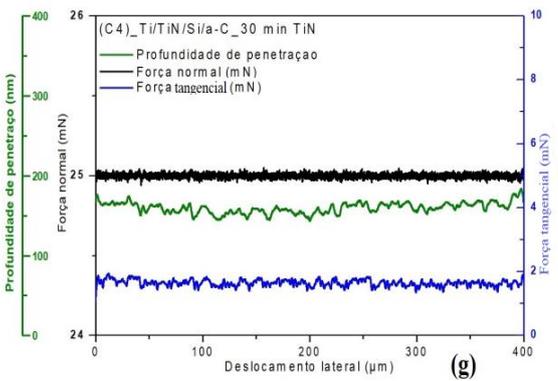
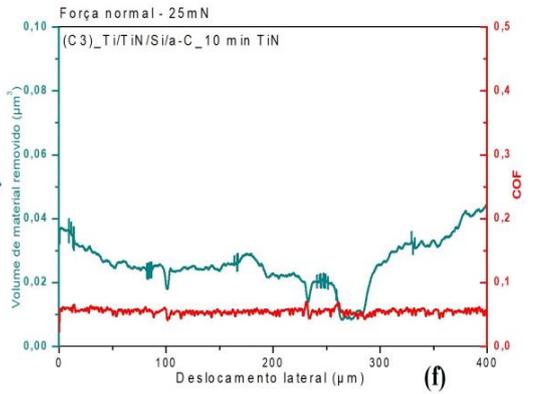
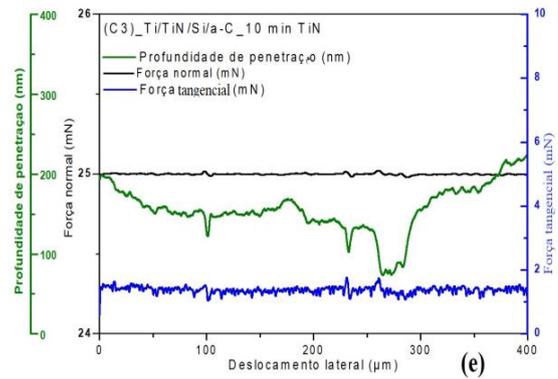
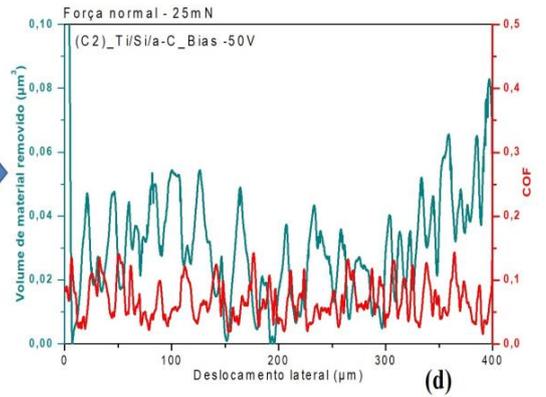
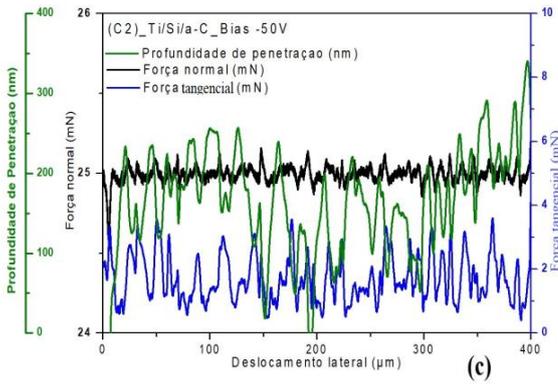
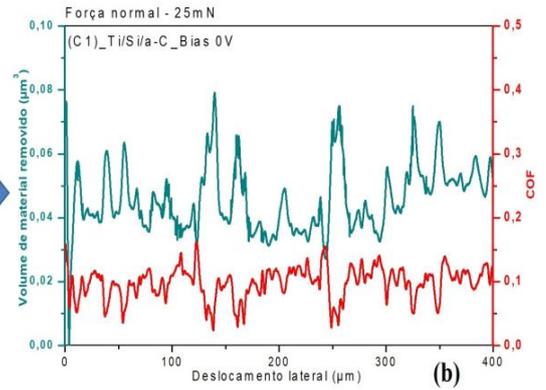
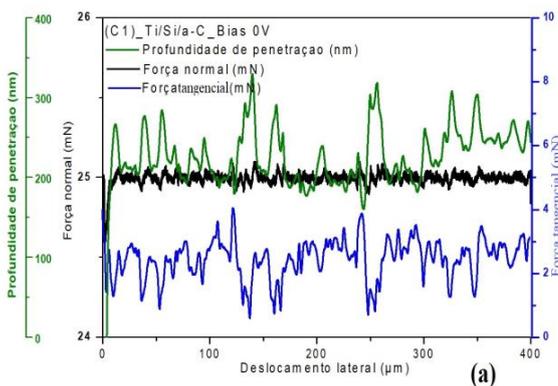


Profundidade máxima	0,93 μm
Altura máxima	0,43 μm
Área do sulco	2,74 μm ²
Área dos ombros	1,54 μm ²

Profundidade máxima	2,22 μm
Altura máxima	0,57 μm
Área do sulco	10,30 μm ²
Área dos ombros	3,93 μm ²

Profundidade máxima	1,24 μm
Altura máxima	0,38 μm
Área do sulco	5,25 μm ²
Área dos ombros	1,21 μm ²

Figura 75 - Microrrisamento do disco da liga Cu-Be revestido na condição C4 com carga normal constante de 100 mN: (a) Micrografia MEV-FEG com EDS de todo o risco, elétrons secundários, 10kV; (b), (c) e (d) Micrografias MEV-FEG das regiões com falhas, elétrons secundários, 10kV; (e), (f) e (g) Topografia em 3D obtida por AFM (Microscopia de Força Atômica) no modo intermitente ao longo de seções do comprimento do risco; (h). Perfil médio da seção transversal.
Fonte: o Autor



continua

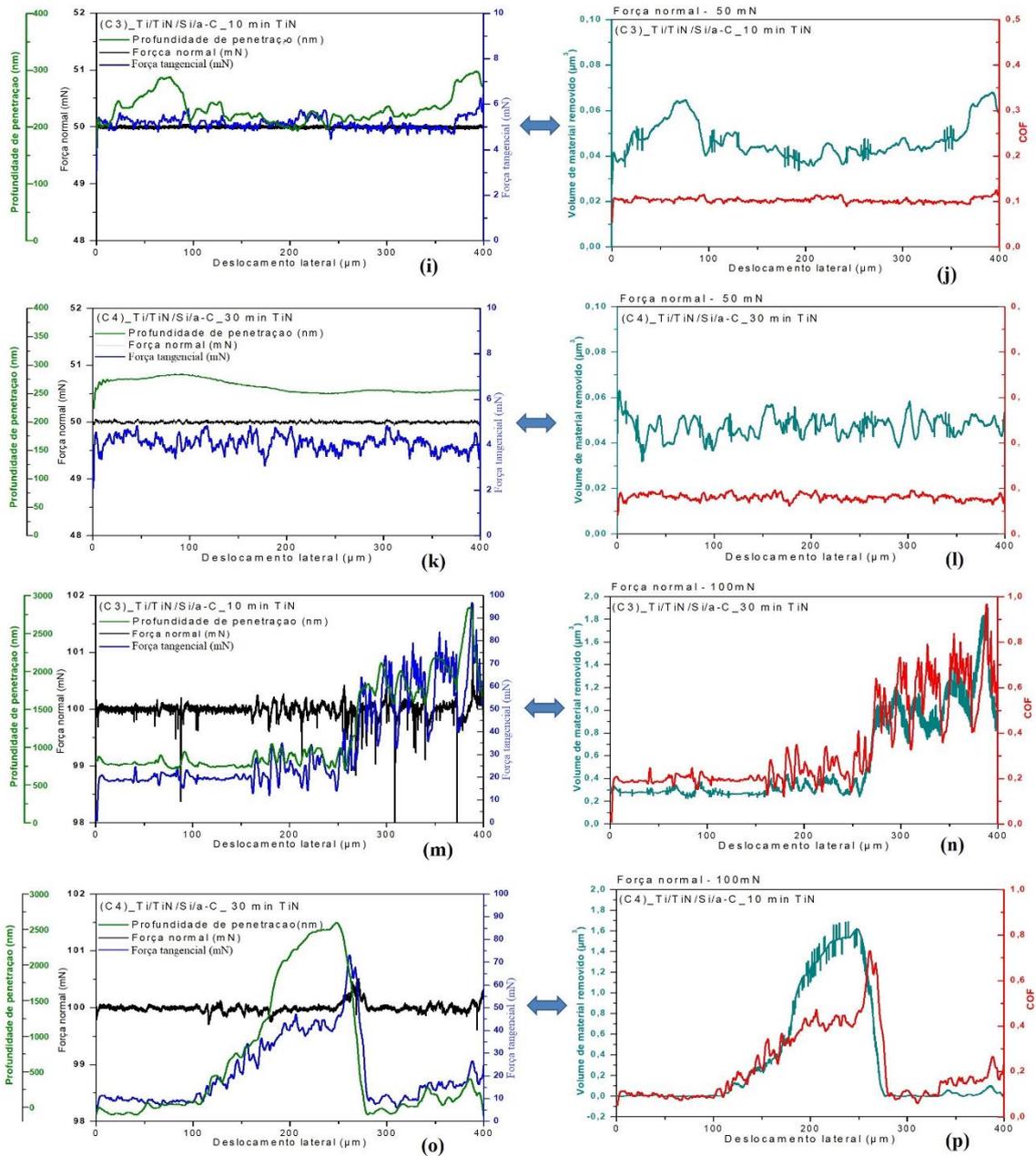


Figura 76 –Curvas de microrrisamento com carga normal constante nas condições: (a) e (b) C1 – 25mN; (c) e (d) C2 – 25 mN; (e) e (f) C3 – 25 mN; (g) e (h) C4 – 25 mN; (i) e (j) C3 - 50 mN; (k) e (l) C4 - 50 mN; (m) e (n) C3 – 100 mN; (o) e (p) C4 – 100mN.

Fonte: o Autor

A partir das análises das Figuras 68, 69, 70 e 71 é possível observar que para as cargas normais constantes de 25 mN aplicadas nos revestimentos C1 e C2 o filme delaminou e o substrato da liga de Cu-Be foi exposto. Devido a delaminação do filme, a ação do penetrador sobre o substrato gerou a formação de *pile-up* e deformação plástica mais pronunciada na condição C2. Em relação as curvas de riscamento (ver Figura 76) foi observado mudanças bruscas na força tangencial, no

volume de material removido e no coeficiente de atrito (COF) ao iniciar o ensaio e permanecendo este comportamento até o seu final.

Nas condições C3 e C4, os filmes não apresentaram falhas de deslocamento quando foram aplicadas as cargas de 25 e 50 mN e não foi identificado, na avaliação por EDS, o elemento cobre, indicando que o substrato não foi exposto. Nas micrografias de C3 e C4, com a carga de 50 mN, foram reveladas microtrincas e deformações plásticas com pequena formação de *pile-up*. As curvas de riscamento das amostras dos revestimentos nas condições C3 e C4 com carga de 25 mN mostraram uma maior estabilidade na força tangencial, na profundidade de penetração e no COF quando comparadas a carga aplicada de 50 mN. Os resultados com a aplicação da carga normal constante de 100 mN nos revestimentos C3 e C4 causaram delaminação em ambos as condições. O substrato foi exposto, o que foi confirmado pela presença do cobre nas análises de EDS. As curvas de riscamento (ver Figura 76 n, o e p) mantiveram-se estáveis até um deslocamento lateral de aproximadamente 100 nm e depois houve um aumento na força tangencial, profundidade de penetração, COF e volume de material removido.

Na Figura 77 são apresentados os resultados comparativos do efeito do número de passes e da carga normal aplicada no ensaio de microrriscamento nas condições C0 (disco de cobre-berílio polido sem revestimento) e C4 (disco de cobre polido com revestimento de Ti/TiN/Si/a-C), ambos com 0 V de bias aplicado, com relação ao coeficiente de desgaste específico k (mm^3/Nm) e do volume de material removido (μm^3). A seleção das condições C0 e C4 foi para comparar o melhor tipo de revestimento (C4), com base nos resultados, e o substrato.

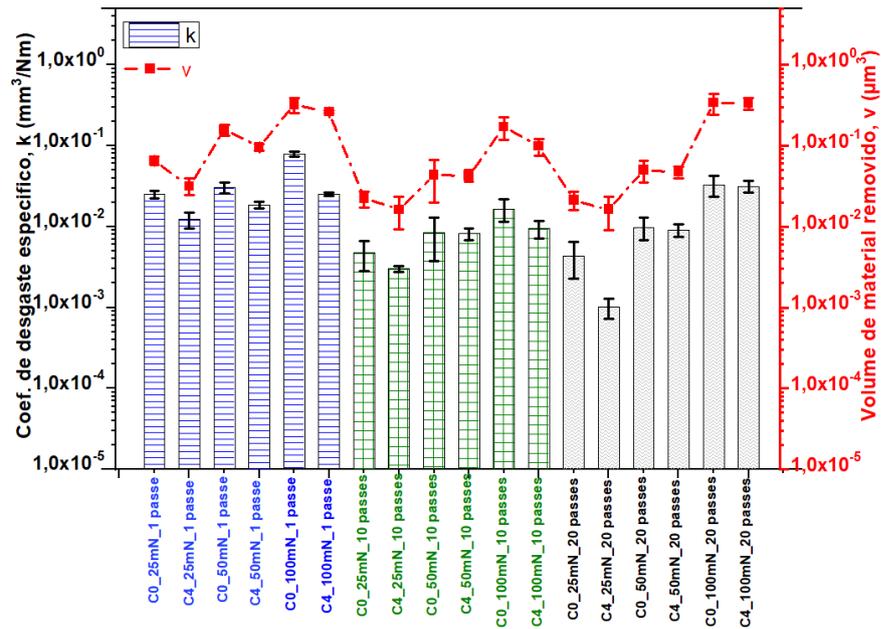


Figura 77 –Efeito do número de passes e da carga normal aplicada no ensaio de micro riscamento nas condições C0 e C4.

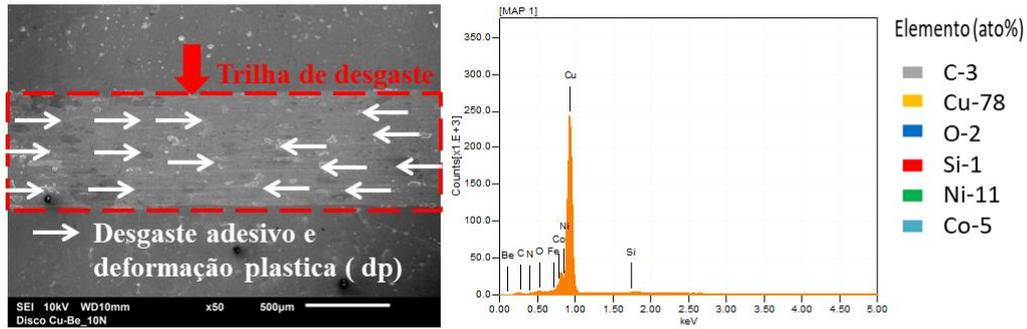
Fonte: o Autor

A partir da análise da Figura 77 foi observado que no primeiro passe do endentador, o k e v tiveram maiores valores do que nas passadas de 10 e 20 vezes. Este resultado também foi encontrado por (MACHADO et al., 2021). Na análise seguinte, com 10 passes, obteve-se os melhores resultados tanto no substrato quanto no revestimento, pois ocorreu estabilidade dos valores de k e v. Isto pode ter ocorrido no substrato devido ao renovamento da superfície causado pelo encruamento. Por outro lado, no revestimento pode ter ocorrido o processo de grafitação. Na condição com 20 passes e 100 mN, os valores de k e v voltaram a aumentar, possivelmente devido ao destacamento do material da superfície do substrato e delaminação do filme.

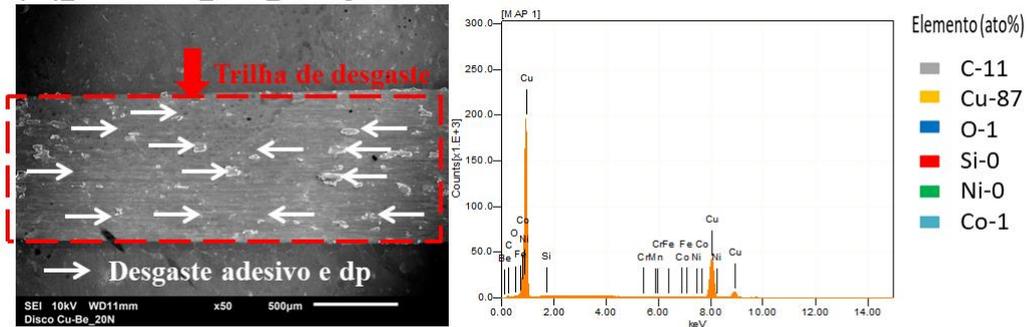
6.9 Ensaio tribológico de desgaste (*Wear test*)

Os testes de desgaste foram realizados em discos revestidos nas condições C0, C1, C2, C3 e C4 em contato com esfera de aço AISI 52100 sem revestimento, aplicando carga normal de 10 e 20 N. Os testes foram feitos utilizando o tribômetro UMT-2 da Bruker Corporation com movimento alternado. Na Figura 78 são mostradas micrografias de MEV com uso de EDS, as respectivas falhas e composição química da superfície da trilha de desgaste, do disco polido na condição C0 sem revestimento e, também, da esfera de aço AISI 52100.

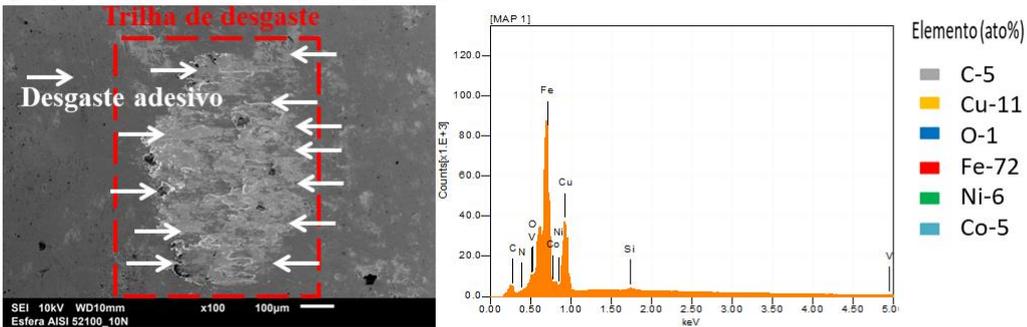
(C0)_Disco Cu-Be_10N _ Micrografia MEV e análise EDS



(C0)_Disco Cu-Be_20N _ Micrografia MEV e análise EDS



(C0)_Esfera aço AISI 52100_10N _ Micrografia MEV e análise EDS



(C0)_Esfera aço AISI 52100_20N _ Micrografia MEV e análise EDS

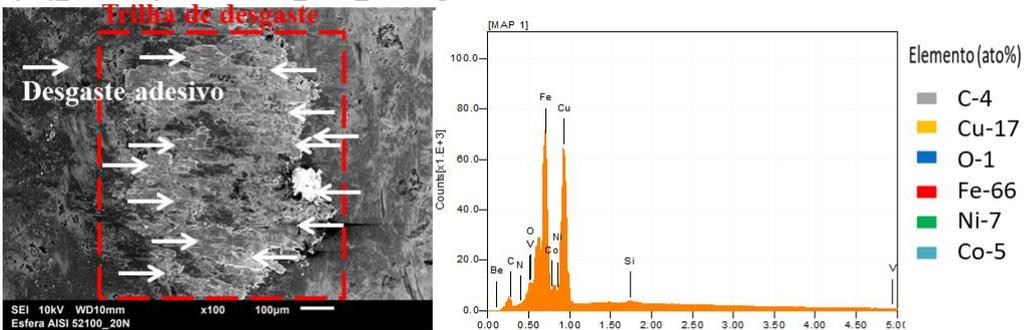


Figura 78 - Imagens das trilhas de desgaste do disco polido e aço AISI 52100 com cargas aplicadas de 10 e 20N. MEV-EDS, elétrons secundários, 10kV.

Fonte: o Autor

Conforme análise das trilhas de desgaste da Figura 78 do disco de Cu-Be polido, em ambas as cargas de 10 e 20N, prevaleceram falhas por deformação plástica e desgaste adesivo na superfície. Pode-se notar também que a área da trilha

foi aumentada quando testada na condição de 20N. Nas esferas foi observada transferência do material do disco para esfera, conforme mapa EDS da superfície da esfera há percentual de 11 at.% para o cobre na superfície da esfera testada com 10N e aumentou para 17 at.% de cobre, quando foi aumentada a carga para 20N no ensaio. Ao mesmo tempo, foi reduzido a o teor de ferro na superfície da esfera. Adicionalmente também foram observados pelos resultados do EDS da superfície das esferas que elementos como níquel e cobalto estavam presentes, no entanto fazem parte da composição do material do disco da liga Cu-Be. Na Figura 79 são exibidas as imagens 3D e de perfil do disco de Cu-Be polido aplicando as cargas de 10 e 20 N no ensaio de movimento alternado.

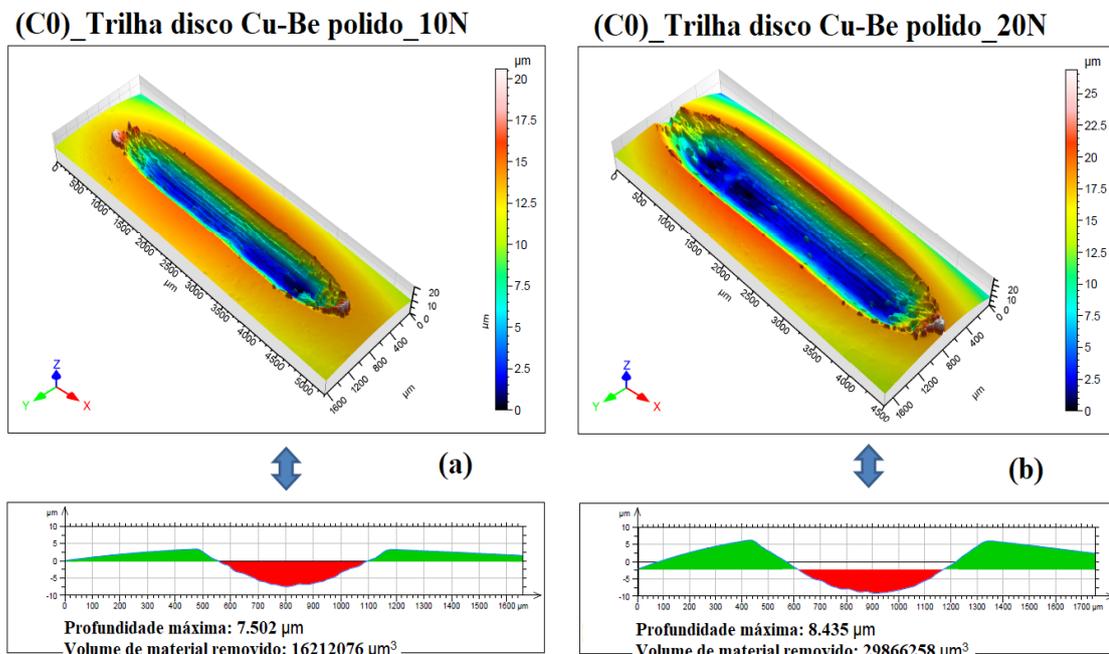


Figura 79 – Imagem 3D e corte da seção transversal do ensaio movimento alternado do disco polido de Cu-Be: (a) 10N; (b) (20N). Perfilometria Óptica sem contato (CCI)

Fonte: o Autor

Na Figura 80 são mostradas nas micrografias de MEV, da trilha após o ensaio e composição química (com uso de EDS) presentes na superfície da trilha de desgaste dos discos revestidos nas condições C1 a C4 com cargas aplicadas de 10N e 20N durante ensaio de movimento alternado. As micrografias de cada revestimento estão do lado esquerdo e, do lado direito estão representadas as figuras, relacionando as cores das diferentes regiões, com a análise química, criadas a partir do *software imageJ*, bem como o resultado da composição química elementar.

(C1)_10N Micrografia MEV

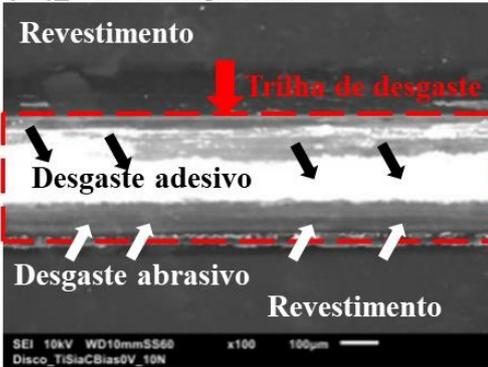
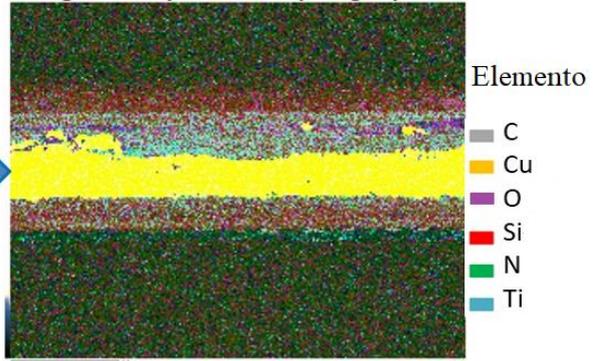


Imagem composicional (Image J)



(C1)_20N Micrografia MEV

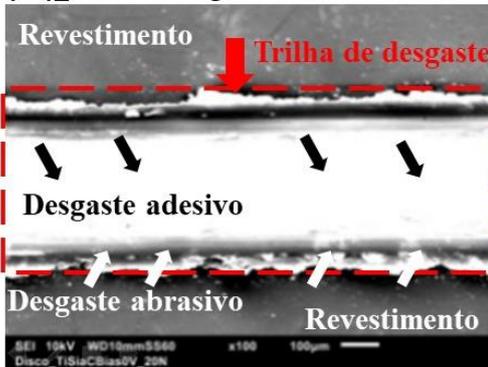
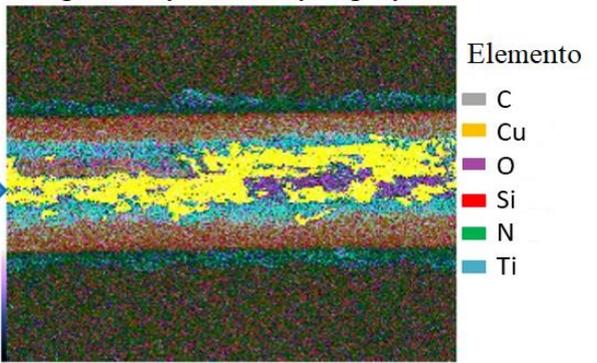


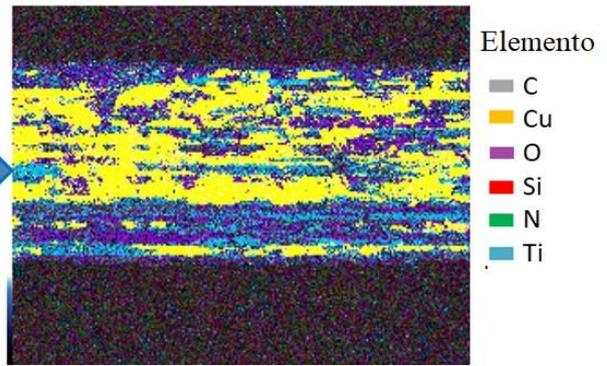
Imagem composicional (Image J)



(C2)_10N Micrografia MEV



Imagem composicional (Image J)



(C2)_20N Micrografia MEV

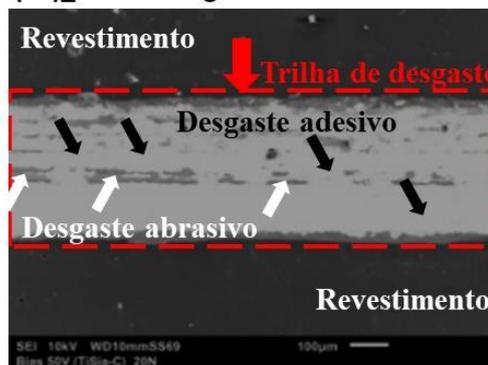
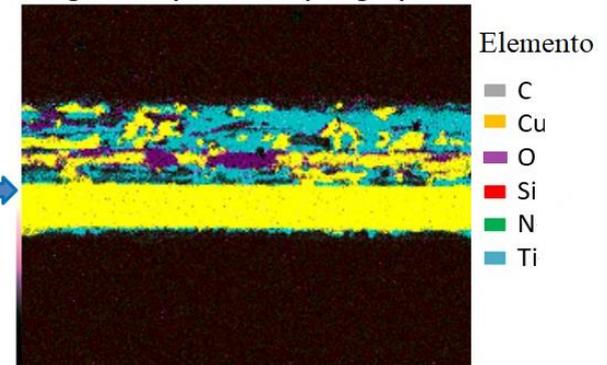


Imagem composicional (Image J)



continua

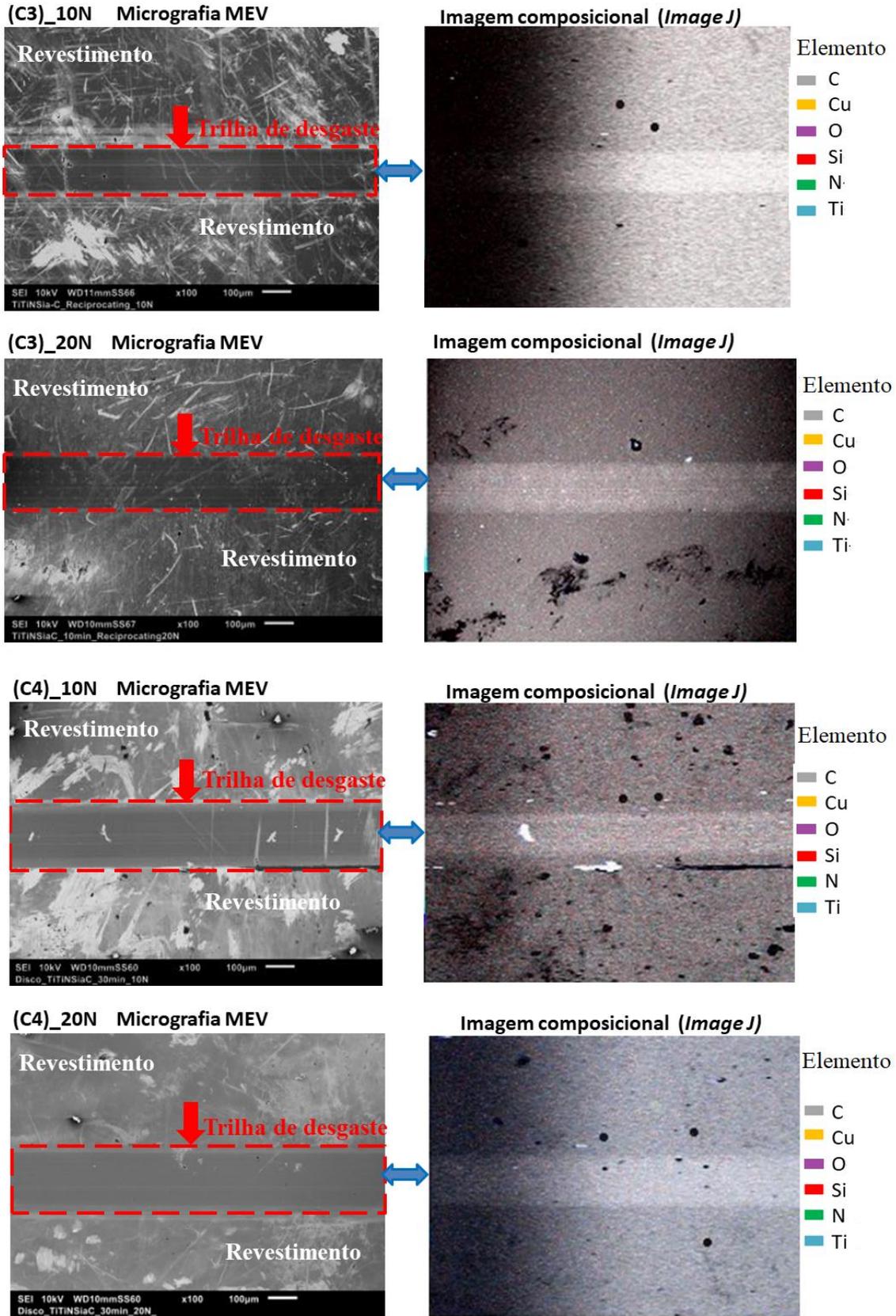


Figura 80 - Imagens das trilhas de desgaste dos discos revestidos com cargas aplicadas de 10 e 20N. MEV-EDS, elétrons secundários
 Fonte: o Autor

A Figura 80 mostra os mecanismos de desgastes que ocorreram em cada tipo de revestimentos, os quais foram analisados seguindo estudos realizados previamente em filmes multicamadas realizados por SINGER et al. (2003) HOLMBERG; MATTHEWS (2009), LIU; ERDEMIR; MELETIS (1996a), FONTAINE; DONNET; ERDEMIR (2008), VARELA et al. (2020).

Nas trilhas de desgaste da superfície do disco nas condições C1 e C2 para as cargas de 10 e 20 N aplicadas foram observados mecanismos de adesão e abrasão (ver Figura 80). Foi observado que nas trilhas de desgaste dos revestimentos de C1 e C2 havia riscos paralelos ao movimento relativo de deslizamento da esfera, portanto um desgaste por abrasão.

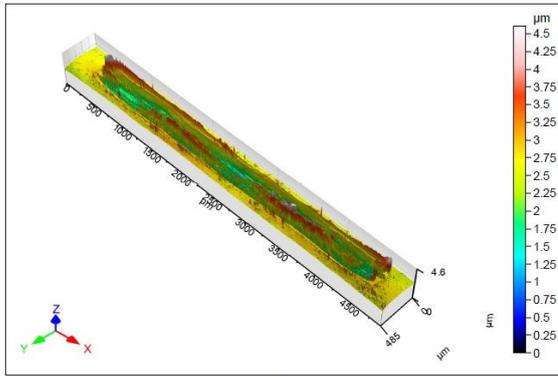
As análises por EDS revelaram, na trilha de desgaste de C1 e C2, os elementos C, O, Si Ti e Cu. Isto sugere que houve uma delaminação total do filme durante os ensaios. A esfera entrou em contato com o substrato de Cu-Be, bem como houve oxidação, indicando possível desgaste por adesão. Houve formação de debris, que aderiram à superfície do disco e, também, foram detectadas nas esferas. Segundo VARELA et al. (2020), isto ocorre devido ao movimento de deslizamento contínuo, as asperezas da esfera ou da superfície do revestimento podem quebrar, gerando partículas de resíduos de desgaste livres, que irão oxidar e aderir às superfícies, em consequência formam riscos nas superfícies, promovendo uma remoção contínua dos revestimentos.

Nas condições C3 e C4 (ver Figura 80) foram encontradas superfícies mais uniformes nas trilhas de desgaste do que nas condições C1 e C2. No entanto, nas condições C3 e C4, não foi possível identificar os mecanismos de desgaste por abrasão e adesão devido ao movimento relativo de deslizamento da esfera. Nas imagens de MEV da Figura 80, também foi observado, que debris foram encontrados próximos às trilhas e faziam parte do revestimento do filme funcional de a-C.

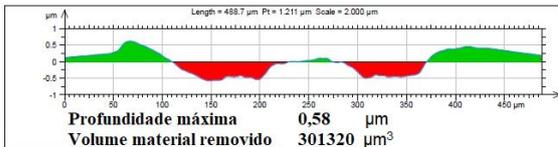
A Figura 81 mostra imagens em 3D da topografia da superfície e corte das seções transversais da trilha de desgaste para os discos da liga Cu-Be nas condições C1 a C4, quando foram aplicadas cargas de 10N e 20N, em contato com esferas de aço AISI 52100 no ensaio de desgaste de movimento alternado no tribômetro Bruker

UMT-2. Também são apresentados na Figura 81 os volumes de materiais removidos e as profundidades, que foram processadas utilizando o *software* Talysurf-Mountains Technology®.

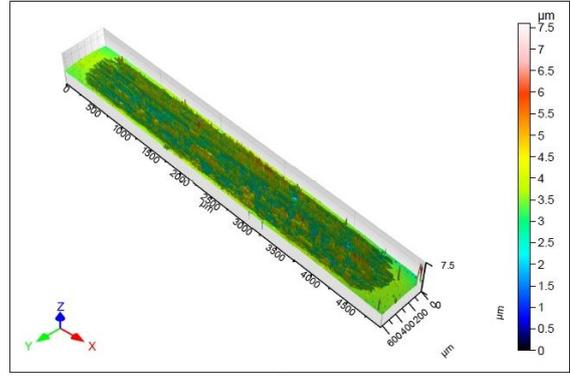
(C1)_Ti/Si/a-C_Bias 0V_10N



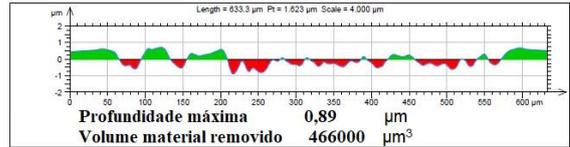
(a)



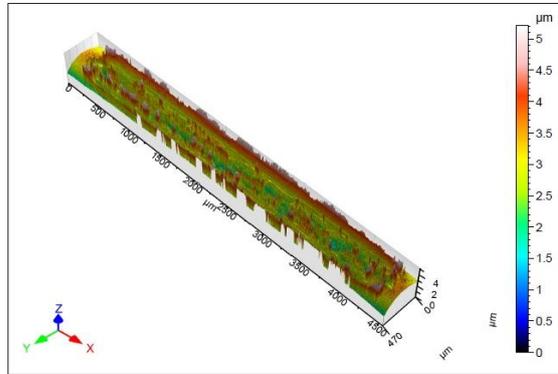
(C2)_Ti/Si/a-C_Bias -50V_10N



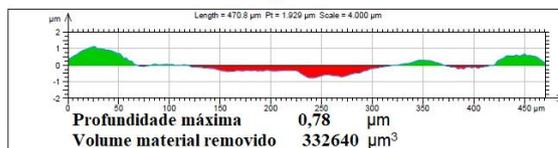
(c)



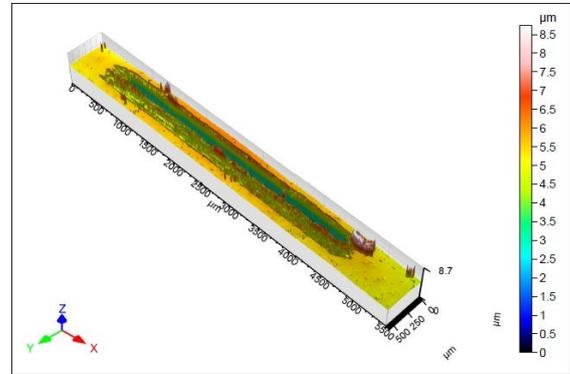
C1_Ti/Si/a-C_Bias 0V_20N



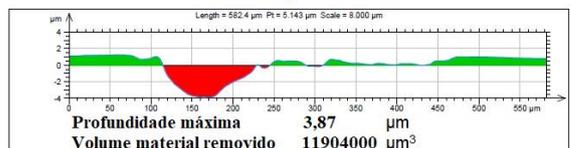
(b)



(C2)_Ti/Si/a-C_Bias -50V_20N

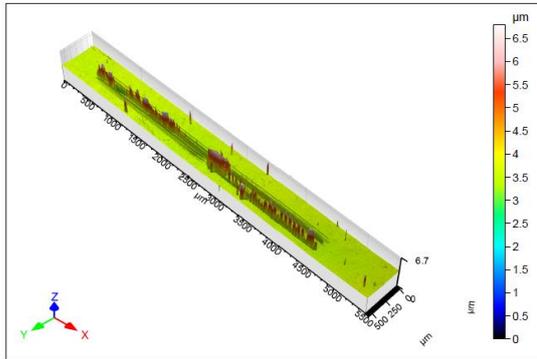


(d)

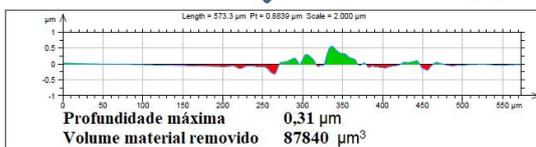


continua

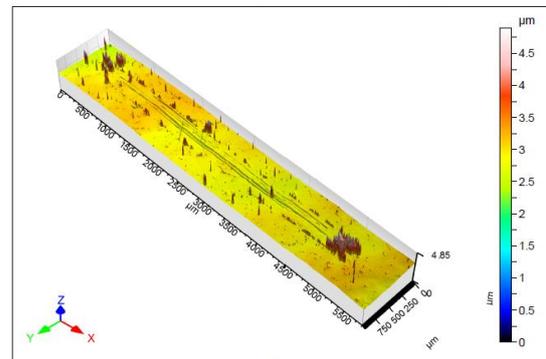
(C3)_Ti/TiN/Si/a-C_10min TiN_10N



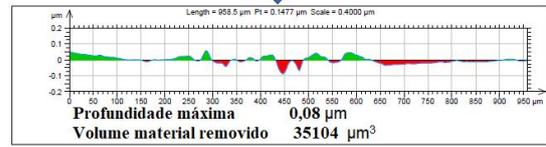
(e)



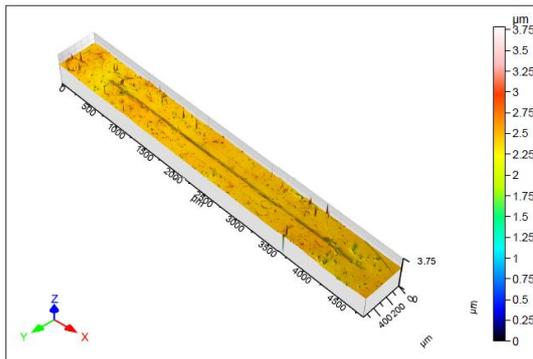
(C4)_Ti/TiN/Si/a-C_30min TiN_10N



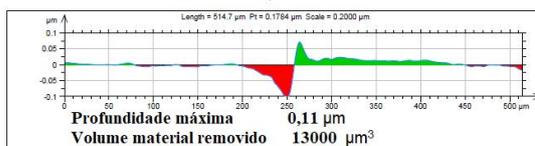
(g)



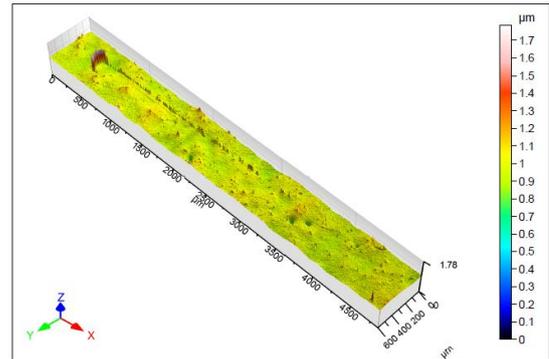
(C3)_Ti/TiN/Si/a-C_10min TiN_20N



(f)



(C4)_Ti/TiN/Si/a-C_30min TiN_20N



(h)

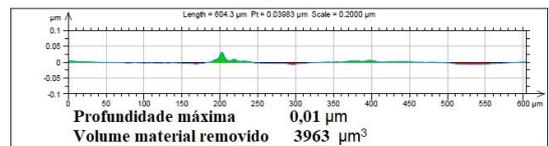


Figura 81 - imagens 3D e perfis médios da seção transversal indicando volume de material removido e profundidade dos discos de liga Cu-Be revestidos nas condições: (a) e (b) C1 com 10 e 20 N; (c) e (d) C2 com 10 e 20N; (e) e (f) C3 com 10 e 20 N; (g) e (h) com 10 N e 20 N.

A análise das Figura 81 a, b, c e d revelou que a profundidade das trilhas de desgaste nas condições C1 e C2 é próxima ou maior que a espessura dos revestimentos (ver Tabela 6). Portanto, isto confirma que estes revestimentos delaminaram e, em consequência, disso o volume de material removido foi maior para carga de 20N, na condição C2.

Na Figura 81 e, f, g e h foi difícil de detectar as trilhas usando a técnica de perfilometria óptica 3D sem contato, pois os valores de profundidade e de material removido foram pequenos, especialmente quando foi utilizada a carga de 20N, em ambos as condições de revestimentos C3 e C4. Além disso, não foi detectada delaminação do filme, o que é confirmado pelas imagens de MEV (ver Figura 80).

O COF obtido para os discos nas condições C0, C1, C2, C3 e C4, no ensaio de desgaste com movimento alternado realizado no tribômetro Bruker UMT-2, é exibido na Figura 82 com cargas aplicadas de 10 e 20N.

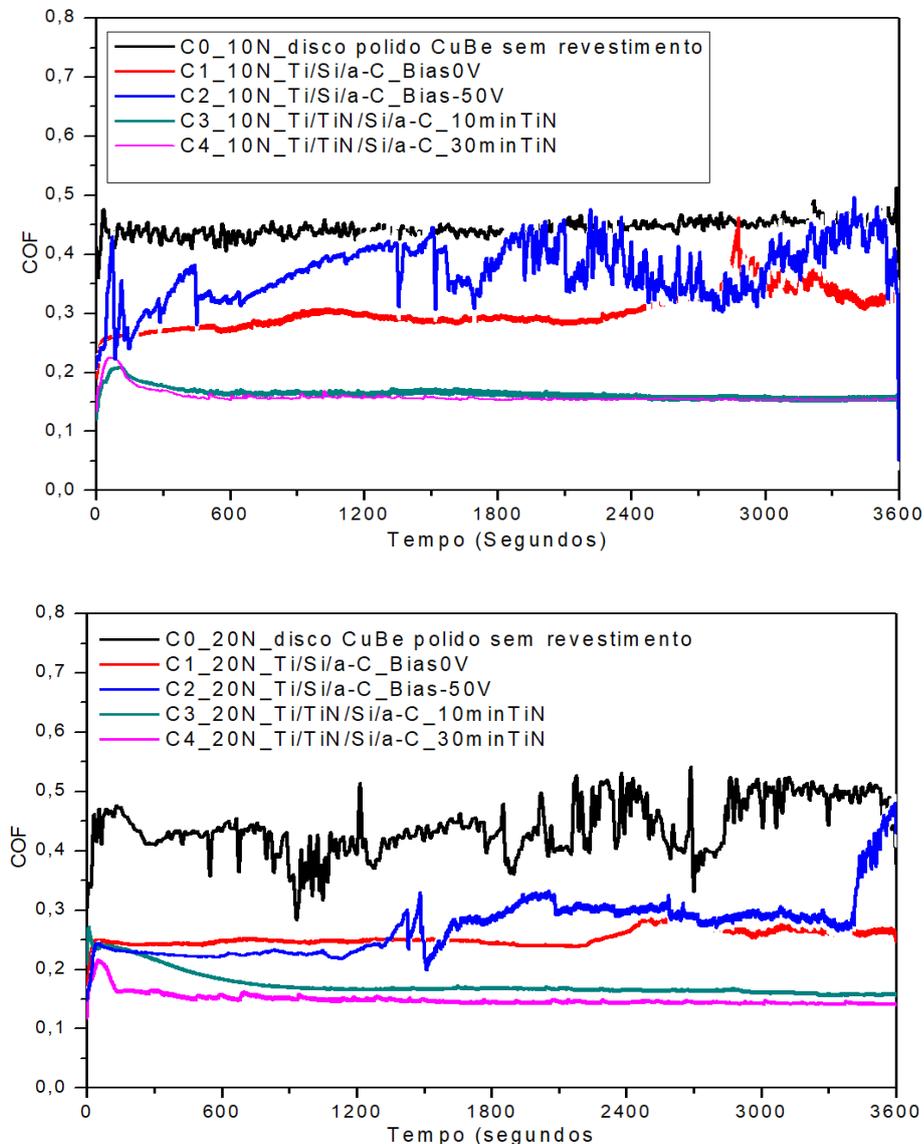


Figura 82 - Curvas do COF em ensaio de desgaste com movimento alternado nas condições C0, C1, C2, C3 e C4 contra esferas de aço AISI 52100 com cargas aplicadas de 10N e 20N

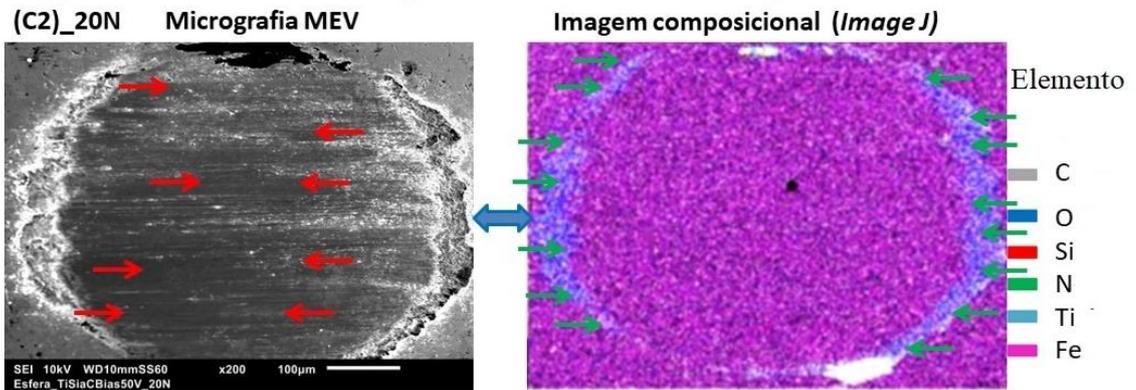
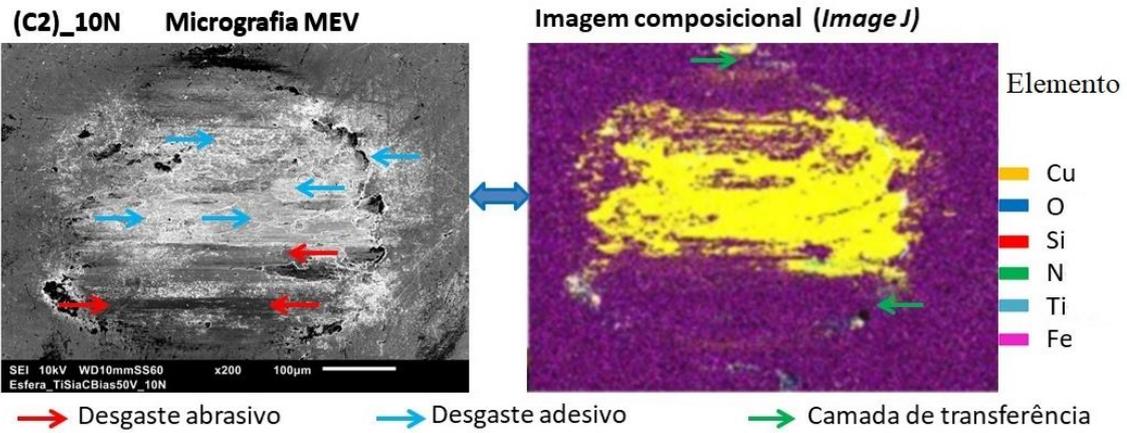
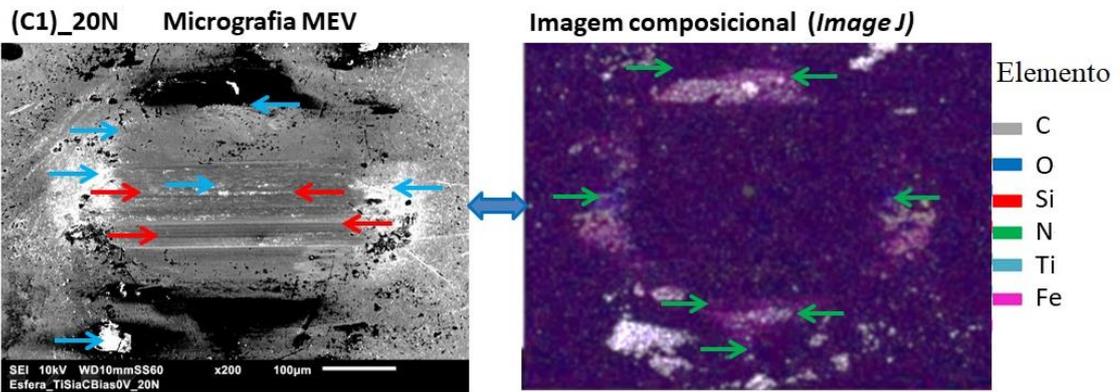
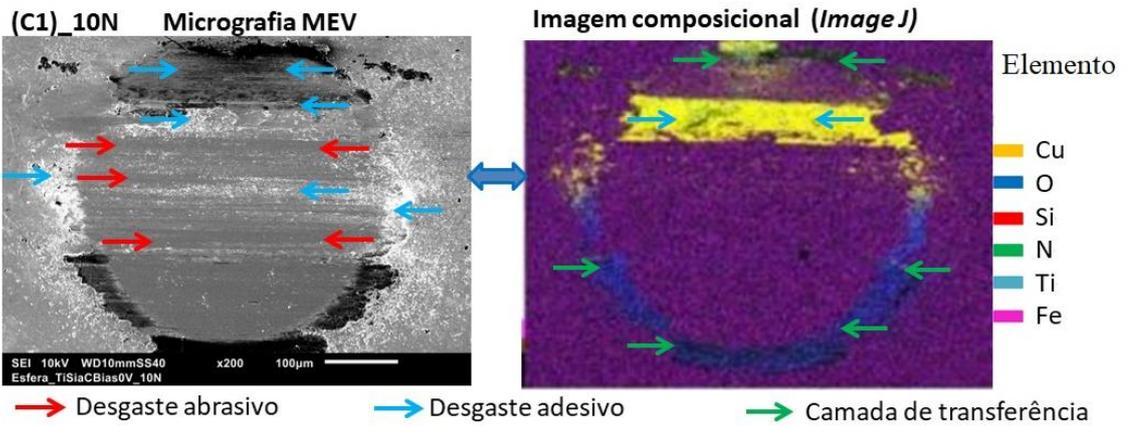
Fonte: o Autor

Foi observado na Figura 81 que o COF obtido no ensaio do disco da liga de Cu-Be na condição polido sem revestimento (condição C0), apresentou o maior valor nas cargas aplicadas de 10 e 20N, quando comparados as amostras com revestimento nas condições de C1 a C4. Os resultados de COF em C0 também foram mais instáveis para a carga de 20N.

A análise da Figura 82 também indica que o coeficiente de atrito (COF) nas condições C1 e C2 mostraram-se instáveis em ambas as cargas aplicadas de 10N e 20N, dificultando a percepção de onde iniciavam e terminam os períodos de amaciamento (*running in*) e permanente (*steady state*), característicos em ensaios de deslizamento.

Nas condições C3 e C4 (ver Figura 82) há um curto período de amaciamento e com o COF variando de 0,15 ~ 0,25, possivelmente devido a formação de camada do filme de a-C transferida do disco para a esfera. Na sequência do ensaio, o regime permanente era observado, indicando tendência do COF ao valor 0,15. Estes resultados de COF em regime permanente nas condições C3 e C4 estão de acordo com o trabalho de (ERDEMIR; DONNET, 2006) sobre filmes de a-C, testados em atmosfera de ar úmido.

Na Figura 83 são exibidas imagens de MEV-EDS, das trilhas de desgaste nas esferas de aço AISI 52100 sem revestimento, que estavam em contato com os discos nas condições C0, C1, C2, C3 e C4 no ensaio de desgaste com movimento alternado realizado no tribômetro Bruker UMT-2, com cargas aplicadas de 10 e 20N. As micrografias de cada revestimento estão do lado esquerdo e, do lado direito estão representadas as figuras, relacionando as cores das diferentes regiões, com a análise química qualitativa, criadas a partir do *software imageJ*, bem como o resultado da composição química elementar.



continua

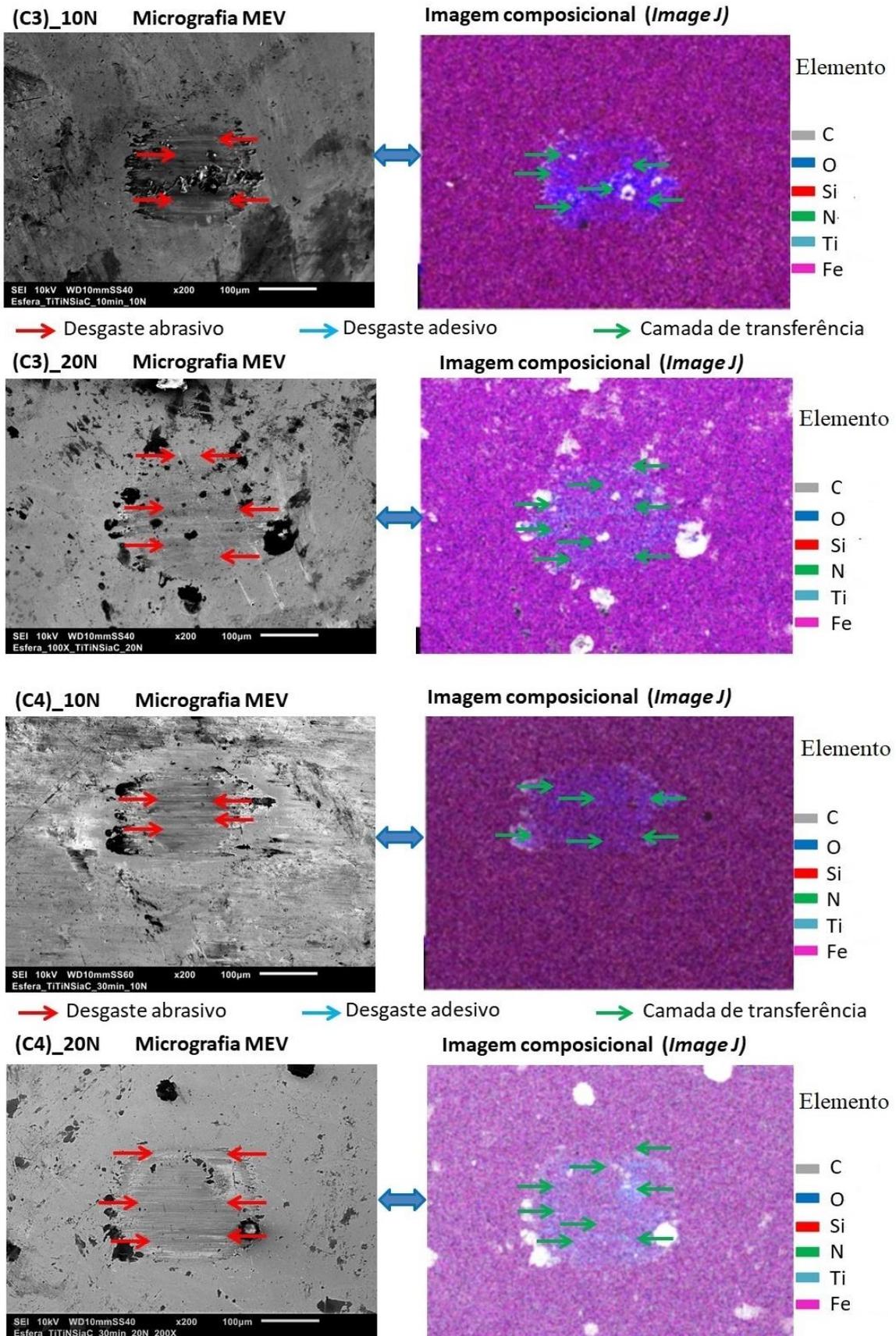


Figura 83 – Imagens das trilhas das esferas de aço AISI 52100 sem revestimento com cargas aplicadas de 10 e 20N em contato com discos revestidos nas condições C1, C2, C3 e C4. MEV-EDS, elétrons secundários

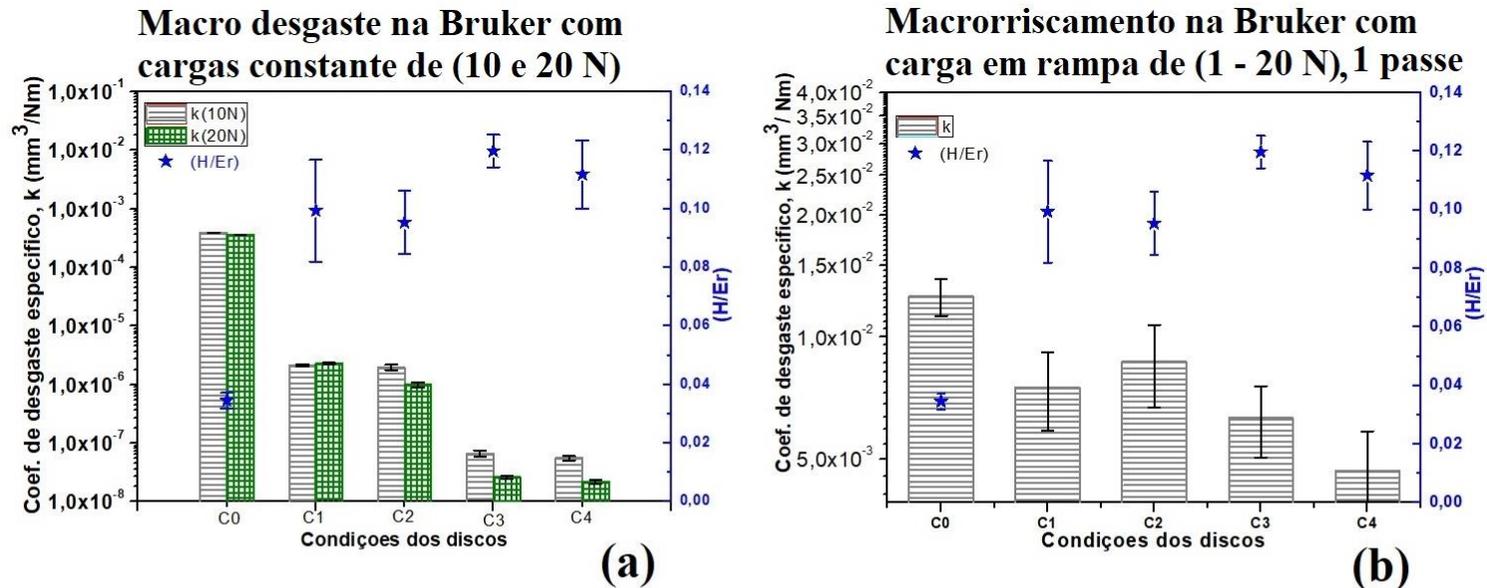
O Autor

Com base na observação das imagens mostradas na Figura 83 é possível relacionar os mecanismos de desgaste nas esferas. Em relação às condições C1 e C2 ocorreu desgaste por adesão e abrasão, semelhante ao que ocorreu nos discos. Nestas condições, a análise química elementar teve como resultado a presença de Cu quando o ensaio foi realizado com carga de 10N. Quando foram realizados os ensaios com 20N, o Cu não foi detectado. Outro fato que vale a pena destacar é que foi encontrado carbono na análise de EDS, quando foram realizados os ensaios com 20N. Desta forma, sugere-se aqui a presença do mecanismo triboquímico.

Comparando-se as dimensões das trilhas de desgaste das condições C3 e C4 (ver Figura 83) em relação às condições C1 e C2, percebe-se que estas são menores (em mais de 200%). Outro resultado importante é que na análise de EDS, não foi detectado a presença de cobre e, portanto, descarta-se o mecanismo de adesão, embora com aumento de 200 vezes ainda seja possível observar pequenos riscos na superfície sugerindo que ocorreu abrasão. O resultado mais favorável ocorren nas condições C3 e C4, nos ensaios com cargas de 10 e 20 N. Foi observada à formação de camada de transferência e, em hipótese, possível grafitização na superfície da esfera, quando em contato com os discos revestido de Ti/TiN/Si/a-C. Esta possível grafitização pode ser associada ao mecanismo de desgaste triboquímico.

6.10 Consolidação dos resultados de desgaste nas escalas macro e micro

Neste trabalho, a fim de mostrar a possível relação entre o comportamento tribológico e as propriedades mecânicas, foram elaboradas a Figura 84 e a Figura 85 que correspondem aos estudos realizados na escala macro e micro respectivamente. No eixo das abscissas são colocadas as diferentes amostras (C0, C1, C2, C3 e C4) e no eixo das ordenadas foram plotados no eixo do lado esquerdo a taxa de desgaste específico (k) e no eixo do lado direito o índice de plasticidade (H/E_r). Estes parâmetros são amplamente citados por muitos autores (LEYLAND; MATTHEWS, 2000), (CAPOTE et al., 2016) (RECCO, 2008), (MARUNO; NISHIMOTO, 2018) como medidas valiosas para determinação de comportamento mecânico em um contato de superfície e também para evitar o desgaste. Outra finalidade é determinar quais as possíveis faixas de aplicação para os revestimentos estudados.



Fenômenos associados:

C0: Deformação plástica.

C1: Delaminação do revestimento e deformação plástica com desgaste abrasivo e adesivo.

C2: Delaminação do revestimento e deformação plástica com desgaste abrasivo e adesivo.

C3: Desgaste abrasivo

C4: Desgaste abrasivo

Fenômenos associados:

C0: Deformação plástica e pile-up.

C1: Deslocamento em lascas do revestimento e exposição do substrato

C2: Deslocamento em lascas do revestimento e exposição do substrato

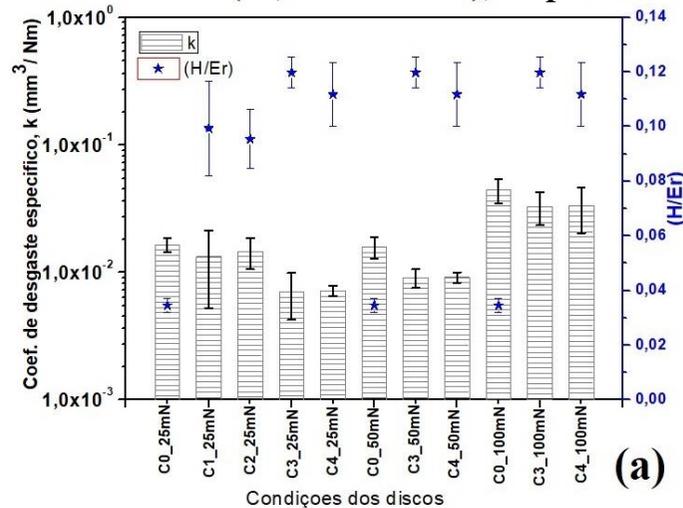
C3: Falha por encurvatura (*buckling*) e lascamento (*spalling*) do revestimento no final da trilha.

C4: Falha por encurvatura (*buckling*) e lascamento (*spalling*) do revestimento no final da trilha.

Figura 84 - Propriedades mecânicas e comportamento tribológico em escala macro : (a) em ensaio de desgaste com movimento alternado com esfera de aço AISI 52100 como contracorpo; (b) em ensaio de riscamento em rampa com endentador Rockwell de diamante com único passe e carga crescente de 1-20N

Fonte: o Autor

Microrrisamento na Hysitron com cargas constantes de (25, 50 e 100 mN), 20 passes



Fenômenos associados:

C0: Deformação, plástica, acúmulo de material nas bordas, pile-up e proa.

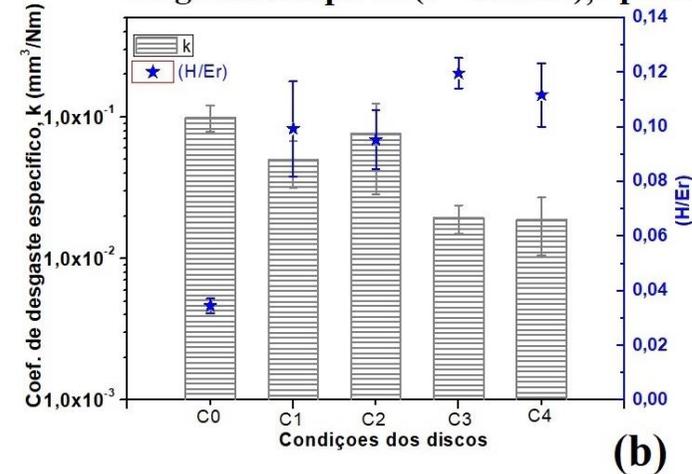
C1_25 mN: Revestimento completamente delaminado por lascamento (*spalling*).

C2_25 mN: Revestimento completamente delaminado por lascamento (*spalling*).

C3_100mN: Revestimento completamente delaminado por lascamento (*spalling*).

C4_100mN: Revestimento completamente delaminado por lascamento (*spalling*).

Microrrisamento na Hysitron com carga em rampa de (0 - 100mN), 1 passe



Fenômenos associados:

C0: Deformação plástica, acúmulo de material nas bordas, pile-up e proa.

C1: Filme delaminado com falhas por lascamento (*spalling*).

C2: Filme delaminado com falhas por lascamento (*spalling*).

C3: micro trincas e eventualmente falha por fragmentação do revestimento final da trilha.

C4: micro trincas e eventualmente falha por fragmentação do revestimento final da trilha.

Figura 85 - Propriedades mecânicas e comportamento tribológico em escala micro: (a) em ensaio de micro riscamento, cargas normais constantes com indentador Berkovich como contracopo, 20 passes; (b) em ensaio de micro riscamento em rampa com indentador Berkovick e carga, único passe.

Fonte: o Autor

A partir da Figura 84a foi possível observar que os revestimentos multicamadas de Ti/TiN/Si/a-C nas condições C3 e C4 possuem índice H/E de (0,11 - 0,13), onde não ocorreu delaminação e, em consequência, houve moderada taxa de desgaste específico. Já nos revestimentos nas condições C1 e C2 o índice H/Er foi de (0,08 - 0,10). Durante os ensaios houve delaminação dos revestimentos e desgaste severo. Portanto, uma relação maior de H/Er neste estudo, resultou em uma taxa de desgaste mais menor.

A Figura 84b mostra que apenas os discos revestidos nas condições C3 e C4 suportam cargas próximas à condição máxima de 20 (N) aplicada durante ensaio. No entanto, no final da trilha houve falha adesiva destes filmes. Portanto, seria indicado utilizar os revestimentos C3 e C4 com uma carga crítica inferior a LC3, que foi de aproximadamente 15 N, onde apenas micro trincas ocorreram.

Para os casos em microescala nas condições apresentadas na Figura 85a, com carga normal constante, apenas os revestimentos C3 e C4 com cargas de 25 mN e 50 mN não apresentaram delaminação e, em consequência apresentaram menores taxas de desgaste específico, k . Porém, os filmes com carga de 50 mN apresentaram formação de *pile-up* e nas demais condições (C1, C2, C3 com 100mN e C4 com 100 mN) não suportaram aos esforços aplicados pela ação do endentador cônico.

Na situação com carga em rampa de 0-100 mN representada pela Figura 85b apenas os discos C3 e C4 suportaram os esforços aplicados, mesmo assim no final da trilha apresentaram falha por deslocamento em cunha. Por segurança, seria aconselhável aplicar uma carga máxima de 80 mN, ou menor, para que não ocorresse falha adesiva nestes revestimentos.

Diante destas análises pode-se afirmar que a configuração de revestimento Ti/TiN/Si/a-C representado pelas condições C3 e C4 resultou numa maior contribuição para aumento da adesão e diminuição do desgaste na superfície da liga de cobre-berílio SAE C17200. A redução da taxa de desgaste e do coeficiente de atrito também está relacionado com a formação de uma camada de transferência na superfície deslizante do contra corpo nos experimentos tribológicos e dependem também das condições de teste aplicadas.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho aborda o desenvolvimento de duas composições intercamadas (Ti / Si / e Ti / TiN / Si) e uma camada funcional a-C para obter um filme híbrido DLC depositado sobre substratos de liga Cu-Be e *wafers* de silício usando *pulsed Direct Current Magnetron Sputtering* (pDCMS) e *sputtering* reativo. Os parâmetros de deposição como tempo, bias, tipos de gases, pressão dos gases, distância do alvo a amostra bem como os materiais do alvo afetam consideravelmente as propriedades mecânicas e comportamento tribológico dos filmes testados. Considerando que os revestimentos depositados a-C (DLCs ausentes de hidrogênio) são ricos em híbridos sp^2 e apresentam uma porcentagem relativamente baixa de híbridos sp^3 (menos de 20%), foram encontradas melhorias de adesão e desempenho tribológico devido à dureza graduada sob medida entre o a-C e a liga metálica Cu-Be SAE C17200. Os vários e complementares experimentos e análises realizados permitem as seguintes conclusões:

Especificamente a condição de polarização de -50 V (C2) resultou em uma força de adesão ligeiramente menor e um ligeiro aumento na dureza do que a polarização de 0 V para a condição C1. Portanto, o *bias* da condição C1 foi usado nas amostras C3 e C4.

A morfologia da fratura da seção transversal foi analisada utilizando o modelo das zonas de estruturas de Thornton, desta forma foi possível identificar as microestruturas presentes em cada revestimento, que neste caso apresentaram: zonas com estruturas semelhante a colunar em C1 e C2, grãos equiaxiais em C3 e em C4 também apresentou similaridades com estruturas colunares nas camadas de Ti e TiN.

A análise de GDOES confirmou a presença da camada intermediária de TiN em ambas as condições C3 e C4. Complementarmente à análise GDOES, foi realizada a difração de raios X de pequeno ângulo, na qual TiN foi apenas detectado na condição C4.

Os ensaios de nano endentação instrumentada realizados indicam que as propriedades de dureza e módulo elástico reduzido são superiores nas condições de revestimento C3 e C4 em comparação aos revestimentos C1 e C2. Estes resultados também podem ser usados para justificar o melhor desempenho tribológico dos

revestimentos C3 e C4, nos quais uma camada intermediária de TiN foi depositada entre as camadas de Ti metálico e Si amorfo.

As análises de Raman permitiram quantificar as hibridizações sp^2 e sp^3 para cada revestimento. Nos sistemas de revestimento C3 e C4 com intercamada de TiN, os filmes de a-C apresentaram maiores teores de sp^3 , assim este resultado contribuiu para o entendimento do melhor desempenho das propriedades mecânicas e tribológicas nestes revestimentos.

A partir dos resultados das cargas críticas dos testes de riscamento é possível sugerir, que os filmes com intercamada de Ti/Si tem uma menor adesão em comparação com filmes de intercamada de Ti/TiN/Si. Os mecanismos de falhas apresentados nas trilhas de riscamentos, COF e volume de desgaste estão associados aos materiais das intercamadas, condições de deposição e, também, aos parâmetros de ensaios utilizados.

Os testes de desgaste de esfera sobre disco comprovaram que houve uma melhoria no desempenho tribológico da superfície do disco da liga de cobre-berílio SAEC17200, principalmente quando foi utilizado a condição de revestimento de Ti/TiN/Si/a-C. Esta melhoria pode estar relacionada com o mecanismo de desgaste triboquímico e possível formação de uma camada de transferência na superfície da esfera durante os ensaios tribológicos em condições de deslizamento, que dependem também das cargas de teste aplicadas. No entanto, técnicas complementares como microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) e XPS são necessários para confirmação dessa hipótese.

Foram construídos gráficos com base nas propriedades mecânicas (índice de plasticidade) e o coeficiente de desgaste específico, os quais foram gerados a partir dos dados dos ensaios de indentação instrumentada e ensaios tribológicos para as condições C0, C1, C2, C3 e C4. A partir destes resultados é possível compreender os fenômenos associados para cada situação bem como entender a interrelação entre o desempenho tribológico, resistência adesiva e propriedades mecânicas, sendo a principal contribuição deste trabalho.

Para finalizar considerando a metodologia, resultados e discussão apresentados nesta Tese é possível responder aos questionamentos iniciais da seguinte forma:

1. Os materiais de intercamadas Ti/TiN/Si são os que devem ser selecionados para produzir uma adesão satisfatória entre a superfície do substrato da liga Cu-Be SAE C17200 e à camada superior do filme funcional de (a-C)

2. As condições de intercamadas C3 e C4 formaram um gradiente de dureza entre o filme funcional de a-C e a superfície do substrato da liga Cu-Be SAE C17200. Foram produzidas através de deposição por processo pDCMS e pDCMS reativo. Os principais parâmetros de deposição foram estabelecidos e apresentados na Tabela 2.

3. A condição de intercamada, que gerou as propriedades mecânicas e tribológicas mais adequadas para melhorar o desempenho tribológico da superfície da liga Cu-Be SAE C17200 foi a C4.

4. Foi possível determinar a relação entre as propriedades mecânicas encontradas na superfície dos revestimentos pela relação (H/Er) e o desempenho tribológico dos revestimentos testados representado pelo coeficiente específico de desgaste (ver Figuras 84 e 85).

5. Os mecanismos de desgaste observados estão resumidos nas Figuras 84 e 85 tanto para os ensaios de riscamento em macro e microescalas quanto para os ensaios com movimento alternado. Todos os resultados encontrados nos ensaios estão em função dos tribosistemas que foram previamente planejados.

6. As condições C1 e C2 não são indicadas para uso como revestimentos sobre a superfície da liga CU-Be SAE C17200, pois delaminaram de forma prematura em todos os ensaios realizados. As condições as quais os revestimentos produzidos podem ser utilizados são a C3 e a C4. Em condições de desgaste por deslizamento nas condições C3 e C4 é aconselhável aplicar cargas normais de até 20N usando aço AISI 52100 como contra corpo. Já para abrasão em macro escala é aconselhável aplicar uma carga normal máxima de 15N com um único passe do endentador sobre a superfície. Em microescala com um único passe do endentador usando carga em rampa para os revestimentos C3 e C4 seria aconselhável aplicar uma carga normal máxima de 80 mN ou menos para que não ocorresse falha adesiva nestes revestimentos. Por outro lado, se fossem usadas cargas constantes com múltiplas

passadas do endentador na escala micro, a recomendação é para que sejam usados os revestimentos C3 e C4 com carga normal no máximo de 50 mN.

8 TRABALHOS FUTUROS

Apesar de ter sido realizado o que foi planejado para se fazer inicialmente neste trabalho, o estudo pode ser ainda complementado com as seguintes atividades futuras:

1. Realizar avaliação da morfologia das camadas de transferência e de sua composição química por HRTEM (Microscópio Eletrônico de Transmissão com Alta Resolução) e XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X) que é uma técnica espectroscópica quantitativa, que permite determinar a composição elementar, a fórmula empírica, o estado químico e o estado eletrônico dos elementos de um material. Neste sentido, seria utilizada para confirmar se uma porção significativa do filme de a-C se transformou em uma estrutura tipo gráfica, ou se há ainda outras composições presentes.

2. Realizar nos revestimentos quantificação das ligações do tipo sp^3/sp^2 por EELS (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons) e analisar a microestrutura da interface por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM).

3. Realizar um estudo com o revestimento em condições de maior temperatura bem com o uso de dopantes na camada do filme funcional de a-C. Para isso um novo planejamento de experimentos em tribômetro recíprocante com controle de temperaturas para simular as condições de aplicação industrial do substrato Cu-Be em êmbolos de injeção de máquinas de fundição sob pressão. Por outro lado, também seria investigado como as altas pressões de contato e temperaturas formariam novas reações químicas bem como se influenciariam a performance tribológica e a resistência adesiva do revestimento.

4. Realizar um estudo de otimização da espessura do revestimento Ti/ TiN/Si/a-C aplicado ao substrato Cu-Be e em *wafers* de Si e em outros substratos acrescentando a análise de tensões residuais obtida por diferentes métodos como DRX e Raman.

5. Outro ponto futuro a ser investigado é o processo de co - deposição onde todos os alvos seriam acionados ao mesmo tempo para primeiro produzir camadas mistas de Ti/Si/a-C e em seguida camadas intermediárias de TiN por pDCMS reativo e

novamente camadas mistas de Ti/Si/a-C para atingir um melhor gradiente de dureza, resistência adesiva e performance tribológica.

6. Realizar uma análise estatística do estudo utilizando análise de superfície ou fatorial completo a fim de se conhecer mais detalhadamente as variáveis mais significativas do processo de pDCMS.

7. Realizar experimentos com óleos vegetais amazônicos com nanopartículas em baixa concentração para comparar a lubricidade com os revestimentos sólidos deste trabalho.

9 REFERÊNCIAS

- ABOLMASOV, S. N. Physics and engineering of crossed-field discharge devices. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 21, n. 3, 2012.
- AHMED, M. P.; JAILANI, H. S. Enhancing Wear Resistance of Cryo Treated Cu-Be₂ Alloy. **Silicon**, v. 11, p. 105–115, 2019.
- ALI, N. et al. Chromium interlayers as a tool for enhancing diamond adhesion on copper. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 8, p. 1464–1470, 2000.
- ALTUNPAK, Y. Wear behaviour of aged Cu-Be alloy under electrical sliding. **Scientific Research and Essays**, v. 5, n. 19, p. 2997–3002, 2010.
- AMANOV, A.; CHO, I. S.; SASAKI, S. The influence of DLC coating on the mechanical and frictional properties of unpeened and peened Cu-based bimetal under dry sliding conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p. 814–824, 2014.
- AMORIM, F. L.; WEINGAERTNER, W. L. Die-sinking electrical discharge machining of a high-strength copper-based alloy for injection molds. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 26, n. 2, p. 137–144, 2004.
- ANDERS, S. et al. S-shaped magnetic macroparticle filter for cathodic arc deposition. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 25, n. 4, p. 670–674, 1997.
- ARAUJO, J. A. **Obtenção e caracterização microestrutural e química de recobrimentos multicamadas de NbN/CrN para aplicações tribológicas pelo processo de deposição física de vapor**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, 2016.
- ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 981–988, 1953.
- ARNELL, R. D.; KELLY, P. J.; BRADLEY, J. W. **Recent developments in pulsed magnetron sputtering** **Surface and Coatings Technology**, 2004.
- ARUNKUMAR, P.; KUANR, S. K.; BABU, K. S. **Thin film structures in energy applications**. [s.l.] Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- ASM. **ASM Handbook: Surface Engineering**. 9th Editio ed. [s.l.] ASM International, 1994. v. 5
- ASSALI, L. V. C.; MACHADO, W. V. M.; JUSTO, J. F. Titanium impurities in silicon, diamond, and silicon carbide. **Brazilian Journal of Physics**, v. 34, n. 2 B, p. 602–604, 2004.
- ASTM INTERNATIONAL C1624 - 05. **Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing** West Conshohocken, PA, USA, 2005.
- ASTM INTERNATIONAL G40 - 17. **Standard Terminology Relating to Wear and Erosion** West Conshohocken, PA, USA, 2017.
- AYDIN, K.; KAYA, Y.; KAHRAMAN, N. Experimental study of diffusion welding/bonding

of titanium to copper. **Materials and Design**, v. 37, p. 356–368, 2012.

AYRTON SENNA, DA S. Frases do Ayrton Senna sobre Deus e determinação. . 1990.

BAER, D. R.; THEVUTHASAN, S. Characterization of Thin Films and Coatings. In: **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2010. p. 749–864.

BANERJI, A.; BHOWMICK, S.; ALPAS, A. T. Role of temperature on tribological behaviour of Ti containing MoS₂ coating against aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 314, p. 2–12, 2017.

BAPTISTA, A. et al. Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. **Coatings**, v. 8, n. 11, p. 402, 2018.

BEAKE, B. D.; LAU, S. P. Nanotribological and nanomechanical properties of 5-80 nm tetrahedral amorphous carbon films on silicon. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 1535–1542, 2005.

BELL, T. Surface engineering: Past, present, and future. **Surface Engineering**, v. 6, n. 1, p. 31–40, 1990.

BERNARDES, C. F. et al. Influence of growth defects on the running-in behavior of an a-C:H:W coating under pure sliding contact conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 402, n. August, p. 126278, 2020.

BI, F. et al. Mechanisms of growth, properties and degradation of amorphous carbon films by closed field unbalanced magnetron sputtering on stainless steel bipolar plates for PEMFCs. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 921–931, 2017.

BITTAR, D. **Material layer description: thickness, chemical composition and mechanical properties such as hardness, elasticity, plasticity and adhesion**. Fischer do Brazil, 2020

BLAU, P. J. On the nature of running-in. **Tribology International**, v. 38, n. 11- 12 SPEC. ISS., p. 1007–1012, 2005.

BOUROUSHIAN, M.; KOSANOVIC, T. Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction. **Crystal Structure Theory and Applications**, v. 01, n. 03, p. 35–39, 2012.

BOUZAKIS, K. et al. CIRP Annals - Manufacturing Technology Cutting with coated tools : Coating technologies , characterization methods and performance optimization. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 61, n. 2, p. 703–723, 2012.

BULL, S. J. Failure mode maps in the thin scratch adhesion test. **Tribology International**, v. 30, n. 7, p. 491–498, 1997.

BURNET, P. J.; RICKERBY, D. S. The relationship between hardness and scratch adhesion. **Thin Solid Films**, v. 154, p. 403–416, 1987.

CAPOTE, G. et al. Surface & Coatings Technology Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD

technique and an additional cathode. **Surface & Coatings Technology**, v. 308, p. 70–79, 2016.

CATLEDGE, S. A. et al. Adhesion of nanostructured diamond film on a copper-beryllium alloy. **Journal of Materials Research**, v. 23, n. 9, p. 2373–2381, 2008.

CHARITIDIS, C. A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 1, p. 51–70, 2010.

CHEN, J. et al. Microstructure, morphology and properties of titanium containing graphite-like carbon films deposited by unbalanced magnetron sputtering. **Tribology Letters**, v. 49, n. 1, p. 47–59, 2013.

COBOS, O. F. et al. Wear behaviour of Copper-Beryllium alloy under abrasive conditions. **Contemporary Engineering Sciences**, v. 11, n. 59, p. 2903–2910, 2018.

CONDE, F. F. et al. Dependence of wear and mechanical behavior of nitrocarburized/CrN/Dlc layer on film thickness. **Materials Research**, v. 22, n. 2, p. 1–10, 2019.

CONSTANTINOU, M. et al. Microstructure and nanomechanical properties of pulsed excimer laser deposited DLC:Ag films: Enhanced nanotribological response. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 320–330, jan. 2017.

CULLITY, B. D. **X-RAY DIFFRACTION**. Notre Dame, Indiana: Addison - Wesley publishing company, Inc., 1959.

DAVIS, J. R. **ASM SPECIALTY HANDBOOK: Copper and Copper Alloys**. First ed. Chagrin Falls, Ohio, Ohio: ASM International Handbook Committee, 2001a.

DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. First Edit ed. Chagrin Fall, Ohio: ASM International, 2001b.

DENG, Y. et al. Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 18373–18390, 2020.

DEPLA, D. On the effective sputter yield during magnetron sputter deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 328, p. 65–69, 2014.

DEPLA, D.; MAHIEU, S. **Reactive Sputter Deposition**. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 18, 2006.

FAN, Q. H. et al. Adherent diamond coating on copper using an interlayer. **Vacuum**, v. 52, n. 1–2, p. 193–198, 1999.

FELIPE, M. **Adhesion improvement of thick DLC coatings produced by cathodic arc evaporation over stainless steel using carbon bombardment step**. [s.l.] Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2021.

FERRARI, A. C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman

spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1053–1061, 2000.

FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000.

FILIK, J. et al. XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films. v. 12, p. 974–978, 2003.

FLEGE, S. et al. Improved adhesion of DLC films on copper substrates by preimplantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 37–40, 2014.

FLORIAN, C. et al. Chemical effects during the formation of various types of femtosecond laser-generated surface structures on titanium alloy. **Applied Physics A**, v. 126, p. 266, 2020.

FONTAINE, J.; DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2008. v. 11

FRANCO, L. A. **Abrasion of gray cast iron: Application to automotive engines**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

FUKUMASU, N. K.; SOUZA, R. M. Numerical evaluation of cohesive and adhesive failure modes during the indentation of coated systems with compliant substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p. 266–271, 2014.

GAHR, Z.; KARL-HEINZ. **Microstructure and wear of materials**. [s.l.] ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. Sara Burgerhartstraat 25 P.O. Box 21 1,1000 A E Amsterdam, The Netherlands, 1987.

GAHR, K. H. ZUM. Formation of wear debris by the abrasion of ductile metals. **Wear**, v. 74, n. 2, p. 353–373, 1981.

GASSNER, M. et al. Influence of Ar ion etching on the surface topography of cemented carbide cutting inserts. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 69, n. August, p. 234–239, 2017.

GERTH, J.; WIKLUND, U. The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel. **Wear**, v. 264, n. 9–10, p. 885–892, 2008.

GODINHO, V. et al. Microstructural and chemical characterisation techniques for nanostructured and amorphous coatings. **The European Physical Journal**, v. 43, p. 333–341, 2008.

GUDMUNDSSON, J. T.; LUNDIN, D. **Introduction to magnetron sputtering**. [s.l.] Elsevier, 2019.

GUOLIANG, X. et al. The precipitation behavior and strengthening of a Cu-2.0wt% Be alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 558, p. 326–330, 2012.

HAINSWORTH, S. V.; UHURE, N. J. Diamond like carbon coatings for tribology: Production techniques, characterisation methods and applications. **International Materials Reviews**, v. 52, n. 3, p. 153–174, 2007.

HARSHA, S. K. S. **Principles of Vapor Deposition of Thin Films**. First Edit ed. [s.l.]

Elsevier, 2006.

HAY, J. Introduction to instrumented indentation testing. **Experimental Techniques**, v. 33, n. 6, p. 66–72, 2009.

HEGEMANN, D.; GALLEN, S. Plasma Polymer Deposition and Coatings on Polymers. In: **Comprehensive Materials Processing**, Empa, St. Gallen, Switzerland: Elsevier, 2014. v. 4p. 201–228.

HOFMANN, D. et al. From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 357–363, 2013.

HOLLECK, H.; SCHIER, V. Multilayer PVD coatings for wear protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 76–77, n. 1995, p. 328–336, 1995.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, mechanisms, deposition Techniques and applications in Surface Engineering**. Second ed. ed. [s.l.] Elsevier, 2009.

HONGXI, L. et al. Wear behaviour and rolling contact fatigue life of Ti/TiN/DLC multilayer films fabricated on bearing steel by PIIID. **Vacuum**, v. 86, n. 7, p. 848–853, 2012.

HONJO, K.; AKIO, S. Influence of carbide formation on the strength of carbon fibres on which silicon and titanium have been deposited. **Journall of Materials Science**, v. 21, p. 2043–2048, 1986.

HOVSEPIAN, P. E.; EHIASARIAN, A. P. Six strategies to produce application tailored nanoscale multilayer structured PVD coatings by conventional and High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS). **Thin Solid Films**, v. 688, n. April, p. 137409, 2019.

HUANG, M. et al. Graphite-like carbon films by high power impulse magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 321–326, 2013.

HUANG, T. C.; YEH, J. M.; LAI, C. Y. Polymer nanocomposite coatings. In: **Polymer nanocomposite coatings**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 605–638.

HULL, T.; COLLIGON, J.; HILL, A. Measurement of thin film adhesion. **Vacuum**, v. 37, n. 3–4, p. 327–330, 1987.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology - Friction and wear of Engineering Materials**. second ed. Oxford: Elsevier, 2017.

JACOBS, R. et al. A certified reference material for the scratch test. **Surface and Coatings Technology**, v. 174–175, n. 1, p. 1008–1013, 2003.

JIANG, J.; ARNELL, R. D. The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings. **Wear**, v. 239, n. 1, p. 1–9, 1 abr. 2000.

KALIDINDI, R. S. R.; SUBASRI, R. **Sol-gel nanocomposite hard coatings**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015.

KATO, K. Wear and wear maps of coatings. In: **Tribology and Interface Engineering**

Series. [s.l.: s.n.]. v. 55p. 271–282.

KEIDAR, M.; BEILIS, I. I. **Plasma Engineering Plasma Engineering Applications from Aerospace to.** oxford: Elsevier, 2013.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

KHADEM, M. et al. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 248–262, 2017.

KIM, D. W.; KIM, K. W. **Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering**Wear, 2013.

KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: Film structure and etching behaviour. **Thin Solid Films**, v. 442, n. 1–2, p. 80–85, 2003.

KOHLI, R.; MITTAL, K. L. **Developments in Surface Contamination and Cleaning: Methods for Assessment and Verification of Cleanliness of Surfaces and Characterization of Surface Contaminants.** [s.l.] Elsevier, 2019. v. 12

KULIKOVSKY, V. et al. **Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering**Diamond and Related Materials, 2001.

KUMAR, D. D.; KALIARAJ, G. S. Multifunctional zirconium nitride/copper multilayer coatings on medical grade 316L SS and titanium substrates for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 77, n. August 2017, p. 106–115, 2018.

LARA, L. DE O. C. **Otimização de Tribo revestimentos multifuncionais: Uma abordagem experimental / computacional.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia - UFMG, 2012.

LARSSON, M. et al. Mechanisms of coating failure as demonstrated by scratch and indentation testing of TiN coated HSS. **Surface Engineering**, v. 0844, p. 436–444, 2000.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1–2, p. 1–11, 2000.

LI, X. W. et al. Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. SUPPL.1, p. S190–S193, 2013.

LIFSHITZ, Y.; KASI, S. R.; RABALAIS, J. W. Subplantation Model for Film Growth From Hyperthermal Species: Application to Diamond. **Physical Review Letters**, v. 62, n. 11, p. 1290–1293, 1989.

LIN, Y. et al. Development of diamond-like carbon (DLC) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 7–12, 2017.

LIU, D. G. et al. Improving mechanical properties of a-CN_x films by Ti/TiN/CN_x gradient multilayer. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 487–494, 2010.

LIU, L. et al. Wear resistance of TiN(Ti₂N)/Ti composite layer formed on C17200 alloy by plasma surface Ti-alloying and nitriding. **Applied Surface Science**, v. 26, n. 12, p. 2605–2612, 2016.

LIU, L. et al. Excellent adhered thick diamond-like carbon coatings by optimizing hetero-interfaces with sequential highly energetic Cr and C ion treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 155–162, 2018.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, n. 1–2, p. 48–56, 1996a.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 86–87, p. 564–568, 1996b.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I. Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 94–95, p. 463–468, 1997.

LOMAKIN, I.; CASTILLO-RODRÍGUEZ, M.; SAUVAGE, X. Microstructure, mechanical properties and aging behaviour of nanocrystalline copper – beryllium alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 744, n. December 2018, p. 206–214, 2019.

LU, Y.; HUANG, G.; XI, L. Tribological and mechanical properties of the multi-layer DLC film on the soft copper substrate. **Diamond and Related Materials**, v. 94, n. December 2018, p. 21–27, 2019.

MA, X.-G. et al. Effects of film thickness and contact load on nanotribological properties of sputtered amorphous carbon thin films. **Wear**, v. 254, p. 1010–1018, 2003.

MACHADO, I. F. et al. **Effect of sintering densification on micro-scale mechanical and tribological behaviour of niobium carbide** *Wear*, 2021.

MAEDEH, F.; FAKHREDDIN, A.; ALIREZA, K. Influence of thickness on adhesion of nanostructured multilayer CrN/CrAlN coatings to stainless steel substrate. **Surfaces and Interfaces**, v. 13, p. 178–185, 2018.

MAKHLOUF, A. S. H. **Current and advanced coating technologies for industrial applications**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2011.

MARKANDEYA, R.; NAGARJUNA, S.; SARMA, D. S. Precipitation hardening of Cu-Ti-Cr alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, n. 1–2, p. 291–305, 2004.

MARTIN, P. M. **Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials**. 1st. ed. [s.l.] Scrivener and John Wiley & Sons, 2011.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, D. et al. Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 5, p. 1662–1671, 2009.

MARUNO, H.; NISHIMOTO, A. Adhesion and durability of multi-interlayered diamond-

like carbon films deposited on aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 354, p. 134–144, 2018.

MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. second ed. Oxford: Elsevier & William Andrew, 2009.

MESSIER, R.; GIRI, A. P.; ROY, R. A. Revised structure zone model for thin film physical structure. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 2, n. 2, p. 500–503, 1984.

MISHRA, A.; BHATT, N.; BAJPAI, A. K. **Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

MORI, H.; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 2–3, p. 224–229, 2002.

MORSHED, M. M. et al. Pre-treatment of substrates for improved adhesion of diamond-like carbon films on surgically implantable metals deposited by saddle field neutral beam source. **Surface and Coatings Technology**, v. 174–175, p. 579–583, 2003.

MOZETI, M. et al. Recent developments in surface science and engineering , thin films , nanoscience , biomaterials , plasma science , and vacuum technology. v. 660, n. May, p. 120–160, 2018.

MUELLER, B. et al. **PVD coatings on bearing steels for aerospace applications**. (J. Beswick, Ed.)ASTM Special Technical Publication. **Anais...**Orlando, United States: 2017Disponível em: <https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/STP/PAGES/STP160020160142.htm>

NAKAO, S. et al. Effects of positively and negatively pulsed voltages on the microstructure of DLC films prepared by bipolar-type plasma based ion implantation. v. 15, p. 884–887, 2006.

NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6619–6653, 2007.

NIGEL, N. Beryllium and Copper-Beryllium Alloys. **ChemBioEng Reviews**, v. 5, n. 1, p. 30--33, 2018.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure**. Second ed. Hoboken, New Jersey: Academic Press, 2002.

OKA, Y. et al. Effect of ion implantation layer on adhesion of DLC film by plasma-based ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 15, p. 6647–6650, 2007.

OKUBO, H. et al. In Situ Raman observation of the graphitization process of tetrahedral amorphous carbon diamond-like carbon under boundary lubrication in poly-alpha-olefin with an organic friction modifier. **Tribology Online**, v. 12, n. 5, p. 229–237, 2017.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An Improved technique for determining hardness and

elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Research**, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, 1992.

ORDOÑEZ, M. F. C. **Desenvolvimento de compósitos sinterizados de matriz ferrosa com reforço mecânico e aditivos auto-lubrificantes para aplicações tribológicas**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2021.

PANJAN, P. et al. **Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques**. [s.l.: s.n.], v. 10

PAULEAU, Y. Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates. In: DONNET, C.; ERDEMIR, A. (Eds.). . **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Springer New York LLC, 2008. p. 102–136.

PETROV, I. et al. Microstructural evolution during film growth. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, p. S117–S128, 2003.

PHARR, G. M. et al. Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing. **Applied Physics Letters**, v. 779, n. 1996, p. 779, 1995.

PINTO, G. et al. A critical review on the numerical simulation related to Physical Vapour Deposition. **Procedia Manufacturing**, v. 17, p. 860–869, 2018.

PRICE, M. R.; RAEYMAEKERS, B. Quantifying adhesion of ultra-thin multi-layer DLC coatings to Ni and Si substrates using shear, tension, and nanoscratch molecular dynamics simulations. **Acta Materialia**, v. 141, 2017.

QUINTINO, L. **Overview of coating technologies**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2014.

R.PRABU et al. Review of Physical Vapour Deposition (Pvd) Techniques. **Proceedings of the International Conference on “Sustainable Manufacturing”** Figure, n. July, p. 427–434, 2013.

RECCO, A. A. C. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, 2008.

REIS, T. M. et al. Micro-abrasive wear resistance of heat-treated electroless nickel - phosphorus coatings deposited on copper - beryllium alloy C17200. **Surface & Coatings Technology**, v. 438, n. March, p. 1–7, 2022.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 24 maio 2002.

SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 127, n. 2–3, p. 203–218, 22 maio 2000.

SAIKIA, P. et al. Role of substrate and deposition conditions on the texture evolution of titanium nitride thin film on bare and plasma-nitrided high-speed steel. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 7, n. 1, p. 66, 2013.

SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. et al. Tribological properties of TiC / a-C : H nanocomposite coatings prepared via HiPIMS. **Applied Surface Science**, v. 440, p. 458–466, 2018.

SCHARF, T. W.; PRASAD, S. V. Solid lubricants: A review. **J Mater Sci**, v. 48, n. 2, p. 511–531, 2013.

SERIACOPI, V. et al. **Mechanical behavior and abrasive mechanism mapping applied to micro-scratch tests on homogeneous and heterogeneous materials: FEM and experimental analyses**Wear, 2020.

SEUNG LEE, C. et al. Structure and properties of Si incorporated tetrahedral amorphous carbon films prepared by hybrid filtered vacuum arc process. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 2, p. 198–203, 2002.

SHAHA, K. P. et al. **Effect of process parameters on mechanical and tribological performance of pulsed-DC sputtered TiC/a-C:H nanocomposite films**Surface and Coatings Technology, 2010.

SHAHIDI, S.; MOAZZENCHI, B.; GHORANNEVISS, M. A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry. **EPJ Applied Physics**, v. 71, n. 3, p. 1–13, 2015.

SHIMIZU, K. et al. Influence of interracial depth on depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin alumina films. **Surface and Interface Analysis**, v. 31, n. 9, p. 869–873, 2001.

SILVA, G. F. DA. **ESTUDOS DOS MECANISMOS QUE PROMOVEM A ADERÊNCIA DE DCL NA SUPERFÍCIE DE COBRE**. [s.l.] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE (São José dos Campos), 2013.

SIMON, A. H. **Sputter Processing**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2012.

SINGER, I. L. et al. Role of third bodies in friction and wear of protective coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, p. S232–S240, 2003.

SONG, Z. Y. et al. The influence of prior cold deformation on precipitation of alpha phase and variation of hardness in Ti-10Mo-8V-1Fe-3.5Al during aging treatment. **Journal of Materials Research**, v. 24, n. 2, p. 452–458, fev. 2009.

SOUSA, V. F. C. C. et al. Wear behavior of uncoated and coated tools in milling operations of ampco (Cu-be) alloy. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 16, p. 1–22, 2 ago. 2021.

SOUZA, R. M.; MUSTOE, G. G. W.; MOORE, J. J. Finite element modeling of the stresses, fracture and delamination during the indentation of hard elastic films on elastic-plastic soft substrates. **Thin Solid Films**, v. 392, n. 1, p. 65–74, 2001.

SPEIGHT, J. G. Sources and Types of Inorganic Pollutants. In: **Environmental Inorganic Chemistry for Engineers**. [s.l: s.n.]. p. 231–282.

STRIJCKMANS, K.; SCHELFHOUT, R.; DEPLA, D. Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process. **Journal of Applied Physics**, v. 124, n. 24, 2018.

SUI, X. et al. Microstructure, mechanical and tribological characterization of CrN/DLC/Cr-DLC multilayer coating with improved adhesive wear resistance. **Applied Surface Science**, v. 439, 2018.

SVAHN, F.; KASSMAN-RUDOLPHI, Å.; WALLÉN, E. The influence of surface roughness on friction and wear of machine element coatings. **Wear**, v. 254, n. 11, p. 1092–1098, 2003.

TAI, F. C. et al. Multiplex fitting analysis of Raman spectra on DLCH film. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 8, p. 1055–1059, 2009.

TAKADOUM, J. **Material and Surface Engineering in Tribology**. 1st. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc. and ISTE Ltd, 2008.

TANG, L. N.; YAN, M. F. Microstructure and corrosion resistance of quenched AISI 4140 steel plasma nitrided and nitrocarburised with and without rare earths. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 29, n. 5, p. 610–615, 2013.

TEIXEIRA, V. Residual stress and cracking in thin PVD coatings. **Vacuum**, v. 64, n. 3–4, p. 393–399, 2002.

THORNTON, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. **J Vac Sci Technol**, v. 11, n. 4, p. 666–670, 1974.

THORNTON, J. A. High Rate Thick Film Growth. **Annual Review of Materials Science**, v. 7, p. 239–260, 1977.

TILLMANN, W. et al. Influence of substrate nitriding on adhesion, friction and wear resistance of DLC (diamond-like carbon)-coatings. **Key Engineering Materials**, v. 438, p. 211–218, 2010.

TILLMANN, W. et al. Influence of the etching processes on the adhesion of TiAlN coatings deposited by DCMS, HiPIMS and hybrid techniques on heat treated AISI H11. **Surface and Coatings Technology**, v. 378, n. July, p. 125075, 2019a.

TILLMANN, W. et al. **Interaction effects of cathode power, bias voltage, and mid-frequency on the structural and mechanical properties of sputtered amorphous carbon films** **Applied Surface Science**, 2019b.

TILLMANN, W. et al. **Mechanical properties and adhesion behavior of amorphous carbon films with bias voltage controlled Ti_xCy interlayers on Ti6Al4V Diamond and Related Materials**, 2021.

TOMIELLO, S. S. **DIFERENTES DOPAGENS E INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO: OTIMIZAÇÃO DA ADESÃO DE REVESTIMENTOS DE a-C : H SOBRE AÇO**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul - UCS, 2018.

TONOSAKI, M. et al. 3D surface modification of micro trenched structure. **Vacuum**, v. 74, n. 3- 4 SPEC. ISS., p. 693–698, 2004.

TOTH, M. et al. Continuum models of focused electron beam induced processing. **Beilstein journal of nanotechnology**, v. 6, n. July, p. 1518–1540, 2015.

TYAGI, A. et al. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications. **International Journal of Refractory Metals**, v. 78, p. 107–122, 2019.

VALENCIA, F. J. et al. Nanoindentation of Amorphous Carbon: a combined experimental and simulation approach. **Acta Materialia**, v. 203, 2021.

VARELA, L. B. et al. NbC-Ni coatings deposited by DC reactive magnetron sputtering: Effect of Ni content on mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, n. June, p. 1018–1031, 2018.

VARELA, L. B. et al. Tribological and milling performance of NbC – Ni films deposited by sputtering with different Ni contents. **Tribology International**, v. 147, n. February, p. 106281, 2020.

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

VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. **Surface Analysis - The Principal Techniques: Second Edition**. secondo ed ed. Manchester, UK: Wiley, 2009.

VIEIRA, M. T.; RAMOS, A. S. Influence of ductile interlayers on the mechanical performance of tungsten nitride coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92–93, p. 156–161, 1999.

VOEVODIN, A. A. et al. Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications. **Tribology International**, v. 29, n. 7, p. 559–570, 1996.

WANG, L. et al. Gradient DLC-based nanocomposite coatings as a solution to improve tribological performance of aluminum alloy. **Tribology Letters**, v. 38, n. 2, p. 155–160, 2010a.

WANG, Y. et al. **Effect of bias voltage on microstructure and properties of Ti-doped graphite-like carbon films synthesized by magnetron sputtering** **Surface and Coatings Technology**, 2010b.

WANG, Y. et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of graphite-like amorphous carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 8–9, p. 3058–3065, 2011.

WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS**. [s.l: s.n.].

WITHERS, P. J.; BHADESHIA, H. K. D. H. D. H. Residual stress - Part 2- Nature and origins. **Material Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. IFC, 2001.

WU, Y. M. et al. On the adhesion and wear resistance of DLC films deposited on nitrile butadiene rubber: A Ti-C interlayer. **Diamond and Related Materials**, v. 101, n. March 2019, 2020.

XIAO, Y. et al. Residual stress and its effect on failure in a DLC coating on a steel substrate with rough surfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 66, p. 23–35, 1 jun. 2016.

YAN, M. F. et al. Microstructure and mechanical properties of copper-titanium-nitrogen multiphase layers produced by a duplex treatment on C17200 copper-beryllium alloy. **Materials and Design**, v. 84, p. 10–17, 2015.

YANG, L. et al. Microstructure and mechanical properties of multiphase layer formed during thermo-diffusing of titanium into the surface of C17200 copper-beryllium alloy. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 225–230, 2014.

YATSUZUKA, M. et al. Microstructure of interface for high-adhesion DLC film on metal substrates by plasma-based ion implantation. **Vacuum**, 2008.

ZHANG, S. et al. Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an X-ray diffraction method. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2–3, p. 219–224, 1999.

ZHANG, S. et al. Bias-graded deposition of diamond-like carbon for tribological applications. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 4–8, p. 867–871, 2004.

ZHANG, S. **Thin films and coatings: Toughening and toughness characterization**. 1ed. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.

ZHU, Y. D. et al. Surface Modification of C17200 Copper-Beryllium Alloy by Plasma Nitriding of Cu-Ti Gradient Film. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 3, p. 961–969, 1 mar. 2018.

Publicações a partir deste trabalho:

- 1- Apresentar trabalho em uma conferência internacional sobre revestimentos e filmes finos com o título: *“Interlayer design to increase adhesion of a-C coatings onto C17200 copper – beryllium alloy surfasse”* no *47th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (virtual conferenece)*, que foi realizada de 26 – 30 de abril de 2021.

- 2- Também foi publicado em maio de 2022 um artigo na *Surface & Coatings Technology*, com o título *“Effect of Ti/Si and Ti/TiN/Si interlayers on the structure, properties, and tribological behavior of an a-C film deposited onto a C17200 Copper-Beryllium alloy”* com o seguinte link de DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.20>.