



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Guilherme de Sousa Rodrigues

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE
REVESTIMENTOS DO TIPO DLC-W
DEPOSITADOS POR DCMS E HiPIMS**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Produção e Projeto orientada pelo Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2019

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Comportamento Tribológico de Revestimento do Tipo DLC-W Depositados por DCMS e HIPIMS

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Tribological Behavior of DLC-W Films Coated by DCMS and HiPIMS

Autor

Guilherme de Sousa Rodrigues

Orientador

Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes

Júri

- | | |
|-------------------|--|
| Presidente | Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins
Amaro
Professora da Universidade de Coimbra |
| Orientador | Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes
Professor auxiliar convidado da Universidade de Coimbra |
| Vogais | Doutor Manuel António Peralta Evaristo
Investigador da Universidade de Coimbra |

Coimbra, Setembro, 2019

AGRADECIMENTOS

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Ao meu Orientador, Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes, pela oportunidade única de trabalhar com a equipa do Centro de Engenharia Mecânica Materiais e Processos (CEMMPRE), e sobretudo pelo acompanhamento, orientação e ajuda fornecida durante os passados meses.

Ao Doutor Manuel Peralta Evaristo e ao Todor Vuchkov pelo apoio que me deram ao longo de todo o percurso da realização desta dissertação.

Ao Instituto Pedro Nunes (IPN) pelo equipamento, espaço e tempo disponibilizado para a realização dos diferentes trabalhos.

Em especial aos meus pais e ao meu irmão, por todo o apoio incondicional que me deram ao longo do meu percurso académico e por tudo o que sou hoje.

RESUMO

Nesta Dissertação de Mestrado, procurou-se comparar as propriedades de revestimentos do tipo *Diamond-Like Carbon* (revestimentos à base de carbono) dopados com tungstênio (DLC-W), depositados com duas fontes de deposição diferentes: i) DCMS – fonte de corrente contínua, fonte convencional usada no fabrico de filmes, e HiPIMS – fonte de altos impulsos de energia, recentemente introduzida no mercado.

Neste trabalho foram produzidos três revestimentos: i) DLC-W depositado por DCMS que servirá como referência aos filmes produzidos por HiPIMS, ii) DLC-W depositado por HiPIMS e iii) DLC-W depositado por HiPIMS utilizando uma atmosfera reativa de Metano para a introdução de hidrogénio no revestimento. Os revestimentos produzidos foram caracterizados relativamente à sua composição química, morfologia, estrutura cristalina, propriedades mecânicas, e comportamento tribológico. O comportamento tribológico foi avaliado usando dois equipamentos: i) pino-disco e ii) ensaio alternativo. Os testes tribológicos foram realizados à temperatura ambiente, a alta temperatura, e no caso dos testes realizados em equipamento SRV também em atmosfera de azoto. Foram usadas bolas de aço 100Cr6 como contra-corpos.

Os revestimentos depositados por HiPIMS mostraram ser mais compactos que o revestimento de referência depositado por DCMS. Apesar dos filmes depositados por HiPIMS serem mais compactos, a dureza do revestimento DCMS mostrou ser a maior, no entanto, a coesão e adesão deste último revestimento revelou ser pior. O revestimento HiPIMS CH₄ foi aquele que apresentou pior dureza e módulo de *Young's*, mas apresentou melhor adesão e coesão quando comparado com os outros revestimentos. O revestimento DCMS foi aquele que apresentou melhor comportamento tribológico apresentando a menor taxa específica de desgaste de todos os revestimentos testados independentemente das condições de testes.

Palavras-chave: DLC-W - Revestimentos à base de carbono dopados com tungstênio, Deposição Física em Fase de Vapor, DCMS – Fonte de deposição de corrente contínua, HiPIMS – Fonte de deposição de altos impulsos de energia, Comportamento Tribológico.

ABSTRACT

This Master's dissertation seeks to compare the properties of tungsten-doped Diamond-Like Carbon coatings (DLC-W) deposited with two different deposition sources: i) DCMS - direct current source, conventional source used in the manufacture of films, ii) HiPIMS - high-energy source, recently introduced in the market.

Three coatings were produced in this work: i) DLC-W deposited by DCMS, which will serve as a reference to HiPIMS-produced films, ii) DLC-W deposited by HiPIMS and iii) DLC-W deposited by HiPIMS using a reactive methane atmosphere for introduction of hydrogen into the coating. The coatings produced were characterized by their chemical composition, morphology, crystal structure, mechanical properties, and tribological behaviour. Tribological behaviour was evaluated using two devices: i) pin-on-disk and ii) reciprocating sliding equipment. Tribological tests were performed at room temperature, at high temperature, and in the case of tests performed on SRV equipment also under nitrogen atmosphere. 100Cr6 steel balls were used as counter bodies.

HiPIMS deposited coatings were shown to be more compact than the DCMS deposited reference coating. Although the films deposited by HiPIMS are more compact, the hardness of the DCMS coating proved to be the highest, however, the cohesion and adhesion of the latter coating proved to be worse. The HiPIMS CH₄ coating presented the worst Hardness and Young's modulus but showed better adhesion and cohesion when compared to the other coatings. The DCMS coating presented the best tribological behavior presenting the lowest specific wear rate of all tested coatings regardless of the test conditions.

Keywords Tungsten-doped Diamond-Like Carbon coatings, Physical Vapor Deposition, DCMS - Direct Current Magnetron Sputtering, HiPIMS - High Power Impulse Magnetron Sputtering, Tribological Behaviour.

ÍNDICE

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xiii
Simbologia e Siglas	xv
Simbologia.....	xv
Siglas	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
2. Estado de Arte	3
2.1. Revestimentos do sistema Carbono-Carbono, <i>Diamond-Like Carbon</i> (DLC).....	3
2.2. Deposições físicas em fase de vapor (PVD).....	8
2.3. Fonte de corrente contínua - <i>Direct Current Magnetron Sputtering</i> (DCMS).....	10
2.4. Fonte de altos pulsos de potência - <i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i> (HiPIMS)	11
3. Procedimento experimental.....	12
3.1. Deposições e respetivos parâmetros	12
3.2. Caracterização dos revestimentos.....	17
4. Discussão dos resultados	26
4.1. Composição química.....	26
4.2. Morfologia e espessura (secção transversal e superfície).....	26
4.3. Estrutura cristalina	28
4.4. Propriedades mecânicas	29
4.5. Comportamento tribológico	31
4.5.1. Pino-disco (POD)	31
4.5.2. Deslizamento alternativo (SRV).....	42
5. Conclusão	52
5.1. Trabalhos futuros	53
Referências Bibliográficas.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Ligações do tipo sp^3 e sp^2 presentes nos revestimentos DLC [3].	5
Figura 2.2. Representação esquemática da caracterização dos revestimentos DLC's em função das porções de ligações sp^2 , sp^3 e teor de hidrogénio presente nos revestimentos [4].	5
Figura 2.3. Classificação dos revestimentos do tipo DLC [6].	7
Figura 2.4. Esquema simplificado da câmara de deposição [9].	9
Figura 2.5. Diferentes parâmetros em Pulverização Catódica [9].	9
Figura 3.1. Esquema simplificado da câmara de deposição [22].	13
Figura 3.2. Potências aplicadas aos alvos e os respetivos tempo de atuação para produção do revestimento final, para o método DCMS.	14
Figura 3.3. Potências aplicadas aos alvos e os respetivos tempo de atuação para produção do revestimento final, para o método por HiPIMS.	15
Figura 3.4. Potências aplicadas aos alvos e os respetivos tempo de atuação para produção do revestimento final, para o método por HiPIMS CH_4 .	15
Figura 3.5. Esquema simplificado da arquitetura dos revestimentos.	16
Figura 3.6. Equipamento SEM/EDS utilizado na avaliação da composição química e morfologia dos revestimentos produzidos.	17
Figura 3.7. Equipamento de difração de raio-X utilizado na avaliação da estrutura cristalina dos revestimentos.	18
Figura 3.8. Equipamento de indentação de carga deslizante.	19
Figura 3.9. Equipamento de nano indentação.	20
Figura 3.10. Equipamento de pino-disco utilizado.	21
Figura 3.11. Equipamento de SRV utilizado para os testes de deslizamento alternativo.	22
Figura 3.12. Microscópio ótico Leica.	23
Figura 3.13. Perfilómetro 2D SURFTEST SJ-500.	24
Figura 4.1. Secção transversal, a1) DCMS, b1) HiPIMS, c1) HiPIMS CH_4 , e morfologia das superfícies, a2) DCMS, b2) HiPIMS, c2) HiPIMS CH_4 , obtidas por SEM.	27
Figura 4.2. Espectros de difração raios-X.	29
Figura 4.3. Ensaio de indentação de carga deslizante, a) DCMS, b) HiPIMS e c) HiPIMS CH_4 . A linha amarela corresponde a categoria de defeitos do tipo LC1, a linha laranja corresponde a categoria de defeitos LC2, e a linha vermelha a categoria LC3.	30

Figura 4.4. Resultados para os três revestimentos, a 10 mN, a) dureza, b) módulo de <i>Young's</i>	31
Figura 4.5. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de POD a temperatura ambiente.	32
Figura 4.6. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios de POD realizados a temperatura ambiente.	33
Figura 4.7. Taxas específicas de desgaste média dos contra-corpos para os ensaios de POD realizados a temperatura ambiente.	33
Figura 4.8. Fotos de diferentes pormenores presentes nas pistas de desgaste nos revestimentos ensaiados em POD, a) pista com pequenos defeitos abrasivos, b) interface com pormenor de defeito de coesão, c) camada tribológica formada....	35
Figura 4.9. Análise realizada em SEM/EDS, a) detalhe dos detritos formados, b) análise EDS aos detritos, c) análise EDS da pista de desgaste.	36
Figura 4.10. Fotos de diferentes pormenores presentes nos contra-corpos dos revestimentos ensaiados em POD, a) área de contacto do contra-corpo, b) diferentes tipos de defeitos encontrados e camada tribológica formada, c) tipo detritos formados....	37
Figura 4.11. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de POD a alta temperatura.	38
Figura 4.12. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios de POD realizados a alta temperatura.	39
Figura 4.13. Taxas específicas de desgaste média dos contra-corpos para os ensaios de POD realizados a alta temperatura.	39
Figura 4.14. Análise feita por SEM aos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) morfologia final das pistas de desgaste, b) detritos e tripo camada formada.....	40
Figura 4.15. Análise feita por EDS aos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) detritos e camada tribológica formada e respetiva composição, b) falha adesiva com análise EDS da mesma.	41
Figura 4.16. Morfologia final dos contra-corpos utilizados em POD a alta temperatura. ...	41
Figura 4.17. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de SRV a temperatura ambiente.....	43
Figura 4.18. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios de SRV realizados a temperatura ambiente.	43
Figura 4.19. Taxas específicas de desgaste média dos conta-corpos para os ensaios SRV realizados a temperatura ambiente.	44
Figura 4.20. Fotos de diferentes pormenores presentes nas pistas de desgaste nos revestimentos ensaiados em SRV a temperatura ambiente, a) interface da pista com pormenor de defeito de coesão, b) interface da pista com pormenor de defeitos abrasivos, c) morfologia final da pista para o revestimento HiPIMS, d) Arrancamento do filme HiPIMS, defeito adesivo.....	45

Figura 4.21. Análise feita em EDS para os ensaios realizados em SRV à temperatura ambiente, a) morfologia final das pistas de desgaste, b) Composição dos detritos e da camada tribológica formada.	45
Figura 4.22. Morfologia final dos contra-corpos utilizados nos ensaios de SRV à temperatura ambiente.	46
Figura 4.23. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de SRV a alta temperatura.	47
Figura 4.24. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios SRV realizados a alta temperatura.	47
Figura 4.25. Taxas específicas de desgaste média dos contra-corpos para os ensaios SRV realizados a alta temperatura.	48
Figura 4.26. Análise realizada por SEM nos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) análise ao DCMS, b) interfase entre a pista de desgaste e do revestimento intacto com os detritos depositados, c) estado final da pista de desgaste do filme HiPIMS.	49
Figura 4.27. Análise realizada por EDS nos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) análise aos detritos e camada tribológica formada, b) composição dos detritos analisados.	49
Figura 4.28. Morfologia final dos contra-corpos utilizados nos ensaios de SRV a alta temperatura.	50
Figura 4.29. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de SRV em ambiente controlado.	50
Figura 4.30. Fotos de diferentes pormenores presentes nas pistas de desgaste nos revestimentos ensaiados em SRV em ambiente controlados, a) vista inteira da pista exemplo, b) área de desgaste da pista com pormenor de defeitos, c) morfologia final das pistas.	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1. Diferentes valores de dureza, módulo de <i>Young's</i> para os diferentes tipos de DLC [1].	8
Tabela 3-1. Testes efetuados para cada tipo de substrato utilizado.	16
Tabela 4-1. Espessura da camada de revestimento para cada método de deposição e respectiva taxa de deposição.	28
Tabela 4-2. Distâncias e cargas críticas para os diferentes revestimentos.	30

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

Ar – Árgon

C – Carbono

CH₄ – Metano

Cr – Crómio

H – Hidrogénio

N₂ – Azoto

Si – Silício

W – Tungsténio

W₂C – Carboneto de Tungsténio

W – O – Óxido de Tungsténio

Siglas

CE – Controlled Environment

DCMS – Direct Current Magnetron Sputtering

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DLC – Diamond-Like Carbon

DLC-W – Diamond-Like Carbon Doped with Tungsten

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering

HT – High Temperature

POD – Pin-on-Disk

PVD – Physical Vapour Deposition

RT – Room Temperature

SCCM – Standard Cubic Centimeters per Minute

SRV – Sliding Reciprocating Wear Test

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

Esta dissertação teve como principal objetivo comparar as propriedades dos revestimentos do sistema Carbono-Carbono (C-C), usualmente designados por DLC's, do inglês *Diamond Like Carbon* dopados com tungsténio (DLC-W), com maior foco no comportamento tribológico, depositados por pulverização catódica, usando um processo convencional de corrente contínua (DCMS) e um processo emergente de deposição designado por processo de pulverização de altos picos de impulso (HiPIMS). Com o objetivo de aplicação dos revestimentos em motores de combustão interna, mais especificamente em segmentos de pistões para motores de combustão interna.

No processo de desenho e dimensionamento de motores de combustão interna existe um elevado número de variáveis a considerar, como tentativa de procurar o melhor compromisso entre tempo de vida dos componentes e o melhor rendimento do motor. Uma das variáveis a ter em conta no processo de dimensionamento dos motores de combustão interna é a redução do atrito entre os seus componentes, como forma de diminuir perdas de energia por atrito, diminuir a temperatura de serviço, prolongar a vida dos componentes e reduzir o uso de lubrificantes líquidos prejudiciais para o meio ambiente.

Sendo a tendência a redução ou mesmo eliminação dos líquidos lubrificantes, a redução do atrito na zona do pistão só é possível através da aplicação de materiais com propriedades autolubrificantes, como é o caso da aplicação de revestimentos autolubrificantes que promovem no contato a formação de um lubrificante sólido que permite reduzir o atrito.

Estes tipos de revestimentos são capazes de trabalhar a temperaturas superiores às possíveis pelos lubrificantes líquidos, sendo que em média também apresentam uma durabilidade superior, fornecendo deste modo uma vida útil superior. Um dos revestimentos atualmente utilizados na redução do atrito da zona do pistão (através do revestimento dos segmentos do pistão), são os designados por revestimentos à base de carbono, DLC. Apesar destes revestimentos permitirem baixar o coeficiente de atrito, as suas propriedades (tribológicas, mecânicas, físicas) dependem do processo sob o qual foram produzidos, e caso

assim seja dos elementos adicionados a estes revestimentos, para melhorar determinadas propriedades dos mesmos.

Dos vários processos de deposição existentes o método mais utilizado para este tipo de revestimentos denomina-se por pulverização catódica, pertencente ao grupo de deposição física em fase de vapor (PVD). Dentro do método por pulverização catódica existem diferentes tipos de deposição, dos quais se realça o método DCMS e o HiPIMS. Métodos estes que diferem no tipo de fonte de alimentação usada no processo propriamente dito, sendo que, o método de DCMS utiliza uma fonte convencional de corrente contínua, e o método HiPIMS utiliza uma fonte de altos impulsos de energia. A vantagem da fonte HiPIMS relativamente à fonte de deposição convencional reside no facto de promover uma maior ionização e energia das espécies depositadas, podendo levar à produção de filmes mais compactos e com melhores propriedades mecânicas, sendo, portanto de grande importância o estudo de revestimentos depositados por esta tecnologia. O estudo da deposição deste tipo de revestimentos recorrendo à fonte de HiPIMS está ainda numa forma muito prematura. O seu desenvolvimento pode vir a ter grande importância para a indústria pelas boas propriedades que estes poderão apresentar.

A indústria automóvel é um dos maiores consumidores deste tipo de revestimentos, na proteção da superfície dos segmentos usados nos pistões dos motores de combustão interna. Como tal, para além dos ensaios efetuados a temperatura ambiente para a caracterização dos revestimentos, também foram realizados ensaios a alta temperatura (150°C), de maneira a observar como se comportam os revestimentos nestas condições de trabalho.

A dissertação aqui apresentada está dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo faz-se uma breve introdução do tema em estudo. No segundo capítulo apresenta-se o estado de desenvolvimento dos revestimentos do tipo DLC, e dos seus métodos de deposição. No terceiro capítulo apresenta-se a forma como os revestimentos foram produzidos e descreve-se todos os processos usados na caracterização dos mesmos. No quarto faz-se a descrição e avaliação dos resultados obtidos, e no quinto e último capítulo é feita a conclusão de todo o trabalho realizado e é dada uma perspetiva para possíveis trabalhos futuros.

2. ESTADO DE ARTE

2.1. Revestimentos do sistema Carbono-Carbono, *Diamond-Like Carbon (DLC)*

Os revestimentos à base de carbono, *Diamond-Like Carbon films*, são revestimentos com uma importância atual muito elevada, obtendo um grande interesse tanto no mundo científico como no industrial, e sendo utilizados numa grande variedade de áreas e com um elevado alcance de aplicações. Esta aplicabilidade deve-se à sua versatilidade bem como a capacidade que estes revestimentos têm de apresentar excelentes propriedades físicas, mecânicas e tribológicas. Tais como, alta dureza e resiliência em combinação com um baixo desgaste e coeficiente de atrito, tornando estes um alvo de contínuo desenvolvimento científico e industrial [1,2].

Estes tipos de revestimentos começaram a ser desenvolvidos e aplicados tanto no mundo científico como na indústria nos anos 50 por Schmellenmeier, apenas conseguindo captar interesse, como aplicação generalizada na proteção de superfícies de componentes, duas décadas depois graças aos desenvolvimentos realizados por Eisenberg e Chabot. Sendo que estes revestimentos obtiveram maior interesse nos anos 80 e em especial nos anos 90 [2]. Nos anos seguintes e até a data atual, apenas se pode verificar um interesse ainda mais volumoso com um número de publicações a aumentar de ano para ano. Só no ano de 2018 foram publicados um número recorde de 900 artigos relacionados com o estudo e desenvolvimentos deste tipo de revestimentos. Com a notoriedade verificada nas últimas três décadas, esta torna-se rapidamente numa das famílias de estudo mais bem escrutinadas. De facto, os avanços e desenvolvimentos realizados, nesta área, bem como o acompanhar dos estudos realizados na ciência do Carbono, fator de elevada importância, alçaram esta família de materiais para o patamar de elemento chave na síntese de filmes de proteção de superfícies de componentes da indústria [1].

Outro dos muitos e grandes avanços encontrados foi nos vários métodos de deposição utilizados na produção destes filmes. Resultando numa relativa facilidade de e numa diminuição dos custos, principalmente em relação aos custos de produção de

Diamante. Atualmente este sistema de revestimento pode ser depositado/produzido por vários métodos de deposição, tal como por exemplo: pulverização catódica (PVD) e deposição química em fase de vapor (CVD). Uns mais que outros permitem variar as propriedades dos revestimentos e produzi-los a custos mais reduzidos [3].

Quanto às aplicações, estes tipos de filmes têm aplicabilidade num grande espectro de situações, desde lâminas, discos rígidos magnéticos, assim como em dispositivos médicos. Resultado dos estudos feitos que tornaram possível a adição de elementos ao filme. Aumentando desta forma o potencial dos mesmos, quer seja por eliminar lacunas no filme, quer seja por aumentar o potencial das boas características já existentes.

Uma das aplicações dos revestimentos de DLC que merece maior destaque é o uso destes filmes para proteção de componentes em motores de combustão interna, como por exemplo os revestimentos aplicados na superfície de segmentos usados nos motores de combustão interna. A sua aplicação deve-se mais uma vez ao seu baixo coeficiente de atrito e baixo desgaste, que é verificado nestes perante elevada dureza e módulo de *Young's*. Acrescentando ainda as boas propriedades lubrificantes quando solicitados a movimentos de contacto relativo (coeficiente de atrito pode baixar até os 0,05) [1,2].

São estes dois pontos que vão estar em especial foco nesta dissertação. Mais em específico, serão testadas as propriedades mecânicas, e em maior pormenor as propriedades tribológicas do filme de DLC-W para três diferentes métodos de deposição: deposição por DMCS, por HiPIMS e por HiPIMS hidrogenado, neste caso com a adição de CH₄. Com o objetivo final de avaliar qual das opções fornece um melhor conjunto de propriedades para a aplicação em segmentos de pistões de motores de combustão interna.

Os revestimentos do tipo DLC têm uma forma metastável de carbono amorfo (a-C) ou carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), contendo uma porção significativa de ligações sp², tipo ligações maioritariamente encontradas em grafite, e uma porção de ligações do tipo sp³, tipo ligações maioritariamente encontradas em diamante. Estes revestimentos são formados por uma estrutura de carbono amorfo e/ou hidrogenado, o último formado quando se introduz um carboneto precursor rico em hidrogénio aquando da deposição [1-3].

No tipo de ligação sp³, cada um dos quatro eletrões de valência do átomo de carbono encontra-se atribuído a uma orbita tetraédrica, criando uma forte ligação σ com o átomo de carbono adjacente. Estas ligações σ são responsáveis pelas elevadas durezas e propriedades mecânicas deste tipo de revestimentos. No caso da ligação sp², três dos quatro

elétrons de valência do átomo de carbono entram em orbitas trigonais, que formam ligações σ no plano. As ligações de sp^2 , ao contrário das ligações sp^3 , pouco contribuem para as boas propriedades mecânicas dos revestimentos. O restante elétron de valência mantém-se numa orbita π , que reside na normal ao plano de ligação σ . Esta orbital π forma uma ligação π fraca com a orbita π de átomos de carbono vizinhos. Na Figura 2.1 Ilustra-se o tipo de ligações anteriormente descritas [1,3].

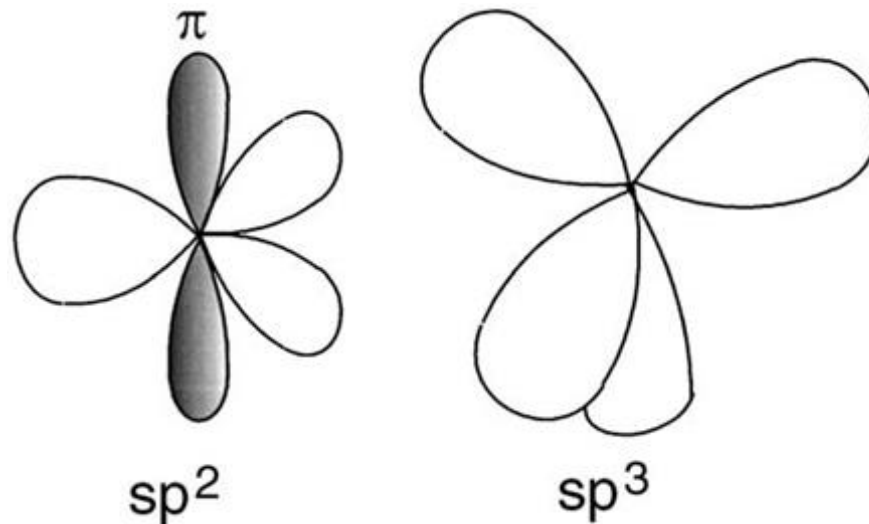


Figura 2.1. Ligações do tipo sp^3 e sp^2 presentes nos revestimentos DLC [3].

A Figura 2.2 ilustra as várias classes de revestimentos do tipo DLC em função da porção de ligações sp^2 , sp^3 e teor de hidrogénio presente nos revestimentos.

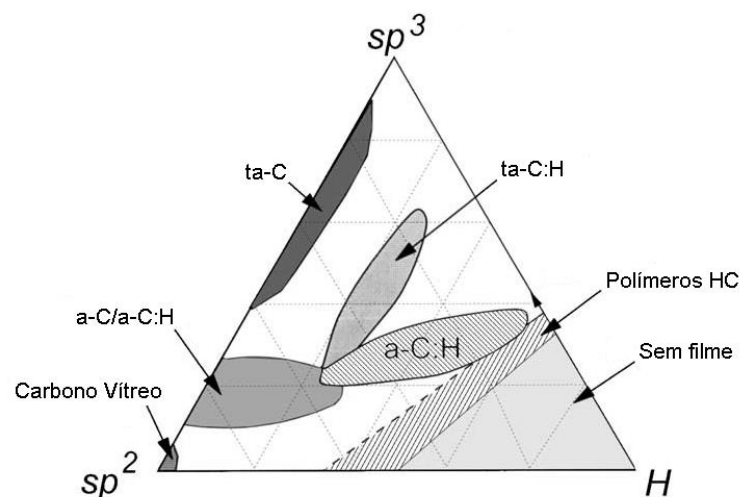


Figura 2.2. Representação esquemática da caracterização dos revestimentos DLC's em função das porções de ligações sp^2 , sp^3 e teor de hidrogénio presente nos revestimentos [4].

Este diagrama ternário, inicialmente contruído e usado por Jacob e Mollen (1993) [4], pode ser separado em quatro regiões diferentes. Na extremidade inferior esquerda

encontra-se alta percentagem de ligações sp^2 típicas do carbono sob a forma de grafite, não sendo considerados como revestimentos do tipo DLC por serem totalmente amorfos e por não possuírem ligações do tipo sp^3 . Na extremidade superior central é onde podemos verificar a existência de carbono amorfo tetraédrico, com elevada percentagem de ligações sp^3 sendo este revestimento considerado um revestimento do sistema DLC. Sendo que no eixo esquerdo, aquele que unifica estas duas regiões não se verifica a existência de qualquer forma de ligações de hidrogénio. A região central é onde nos é apresentado DLC hidrogenado. Quando temos percentagens muito elevadas de gases ricos em hidrogénio utilizadas na produção de filmes não há formação de filme tal como mostra o canto inferior direito do diagrama. No eixo da direita e no eixo central não existem ligações sp^2 e sp^3 respetivamente.

Esta versatilidade incomparável garante variedade de revestimentos do sistema C-C, que consoante a suas respetivas variações irá influenciar a natureza química e estrutural do material.

Uma das provas de tal versatilidade, está presente no simples facto deste material ser dos poucos, senão mesmo o único, capaz de conjugar baixo coeficiente de atrito com elevada dureza [3].

Os revestimentos do tipo DLC são depositados num grande número de componentes para aplicações mecânicas com o objetivo de reduzir o atrito e o desgaste, devido as suas excelentes propriedades tribológicas em ambientes não lubrificados e lubrificados [5].

Mesmos com uma base de propriedades muito boa e com a flexibilidade que estes revestimentos apresentam é cada vez mais comum adicionar outros elementos externos a este tipo de revestimentos. Com o objetivo de colmatar lacunas nas propriedades dos filmes, ou por outro lado realçar ainda mais evidentemente as ótimas propriedades dos revestimentos, de acordo com aplicação em questão. Temos como exemplos: a adição de crómio para provocar uma diminuição do coeficiente de atrito, a adição de azoto para termos melhor estabilidade térmica, ou ainda a adição de titânio para uma melhor adesão.

Tendo em mente esta última ideia e de maneira a simplificar, pode-se classificar os filmes de DLC de três formas distintas: filmes que foram “puramente” dopados com elementos externos, filmes que não foram dopados, e filmes depositados em multicamada (híbridos). Dentro dos filmes dopados define-se uma subclassificação que distingue os

filmes consoante o elemento externo adicionado na deposição, filmes de DLC dopados por elementos metálicos, tais como tungsténio, titânio ou crómio. Ou filmes dopados por elementos não metálicos, como por exemplo, silicone, nitrogénio ou fluorite. Dentro dos filmes não dopados distingue-se aqueles que contêm a presença de hidrogénio, daqueles que não têm. Qualquer filme que seja composto por camadas de materiais distintos é classificado como híbrido independentemente dos tipos de elementos adicionados, bem como se têm presente hidrogénio ou não.

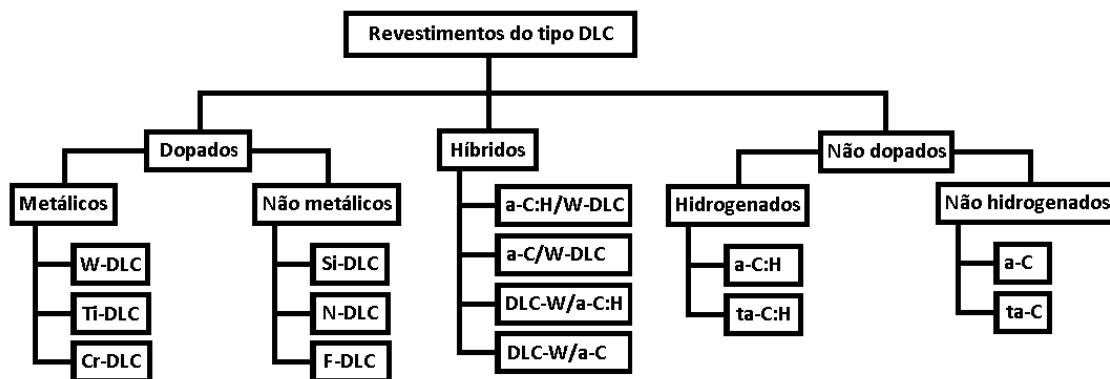


Figura 2.3. Classificação dos revestimentos do tipo DLC [6].

Na Figura 2.3 acima localizada estão esquematizadas as classes e subclasses de classificação dos vários tipos de revestimentos do tipo DLC [6].

Um dos elementos externos mais utilizados é o tungsténio, a introdução deste elemento tem como objetivo principal o prolongar da vida útil dos componentes solicitados mecanicamente, pelo melhoramento das propriedades de ligação do filme de DLC propriamente dito e das propriedades de ligação do filme de DLC ao material base, ou seja, as propriedades de adesão. Este tipo de elemento também é adicionado com o propósito de reduzir o máximo possível as tensões internas dos filmes produzidos, melhorando a coesão dos revestimentos. A adição deste elemento também faz aumentar um pouco a durezas dos filmes devido a afinidade que o elemento de tungsténio tem a criar ligações com o carbono, desta forma criando carboneto de tungsténio (WC) [1]. É de realçar que a colocação de intercamadas ajuda de a melhorar as propriedades de adesão dos revestimentos DLC, propriedades que tendem a ser o ponto fraco deste tipo de revestimentos.

Os filmes DLC hidrogenados tendem a apresentar menor coeficiente de atrito, isto obviamente quando comparados com os filmes de DLC não hidrogenados. Estas alterações nas propriedades são devidas ao facto de neste tipo de filmes a ligação livre antes

existente nos átomos de carbono ser agora preenchida pelo hidrogénio. Devido também a este tipo de ligações, verifica-se uma degradação das propriedades destes revestimentos quando solicitados a altas temperaturas.

Na tabela a baixo são apresentados os valores de dureza e do módulo de *Young's* para as diferentes famílias de revestimentos do tipo DLC [1].

Tabela 2-1. Diferentes valores de dureza, módulo de *Young's* para os diferentes tipos de DLC [1].

	a-C	a-C:H	ta-C	ta-C:H
Dureza (GPa)	12-18	7-30	28-65	28-60
Módulo de <i>Young's</i> (GPa)	160-190	60-210	210-650	175-290

2.2. Deposições físicas em fase de vapor (PVD)

Os revestimentos do tipo DLC apresentam excelentes propriedades tribológicas que lhes garantem um amplo alcance de aplicabilidade. Estas propriedades tribológicas excepcionais são possíveis graças às diversas técnicas de deposição utilizadas na sua produção, tais como: pulverização catódica (*sputtering*), deposição física em fase de vapor (CVD) e arco [8]. Estas técnicas pertencem ao grupo de deposições físicas em fase de vapor, ou PVD, e todas elas compreendem três fases:

- Transformação do material a depositar para a fase gasosa;
- Transporte do vapor, entre a fonte e o substrato;
- Condensação do vapor na superfície do substrato e respetiva formação do revestimento.

Pode-se definir muito resumidamente pulverização catódica como: “Bombardeamento do material que formará o revestimento por partículas energéticas, ejeção de átomos deste material por troca de quantidade de movimento e deposição das espécies ejetadas no substrato. Este processo realiza-se em vácuo.” [9]. Por outras palavras, um alvo é bombardeado por partículas energéticas e quando isto ocorre o alvo vai perder átomos, átomos estes que serão posteriormente depositados no substrato. Este tipo de método garante uma maior precisão na direção de pulverização, oferecendo deste modo uma taxa de deposição mais elevada e conseqüentemente um custo de processo mais reduzido. Na Figura 2.4 está representado um esquema simplificado da câmara para este tipo de deposição [9].

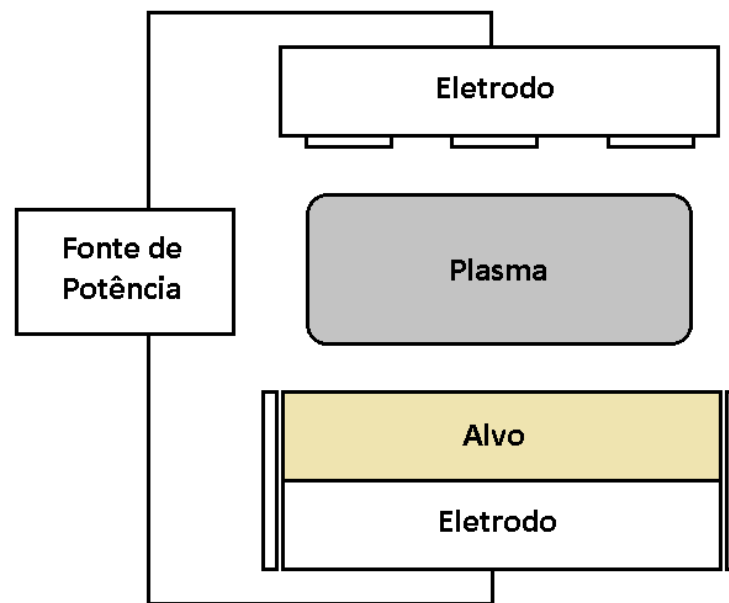


Figura 2.4. Esquema simplificado da câmara de deposição [9].

A pulverização catódica como processo possui um conjunto de características muito importantes, sendo muito versátil, graças ao controlo que é possível exercer sobre os seus parâmetros de deposição. Esta característica por sua vez garante a possibilidade de termos ótimas propriedades de adesão e coesão para diferentes combinações de alvos e substratos.

Dentro dos fatores controláveis na deposição, que posteriormente influenciam as características do produto final temos por exemplo: o tipo de fonte, a potência fornecida, a pressão de deposição, o tipo de gás utilizado ou ainda o facto de termos ou não polarização do substrato. Na Figura 2.5 está presente um esquema com alguns dos fatores variáveis na deposição [9].

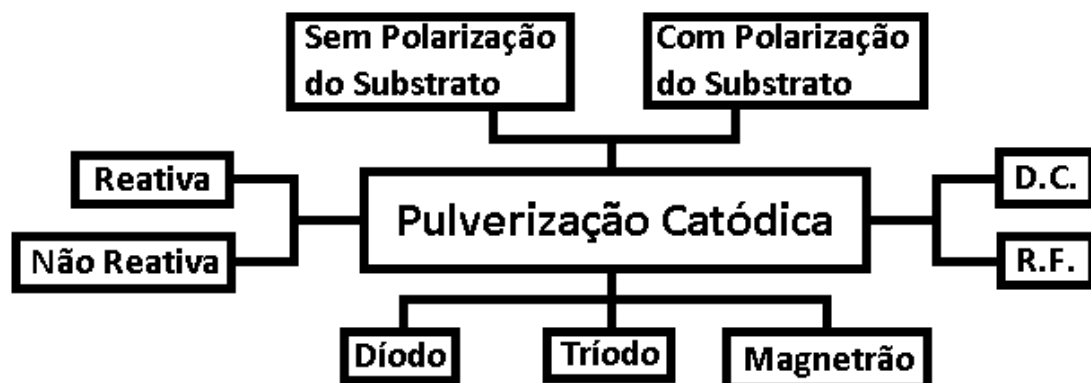


Figura 2.5. Diferentes parâmetros em Pulverização Catódica [9].

2.3. Fonte de corrente contínua - *Direct Current Magnetron Sputtering* (DCMS)

Na última década, foram desenvolvidas novas técnicas de deposição por pulverização catódica para produzir fluxos altamente ionizados de material pulverizado, que permitem um maior controle sobre a energia e a direção das espécies pulverizadas [9].

Uma dessas técnicas é denominada por *Direct Current Magnetron Sputtering* (DCMS), sendo uma das muitas técnicas de deposição por pulverização catódica e uma das mais utilizadas, tendo como particularidade o facto de utilizar uma fonte de alimentação de corrente direta no processo de produção do filme. Este método de deposição tem uma vantagem significativa em relação aos demais, porque a sua transição de ambiente laboratorial para ambiente industrial é relativamente simples. Outra vantagem é o facto de este operar a baixas pressões em relação a métodos mais antigos, fornecendo um aumento significativo da taxa de deposição e conseqüentemente melhorando a qualidade dos filmes. Este tipo de deposição tem também a capacidade de trabalhar com um grande número de diferentes tipos de materiais. Dos quais se realça a rara habilidade de conseguir trabalhar com materiais sensíveis ao calor, tais como polímeros.

Neste processo, ao aplicar um potencial negativo ao alvo, os iões nativos existentes no gás de processo são atraídos e acelerados em direção ao mesmo. O gás usado tem de ser inerte para diminuir a probabilidade de ocorrência de contaminação do filme, normalmente é escolhido árgon (Ar) pela excelente relação qualidade preço que apresenta.

Após o impacto, são ejetados eletrões e átomos do alvo. Devido à troca de movimento os átomos são acelerados para longe do alvo com a possibilidade de ionizar partículas de gás. Como o número de eletrões ejetados por ião de entrada normalmente é baixo, os eletrões ficam confinados nas proximidades do alvo utilizando campos magnéticos, a fim de aumentar o número de eventos de ionização para cada eletrão. Em cada magnetrão duas matrizes de ímãs são colocadas atrás do alvo de tal maneira que um circuito fechado é formado, onde o campo magnético é paralelo à superfície alvo e perpendicular ao campo elétrico. O material expelido do alvo é posteriormente redirecionado para o substrato e os átomos que tiverem energia suficiente a tensão de superfície do substrato alojar-se-ão para formar o filme [10-12].

2.4. Fonte de altos pulsos de potência - *High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)*

O processo de pulverização de altos pulsos de potência, do inglês *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS) é em tudo semelhante ao processo de DCMS à exceção da ionização dos átomos de material alvo pulverizados que é feita através da aplicação curtos pulsos de alta energia, de forma a aumentar a densidade do plasma e a ionização das espécies depositadas sem que se verifique aumento na temperatura de funcionamento, aumentando consecutivamente a probabilidade das espécies pulverizadas serem ionizadas, isto sem que haja a necessidade de trabalhar a altas pressões [13]. Neste processo é usada cerca de duas vezes a voltagem usada no processo de DCMS. Isto é conseguido apenas pela substituição da fonte de alimentação de corrente contínua (DC) usada no método de deposição por DCMS, por uma fonte de alimentação capaz de aplicar elevadas potências em múltiplos pulsos curtos, mantendo uma potência média muito semelhante a encontrada por DCMS, de forma a evitar que ocorra o sobreaquecimento dos alvos. O que se traduz numa maior energia aplicada nos átomos ejetados em direção ao substrato. Como consequência temos filmes mais compactos, com cinco a quinze por cento maior densidade, com melhor adesão, menores coeficientes de atrito e que apresentam uma camada superficial menos rugosa [11].

Apesar do que já foi dito, o processo de HiPIMS, também apresenta desvantagens quando comparado ao processo de DCMS. Uma taxa de deposição mais baixa, que por sua vez leva ao aumento dos custos de operação, este é o grande fator que diminui a superioridade do processo de HiPIMS em relação ao processo de DCMS, e que impacta significativamente o processo de escolha, principalmente quando esta discussão é tida em ambiente industrial, em que na grande maioria dos casos a prioridade esta na redução dos custos de produção [12].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Deposições e respectivos parâmetros

As deposições foram realizadas por Deposição Física de Vapor ou *Physical Vapour Deposition* (PVD), em amostras polidas de silício (Si) e de aço 100Cr6 (AISI 51200), com o equipamento disponibilizado pelo Instituto Pedro Nunes (IPN) em Coimbra. Porém antes das deposições, todas as amostras foram polidas num prato rotatório, utilizando-se lixas de granulometria progressivamente mais reduzida, 240, 320, 500, 800, 1200, 2500, e depois espelhadas usando pasta de diamante, dois panos de polir com suspensões de diamante de 6 e 3 μm . Em cada mudança de lixa as amostras foram limpas com água e depois com etanol. Posteriormente os substratos foram limpos em ultrassons em banhos de acetona e depois em banho de etanol, permanecendo 15 minutos em cada um deles.

Nesta dissertação foram realizadas três deposições, a primeira por DCMS, a segunda por HiPIMS, e a terceira por HiPIMS adicionando uma atmosfera de CH_4 . Estas deposições foram realizadas numa máquina de pulverização catódica de campo fechado (TEER Coating Ltd.) equipada com quatro magnetrões. Magnetrões estes que estão dispostos perpendicularmente em relação ao centro de rotação do equipamento. Foram utilizados todos os 4 magnetrões, ou seja, um alvo em cada um magnetrão, de forma a se trabalhar com a maior taxa de deposição permitida. Cada alvo, com as dimensões 380 x 175 x 10 [mm] e uma pureza de 99,9%, foi alinhado verticalmente. Sendo que, os alvos de carbono foram montados em lados opostos, de frente um para o outro, magnetrão 2 (M2) e magnetrão 4 (M4). Os alvos de tungsténio e de crómio foram colocados de igual forma e respetivamente no magnetrão 1 (M1) e magnetrão 3 (M3). As amostras a revestir foram colocadas no porta-amostras encontrado no centro da câmara de deposição estando 150 mm distantes dos alvos. É de salientar que no caso da deposição por DCMS foi utilizado um alvo de carbono com buracos onde foram colocadas pastilhas tungsténio (CW), e nas deposições HiPIMS este alvo foi substituído por um alvo puro de W. O alvo CW com pastilhas é constituído por 14 pastilhas de tungsténio, com 2 cm de diâmetro cada. A Figura 3.1 mostra esquematicamente a constituição da câmara para cada uma das três diferentes deposições.

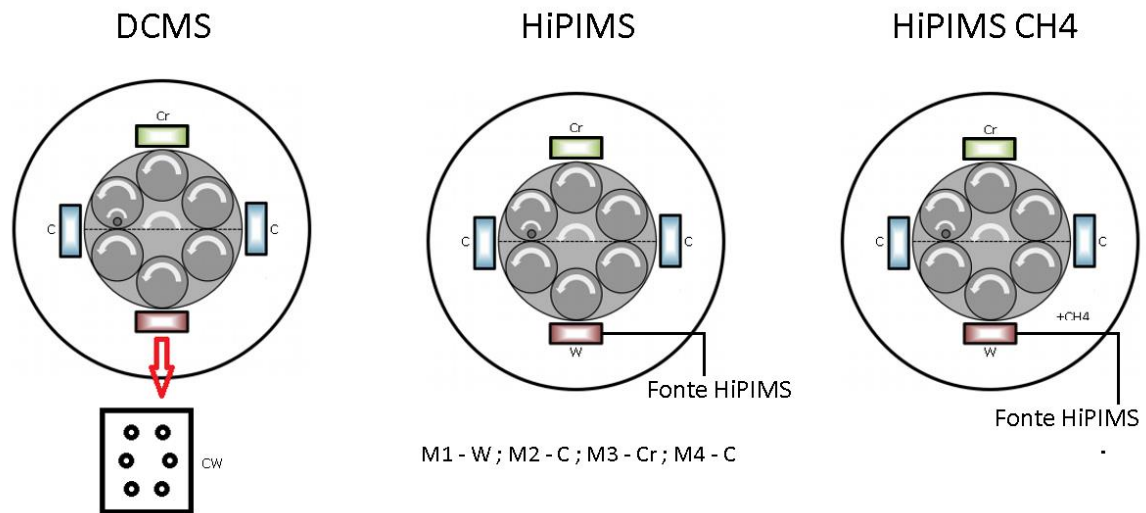


Figura 3.1. Esquema simplificado da câmara de deposição [22].

Antes de serem realizadas as deposições, os alvos e os substratos foram limpos através de uma descarga de árgon (Ar). Para tal a câmara foi colocada em vácuo, com uma pressão de aproximadamente 0,33 Pa, e foi aplicada uma voltagem de 600 V e uma frequência de 250 kHz a uma fonte de potência pulsada que se encontra ligada ao porta-substratos durante um intervalo de 40 minutos. Esta etapa foi concluída em duas fases. A primeira consiste na limpeza dos dois alvos de carbono bem como dos substratos, aplicando uma potência de 1000 W em cada um dos alvos de carbono e uma voltagem de *bias* de 600 V nos substratos num período tempo de 20 minutos. Na segunda fase foram executadas as limpezas dos alvos de crómio e de carbono-tungsténio ou tungsténio, consoante o método de deposição utilizado DCMS ou HiPIMS, com uma potência de 2000 W para o alvo de crómio e uma potência de 1000/500 W respetivamente para os alvos tungsténio e, sendo mais uma vez, aplicada uma voltagem de 600 V. A duração desta fase, foi idêntica a da primeira, 20 minutos. Esta etapa de limpeza foi dividida em duas fases, devido as limitações do número e configuração dos *shutters* na câmara.

O processo de deposição por DCMS, é iniciado com a deposição de uma intercamada de crómio com o objetivo de melhorar a adesão do revestimento ao substrato. Com os seguintes parâmetros: potência aplicada de 2000 W no alvo, uma pressão entre 0,4 e 0,5 Pa, com árgon (Ar) a 46 SCCM, e com o *bias* a fornecer 110 V. Isto para um intervalo de execução de 10 minutos. A pressão, a voltagem, e o fluxo de árgon mantiveram-se constantes para o resto do processo de deposição.

De seguida temos uma fase de transição, em que diminui a potência aplicada ao alvo de Cr até zero, e se aumenta a potência nos alvos de C e CW até 1750 e 1000 W, respetivamente. Toda esta etapa é feita gradualmente ao longo de 10 minutos e com os restantes parâmetros idênticos aos utilizados na etapa anterior. Depois desta fase de gradiente os valores são mantidos constante durante 100 minutos, de forma a ser criada a camada de DLC-W.

No gráfico da Figura 3.2 estão presentes os tempos e potências para este método.

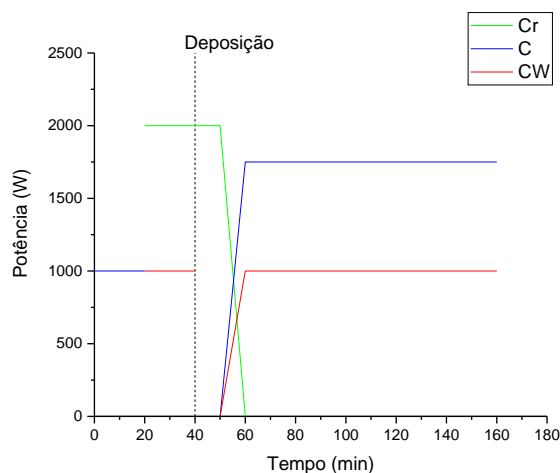


Figura 3.2. Potências aplicadas aos alvos e os respetivos tempo de atuação para produção do revestimento final, para o método DCMS.

Os processos de deposição por HiPIMS são idênticos ao processo anterior. Realça-se apenas que para este caso a fonte de alimentação ligada ao alvo de W é uma fonte de alimentação HiPIMS (Zpulser DOMS), e que o substrato está ligado a uma fonte de alimentação que consegue trabalhar em sincronia com a referida fonte de HiPIMS.

Realizado o processo de limpeza, passamos ao processo de deposição da intercamada de cromo com os seguintes parâmetros: potência aplicada de 2000 W no alvo, uma pressão entre 0,5 Pa, com argon a 46 SCCM, e com o *bias* a fornecer uma voltagem de 110V a uma frequência de 250 Hz. Sendo que o tempo para esta etapa do processo foi de 10 minutos.

De seguida temos a fase de transição, em que se reduziu ao longo de 10 minutos a potência no alvo de cromo dos 2000W vindos da etapa anterior para os 0 W. E foi também aplicada uma potência no alvo de tungsténio de 500 W, após 5 minutos do início desta etapa. Também foi aplicada gradualmente nos alvos de carbono uma potência de 1750W. Toda esta etapa foi realizada ao longo de 10 minutos e com os restantes parâmetros idênticos aos

utilizados na etapa anterior. Depois desta fase de gradiente os valores são mantidos constante durante 100 minutos.

No gráfico da Figura 3.3 estão presentes os tempos e as respectivas potências aplicadas para este método de deposição.

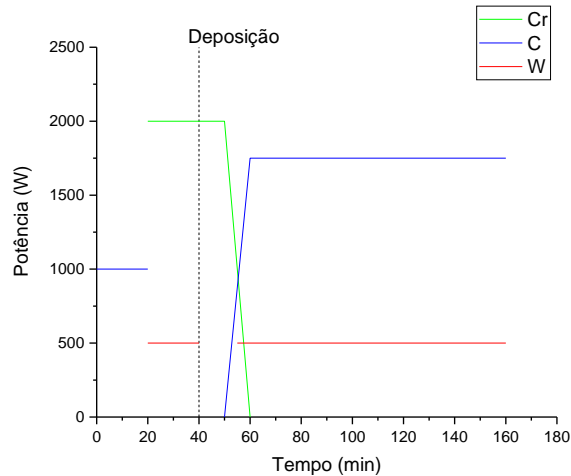


Figura 3.3. Potências aplicadas aos alvos e os respectivos tempo de atuação para produção do revestimento final, para o método por HiPIMS.

Para o terceiro e último método de deposição, HiPIMS CH₄, foi adicionado ao ambiente metano a 10 SCCM após 5 minutos do início da etapa de gradiente, sem que haja alteração dos valores na pressão. No gráfico da Figura 3.4 estão presentes os tempos e as respectivas potências aplicadas para este método de deposição.

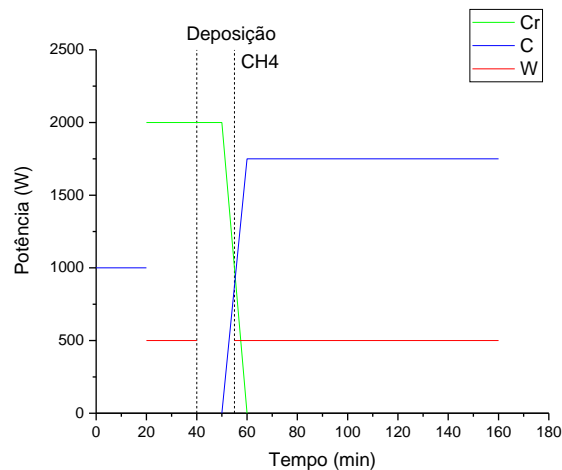


Figura 3.4. Potências aplicadas aos alvos e os respectivos tempo de atuação para produção do revestimento final, para o método por HiPIMS CH₄.

No final, todos os métodos de deposição tiveram um tempo total de operação de 120 minutos. Sendo que o processo de limpeza realizado anteriormente teve um tempo de execução de 40 minutos. O que equivale a dizer que, o tempo total de trabalho foi de 160 minutos.

De agora em diante os 3 revestimentos produzidos serão designados por DCMS, HiPIMS, e HiPIMS CH₄ para uma mais fácil diferenciação.

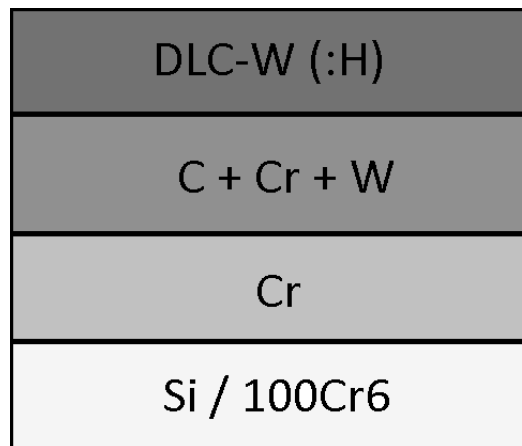


Figura 3.5. Esquema simplificado da arquitetura dos revestimentos.

Tal como referido anteriormente os revestimentos foram depositados em dois tipos de substratos, silício e aço 100Cr6 (AISI 51200). Isto foi feito com o objetivo de serem utilizados diferentes tipos de substratos para diferentes tipos de caracterizações, tal como se individualiza na Tabela 3.1. Também se encontra representado um esquema simplificado da arquitetura dos revestimentos na Figura 3.5 acima situada.

Tabela 3-1. Testes efetuados para cada tipo de substrato utilizado.

Substrato	Testes
Si	Análise Química
	Análise Morfológica
	Medição da Espessura
	Análise Estrutural
	Testes Mecânicos (Dureza e Módulo de <i>Young's</i>)
100Cr6 (AISI 51200)	Testes Mecânicos (Adesão e Coesão)
	Comportamento Tribológico

3.2. Caracterização dos revestimentos

A composição química e a morfologia dos revestimentos foram caracterizadas utilizando um microscópio de varrimento eletrónico ou *Scanning Electron Microscope* (SEM) (ZEISS Merlin – Field Emission Gun) por espectroscopia dispersiva de energia ou *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). A Figura 3.6 mostra o equipamento disponibilizado pelo Instituto Pedro Nunes (IPN) onde foi realizada esta caracterização.

Neste processo, que se realiza em vácuo, uma secção da superfície do revestimento é bombardeada por um foco de eletrões de elevada energia. Este foco ao varrer a superfície vai provocar diferentes tipos de sinais de eletrões consoante a espécie com que o foco interage a superfície do revestimento. Estes sinais são depois recolhidos de forma a mapear a superfície, criando uma imagem de alta resolução a superfície [14]. Foram feitas observações a 10 kV na superfície, do revestimento depositados em silício, assim como na secção lateral das amostras. Isto com o objetivo de avaliar a composição química, a morfologia, e a espessura dos revestimentos depositados.

É de salientar que para além das observações já mencionadas, também foram realizadas observações nas amostras após os testes tribológicos terem sido realizados nas pistas de desgaste e nos contra-corpos. De forma a averiguar os mecanismos de desgaste e a formação de detritos.



Figura 3.6. Equipamento SEM/EDS utilizado na avaliação da composição química e morfologia dos revestimentos produzidos.

A estrutura cristalina dos revestimentos foi avaliada por difração de raios-X ou *X-ray diffraction* (DRX). Os espectros foram adquiridos em modo convencional, ou seja, numa configuração simétrica θ - 2θ , entre o ângulo 2θ de 10° a 90° , à temperatura ambiente. Esta avaliação foi realizada recorrendo a um sistema PANalytical X'Pert Pro MPD usando uma fonte de raios-X de Cu r (radiação Cu $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) utilizando 45 kV de voltagem e 40 mA de corrente, Figura 3.7.

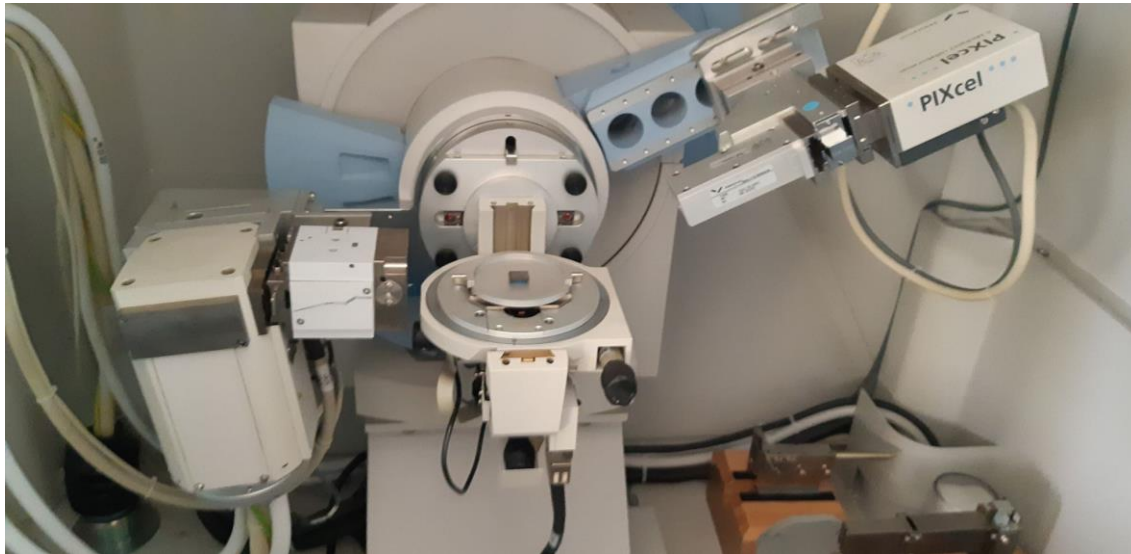


Figura 3.7. Equipamento de difração de raio-X utilizado na avaliação da estrutura cristalina dos revestimentos.

A avaliação da coesão e de adesão dos revestimentos foi feita através da técnica de indentação de carga deslizante ou *scratch test*, num equipamento de indentação de carga deslizante (CSEM SCRATCH-TEST CONTROL UNIT), mostrado na Figura 3.8. Este tipo de teste, muito sucintamente, consiste na “produção” de três indentações longitudinais nas superfícies dos revestimentos de forma a avaliar as suas propriedades de coesão e de adesão, consoante os defeitos encontrados nestas indentações em relação a carga aplicada. Existem três categorias de defeitos, LC1, LC2 e LC3. Categoria LC1 para qualquer defeito de coesão, LC2 para quando temos defeitos esporádicos de falha adesiva, e categoria LC3 para quando temos falhas por adesão em mais de 50% da área de filme testada. Antes de cada teste os revestimentos das amostras foram limpos com álcool. Em cada amostra foram executados um total de três testes de forma a assegurar a reprodutibilidade dos resultados. Os ensaios foram realizados utilizando um indentador do tipo Rockwell C, com ponta de diamante de $200 \mu\text{m}$ de raio, com um ângulo de incidência de 90° , e com uma carga normal progressiva dos 5 a 50 N. A velocidade do teste usada foi de 10 mm/min e a velocidade de incremento

de carga de 100 N/min. Posteriormente os tipos de falhas foram analisadas e as correspondentes cargas críticas calculadas recorrendo ao uso do microscópio ótico.

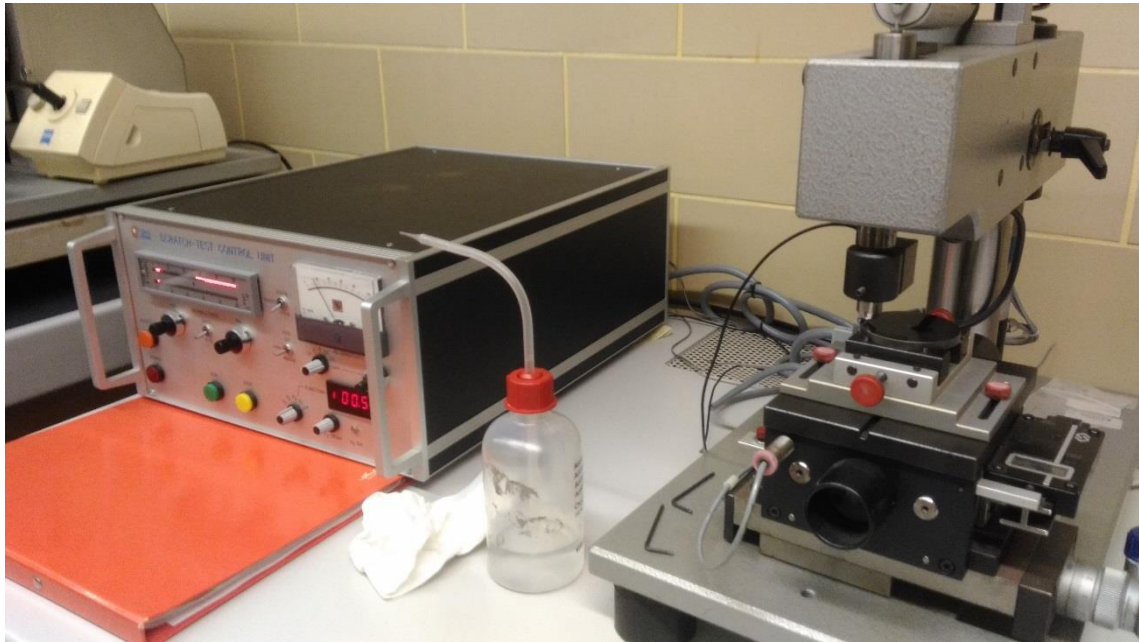


Figura 3.8. Equipamento de indentação de carga deslizante.

As propriedades mecânicas dos revestimentos, dureza e módulo de *Young's*, foram avaliadas por nano indentação ou *depth-sensing indentation* (MicroMaterials NanoTest platform). Foi utilizado um indentador do tipo Berkovich para uma carga máxima de 10 mN, e para uma profundidade de indentação máxima nunca superior a 1/10 da espessura de revestimento. Esta última medida tem como objetivo assegurar que a profundidade de indentação não passe 1/10 da espessura de revestimento, para evitar a influência do substrato nos resultados [15]. A Figura 3.9 mostra o equipamento utilizado para o efeito.



Figura 3.9. Equipamento de nano indentação.

O comportamento tribológico dos revestimentos foi avaliado através do uso de dois tipos de equipamentos distintos: pino-disco e ensaio deslizamento alternativo. Em que ambos os equipamentos são capazes de determinar a força de atrito sentida entre os dois corpos em contacto. No primeiro dos dois casos foi utilizado um equipamento caseiro de pino-disco ou *pin-on-disk* (POD), Figura 3.10. Este tem como objetivo avaliar o comportamento tribológico dos revestimentos quando solicitados a um deslocamento unidirecional. Para tal a amostra é colocada em rotação e o contra-corpo posicionado em contacto com a superfície revestida, sobre o eixo de contacto é colocado um peso de forma a exercer uma carga normal constante no ponto de contacto das referidas superfícies. A força de atrito que se faz sentir entre as superfícies é obtida recorrendo a utilização de uma célula de carga. Desta forma temos como dado de saída o coeficiente de atrito. Neste equipamento foram realizados dois conjuntos de testes para cada um dos revestimentos. O primeiro teste foi realizado a temperatura ambiente ou *room temperature* (RT) com a respetiva temperatura média presente entre os 20°C e os 25°C, e a uma humidade relativa na casa dos 25% aos 35%. Foram utilizadas como contra-corpo esferas de aço 100Cr6 (AISI 51200) com um diâmetro de 10 mm. Os testes foram realizados para uma distância uniforme de 5000 m, uma velocidade linear do contra-corpo relativamente à amostra de 0,1 m/s, e para uma carga normal constante de 5 N. Foram executados três ensaios por amostra, todos eles com raios de execução distintos, de maneira a que não ocorra superposição de pistas ou mesmo

qualquer tipo de influência entre elas, mas o mais próximo possível umas das outras de forma a minimizar a diferença de ciclos entre ensaios. Sendo que o raio é a distância entre o centro de rotação e o ponto de contacto entre o revestimento e o contra-corpo. Esta medida tem como finalidade assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

No mesmo equipamento os revestimentos foram testados a alta temperatura ou *high temperature* (HT). Recorreu-se ao uso de duas pistolas de alta temperatura de forma a elevar para uns estáveis 150°C a temperatura dos ensaios, temperatura registada nas imediações da amostra. 150°C corresponde à temperatura média sentida na zona do pistão dos motores de combustão interna, de maneira a melhor avaliar o comportamento dos filmes em serviço. Foi ainda aplicada uma carga normal constante idêntica a aplicada no teste anterior, 5 N, a uma velocidade de 0,1 m/s, e a uma distância de 3250 m. A distância de deslizamento mais reduzida usada nos testes a alta temperatura provém do facto de nos ensaios teste realizados, maiores distâncias de deslizamento levaram à falha completa dos revestimentos. Antes da realização de qualquer ensaio cada amostra e o seu respetivo contra-corpo foram limpos com álcool.



Figura 3.10. Equipamento de pino-disco utilizado.

O segundo tipo de ensaios tribológicos efetuados foram os ensaios de deslizamento alternativo ou *alternating ball-on-disk sliding*, ensaios que foram realizados num equipamento de SRV, Figura 3.11. Este teste tipo de ensaio tem como objetivo avaliar o comportamento dos revestimentos quando solicitados a um elevado número de ciclos. E

consiste na colocação da amostra numa base estacionária e a colocação do contra-corpo num braço que realizara um movimento oscilatório. Neste equipamento foram realizados testes em três condições distintas. Os primeiros foram realizados a temperatura ambiente, os segundos a alta temperatura, e os terceiros e últimos dos testes foram realizados a temperatura ambiente, mas em ambiente controlado, isto é, aplicando uma atmosfera protetora de azoto (N_2). O tempo de trabalho dos testes efetuados em SRV foi de 10 minutos. Nestes testes tal como nos testes anteriormente realizados em pino-disco foram utilizadas bolas de 10 mm em aço 100Cr6 (AISI 51200) como contra-corpo e aplicada uma carga normal constate de 5 N. Foi ainda utilizado uma amplitude de deslizamento de 2 mm a uma frequência de 25 Hz, velocidade semelhante a utilizada no pino-disco. Os testes realizados à temperatura ambiente foram testados à uma temperatura compreendida entre 22°C e os 27°C, e a uma humidade relativa compreendida entre os 25 % e os 30 %. Para os testes a alta temperatura, a temperatura de ensaio foi de 150°C. Por último, os testes realizados em ambiente controlado, *controled eviroment* (CE) foram realizados utilizando um fluxo contante de gás azoto, no ponto de contacto entre revestimento e contra-corpo. Estes testes tiveram um tempo de ensaio mais reduzido porque para tempos maiores todos os filmes falharam por completo. O coeficiente de atrito foi adquirido de forma contínua ao longo de todo o ensaio e em todos os ensaios, para posterior análise.



Figura 3.11. Equipamento de SRV utilizado para os testes de deslizamento alternativo.

Após a realização dos respectivos ensaios foram tiradas fotos no microscópio ótico das pistas de desgaste no revestimento e da superfície desgastada do contra-corpo, utilizando um microscópio ótico (Leica), Figura 3.12. Foram também retirados os perfis das pistas de desgaste recorrendo ao uso de um perfilómetro 2D, Surface Measuring Instrument (SURFTEST SJ-500), Figura 3.13. Tendo sido retirados três perfis para cada uma das pistas de desgaste. Com os perfis 2D adquiridos, utilizou-se o programa Origin 2017 para auxílio no tratamento de dados de maneira a obter a área transversal de cada perfil, e serem feitos os posteriores cálculos para a obtenção dos valores das taxas específicas de desgaste dos revestimentos e dos contra-corpos. As pistas, os contra-corpos e qualquer detrito presente também foram analisados por SEM/EDS com o objetivo de obter melhor entendimento dos mecanismos de desgaste e coeficiente de atrito.

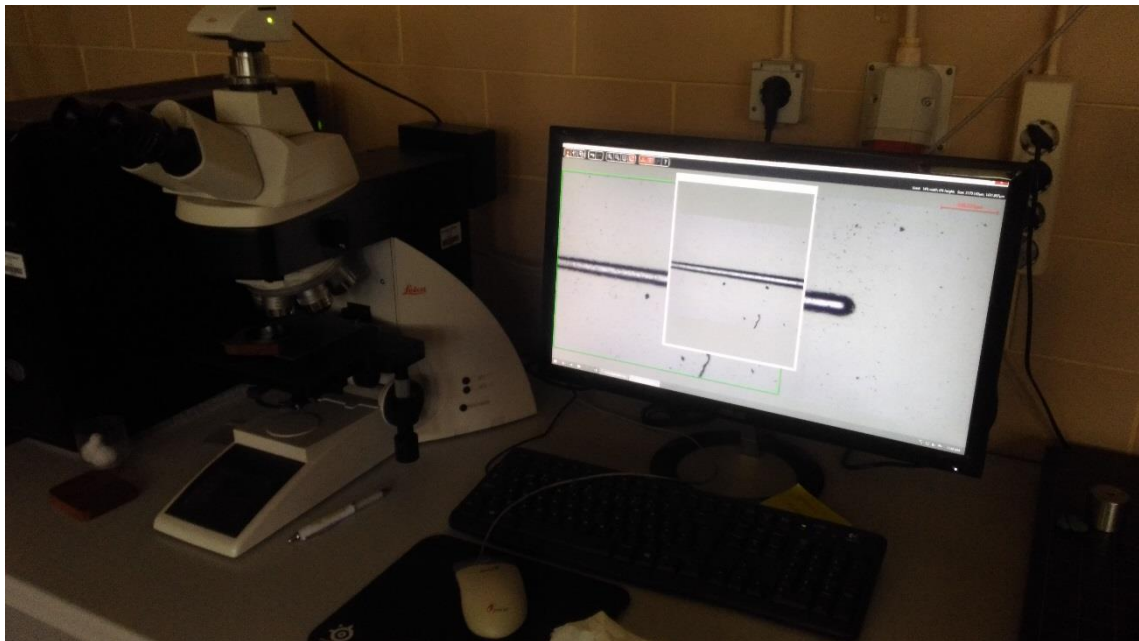


Figura 3.12. Microscópio ótico Leica.



Figura 3.13. Perfilómetro 2D SURFTEST SJ-500.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Composição química

A avaliação da composição química dos revestimentos foi feita por EDS, tal como referido no capítulo anterior. Da avaliação por EDS realizada para a composição química verifica-se que todos os revestimentos foram produzidos com o mesmo teor de W. Relativamente à quantidade de H, esta técnica não permite quantificar a concentração deste elemento.

4.2. Morfologia e espessura (secção transversal e superfície)

A espessura e morfologia dos revestimentos e secção transversal e superfície foram avaliadas por SEM. Em relação a morfologia, verifica-se nas imagens presentes das secções transversais na figura abaixo que em todos os três revestimentos é possível distinguir duas zonas distintas dentro do mesmo, a zona de respeito à inter-camada, que apresenta uma estrutura colunar e com um número elevado de aglomerados, e uma segunda zona respeitante ao filme de CW final, na qual também vê-se uma estrutura colunar, mas com uma compacidade maior e de menor largura. Sendo que esta diferença entre zonas é progressivamente menos perceptível quando se compara a deposição DCMS, com a HiPIMS e posteriormente com a HiPIMS CH₄. Isto devido ao aumento de compacidade que se faz sentir entre elas e especialmente entre o filme de DCMS e os filmes de HiPIMS. Tal facto deve-se à maior ionização e energia das espécies depositadas promovida pela fonte de HiPIMS, que melhoram a sua mobilidade [2].

A morfologia dos filmes em superfície é muito semelhante ao comportamento observado em secção transversal. Na Figura 4.1 observa-se que a superfície dos revestimentos depositados por HiPIMS são menos rugosas e o topo das colunas mais pequenos, resultantes do maior nível de ionização e energia das espécies depositadas.

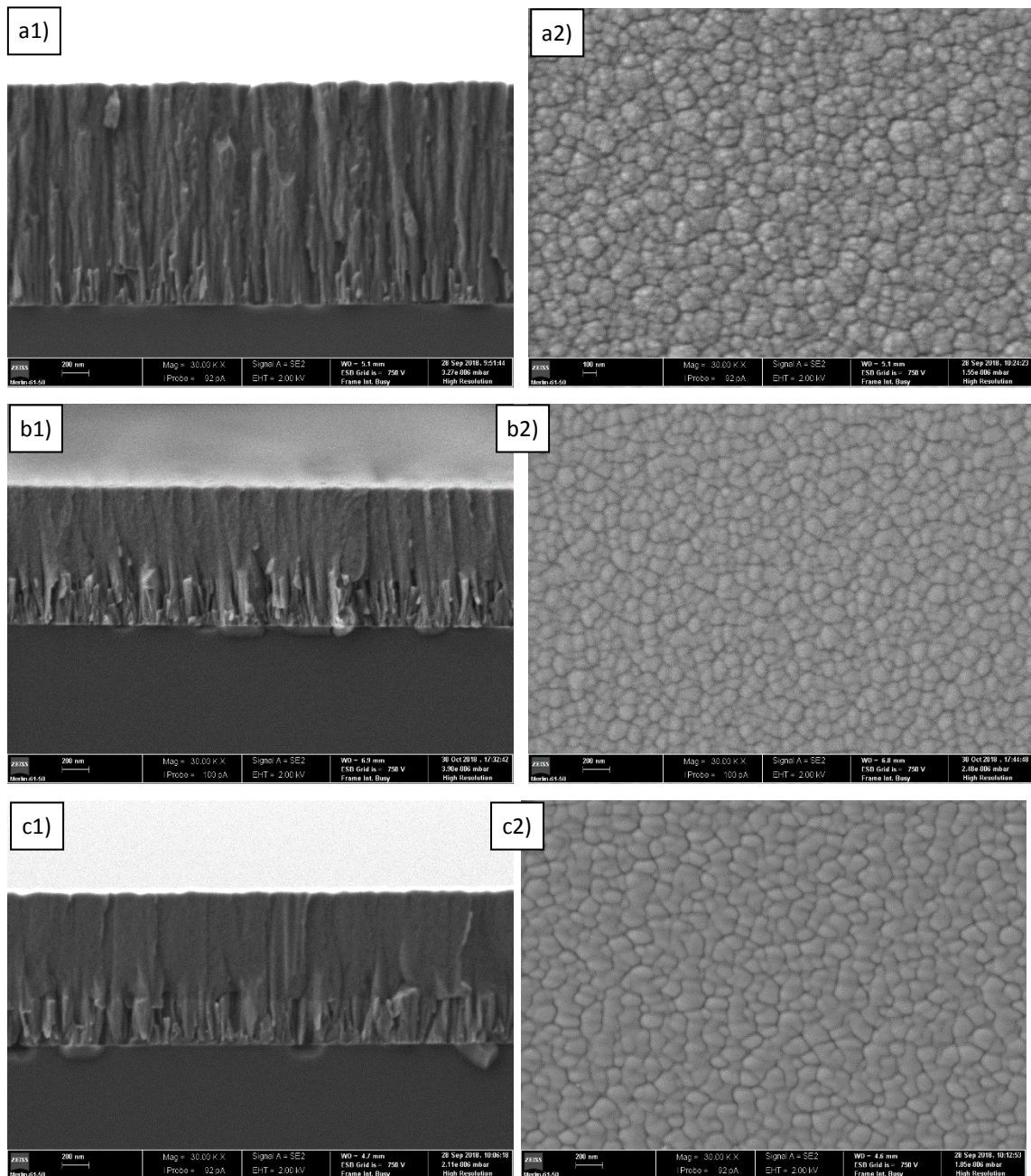


Figura 4.1. Secção transversal, a1) DCMS, b1) HiPIMS, c1) HiPIMS CH₄, e morfologia das superfícies, a2) DCMS, b2) HiPIMS, c2) HiPIMS CH₄, obtidas por SEM.

As espessuras dos filmes e respetivas taxas de deposição foram também avaliadas em SEM, Tabela 4.1. A espessura do filme produzido por DCMS é superior às dos filmes produzidos por HiPIMS. De facto, é bem sabido que a maior potência de pico aplicada à fonte HiPIMS, amplia simultaneamente a corrente e a voltagem de pico. Isto é, aumenta a fração de ionização das espécies depositadas e também a energia das espécies bombardeantes. Assim, este aumento de ionização leva a uma diminuição da taxa de deposição devido à grande quantidade de iões que são atraídos de volta para o alvo e devido

à evolução sublinear da taxa de deposição com o aumento de voltagem. Ambos os efeitos contribuem assim para a diminuição da espessura dos revestimentos como consequência da perda de taxa de deposição. No entanto verifica-se uma maior taxa de deposição e consequentemente aumento da espessura do revestimento HiPIMS CH₄. Esta observação resulta do facto de, para além de uma fonte de carbono adicional presente no processo através do uso de gás metano, também tendo a presença de hidrogénio nos revestimentos, fator que alterou o tipo de ligações existentes nos mesmos revestimentos.

Tabela 4-1. Espessura da camada de revestimento para cada método de deposição e respetiva taxa de deposição.

	Deposição	Camada (μm)	Taxa de Deposição (nm/min)
(1)	DCMS	1,3320	11,11
(2)	HiPIMS	0,6546	5,455
(3)	HiPIMS CH ₄	0,8258	6,882

4.3. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos revestimentos foi avaliada por difração raios-X. A partir da Figura 4.2, é possível verificar que os espetros de difração são semelhantes para os três revestimentos. Estes picos de difração estão relacionados com sinais, do substrato de Si para o pico de 56° no plano (3 1 1), e da inter-camada de Cr para os picos de 44° e 81°, nos planos (1 1 0) e (2 1 1) respetivamente. O pico relacionado com o C localizado a 37° é bastante largo, sugerindo que os filmes são amorfos. Também se pode observar que estes picos apresentam menor intensidade nos métodos HiPIMS do que no método DCMS, indicando uma diminuição do grau de cristalinidade dos grãos. Por outro lado, não parece haver diferenças consideráveis no tamanho dos grãos uma vez que a largura a meia altura é semelhante para os três picos [16-20].

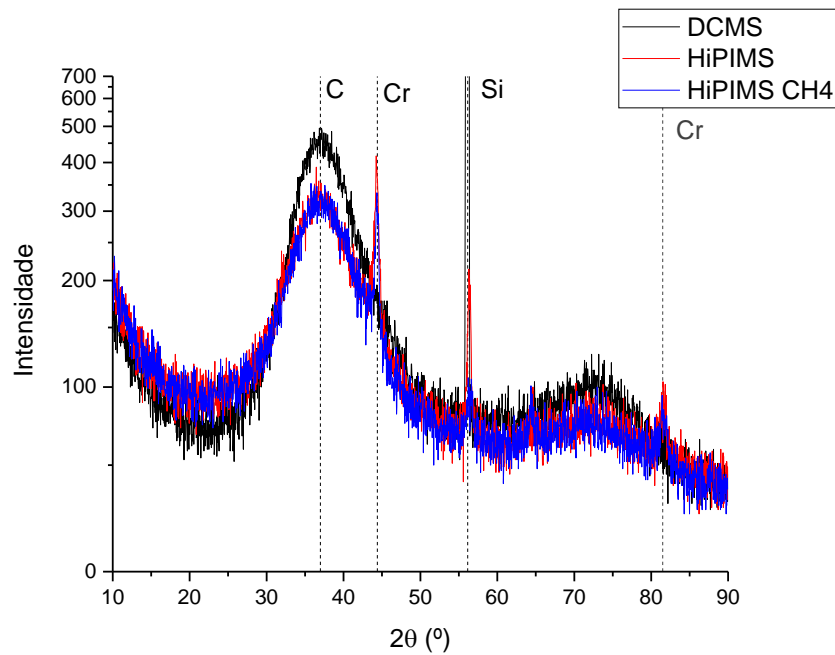


Figura 4.2. Espectros de difração raios-X.

4.4. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes avaliadas foram a dureza, o módulo de *Young's*, e a adesão e coesão dos filmes. As ranhuras resultantes dos ensaios de indentação de carga deslizante mostram-se nas Figuras 4.3, e os valores de dureza e módulo de *Young's* são apresentados na Figura 4.4. Dos resultados verifica-se que as deposições realizadas HiPIMS apresentam uma melhor adesão ao substrato do que as depositadas DCMS, sendo o revestimento HiPIMS CH₄ aquele que apresenta melhor adesão. O resumo das cargas críticas apresenta-se na Tabela 4.2.

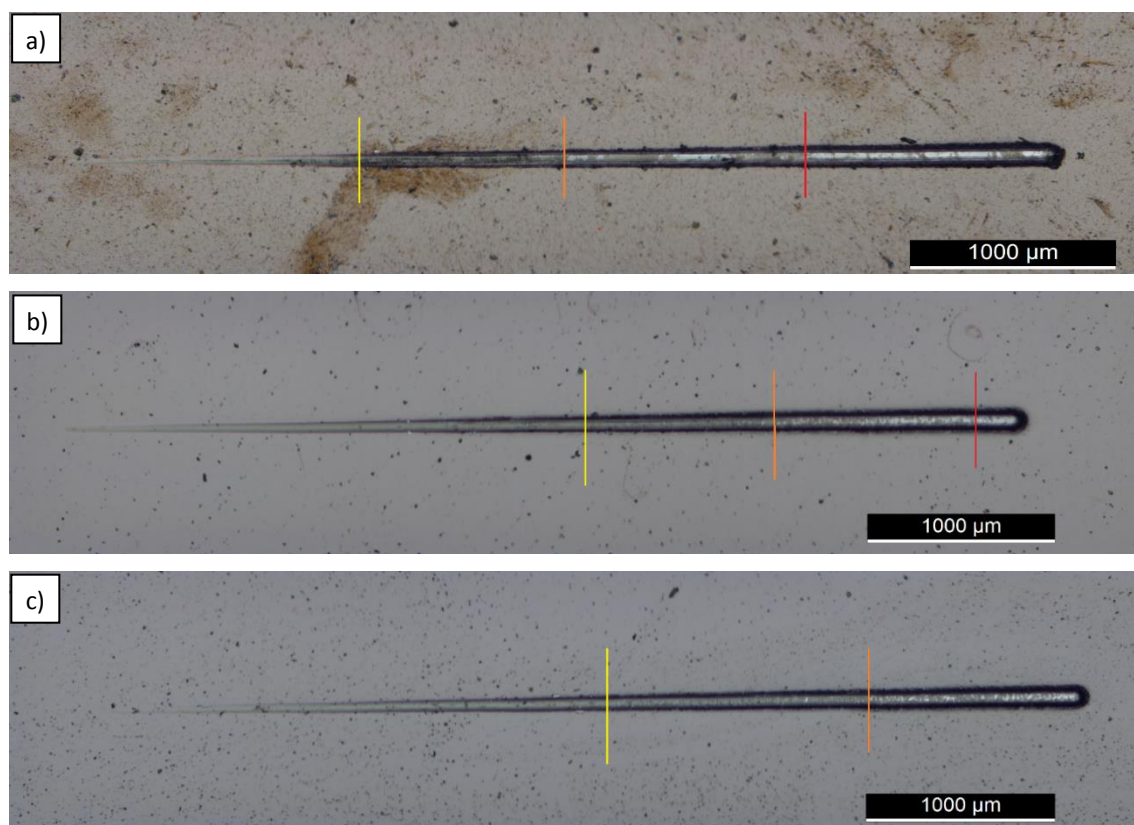


Figura 4.3. Ensaios de indentação de carga deslizante, a) DCMS, b) HiPIMS e c) HiPIMS CH₄. A linha amarela corresponde a categoria de defeitos do tipo LC1, a linha laranja corresponde a categoria de defeitos LC2, e a linha vermelha a categoria LC3.

Tabela 4-2. Distâncias e cargas críticas para os diferentes revestimentos.

	Deposição	LC1 (N)	LC2 (N)	LC3 (N)
(1)	DCMS	17,16±0,91	24,04±4,78	40,55±2,31
(2)	HiPIMS	25,84±2,11	34,35±2,52	41,92±1,43
(3)	HiPIMS CH ₄	28,79±1,63	40,89±2,12	N/D

Em relação à dureza e ao módulo de *Young's* esta presente uma tendência contrária à da evolução da adesão. Apesar dos revestimentos apresentarem um maior nível de compacidade do que o revestimento de referência os seus valores de dureza e módulo de *Young's* são inferiores. Esta descida é devida a presença de hidrogénio no revestimento produzido em atmosfera reativa de CH₄. Estes resultados estão de acordo com as relações já conhecidas entre a densidade e o tipo de ligações, e a densidade e o módulo de *Young's*.

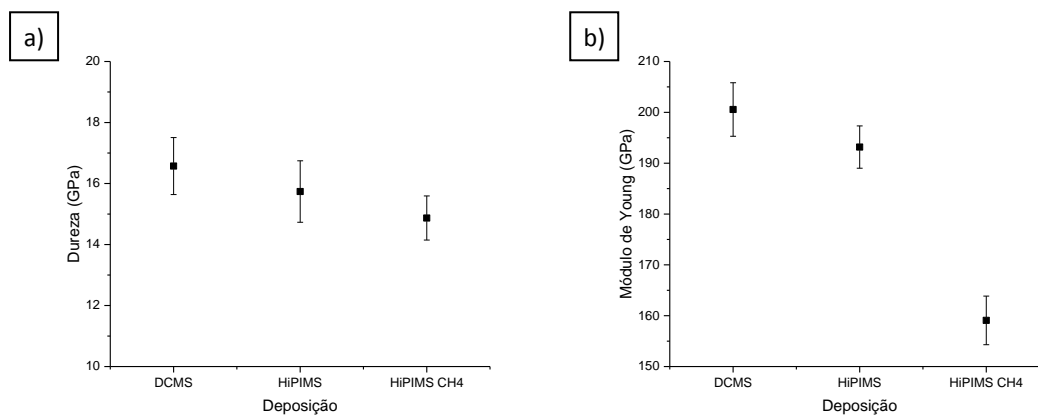


Figura 4.4. Resultados para os três revestimentos, a 10 mN, a) dureza, b) módulo de *Young's*.

4.5. Comportamento tribológico

4.5.1. Pino-disco (POD)

Como dito no capítulo anterior, em pino-disco foram realizados 2 conjuntos de ensaios distintos. O primeiro para avaliar as propriedades dos revestimentos à temperatura ambiente, e o segundo para avaliar as propriedades a alta temperatura em solicitações de contacto unidirecional. Todas as condições de ensaio foram semelhantes com exceção à distância de deslizamento que foi mais curta para os ensaios a alta temperatura, 3250 m.

4.5.1.1. Temperatura ambiente (RT)

À temperatura ambiente, Figura 4.5, averigua-se que todos os revestimentos se comportaram de forma distinta para estas condições. Da avaliação da curva de coeficiente de atrito visualiza-se que o revestimento DCMS apresenta um período de adaptação longo, extremamente instável e com coeficiente de atrito muito elevado, porém após este período verifica-se uma diminuição significativa, e ainda que se continue a verificar a existência de picos variáveis, o valor do mesmo tende a estabilizar. O coeficiente de atrito médio possível calcular na zona estável é de 0,26.

No revestimento HiPIMS encontramos um período de adaptação mais reduzido tanto em duração como em valores absolutos, com pequenas oscilações no coeficiente de atrito assim como um aumento gradual, ainda que mínimo, deste valor ao longo de todo o ensaio. O valor de coeficiente de atrito possível de calcular é de 0,3.

O revestimento HiPIMS CH₄ foi aquele que apresentou o mais baixo coeficiente de atrito, com um valor médio na casa dos 0,11. Esta diminuição era esperada uma vez que

as ligações de hidrogénio são de baixa energia e tendem a diminuir as interações entre as superfícies, diminuindo desta forma o coeficiente de atrito [2,7,21]. A curva deste revestimento apresenta um decréscimo nos primeiros 400 m, correspondente à distância do período de adaptação, com posterior crescimento gradual ao longo de todo o ensaio.

Da avaliação dos resultados verifica-se que o filme HiPIMS CH₄ foi aquele que apresentou coeficiente de atrito mais baixo, e o filme HiPIMS o que apresentou coeficiente de atrito mais elevado.

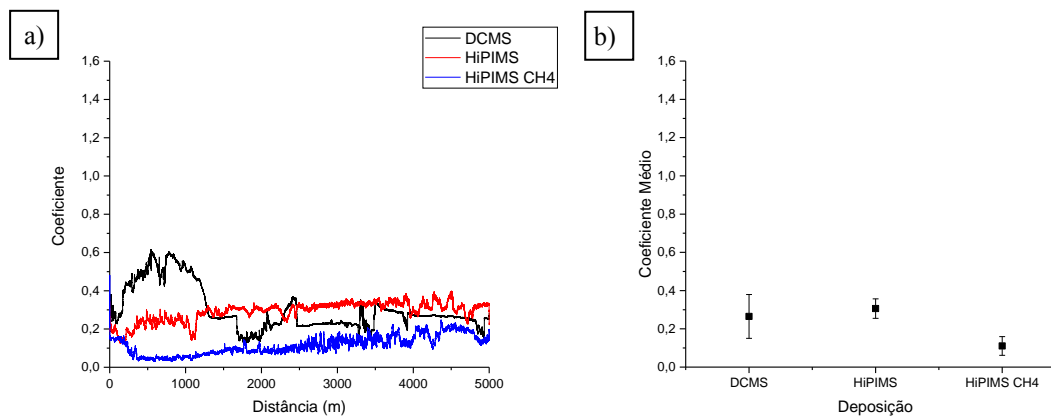


Figura 4.5. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de POD a temperatura ambiente.

O estudo da taxa específica de desgaste foi feito através da avaliação da área e depois do volume das pistas de desgaste de todos os revestimentos bem como dos seus respetivos contra-corpos, utilizando o perfilómetro 2D e o programa Origin 2017. Os resultados estão presentes na Figura 4.6, e são discutidos abaixo.

Para os ensaios à temperatura ambiente, o revestimento HiPIMS foi dos três revestimentos aquele que apresentou a menor taxa específica de desgaste, sendo que o valor desta é aproximadamente igual a $2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. O revestimento DCMS apresenta um valor intermédio quando comparado aos restantes revestimentos para as mesmas condições, e de valor igual a $6,1 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Por último, e apesar deste ter sido o revestimento com menor coeficiente de atrito, o revestimento HiPIMS CH₄ apresentou a maior taxa específica de desgaste, $1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Tal como se mostrará adiante, os mecanismos de desgaste em todas as amostras são semelhantes, sendo a maior taxa específica de desgaste deste revestimento explicada pela sua menor dureza, quando comparado com os outros revestimentos.

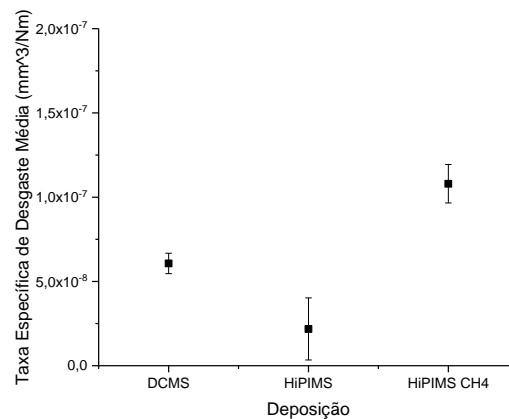


Figura 4.6. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios de POD realizados a temperatura ambiente.

Em relação à taxa dos contra-corpos, Figura 4.7, a relação entre eles é diferente e oposta da encontrada para a taxa específica das pistas. Ou seja, um maior desgaste para o contra-corpo do HiPIMS, com taxa específica de desgaste de $1,47 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, e um menor desgaste para o contra-corpo do HiPIMS CH₄, com taxa específica de desgaste de $1,35 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

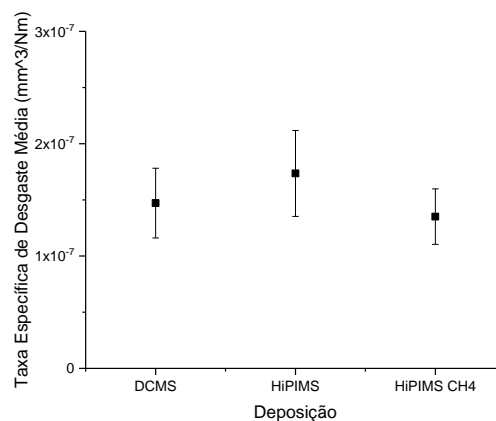


Figura 4.7. Taxas específicas de desgaste média dos contra-corpos para os ensaios de POD realizados a temperatura ambiente.

O estudo dos mecanismos de desgaste foi feito através da análise das pistas de desgaste e dos seus respectivos contra-corpos por SEM/EDS.

Para os ensaios realizados a temperatura ambiente verifica-se que a morfologia final das pistas é muito semelhante nos três revestimentos. Todas as pistas apresentam desgaste maioritariamente uniforme ao longo de toda a sua largura, de tal forma que no final as pistas apresentam superfícies menos rugosas. Esta característica é de fácil observação nas

fotos tiradas na zona de interface entre a pista e o revestimento intacto, Figura 4.8 b). Nas pistas de desgaste é ainda possível encontrar, embora esporadicamente, pequenos defeitos de coesão e de falhas por abrasão, como apresentado na Figura 4.8 a). Verifica-se também que em certas zonas da pista houve aglomeração de detritos que aderiram à pista de desgaste. Estas camadas são constituídas na sua maioria por detritos de tungsténio, que advém de material gasto do revestimento, e de oxigénio, proveniente do ambiente envolvente, que resultando na formação do óxido estável de tungsténio (W-O), tal como confirmam as análises SEM/EDS, mostradas na Figura 4.9. Estas partículas aderidas apresentam um variado leque de dimensões, e consoante a sua dimensão parecem apresentar influências distintas no processo de desgaste. Os detritos mais pequenos parecem ser mais facilmente arrastados, sendo que ou são ejetados da pista para zonas adjacentes do revestimento, ou então ficam presos entre as duas superfícies de contacto. Neste último caso os detritos, assim como os blocos de material resultantes dos defeitos coesivos, podem inclusive ser arrastados ao longo das pistas de desgaste, criando defeitos por abrasão, defeitos em forma de ranhuras ao longo de certos troços das mesmas pistas. Normalmente este tipo de defeitos surgem devido ao facto de existir um diferencial minimamente considerável entre as durezas dos corpos em interação [1]. Para os detritos de maiores dimensões o que se verifica é a adesão deste material à pista de desgaste Figura 4.8 c), o que faz com que quando haja contacto entre a superfície do contra-corpo e estas zonas do revestimento, envés de termos puro contacto entre DLC-W e o contra-corpo tenhamos contacto óxido e contra-corpo.

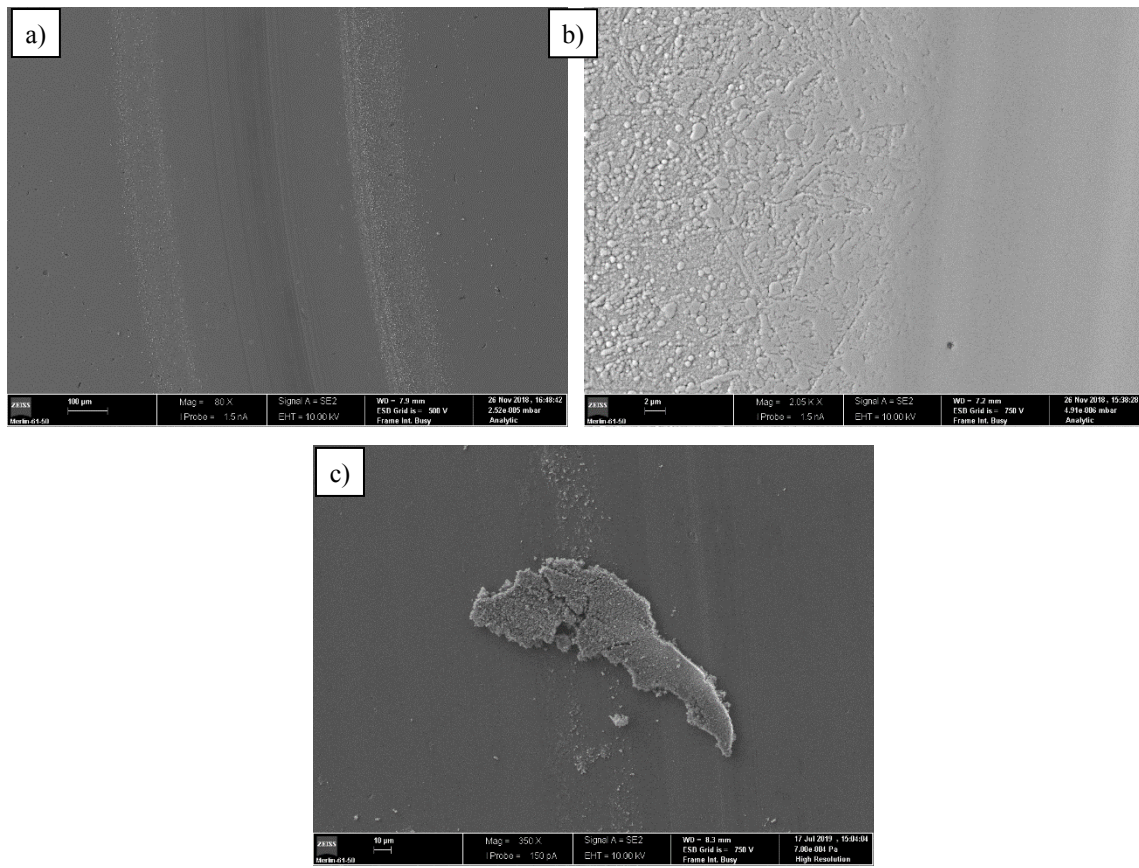


Figura 4.8. Fotos de diferentes pormenores presentes nas pistas de desgaste nos revestimentos ensaiados em POD, a) pista com pequenos defeitos abrasivos, b) interface com pormenor de defeito de coesão, c) camada tribológica formada.

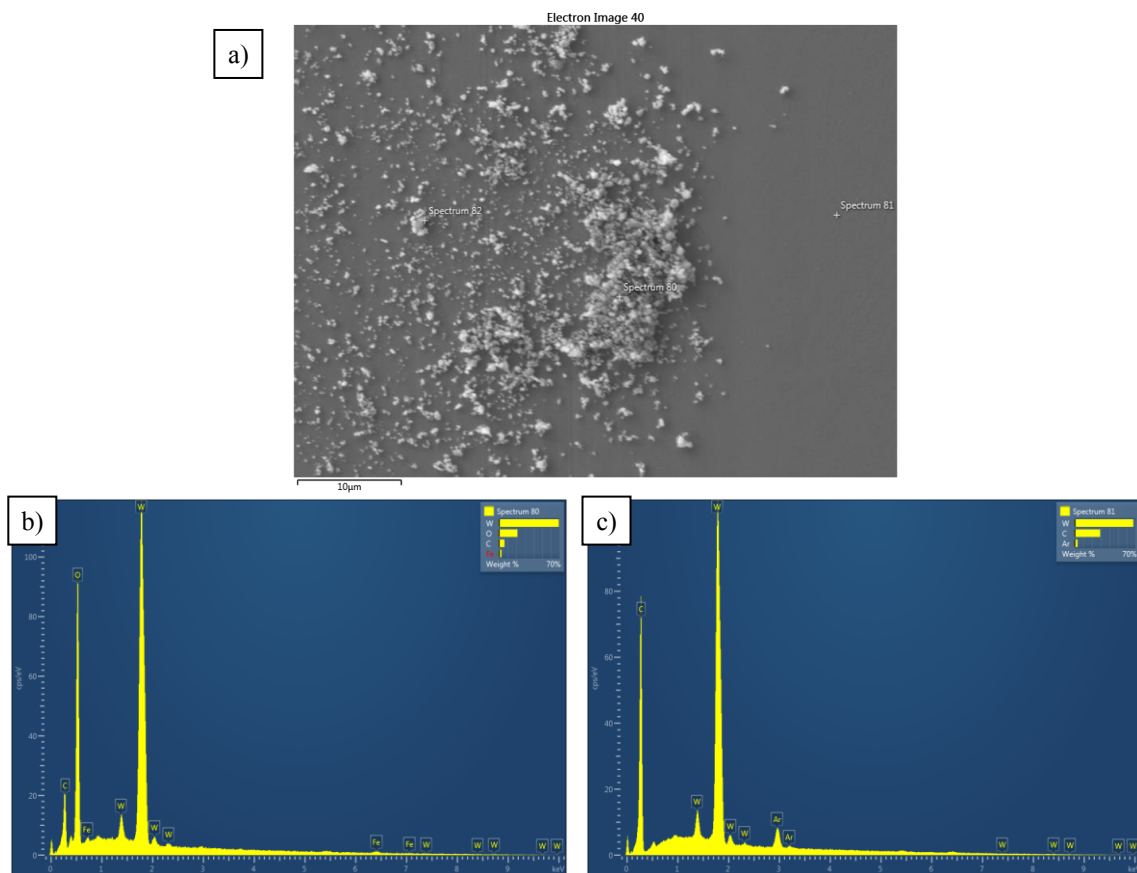


Figura 4.9. Análise realizada em SEM/EDS, a) detalhe dos detritos formados, b) análise EDS aos detritos, c) análise EDS da pista de desgaste.

Avaliando os contra-corpos dos respetivos revestimentos, Figura 4.10, estes apresentam ter morfologias muito semelhantes entre eles. Verifica-se em todos eles um número elevado de falhas por abrasão, superior número de detritos acumulados, e uma formação de camadas tribológicas bem mais significativa, tanto em número como em dimensões, quando comparados com as pistas. De tal forma, que se verifica um cobrimento da maioria da área de contacto por esta tribo camada. De resto, não se verifica a existência de qualquer tipo de falha adesiva ou coesiva significativa.

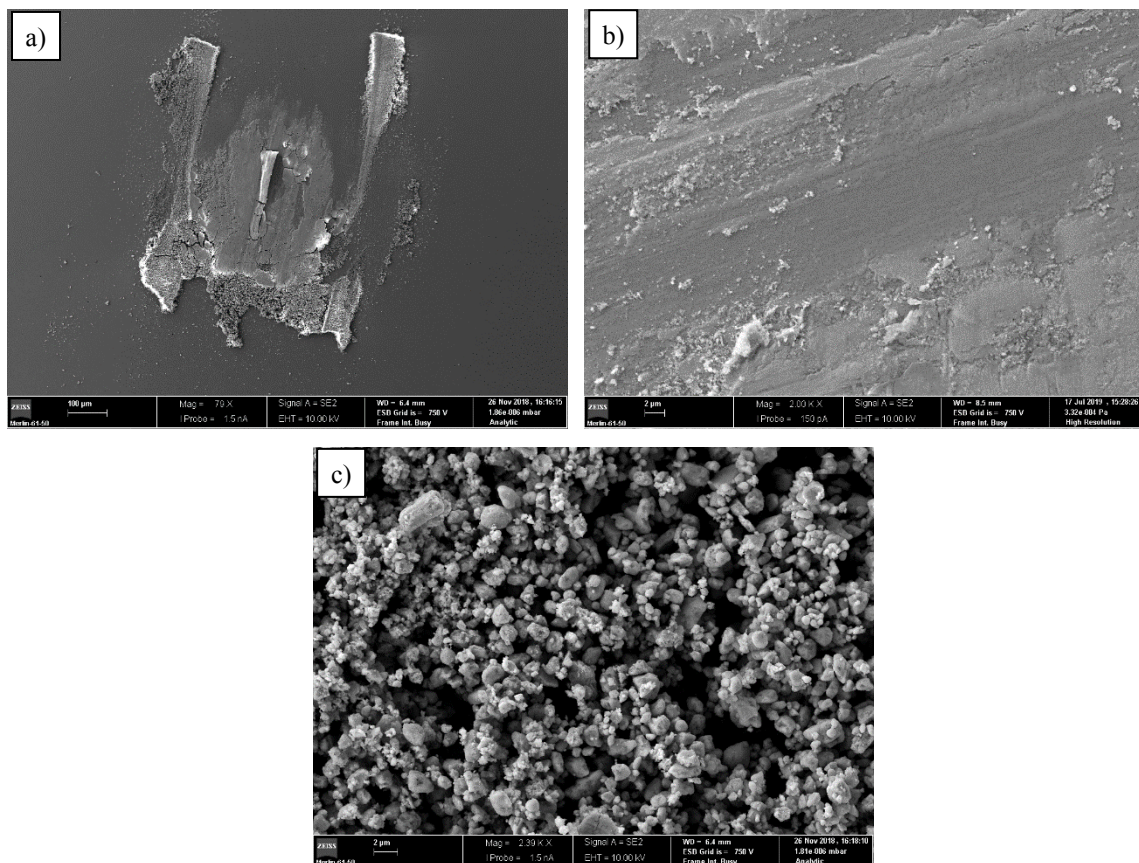


Figura 4.10. Fotos de diferentes pormenores presentes nos contra-corpos dos revestimentos ensaiados em POD, a) área de contacto do contra-corpo, b) diferentes tipos de defeitos encontrados e camada tribológica formada, c) tipo detritos formados.

Em conclusão, à temperatura ambiente uma vez que os mecanismos de desgaste mostraram ser semelhantes em todos os revestimentos deduz-se que a maior taxa específica de desgaste do revestimento com menor coeficiente de atrito (HiPIMS CH₄) se deve a menor dureza deste revestimento.

4.5.1.2. Alta temperatura (HT)

Para os testes realizados a alta temperatura (150°C), obteve-se resultados um pouco distintos dos obtidos para os ensaios a temperatura ambiente, Figura 4.11. Logo à partida o coeficiente de atrito para o revestimento DCMS é bastante superior quando comparado ao caso anterior. Tendo um período de adaptação mais curto, sensivelmente metade da distância. Ainda assim, temos uma curva de coeficiente com comportamento bastante idêntico. Para este caso, um coeficiente de atrito de aproximadamente 0,6. Já no caso do revestimento depositado por HiPIMS verifica-se uma redução no coeficiente ao longo de toda a curva, fazendo baixar o coeficiente de atrito médio para os 0,13. Sendo que,

este vai passar a ser o valor mais baixo de atrito encontrado para estas condições de ensaio. A curva em si, tal como no revestimento anterior, apresenta um comportamento relativo muito semelhante ao comportamento da curva para as condições prévias. O revestimento depositado por HiPIMS CH₄ é apresentado com uma curva de coeficiente de atrito muito estável, o que se transpõe num valor de coeficiente de atrito médio na casa dos 0,25.

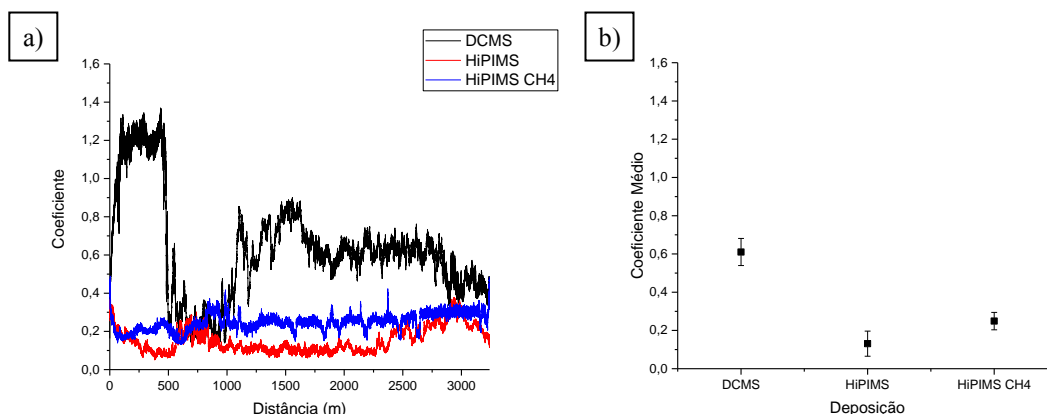


Figura 4.11. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de POD a alta temperatura.

Com estes resultados, verifica-se um aumento do coeficiente de atrito para os revestimentos depositados por DCMS e por HiPIMS CH₄, especialmente para o caso DCMS, e uma pequena diminuição para o revestimento depositado por HiPIMS. Isto é devido a elevada sensibilidade que os filmes DLC apresentam as condições ambientais, quer sejam eles hidrogenados ou não. Mais especificamente ao facto de com o aumento da temperatura observa-se uma diminuição da humidade presente na amostra e no ambiente envolvente do ensaio [2].

Em relação a taxa específica de desgaste para estes ensaios, verifica-se taxas específicas mais elevadas do que aquelas apresentadas para os ensaios à temperatura ambiente, Figura 4.12. Para o filme DCMS a taxa aproxima-se dos $6,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. O filme HiPIMS, mais uma vez foi aquele que entre os três apresentou o valor mais baixo, aproximadamente igual a $2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. E tal como no caso anterior, apesar do valor baixo de coeficiente de atrito foi o revestimento HiPIMS CH₄ que apresentou a taxa específica de desgaste com valor superior, com este sendo aproximadamente igual a $2,65 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Como se virá mais tarde os mecanismos de desgaste presentes em todos os revestimentos são semelhantes, sendo a maior taxa específica de desgaste deste revestimento explicada pela sua menor dureza.

Apesar de não ter ocorrido falha total em nenhum dos filmes, é de salientar que o filme HiPIMS CH₄ esteve próximo desta situação.

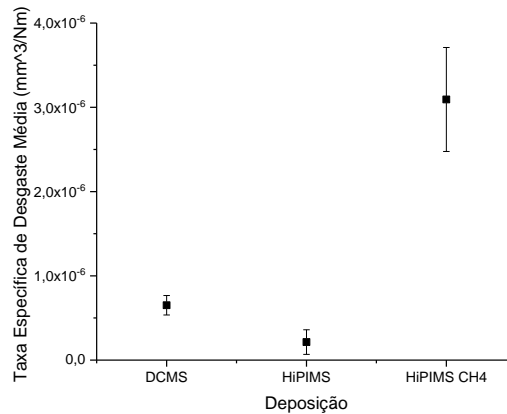


Figura 4.12. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios de POD realizados a alta temperatura.

Avaliando o desgaste nos contra-corpos (ver Figura 4.13), e analisando sua relação com os revestimentos, averigua-se que neste caso estes tiveram um comportamento muito semelhante aquele encontrado para os revestimentos, com uma diminuição do DCMS para o HiPIMS, e um aumento, desta vez mais acentuado, do HiPIMS para o HiPIMS CH₄. Como consequência, o maior desgaste para o contra-corpo está presente no HiPIMS CH₄, com taxa específica de desgaste de $2,15 \times 10^{-6}$ mm³/N.m, um menor desgaste para o contra-corpo HiPIMS, com taxa específica de desgaste de $4,31 \times 10^{-7}$ mm³/N.m, e o revestimento por DCMS tem uma taxa específica de desgaste igual a $7,30 \times 10^{-7}$ mm³/N.m.

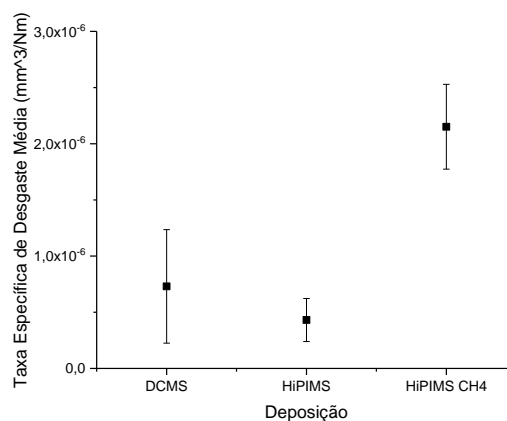


Figura 4.13. Taxas específicas de desgaste média dos contra-corpos para os ensaios de POD realizados a alta temperatura.

Comparando agora as taxas para as duas condições de ensaio, observa-se um aumento significativo do seu valor nos ensaios a alta temperatura, tanto para a taxa dos revestimentos como para a taxa dos contra-corpos. No final, não ocorreu falha total em qualquer um dos três revestimentos, para ambas as condições de ensaio.

Em termos dos mecanismos de desgaste presentes, o que se verifica são condições muito semelhantes aquelas encontradas nos ensaios à temperatura ambiente, Figura 4.14. Com pistas de desgaste com baixa rugosidade, e pequena presença de defeitos abrasivos e coesivos. Observa-se também a formação de detritos e de pequenas camadas tribológicas de óxido de tungstênio, Figura 4.15 a).

O único caso em particular que se destaca dos demais é o do revestimento HiPIMS CH₄, filme que pior prestação apresentou de todos os seis casos. O que se observa é um aparecimento, ainda que esporádico, de zonas em que surgiram falhas de adesão, zonas estas em que quantidades significativas de material foi arrancado criando crateras de dimensões consideráveis na pista, de espessura suficiente de tal forma que já é possível identificar a camada gradiente, Figura 4.15 b). Isto pode ser explicado pela existência da tribo camada que vai interferir com as ligações hidrogénio carbono, promovendo a remoção do hidrogénio e fornecendo espaço a que novas ligações sejam criadas com a nova camada tribológica [1]. De resto, e tal como dito, este revestimento apresenta condições muito semelhantes aquelas descritas para as outras pistas.

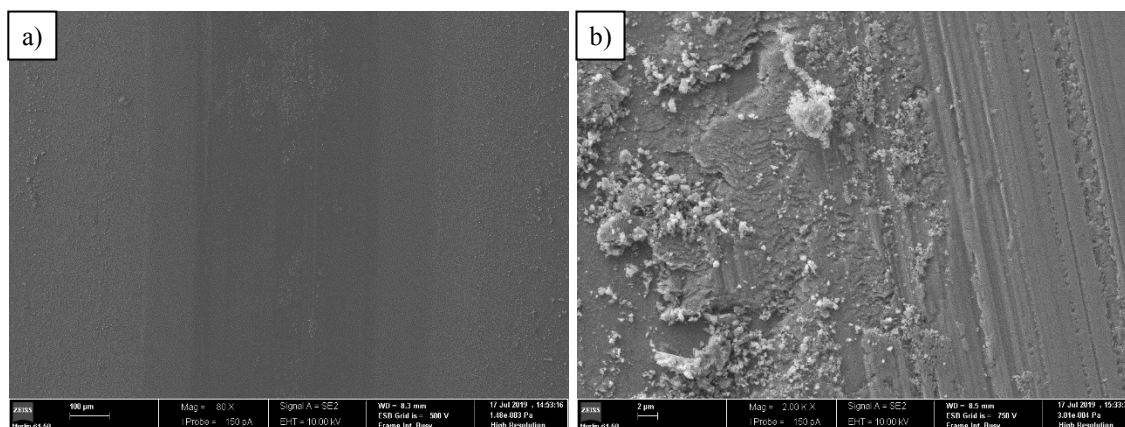


Figura 4.14. Análise feita por SEM aos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) morfologia final das pistas de desgaste, b) detritos e tribo camada formada.

Nesta subsecção são expostos e avaliados os resultados para os três diferentes modos de ensaios realizados em deslizamento alternativo.

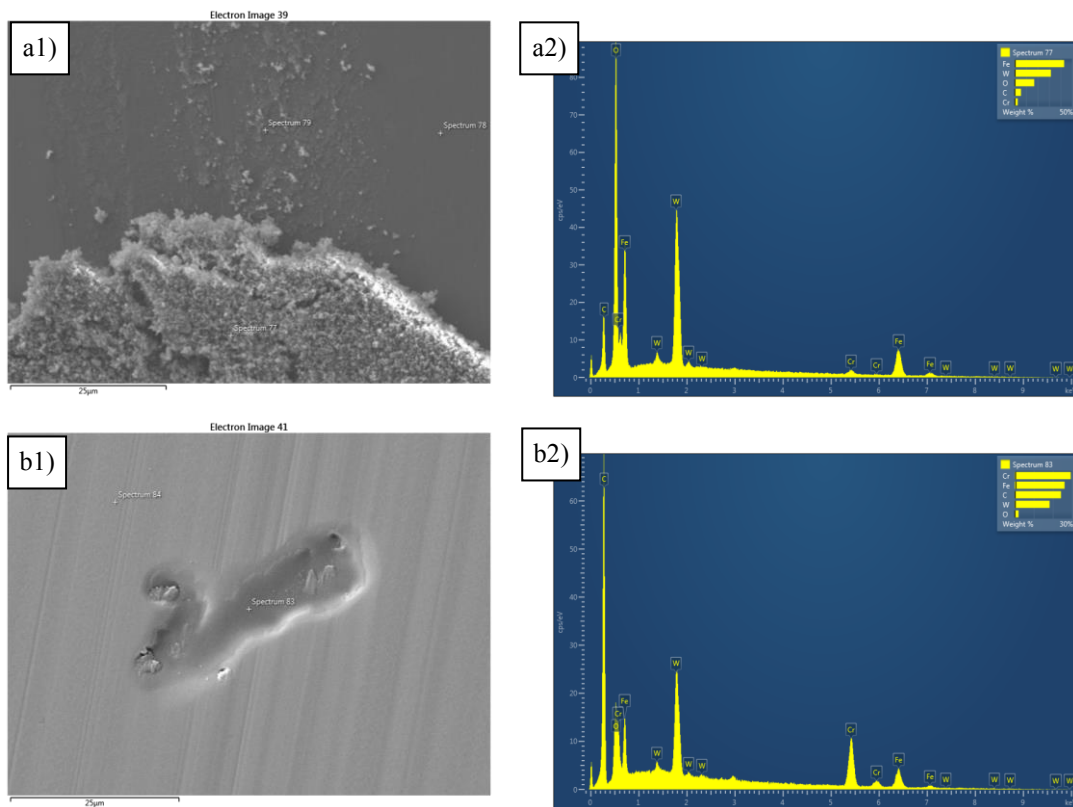


Figura 4.15. Análise feita por EDS aos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) detritos e camada tribológica formada e respectiva composição, b) falha adesiva com análise EDS da mesma.

Olhando para os mecanismos de desgaste nos contra-corpos, Figura 4.16, todas as bolas têm presente uma camada tribológica bem definida e de área extensa, com falhas devidas a mecanismos abrasivos, sendo que não se verificam erros de coesão ou adesão significativos.

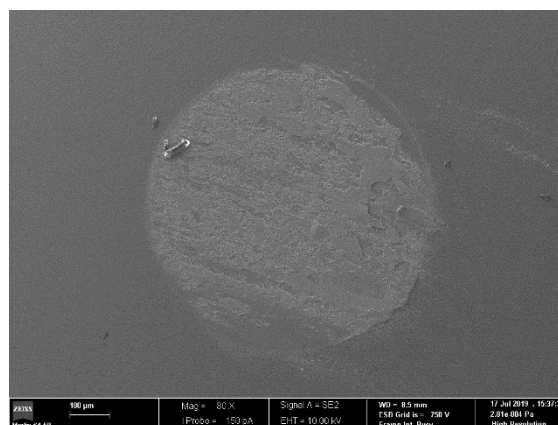


Figura 4.16. Morfologia final dos contra-corpos utilizados em POD a alta temperatura.

Em conclusão, e mais uma vez que os mecanismos de desgaste mostraram ser muito semelhantes em praticamente todos os revestimentos, deduz-se que a maior taxa específica de desgaste no revestimento HiPIMS CH₄ se deve à sua menor dureza.

4.5.2. Deslizamento alternativo (SRV)

Nesta subsecção é exposto e avaliado o comportamento dos três revestimentos quando solicitados em contacto de deslizamento alternativo. Foram realizados ensaios à temperatura ambiente, a alta temperatura e em ambiente controlado.

4.5.2.1. Temperatura ambiente (RT)

No primeiro dos modos, os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. Podemos observar pelo gráfico da Figura 4.17, que todos os revestimentos têm um período de adaptação muito idêntico. DCMS, tal como nos ensaios realizados no pino-disco apresenta um aumento e posterior diminuição do coeficiente até ao valor estável durante este intervalo, com um delta de aproximadamente cem segundos. No caso HiPIMS a curva apresenta uma diminuição lenta e gradual do coeficiente desde o instante de início até ao instante final do ensaio. No caso HiPIMS CH₄ observa-se um coeficiente de atrito no instante inicial igualmente alto, mas este ao contrário do caso anterior tem uma aproximação ao valor final muito mais rápida. Todos os revestimentos, passado o período de adaptação e á medida que o ensaio decorre, apresentam um coeficiente de atrito muito próximo e com um número mínimo de oscilações. Devido a este facto todos eles apresentam coeficiente de atrito médio muito próximo, entre os 0,06 e os 0,08.

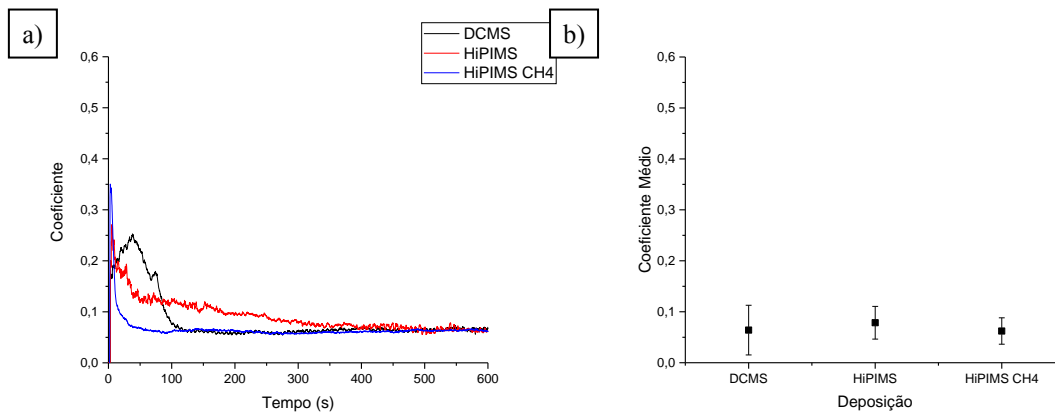


Figura 4.17. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de SRV a temperatura ambiente.

Apesar dos valores de coeficiente de atrito similares, é de verificar que as taxas específicas de desgaste entre eles são bastante distintas, Figura 4.18. Sendo que, o filme DCMS foi aquele que apresentou menor taxa específica de desgaste para as condições de ensaio, com uma taxa média a rondar os 6×10^{-11} mm³/Nm, e o HiPIMS CH₄ apresentada uma taxa específica de desgaste média igual a 1×10^{-10} mm³/Nm. O revestimento HiPIMS não foi capaz de sobreviver as condições de ensaio, sendo que ocorreu falha total do filme.

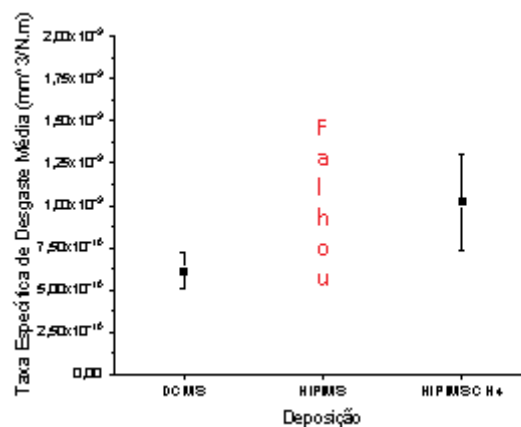


Figura 4.18. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios de SRV realizados a temperatura ambiente.

Estudando o desgaste sofrido pelos contra-corpos para as mesmas condições, verifica-se que estes tiveram um desgaste inferior quando comparado aquele sofrido pelo revestimento, sendo esta verificação feita de igual forma para todos os três casos. Observa-se ainda que as relações entre métodos de deposição são idênticas as relações encontradas para os desgastes dos revestimentos. Ou seja, no final tem-se maior desgaste para o contra-

corpo HiPIMS, com taxa específica de desgaste de $1,17 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, e um menor para o contra-corpo HiPIMS CH_4 , com taxa específica de desgaste de $2,51 \times 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. A Figura 4.19 apresenta os resultados descritos.

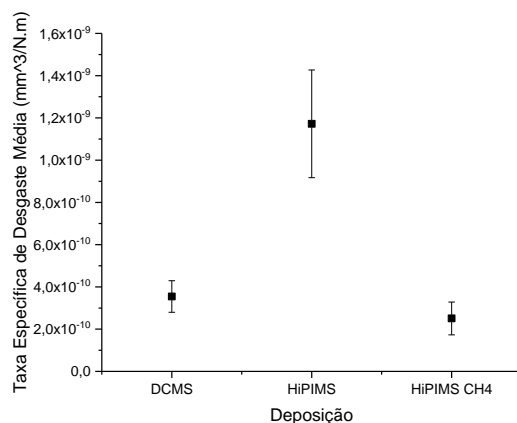


Figura 4.19. Taxas específicas de desgaste média dos conta-corpos para os ensaios SRV realizados a temperatura ambiente.

Como nota final, os revestimentos DCMS e HiPIMS CH_4 conseguiram suportar as condições impostas sobre eles apesar de terem sofrido desgaste significativo. O revestimento HiPIMS não suportou e acabou por sofrer falha total.

Avaliando os mecanismos de desgaste dos revestimentos para temperatura ambiente, verifica-se que, para os filmes que resistiram às condições de ensaio, as pistas de desgaste apresentam mecanismos de desgaste muito idênticos aqueles encontrados em pino-disco. Já para o filme de HiPIMS, em que ocorreu falha total, verifica-se o aparecimento de grandes zonas de pista em que ocorreu falha adesiva, sendo que se verifica ainda grandes porções de revestimento foram que arrancadas das amostras. Todas estas observações estão documentadas na Figura 4.20 e na Figura 4.21.

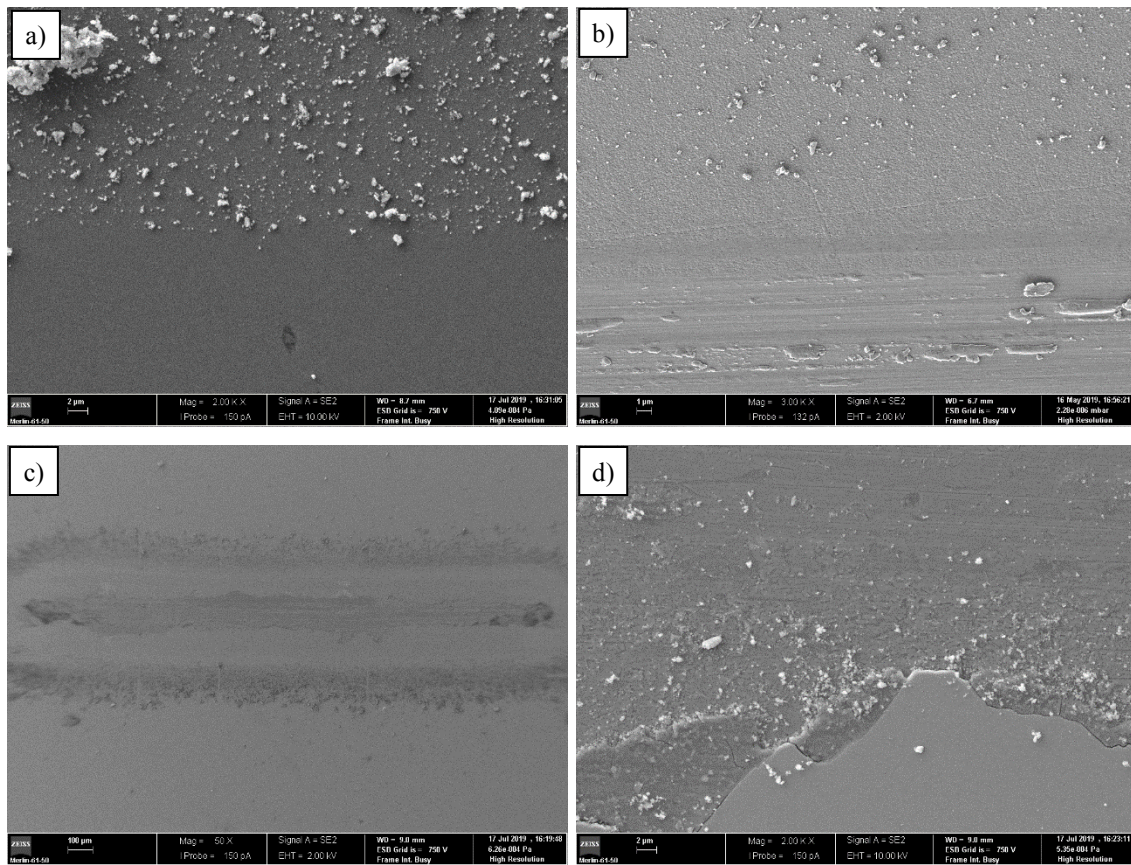


Figura 4.20. Fotos de diferentes pormenores presentes nas pistas de desgaste nos revestimentos ensaiados em SRV a temperatura ambiente, a) interface da pista com pormenor de defeito de coesão, b) interface da pista com pormenor de defeitos abrasivos, c) morfologia final da pista para o revestimento HiPIMS, d) Arrancamento do filme HiPIMS, defeito adesivo.

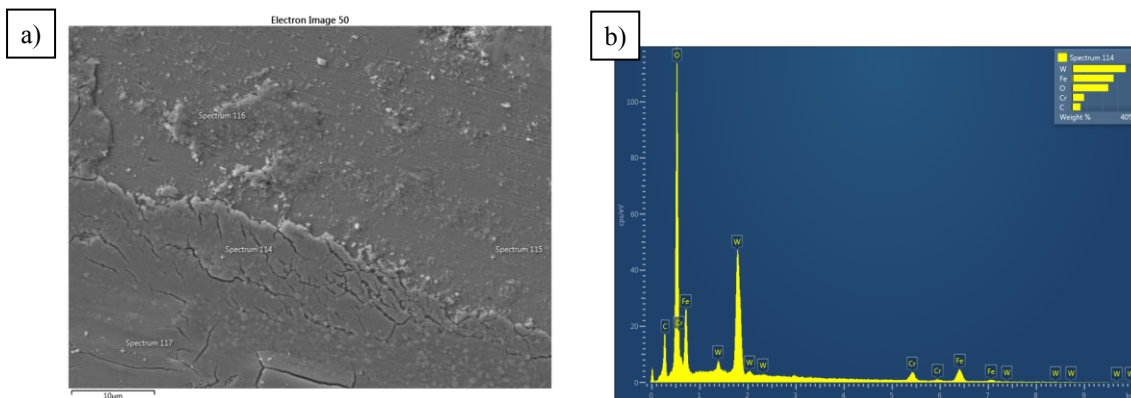


Figura 4.21. Análise feita em EDS para os ensaios realizados em SRV à temperatura ambiente, a) morfologia final das pistas de desgaste, b) Composição dos detritos e da camada tribológica formada.

Os mecanismos de desgaste sentidos nos contra-corpos utilizados nos ensaios de SRV à temperatura ambiente, foram idênticos aqueles sentidos nos contra-corpos dos ensaios de POD, quer pelo tipo de desgaste encontrado quer pelos detritos e camada tribológica. Como se pode observar na Figura 4.22. Mais uma vez, como os mecanismos de

desgaste mostraram ser idênticos entre os revestimentos que sobreviveram às condições de teste, a maior taxa específica de desgaste do revestimento HiPIMS CH₄ deve-se à sua menor dureza.

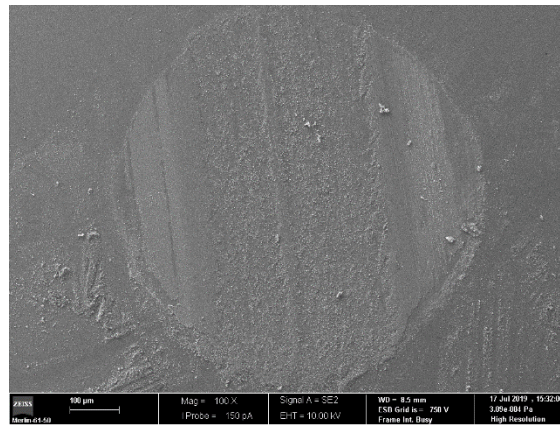


Figura 4.22. Morfologia final dos contra-corpos utilizados nos ensaios de SRV à temperatura ambiente.

4.5.2.2. Alta temperatura (HT)

No segundo conjunto de ensaios realizados em deslizamento alternativo subiu-se a temperatura de ensaio para os 150°C. Os resultados para estas condições de teste apresentam valores bem distintos dos apresentados nas condições anteriores (ver Figura 4.23). Logo à partida verificam-se grandes alterações nas curvas de coeficiente de atrito registadas. Em todas elas verifica-se um aumento bem significativo do atrito, de facto, para o primeiro caso, DCMS, temos mesmo um aumento de tal forma significativo que chega ao valor limite superior de registo da máquina SRV em uso, que é pouco acima dos 0,5. Para o revestimento HiPIMS, verifica-se um valor de coeficiente inicial extremamente elevado e que mais a frente tem uma redução também ela merecedora de notação, mas que depois e apesar de expor algumas oscilações, pode ser dizer que se mantém constante. No último caso, HiPIMS CH₄, a curva apresenta um comportamento um tanto distinto da curva para o caso anterior. Não ocorre uma subida inicial do atrito tão abrupta, existe um período de adaptação mais curto e com maiores oscilações. Apesar disto no seu troço final a curva apresenta comportamento idêntico a anterior. Dado estes factos o valor coeficiente de atrito médio é igual a 0,51, 0,49 e 0,4, para o DCMS, HiPIMS e HiPIMS CH₄ respetivamente. Este aumento em significativo dos coeficientes de atrito advém do facto que com o aumento da temperatura temos uma diminuição da humidade.

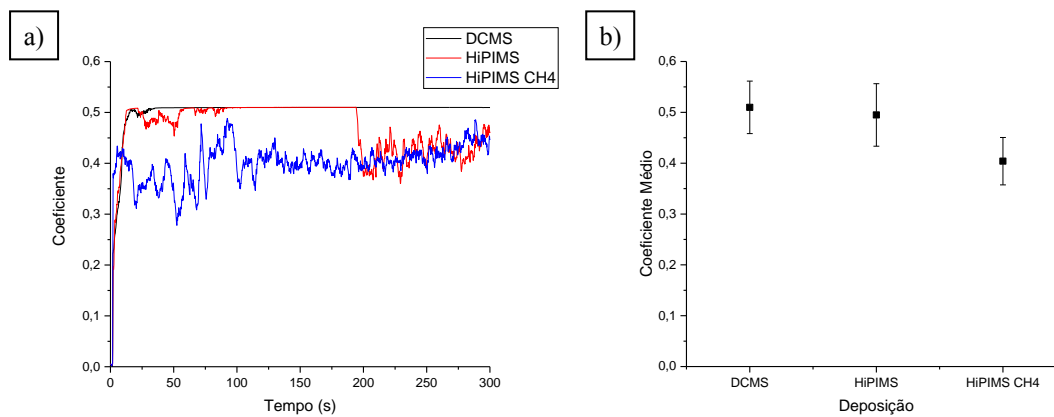


Figura 4.23. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de SRV a alta temperatura.

Relativamente a taxa específica de desgaste para os ensaios a alta temperatura, resultados mostrados na Figura 4.24, é apresentado um aumento gradual do valor da taxa específica entre revestimentos. Sendo que, a diferença que se faz sentir com maior ênfase é aquela que se observa quando comparando os ensaios de HiPIMS CH₄ com os restantes. O valor médio para a taxa de desgaste específico é de aproximadamente $3,5 \times 10^{-9}$, e $7,7 \times 10^{-9}$ mm³/N.m, para DCMS e HiPIMS CH₄ respetivamente. Mais uma vez o filme HiPIMS não foi capaz de aguentar as solicitações impostas, acabando por ocorrer falha total neste revestimento. No global tem-se desgaste bem mais elevado nos revestimentos para estas condições, comparativamente com os ensaios realizados à temperatura ambiente.

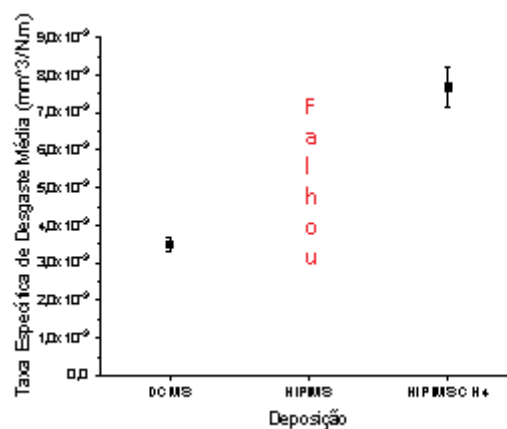


Figura 4.24. Taxas específicas de desgaste média das pistas para os ensaios SRV realizados a alta temperatura.

Já o desgaste sentido nos contra-corpos os resultados (ver Figura 4.25), demonstram um comportamento contrário, isto é, uma diminuição acentuada do valor de desgaste em todos os ensaios. O contra-corpo que maior desgaste sofreu, tal e qual como

para as condições anteriores, foi o HiPIMS, com taxa específica de desgaste de $1,09 \times 10^{-12}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$. O contra-corpo com menor desgaste é o HiPIMS CH_4 , com uma taxa específica de desgaste de $3,08 \times 10^{-13}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$.

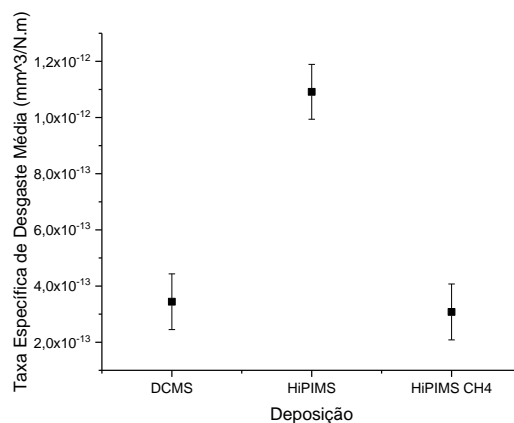


Figura 4.25. Taxas específicas de desgaste média dos contra-corpos para os ensaios SRV realizados a alta temperatura.

Concluindo, para estas condições de ensaio o revestimento DCMS resistiu sem sofrer danos significativos. O revestimento HiPIMS mais uma vez não susteve e falhou as condições a que teve sujeito, e o revestimento HiPIMS CH_4 apesar de ter resistido sofreu danos consideráveis, de tal forma que aparecem defeitos com profundidade considerável, com profundidade quase suficiente para chegar a camada gradiente.

Os mecanismos de desgaste dos filmes que sobreviveram, mais uma vez foram muito similares (ver Figura 4.26). Observa-se pistas de desgaste com baixa rugosidade, com alguns defeitos abrasivos e excepcionalmente algumas falhas coesivas. Temos também a formação de detritos de óxido de tungsténio, tal como ilustrado na Figura 4.27. Já quando se foca no filme HiPIMS, filme que no final teve falha total, o que se verifica novamente é o aparecimento de defeitos por adesão, em que grande área da superfície de contacto foi arrancada.

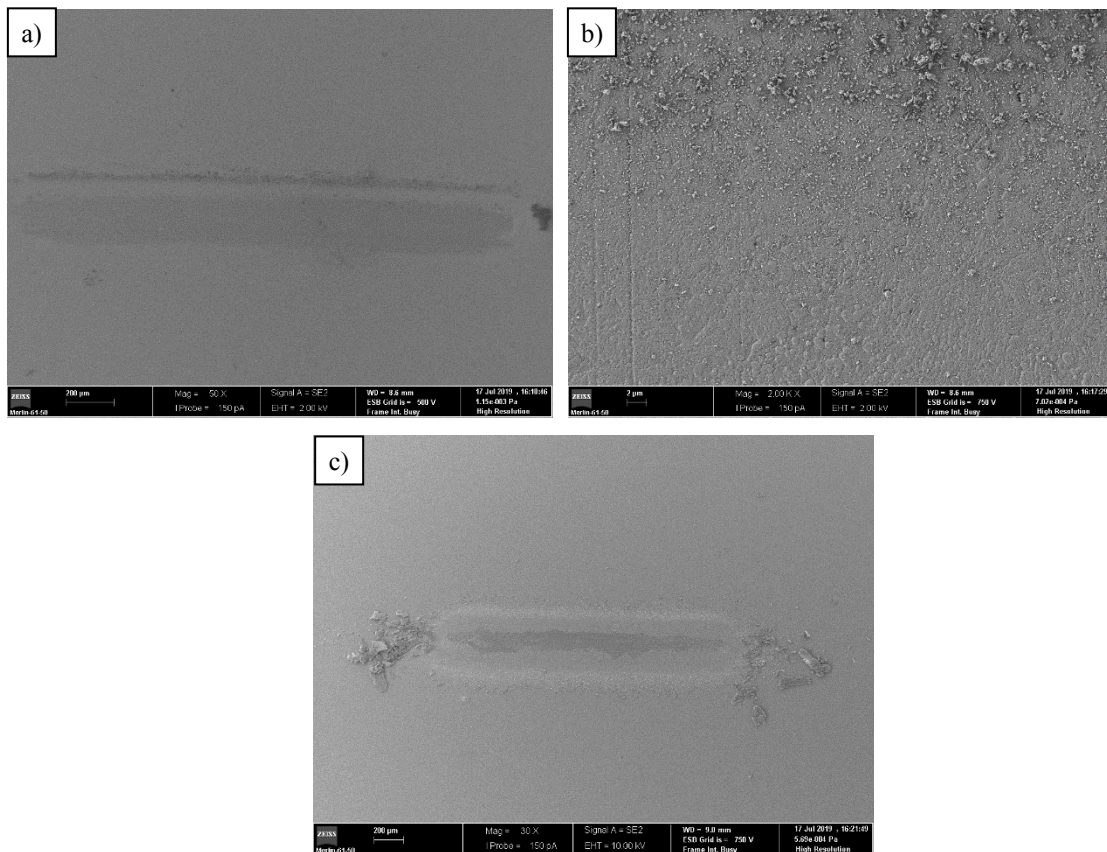


Figura 4.26. Análise realizada por SEM nos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) análise ao DCMS, b) interfase entre a pista de desgaste e do revestimento intacto com os detritos depositados, c) estado final da pista de desgaste do filme HiPIMS.

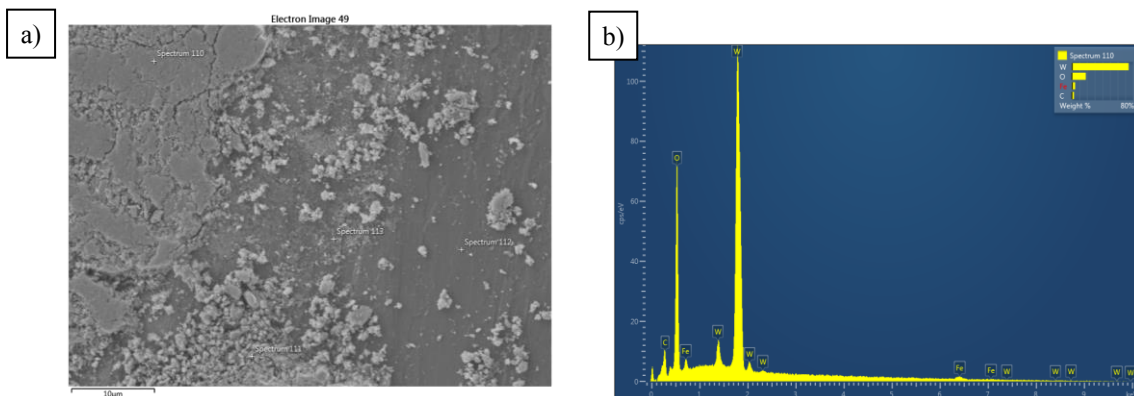


Figura 4.27. Análise realizada por EDS nos revestimentos ensaiados a alta temperatura, a) análise aos detritos e camada tribológica formada, b) composição dos detritos analisados.

Mais uma vez, no que diz respeito aos mecanismos de desgaste sentidos nos contra-corpos utilizados a alta temperatura, estes foram idênticos aqueles sentidos nos contra-corpos dos ensaios à temperatura ambiente, como se pode ver na Figura 4.28.

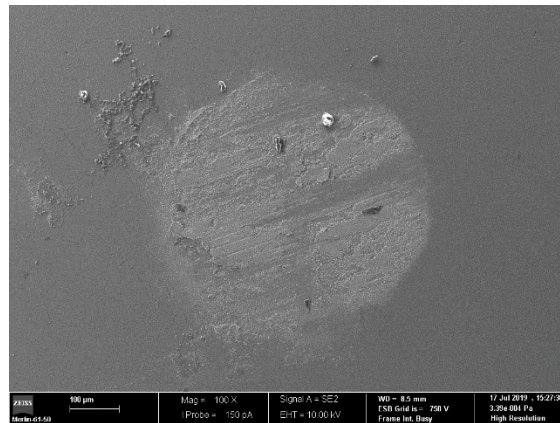


Figura 4.28. Morfologia final dos contra-corpos utilizados nos ensaios de SRV a alta temperatura.

4.5.2.3. Ambiente controlado (CE)

Por último, foram realizados ensaios em ambiente controlado, à temperatura ambiente em atmosfera de azoto. Verifica-se que na sua generalidade as curvas apresentam um comportamento muito idêntico às curvas encontradas para os ensaios a alta temperatura, Figura 4.29. O único revestimento que apresenta um comportamento distinto é do HiPIMS, em que a curva é muito mais estável ao longo de todo o ensaio, com um coeficiente um pouco mais baixo no período de adaptação. Mesmo assim e tal como para os restantes revestimentos, temos variações no atrito médio muito baixas quando comparado com os existentes para as condições anteriores. No final temos um valor de coeficiente médio igual a 0,51, 0,43 e 0,43 para o filme DCMS, HiPIMS e HiPIMS CH₄ respetivamente.

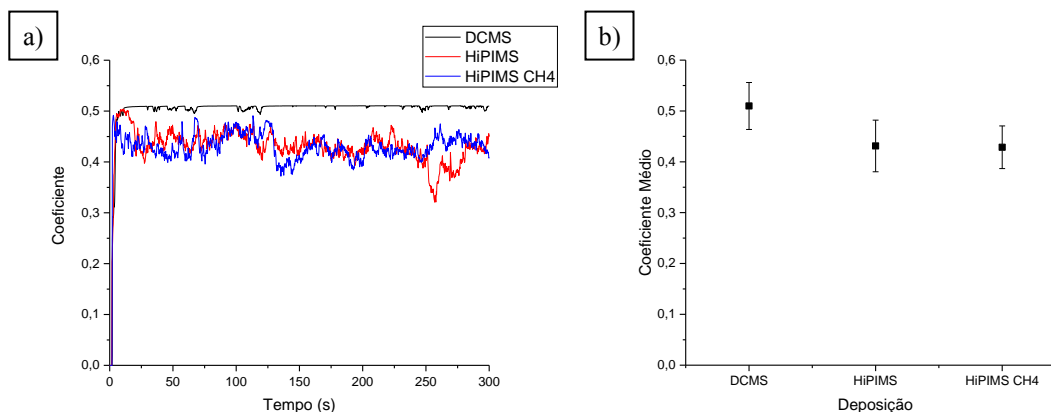


Figura 4.29. Curvas de coeficiente de atrito, a), e coeficiente de atrito médio, b), de cada revestimento para os ensaios de SRV em ambiente controlado.

Apesar destes valores de coeficiente de atrito, todos os revestimentos falharam, não tendo sido realizada qualquer outro tipo de caracterização. A pista de desgaste destes revestimentos apresenta-se na Figura 4.30, para o revestimento DCMS, representativo de todos os filmes.

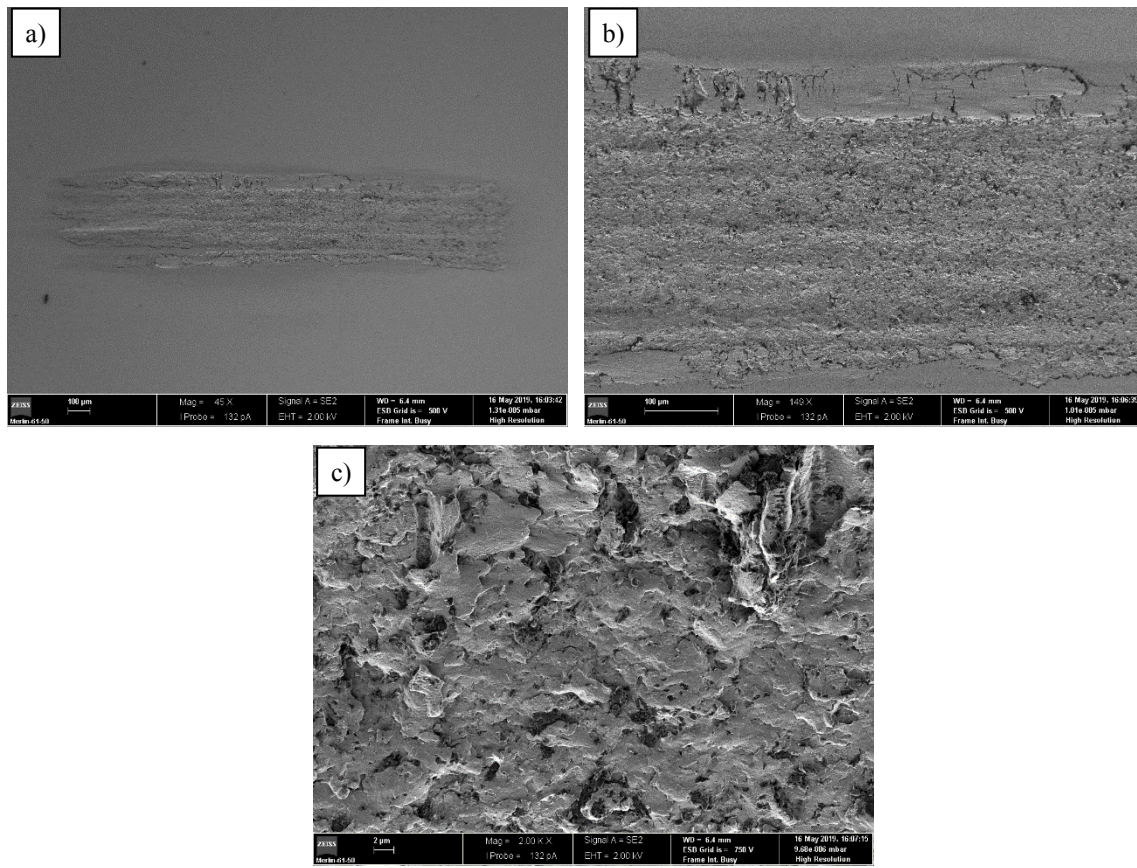


Figura 4.30. Fotos de diferentes pormenores presentes nas pistas de desgaste nos revestimentos ensaiados em SRV em ambiente controlados, a) vista inteira da pista exemplo, b) área de desgaste da pista com pormenor de defeitos, c) morfologia final das pistas.

5. CONCLUSÃO

O trabalho realizado nesta dissertação teve como objetivo comparar as propriedades dos revestimentos do tipo DLC dopados com tungstênio produzidos por dois métodos de deposição diferentes: DCMS e HiPIMS. Para tal foram realizadas três deposições: DCMS, HiPIMS e HiPIMS CH₄. Os revestimentos foram caracterizados quanto à sua composição química, morfologia, estrutura cristalina, propriedades mecânicas e comportamento tribológico. Dos resultados obtidos é nos possível concluir:

- Os revestimentos produzidos por HiPIMS mostraram ser mais compactos que o revestimento produzido por DCMS.
- Todos os filmes produzidos apresentam uma estrutura amorfo.
- O filme produzido por DCMS apesar de apresentar maior dureza e módulo de *Young's* que os filmes HiPIMS e HiPIMS CH₄, tem pior adesão e coesão.
- Independentemente do método de deposição e da temperatura de teste, todos os revestimentos apresentam bom comportamento tribológico quando testados em POD.
- Para os ensaios de SRV o revestimento DCMS foi aquele que apresentou melhor comportamento, sendo capaz de aguentar solicitações quer à temperatura ambiente quer a alta temperatura. Os revestimentos depositados por HiPIMS apresentaram pior comportamento tribológico.
- Nenhum dos revestimentos testados em atmosfera reativa de azoto sobreviveu ao ensaio.

Tendo em consideração os pontos descritos acima, é possível concluir que para a aplicação destes revestimentos em motores de combustão interna, é aconselhável a utilização do método de deposição DCMS, uma vez que foi este o revestimento que apresentou melhor prestação em todas as condições impostas.

5.1. Trabalhos futuros

Para um conhecimento mais profundo destes revestimentos seria necessário:

- Analisar de forma mais aprofundada a composição química, a estrutura e o tipo de ligações presentes no revestimento dos revestimentos por espectroscopia Raman e por XPS.
- Realizar um estudo das tensões internas produzidas nos revestimentos durante os processos de deposição.
- Analisar o comportamento tribológicos dos revestimentos em ambiente lubrificado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Donnet, C. e Erdemir, A. (2008), “Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications”, Springer, Berlin.
- [2] - Erdemir, A. e Donnet, C. (2006), “Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 311-327.
- [3] - Robertson, J. (2002), “Diamond-like amorphous carbon”, *Materials Science and Engineering*, 37, 129-281.
- [4] - Jacob, W. e Moller, W. (1993), “On the structures of thin hydrocarbon films”, *Applied Physics Letters*, 63, 17-71.
- [5] - Kalin, M. e Vizintin, J. (2006), “A comparison of the tribological behaviour of steel/steel, steel/DLC and DLC/DLC contacts when lubricated with mineral and biodegradable oils”, *Wear*, 261, 22-31
- [6] - Zahid, R., Hassan, M., Varman, M., Mufi, R., Kalam, M., Zulkifli, N. e Gulzar, M. (2016), “A Review on Effects of Lubricant Formulations on Tribological Performance and Boundary Lubrication Mechanisms of Non-Doped DLC/DLC Contacts”, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 42, 21-41.
- [7] - Paião, J. (2012), “Caracterização do comportamento tribológico de revestimentos autolubrificantes depositados por PVD”, *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Sistemas de Produção*, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [8] - Santiago, J.A., Fernández-Martínez, I., Wennberg, A., Molina-Aldareguia, J.M., Castillo-Rodríguez, M., Rojas, T.C., Sánchez-López, J.C., M. González, M.U., García-Martín, J.M., Li, H., Bellido-González, V., Monclús, M.A. e González-Arraba, R. (2018), “Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment”, *Surface and Coatings Technology*, 348, 787-796.
- [9] - Cavaleiro, A. e Vieira, M.T. (1995), “Textos de Apoio às disciplinas: Engenharia de Superfícies e Degradação e Proteção de Superfícies”, Coimbra.
- [10] - Samuelsson, M. (2011), “High power impulse magnetron sputtering under industrial conditions”, *Doctoral Thesis in Chemistry and Biology*, Department of Physics, Linköping Studies in Science and Technology, Linköping.
- [11] - Lundin, D. (2010), “The HiPIMS Process”, *Doctoral Thesis in Chemistry and Biology*, Department of Physics, Linköping Studies in Science and Technology, Linköping.

- [12] - Ferreira, F. (2017), “Process-Preperities Relations in Deep Oscillation Magnetron Sputtering”, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica na especialidade de Engenharia de Superfícies, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [13] - Yang, W. et al. (2019), “Journal of Alloys and Compounds”, 809, 34-114.
- [14] - Renman, V. (2012) “Tribology testing of DLC coatings for automotive applications”, Doctoral Thesis, Uppsala Universitet, Uppsala.
- [15] - Kosarieh S., Morina, A., Lainé, E., Flemming, J. e Neville, A., (2012), “The effect of MoDTC-type friction modifier on the wear performance of a hydrogenated DLC coating”, *Wear*, 302, 890-898.
- [16] - Moura, C.W., Branco, J.R.T. e Cavaleiro, A. (2006) “Characterization of magnetron co-sputtered W-doped C-based film”, *Thin Solid Films*, 515, 1063-1068.
- [17] - Wang, L., Li, L. e Kuang, X. (2018), “Effect of substrate bias on microstructure and mechanical properties of WCDLC coatings deposited by HiPIMS”, *Surface & Coatings Technology*, 352, 33-41.
- [18] - Ribeiro, F. (2012), “Estudo do Comportamento Tribológico de filmes DLC dopados com Ag”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Sistemas de Produção, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [19] - Sousa, C. (2016), “Estudo e controlo da microestrutura de filmes finos de Tântalo depositados por DOMS”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Sistemas de Produção, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [20] - Evaristo, M., Polcar, T. e Cavaleiro, A. (2014), “Tribological behaviour of W-alloyed carbon-based coatings in dry and lubricated sliding contact”, *Lubrication Science*, 26, 428-439.
- [21] - Lofaj, F., Klich, M., Medved, D. e Girman, V. (2019), “Tribological behavior of hydrogenated W-C/a-C:H coatings deposited by three different sputtering techniques”, *Ceramic*, 65, 58-69.
- [22] - Pêga, M. (2018), “Influência da adição de níquel em revestimentos NbC”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Sistemas de Produção, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

