

Universidade do Vale do Paraíba  
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento  
Mestrado Profissional em Processamento de Materiais

Alessandro Maia Candido

**DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE EM LIGA  
AERONÁUTICA 15-5PH**

**DEPOSITION OF DIAMOND TYPE CARBON FILMS ON  
AIRCRAFT ALLOY 15-5PH**

São José dos Campos, SP  
2024

Alessandro Maia Candido

**DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE EM LIGA  
AERONÁUTICA 15-5PH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Processamentos de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, visando à obtenção do grau de Mestre em Processamento de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique S. de Carvalho  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Lúcia Vieira

São José dos Campos, SP  
2024

## TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

### Ficha catalográfica

Candido, Alessandro Maia

Deposição de filmes de carbono tipo diamante em liga aeronáutica 15-5PH / Alessandro Maia Candido; orientador, Paulo Henrique Salles de Carvalho; co-orientadora Lúcia Vieira. - São José dos Campos, SP, 2024.

1 CD-ROM, 82 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais. 2. Diamond-Like Carbon. 3. Aço inoxidável. 4. Cromo Hexavalente. I. Carvalho, Paulo Henrique Salles de, orient. II. Vieira, Lúcia, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais. IV. Título.

Eu, Alessandro Maia Candido, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 17 de Dezembro de 2024.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 31 / 10 / 2024

---

**ALESSANDRO MAIA CANDIDO**

**“DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE EM LIGA AERONÁUTICA  
15-5PH.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

Fernando dos S. Ortega	<i>Fernando dos S. Ortega</i>
Paulo H. S. de Carvalho	<i>Paulo H.S. de Carvalho</i>
Lucia Vieira	<i>Lucia Vieira</i>
Maria Ap. M. de Souza	<i>Maria Ap. M. de Souza</i>
Thiago M. B. Campos	<i>Thiago M. B. Campos</i>

Prof.ª Dr.ª Juliana Ferreira Strixino

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 31 de outubro de 2024.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por iluminar meu caminho e permitir conquistar meus sonhos. À minha esposa Luciana Maia e filha Lorena Maia por terem compreendido os momentos de ausência e privação, pelo amor e carinho demonstrados nos momentos difíceis e por terem me apoiado e incentivado constantemente durante esta etapa importante do meu desenvolvimento intelectual e cultural científico, primordial para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço também aos meus pais José Altômaro e Rita Maia por todo tempo e educação concedida, amor e carinho que sempre estiveram comigo nas horas mais difíceis, por sempre acreditarem no meu potencial, investindo esforços imensuráveis na base da minha educação cívica e moral, com os seus exemplos e ensinamentos.

Meu orientador Dr. Paulo Henrique Salles e minha coorientadora Dra. Lúcia Vieira, pela sua experiência, dedicação, discussões, tutoria e supervisão indispensáveis para realização e o alcance dos objetivos deste trabalho, que me proporcionam expressivo ganho pessoal, profissional e científico acadêmico.

Aos meus colegas do INPE, pelo seu apoio e auxílio no uso dos equipamentos do laboratório de materiais em especial a Gislene Martins, Lucas Manfroi e André Ricardo.

À Dra. Ângela Vieira e a Dra. Carolina Hahn por toda sua dedicação e ensinamentos no laboratório de NanotecPlasma do IP&D/Univap.

À Bióloga Me. Priscila Maria Sarmeyro Correa Marciano Leite, pela sua cooperação e ajuda inestimável para a realização dos ensaios de corrosão e caracterização dos materiais. Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, que contribuíram para minha formação durante esse período de estudo, aos colegas de curso por todo o apoio e auxílio.

À minha coordenadora de curso Dra. Ivone Regina, por me compreender e me auxiliar nos momentos de dificuldades.

À Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), por disponibilizarem recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho.

Agradeço ainda aos meus colegas apoiadores, que me auxiliaram durante esse trabalho, em especial ao Francisco Pontes, Alessandro Rodolfo e Paulo Macário.

A todos os professores que contribuíram para minha formação e que por muitas vezes serviram de inspiração. E a todos os demais não citados, mas que colaboraram, direta ou indiretamente, na realização desta dissertação de mestrado.

# DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE EM LIGA AERONÁUTICA 15-5PH

## RESUMO

O estudo explorou a deposição de filmes *Diamond-Like Carbon* (DLC) sobre o substrato de aço inoxidável 15-5PH, visando intensificar a resistência à corrosão e diminuir o atrito, tornando-os uma promissora solução *Environmental, Social and Governance* (ESG) para diversas aplicações industriais que utilizam cromo hexavalente em seus processos de tratamentos superficiais. Os filmes foram produzidos por deposição química de vapor aprimorada por plasma (PECVD). A espectroscopia Raman foi utilizada para identificar as bandas D e G características do carbono amorfo, com alta relação ID/IG. Testes de corrosão acelerada em uma câmara de névoa salina revelaram que o aço 15-5PH revestido com DLC exibiu resistência à corrosão superior quando comparado ao aço 15-5PH descoberto. O filme de DLC não apresentou sinais relevantes de corrosão após exposição prolongada de 1008 horas. As análises dos espectros Raman indicam ainda que os filmes DLC possuem uma relação ID/IG de 0,61, indicando desordem estrutural significativa como um filme de DLC característico. As avaliações do filme apresentaram resultado com valores médio de 0,1 de coeficiente de atrito e dureza máxima de 23,46 GPa. Estes resultados sugerem que o filme DLC depositado em aço inoxidável 15-5PH pode ser uma solução promissora para aumentar a durabilidade e a integridade estrutural de peças e componentes aeronáuticos, com potencial para aplicações mecânicas e tribológicas mais amplas, melhorando o deslizamento e reduzindo o atrito entre peças metálicas, como engrenagens e componentes de trens de pouso de aeronaves.

**Palavras-chave:** Diamond-Like Carbon (DLC); Aço inoxidável 15-5 PH; Cromo Hexavalente; Environmental Social and Governance (ESG).

## DEPOSITION OF DIAMOND TYPE CARBON FILMS ON AIRCRAFT ALLOY 15-5PH

### ABSTRACT

*The study explored the deposition of Diamond-Like Carbon (DLC) films on 15-5PH stainless steel substrate, aiming to intensify corrosion resistance and reduce friction, making them a promising Environmental, Social and Governance (ESG) solution for several industrial applications that use hexavalent chromium in their surface treatment processes. The films were produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Raman spectroscopy was used to identify the D and G bands characteristic of amorphous carbon, with a high ID/IG ratio. Accelerated corrosion tests in a salt spray chamber revealed that DLC-coated 15-5PH steel exhibited superior corrosion resistance when compared to bare 15-5PH steel. The DLC film did not show relevant signs of corrosion after prolonged exposure of 1008 hours. Raman spectra analyze further indicate that the DLC films have an ID/IG ratio of 0.61, indicating significant structural disorder as a characteristic DLC film. Film evaluations showed results with average values of 0.1 coefficient of friction and maximum hardness of 23.46 GPa. These results suggest that the DLC film deposited on 15-5PH stainless steel can be a promising solution to increase durability and the structural integrity of aeronautical parts and components, with potential for wider mechanical and tribological applications, improving sliding and reducing friction between metal parts, such as gears and aircraft landing gear components.*

**Keywords:** *Diamond-Like Carbon (DLC); Stainless steel 15-5 PH; Hexavalent Chromium; Environmental Social and Governance (ESG).*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Gráfico do ciclo de tratamento térmico para endurecimento por precipitação. ....	22
<b>Figura 2</b> – Diagrama de Schaeffler para o aço 15-5PH.....	23
<b>Figura 3</b> – Esquema eletrônico da estrutura atômica do carbono no estado fundamental. ....	27
<b>Figura 4</b> – Arranjo geométrico dos orbitais do carbono no estado híbrido $sp^3$ . ....	28
<b>Figura 5</b> – Mudança da estrutura atômica do carbono no estado fundamental para hibridação tipo $sp^3$ . ....	28
<b>Figura 6</b> – Mudança da estrutura atômica do carbono no estado fundamental para $sp^2$ e arranjo geométrico dos orbitais.....	29
<b>Figura 7</b> – Hibridação do tipo $sp^1$ , $sp^2$ e $sp^3$ .....	29
<b>Figura 8</b> – Estrutura do filme a-C:H.....	29
<b>Figura 9</b> – Diagrama de fase ternária das ligações em ligas de carbono amorfo hidrogenado. ....	30
<b>Figura 10</b> – Mudança estrutural no decorrer dos 3 estágios de amorfização. ....	34
<b>Figura 11</b> – Variação da posição Raman G durante os três estágios e a razão entre as intensidades D e G ( $I(D)/I(G)$ ), com o aumento da desordem. ....	35
<b>Figura 12</b> – Fatores que influenciam na formação do espectro Raman. ....	35
<b>Figura 13</b> – Espectros Raman típicos do carbono. ....	37
<b>Figura 14</b> – Amostras polidas eletrolicamente. ....	39
<b>Figura 15</b> – (a) Representação esquemática, e (b) sistema de deposição PECVD.....	40
<b>Figura 16</b> – Representação da montagem da câmara do reator. ....	41
<b>Figura 17</b> – Fluxograma sistemático do processo de deposição.....	42
<b>Figura 18</b> – Equipamento de espectroscopia Raman.....	44
<b>Figura 19</b> – Microscópios (a) TESCAN VEGA 3 e (b) ZEISS EVO MA 10.....	45
<b>Figura 20</b> – Perfilometro óptico Wyko NT1100. ....	46
<b>Figura 21</b> – Representação esquemática da curva da carga versus profundidade de penetração. A grandeza S indica a rigidez de contato. ....	47
<b>Figura 22</b> – (a) Nano-indentador UNHT, e (b) ensaio de macro-identação. ....	48
<b>Figura 23</b> – Modos de falha definidos pela norma VDI 3198.....	49
<b>Figura 24</b> – Tribômetro UMT Bruker. ....	51
<b>Figura 25</b> – Câmara para ensaio de corrosão acelerada. ....	52
<b>Figura 26</b> – Porta substratos e amostras (a) amostras sem intercamada, e (b) amostras com intercamada.....	54
<b>Figura 27</b> – Micrografias da seção transversal e espessura dos filmes, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada. ....	55
<b>Figura 28</b> – Imagens da perfilometria óptica, (a) Imagem superficial da amostra de aço 15-5PH com polimento eletrolítico, (b) imagem superficial do filme de DLC sem a intercamada de silício, e (c) com adição da intercamada de silício. ....	56
<b>Figura 29</b> – Gráficos da espectroscopia Raman, (a) DLC padrão, (b) DLC com a intercamada de silício, (c) DLC da região rosa das amostras sem intercamada, e (d) DLC da região verde das amostras sem intercamada.....	59
<b>Figura 30</b> – (a) Padrão VDI 3198, (b,c) micrografias (MEV) das identações com aumento de 150X, e (b1,b2) micrografia (MEV) das identações com aumento de 800X. ....	60
<b>Figura 31</b> – Micrografias em MEV do teste de esclerometria na amostra de aço 15-5PH, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada. ....	64

<b>Figura 32</b> – Gráfico do coeficiente de atrito das amostras com intercamada de silício, (a) sem fluido lubrificante, e (b) com fluido AeroShell 41. ....	65
<b>Figura 33</b> – Fotografia das amostras de DLC após ensaio câmara de salt spray, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada de silício. ....	66
<b>Figura 34</b> – Micrografia obtidas por MEV da superfície do filme delaminado sem intercamada de silício, após 24 horas na câmara de salt spray, (a) mostra a imagem com ampliação de 100X, (b) mostra a imagem com ampliação de 2000X, (c) mostra a imagem com ampliação de 500X e (d) mostra a imagem com ampliação de 1000X. ....	67
<b>Figura 35</b> – Micrografia obtidas por MEV da superfície do filme de DLC com a intercamada de silício, após 1008 horas na câmara de salt spray, (a) mostra a imagem com ampliação de 100X, (b) mostra a imagem com ampliação de 500X, (c) mostra a imagem com ampliação de 1000X, e (d) mostra a imagem com ampliação de 2000X. ....	68
<b>Figura 36</b> – Análise de EDS (0 a 20 keV) dos filmes de DLC sem intercamada de silício, (a) mapa EDX, (b) gráfico EDS, (a1) silício em verde, (a2) níquel em roxo, (a3) carbono em vermelho, (a4) cobre em azul, (a5) cromo em azul claro, e (a6) ferro em amarelo. ....	69
<b>Figura 37</b> – Análise de EDS (0 a 20 keV) dos filmes de DLC com intercamada de silício, (a) contém a imagem por MEV com ampliação de 5000X, (b) exhibe o mapa EDX, (c) mostra o gráfico EDS, (b1) níquel em preto azulado, (b2) carbono em vermelho, (b3) cobre em roxo, (b4) ferro em amarelo, (b5) silício em verde, e (b6) cromo em azul claro. ....	70
<b>Figura 38</b> – Fotografias das amostras de DLC após ensaio de porosidade superficial, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada. ....	71
<b>Figura 39</b> – Fotografias das amostras de DLC após inspeção final por ensaio de líquido penetrante, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada. ....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades e características do aço inoxidável 15-5PH. ....	22
<b>Tabela 2</b> - Potencial de ionização do átomo de carbono. ....	26
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros de deposição de filmes DLC sem a intercamada. ....	41
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros de deposição de filmes DLC com intercamada. ....	42
<b>Tabela 5</b> – Média das bandas ID / IG e razão ID/ IG encontradas nos espectros Raman. ....	58
<b>Tabela 6</b> - Dureza média e módulo de elasticidade de amostras de filmes DLC sem e com intercamada de silício sobre o substrato do aço inox 15-5PH antes do ensaio de salt spray. ...	61
<b>Tabela 7</b> - Dureza média e módulo de elasticidade de amostras de filmes DLC sem e com intercamada de silício sobre o substrato do aço inox 15-5PH após o ensaio de salt spray. ....	62

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

UNIVAP – Universidade do Vale do Paraíba

PVD – *Physical Vapour Deposition* – Deposição Física de Vapor

CVD – *Chemical Vapour Deposition* – Deposição Química de Vapor

PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* – Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma

DLC – *Diamond Like Carbon* – Carbono Tipo Diamante

ECR – *Electron Cyclotron Resonance* – Ressonância Ciclotron Eletrônica

ta-C – *Tetrahedral Amorphous Carbon* – Carbono Amorfo Tetraédrica

a-C:H – *Hydrogenated Amorphous Carbon* – Carbono Amorfo Hidrogenado

ta-C:H – *Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon* – Carbono Amorfo Tetraédrica Hidrogenado

EDX – *Energy Dispersive X-Ray* - Raio X Dispersivo de Energia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

IR – *Infrared* – Infravermelho

IBAD – *Íon Beam Assisted Deposition* – Deposição por Feixe de Íons;

IBA – *Íon Beam Analysis* – Análise por Feixe de Íons

r.f. – Radio Frequência

Ar – Argônio

AISI – *American Iron and Steel Institute* - Instituto Americano de Ferro e Aço

ANSI – *American National Standards Institute* - Instituto Nacional Americano de Padrões

SAE – *Society of Automotive Engineers* – Sociedade dos Engenheiros Automotivos

ppc – Parte por cento

ppm – Parte por milhão

sccm – *Standard Cubic Centimeter per minute* – Centímetro cúbico por minuto

μ – micro

kHz – Kiloherz

MHz – Megahertz

μm – Micrómetro

mm – Milímetro

L/s – Litro por segundo

N/min – Newton por minuto

cm<sup>-1</sup> – Centímetro a menos um

g/cm<sup>-3</sup> – Grama por centímetro cúbico

V – Voltagem

eV – elétron-Volt

PH – Aços endurecido por precipitação

VPL – Tensão da bainha catódica

VB – *Self-bias* – Potencial de auto polarização

GPa – Giga Pascal

MPa – Mega Pascal

HRC – *Rockwell Hardness C* – Dureza Rockwell C

HRA – *Rockwell Hardness A* – Dureza Rockwell A

HV10 – *Hardness Vickers* – Dureza Vickers

PRE – *Pitting Resistance Equivalent* – Equivalente a Resistência a Corrosão

ESG – *Environmental Social and Governance* – Ambiental Social e Governança

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivos Gerais .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Aços Inoxidáveis .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.1 Aço Inoxidável Martensítico .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.2 Aço Inoxidável Endurecido por Precipitação.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Tratamentos Superficiais .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.1 Eletrodeposição de Cromo Duro.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.2 Propriedades do Revestimento - Processo de Cromo Duro.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.2.1 Dureza e Resistência ao Desgaste .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.2.2 Coeficiente de Atrito .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Carbono Amorfo Hidrogenado e os Filmes de DLC .....</b>	<b>25</b>
<b>3.4 Técnicas para Deposição de Filmes de DLC .....</b>	<b>31</b>
<b>3.5 Fatores que Influem na Deposição dos Filmes de DLC ou a-C:H.....</b>	<b>32</b>
<b>3.6 Espectroscopia Raman - Caracterização dos Filmes de DLC a-C:H .....</b>	<b>33</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 Preparação das Amostras .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2 Procedimento Experimental .....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 Particularidades do Reator .....</b>	<b>40</b>
<b>4.5 Fluxograma do Processo .....</b>	<b>42</b>
<b>4.6 Caracterização dos Filmes de DLC.....</b>	<b>43</b>
<b>4.7 Espectroscopia Raman .....</b>	<b>43</b>
<b>4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....</b>	<b>44</b>
<b>4.9 Perfilometria Óptica.....</b>	<b>45</b>
<b>4.10 Ensaio para Caracterização da Aderência do Substrato .....</b>	<b>46</b>
<b>4.10.1 Técnica de Nano e Macro-Identificação.....</b>	<b>46</b>
<b>4.10.2 Propriedades Tribológicas – Coeficiente de Atrito.....</b>	<b>49</b>
<b>4.10.3 Esclerometria (SCRATCHING).....</b>	<b>50</b>
<b>4.11 Corrosão em Atmosfera Salina .....</b>	<b>51</b>
<b>4.12 Corrosão em Meio Químico - Solução de Ferroxyl .....</b>	<b>52</b>
<b>4.13 Ensaio por Líquido Penetrante Fluorescente.....</b>	<b>53</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>

<b>5.1 Espessura do Filme e Rugosidade .....</b>	<b>54</b>
<b>5.2 Caracterização Química dos Filmes .....</b>	<b>57</b>
<b>5.3 Ensaios para Caracterização da Aderência do Substrato .....</b>	<b>60</b>
<b>5.3.1 Técnica de Nano e Macro-Identação.....</b>	<b>60</b>
<b>5.3.2 Adesão do Filme – Esclerometria e Coeficiente de Atrito.....</b>	<b>62</b>
<b>5.4 Corrosão em Atmosfera Salina .....</b>	<b>66</b>
<b>5.5 Porosidade do Filme .....</b>	<b>70</b>
<b>5.6 Ensaio Por Líquido Penetrante Fluorescente .....</b>	<b>71</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Filmes finos de carbono tipo diamante (DLC) têm atraído atenção significativa devido às suas propriedades mecânicas únicas, como alta dureza, resistência ao desgaste, baixo atrito, inércia química e biocompatibilidade. Essas características tornam os filmes DLC ideais para diversas aplicações industriais e tecnológicas, incluindo revestimentos protetores, dispositivos biomédicos e componentes eletrônicos. A estrutura amorfa dos filmes DLC, composta por uma mistura de ligações  $sp^2$  (tipo grafite) e  $sp^3$  (tipo diamante), permite a customização dessas propriedades através da manipulação de parâmetros de deposição [1,2].

A estrutura amorfa dos filmes DLC consiste em uma mistura de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , sendo a proporção dessas ligações um determinante chave das propriedades do filme. A deposição de filme DLC pode ser alcançada através de várias técnicas, incluindo deposição química de vapor aprimorada por plasma (PECVD), deposição física de vapor (PVD) e arco de vácuo catódico filtrado (FCVA). A escolha da técnica e dos parâmetros do processo, como energia iônica e fluxo iônico, são cruciais na determinação da proporção de ligações  $sp^3$ , o que influencia diretamente nas propriedades mecânicas e tribológicas do filme [3,4]. Além disso, a aplicação de campos magnéticos durante a deposição provou ser um método eficaz para melhorar a densidade do plasma e controlar a energia dos íons, resultando em filmes DLC com maior dureza e menor rugosidade superficial. No entanto, a deposição de filmes DLC também enfrenta desafios como interferência de filmes finos e tensão residual, que pode afetar a uniformidade do filme e a adesão ao substrato. Técnicas de dopagem melhoram ainda mais as propriedades do filme DLC [5,6].

A energia iônica é um fator crítico na determinação das propriedades do filme DLC, pois descobriram que energias iônicas entre 50 e 300 eV são ideais para maximizar as frações de ligação  $sp^3$  em filmes DLC. Energias iônicas mais altas podem causar re-sputtering, reduzindo o conteúdo de  $sp^3$  e a dureza do filme [5].

O fluxo de íons durante a deposição, por sua vez, impacta significativamente a estrutura e as propriedades do filme DLC. Os fluxos iônicos moderados são preferíveis para formação de filmes DLC de alta densidade e baixas tensões. Além disso, o estudo aponta que fluxos iônicos elevados podem introduzir defeitos estruturais e tensões internas, comprometendo a qualidade do filme [6].

A aplicação de campos magnéticos durante a deposição de filmes DLC pode aumentar significativamente a densidade do plasma e controlar a energia dos íons, resultando em filmes com maior dureza e menor rugosidade superficial. O uso de campos magnéticos em sistemas

de deposição tem se mostrado eficaz na obtenção de filmes DLC com propriedades mecânicas e tribológicas aceitáveis. Este efeito é ainda mais pronunciado quando o campo magnético é aplicado numa configuração de garrafa magnética, onde os campos eléctricos e magnéticos cruzados ajudam a confinar o plasma, resultando em taxas de deposição mais elevadas e num processo de descarga mais estável. Os resultados indicaram que a aplicação de um campo magnético melhorou significativamente a adesão dos filmes de DLC ao substrato e reduziu a rugosidade superficial dos filmes. Ainda assim, medidas de espectroscopia Raman indicaram que a presença do campo alterou a estrutura do filme, conforme evidenciado pelas mudanças nas posições e larguras totais na metade do máximo (FWHM) das bandas D e G. Os filmes assim depositados apresentaram comportamento tribológico superior, com menores coeficientes de atrito [7].

O uso de campos magnéticos durante a deposição de filmes DLC pode aumentar a densidade do plasma e controlar a energia iônica, demonstrando que a aplicação de campo magnético em PECVD leva a filmes DLC mais duros e suaves [7]. Schwan et. al também observaram melhorias semelhantes nas propriedades mecânicas com a aplicação de campo magnético. [8]

É importante ressaltar que os filmes DLC amorfos podem exibir orientações preferenciais em suas ligações atômicas. Estudos investigaram como as condições de deposição influenciam a orientação dos planos atômicos em filmes DLC, destacando a importância do controle preciso dos parâmetros de deposição para alcançar as propriedades desejadas [7].

A tensão residual é uma preocupação significativa na deposição de filmes DLC, pois pode causar delaminação e falha prematura. O controle de tensão ajustando os parâmetros de deposição, enfatizando a necessidade de equilibrar a energia e o fluxo de íons para minimizar a tensão e, ao mesmo tempo, maximizar a fração de ligação  $sp^3$  [9].

Às vezes, a espessura obtida na deposição dos filmes DLC pode não ser uniforme, fazendo com que os valores de espessura fiquem dependentes da posição. Quando esse fenômeno ocorre em filmes DLC é denominado Interferência de Filme Fino, e tal espessura do filme pode ser comparada ao comprimento de onda da luz visível, resultando em padrões de interferência. Os Padrões de Interferência podem ser usados para medir a uniformidade e espessura do filme [10]. Embora a presença de tais padrões às vezes possam ser usada para confirmar a presença de um filme fino, eles são frequentemente considerados um indicador negativo, uma vez que indicam tensão residual, problemas de adesão, problemas ópticos e estéticos e impacto nas propriedades mecânicas.

A dopagem de filmes com elementos como nitrogênio, silício e metais de transição pode alterar significativamente suas propriedades. A dopagem com nitrogênio pode aumentar a dureza e a resistência ao desgaste, enquanto a dopagem com silício pode melhorar a estabilidade térmica [11].

A microestrutura dos filmes DLC pode ser adaptada variando os parâmetros de deposição, como pressão do gás, energia iônica e temperatura do substrato. As técnicas PECVD permitem a deposição de filmes DLC em baixas temperaturas, crucial para aplicações que envolvem substratos sensíveis ao calor. Altas frações de ligações  $sp^3$  correlacionam-se com propriedades mecânicas superiores, tornando tais filmes adequados para ferramentas de corte e componentes de motores [11].

A resistência ao desgaste dos filmes DLC também está fortemente ligada à fração da ligação  $sp^3$ . Estudos demonstraram que filmes DLC com alto teor de  $sp^3$  apresentam menores coeficientes de atrito e maior resistência ao desgaste em comparação com filmes com mais ligações  $sp^2$ . A incorporação de hidrogênio em filmes DLC influencia significativamente suas propriedades tribológicas. Os filmes DLC hidrogenados (aC-H) normalmente apresentam menor dureza, mas melhor comportamento de fricção devido ao hidrogênio atuar como lubrificante [12, 13].

A temperatura do substrato durante a deposição do filme DLC afeta criticamente a microestrutura e as propriedades do filme. Temperaturas mais altas geralmente promovem mobilidade atômica, resultando em frações de ligação  $sp^3$  mais altas. No entanto, temperaturas excessivas podem causar tensões térmicas e defeitos estruturais.

Além dos filmes DLC, outras técnicas de revestimento são amplamente utilizadas para melhorar as propriedades de superfície para aplicações industriais. O cromo duro é uma técnica tradicional que oferece alta dureza e resistência ao desgaste, mas apresenta problemas ambientais devido ao cromo hexavalente. Revestimentos alternativos como nitreto de titânio PVD (TiN) e carbonitreto de titânio (TiCN) melhoram a resistência ao desgaste e a dureza, ao mesmo tempo que são mais ecológicos do que as técnicas de cromagem dura [13-15].

Adicionalmente, é importante contextualizar que muitas empresas aeroespaciais ainda utilizam cromo hexavalente em processos de tratamento de superfície devido ao seu baixo custo e excelentes propriedades mecânicas e tribológicas consolidadas nas literaturas. No entanto, é crucial superar as limitações inerentes ao processo de galvanoplastia, uma vez que as peças cromadas apresentam frequentemente defeitos e irregularidades. Essas características exigem a usinagem da camada galvanizada, um processo que além de caro, apresenta alto índice de não

conformidade. A usinagem induz tensões residuais que podem levar à delaminação da camada, comprometendo a integridade e funcionalidade do revestimento.

Outro parâmetro importante que raramente é abordado na coleta de dados sobre técnicas de revestimento é a geometria e orientação do substrato, uma vez que em aplicações industriais existem diversas geometrias diferentes que serão cobertas com DLC para projetos reais. A geometria e a orientação do substrato afetam significativamente a estrutura e as propriedades dos filmes DLC depositados usando PECVD. O impacto do posicionamento do substrato (horizontal vs. vertical) na uniformidade e propriedades mecânicas de filmes DLC. Eles descobriram que os substratos verticais experimentaram variações mais significativas na espessura do filme, rugosidade e taxas de ligação  $sp^3/sp^2$  em comparação com substratos horizontais. Essas variações foram atribuídas a diferenças no fluxo de íons e nas taxas de deposição devido à orientação do substrato [16].

O aço inoxidável 15-5PH é um material martensítico de endurecimento por precipitação amplamente utilizado em diversas indústrias devido às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Sua composição química inclui cromo, níquel e cobre, proporcionando alta resistência, boa ductilidade e estabilidade térmica. Essas características tornam o 15-5PH ideal para aplicações estruturais e componentes de alto desempenho em setores como aeroespacial, automotivo, petroquímico e defesa [17,18].

Na indústria aeroespacial, especificamente, o 15-5PH é empregado em componentes críticos onde uma combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão é essencial. Um exemplo notável é sua aplicação em trens de pouso, onde o material deve suportar cargas elevadas, choques e ambientes agressivos sem comprometer a integridade estrutural [19,20].

A aplicação de carbono tipo diamante (DLC) nos componentes do trem de pouso pode trazer benefícios expressivos. O DLC possui um coeficiente de atrito extremamente baixos, entorno de 0,3, reduzindo significativamente o desgaste de peças móveis, como eixos e amortecedores, resultando em uma operação mais suave e menos manutenção. Além disso, a alta dureza do DLC protege contra impactos e abrasão, prolongando a vida útil dos componentes. A resistência à corrosão proporcionada pelo DLC é outra vantagem crucial, especialmente em ambientes expostos a condições severas, como umidade e produtos químicos corrosivos.

Com base nesses fundamentos teóricos, este estudo tem como objetivo explorar o filme de DLC no substrato aeroespacial 15-5PH, tema pouco abordado na literatura atual. O objetivo é realizar uma caracterização detalhada e testes de desempenho, com foco na aplicabilidade no ambiente industrial.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

O objetivo do deste trabalho é realizar a deposição de recobrimentos de DLC em substratos de aço AISI 15-5PH utilizando a técnica Deposição Química na Fase a Vapor Assistida por Plasma (PECVD).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Produzir um filme de DLC homogêneo, com alta dureza, baixa rugosidade, boa adesão ao substrato e baixa porosidade;
- Testar a eficácia do filme em ambientes corrosivos e comparar com processos existentes;
- Propiciar alternativas ESG para as indústrias que utilizam metais pesados na composição de banhos químicos como o cromo hexavalente;
- Aumentar a durabilidade de peças e componentes com soluções ESG;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente revisão bibliográfica, abordaram-se os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando pela análise das características dos aços inoxidável e suas ligas mais empregadas na indústria aeronáutica e abordando a preocupação da comunidade mundial para a substituição do cromo hexavalente dos processos de tratamentos superficiais.

Apresentados os fundamentos teóricos das características dos filmes de DLC e suas técnicas de obtenção ainda foi salientado o papel principal das técnicas de caracterização para os filmes de DLC, como espectroscopia Raman, MEV/EDS, esclerometria, perfilometria óptica, medição de espessura, dureza, resistência a corrosão e aderência ao substrato estudado.

#### 3.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis apresentam características físico-químicas superiores a outros aços e são altamente resistentes à corrosão em vários ambientes. Tem como principal elemento da liga o cromo (Cr) sendo necessária uma concentração de pelo menos 11% de cromo na liga para ser considerado um aço inoxidável. A resistência à corrosão também pode ser melhorada com o acréscimo de níquel e molibdênio [28].

Devido a sua aparência estética, resistência a corrosão, facilidade de manutenção e de construção, o aço inoxidável tem sido muito usado em estruturas [29], apesar de seu custo ser bem mais elevado em relação a outros materiais [30].

Alguns aços inoxidáveis podem ser usados a temperaturas elevadas e em ambientes severos, uma vez que estes mantêm suas propriedades mecânicas sob essas condições [28].

Os aços inoxidáveis são classificados quanto a sua microestrutura formada, são eles [33]:

- Aços Inoxidáveis Martensíticos;
- Aços Inoxidáveis Ferríticos;
- Aços Inoxidáveis Austeníticos;
- Aços Inoxidáveis Duplex;
- Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação;

### **3.1.1 Aço Inoxidável Martensítico**

Esse grupo de aço combina a força da martensita com a resistência do cromo e outros elementos de liga, formando uma fina camada de óxido de cromo na superfície do material e assim protegendo o aço das intempéries do ambiente [33].

A depender da composição e da história de processamento, a microestrutura do aço inoxidável martensítico consiste em martensita e carbonetos não dissolvidos [34].

Existem essencialmente três tipos de aço inoxidável martensítico, em sequência: O primeiro tipo é composto por aqueles que são reforçados pela precipitação do carboneto de ferro quando temperado a baixas temperaturas ou por endurecimento secundário; o segundo tipo é o aço que contém baixas quantidades de carbono, mas que são reforçados pela precipitação de partículas de cobre ou intermetálicos; o terceiro tipo é o aço que é fortalecido pela precipitação e carbonetos. Os três tipos têm um alto teor de cromo [35-39].

O aço inoxidável martensítico é aplicado na operação da têmpera, que transforma a ferrita em austenita. Na condição dos aços temperados, o carbono forma parte da fase martensítica e não está disponível para ser precipitado como carboneto de cromo. Somente depois de temperados esses materiais passam a ter resistência à corrosão [34].

Este tipo de aço é procurado especialmente por sua dureza, que permite a confecção de lâminas afiadas, precisas e resistentes. Devido suas características magnéticas, permite tratamentos térmicos, e quando elementos como Nióbio, Silício, Tungstênio e Vanádio são adicionados, sua resposta de têmpera pode ser modificada de acordo com as necessidades de aplicação. Sua resistência à corrosão é considerada alta e sua aplicação é adequada em meios agressivos [54].

### **3.1.2 Aço Inoxidável Endurecido por Precipitação**

Esta família é composta por aços inoxidáveis que contém elementos como Cobre, Alumínio, Nióbio ou Titânio, que sofrem endurecimento por precipitação [54]. Estes aços foram desenvolvidos com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços martensíticos, e são obtidos através de tratamentos térmicos de recozimento.

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são endurecidos por meio de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, são divididos em três categorias: martensítico, semi-austenítico e austenítico. São aços inoxidáveis que, devido à porcentagem

de cromo, níquel e de outros elementos de liga adicionados, apresentam alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão em relação às demais ligas tradicionais de aços inoxidáveis, ao serem submetidos a tratamentos de endurecimento por precipitação [60].

O tratamento térmico de endurecimento por precipitação é um tratamento térmico que consiste em aumentar as propriedades mecânicas do material (limite de escoamento, limite à ruptura, resistência à corrosão sob tensão), mantendo-se ainda uma dureza adequada [41].

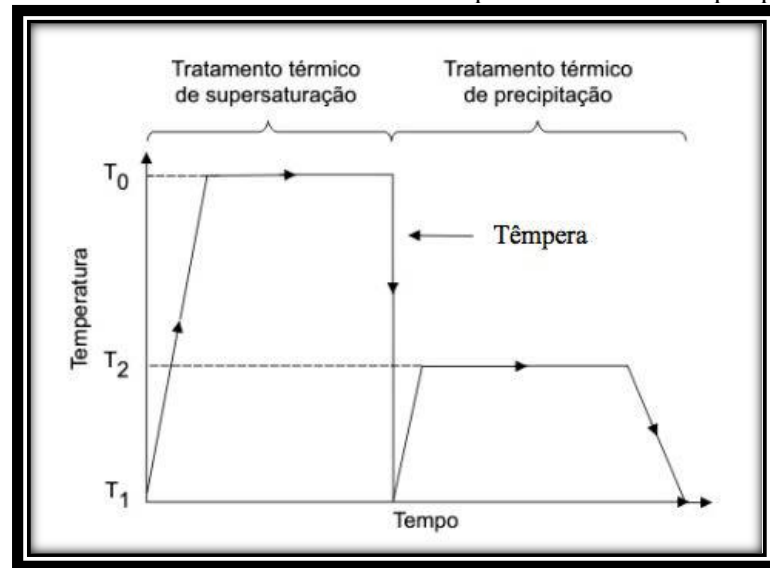
O aço inoxidável 15-5 PH é amplamente utilizado em componentes estruturais químicos, trem de pouso de aeronaves e na indústria naval. Essa liga apresenta excelente propriedade mecânica, baixa deformação, boa resistência a corrosão e excelente soldabilidade.

O aço inoxidável 15-5 PH é um aço martensítico de baixo teor de carbono contendo 3% Cu. Essa liga é fortalecida pela precipitação e alta dispersão de partículas de cobre na matriz martensítica. Porém, a ação de partículas abrasivas pode causar o desgaste do material, o que justifica a utilização de técnicas de endurecimento de superfície [44].

O tratamento térmico de endurecimento por precipitação consiste em duas etapas: a supersaturação dos elementos susceptíveis e a precipitação. A supersaturação visa, além do refinamento do grão, eliminar segregações de elementos como o Cromo (Cr) e o Níquel (Ni), tornando o material mais homogêneo e favorecendo a precipitação de partículas altamente dispersas [42].

A nucleação é uma importante etapa do processo de precipitação, pois marca o início da criação de uma de uma partícula sólida que inclui a formação de uma superfície, a nucleação em sólidos é quase sempre heterogênea, ou seja, ocorre em locais onde a energia livre do material é aumentada, como lacunas, discordâncias, contorno de grão, falhas de empilhamento, inclusões e superfícies livres. Após a nucleação, as partículas crescem como resultado da difusão dos átomo dissolvido em solução sólida supersaturada, promovendo o crescimento do precipitado [43]. A Figura 1 apresenta o ciclo térmico para o processo de endurecimento por precipitação. O tratamento térmico de solubilização é pré-requisito para o tratamento térmico de precipitação. Após a solubilização, a solução sólida supersaturada é normalmente aquecida até uma temperatura localizada na região bifásica do diagrama de equilíbrio de fases, na qual a taxa de difusão deve ser adequada à formação da segunda fase dentro de períodos pré-determinados [42].

**Figura 1**– Gráfico do ciclo de tratamento térmico para endurecimento por precipitação.



Fonte: Adaptado de Silva [32].

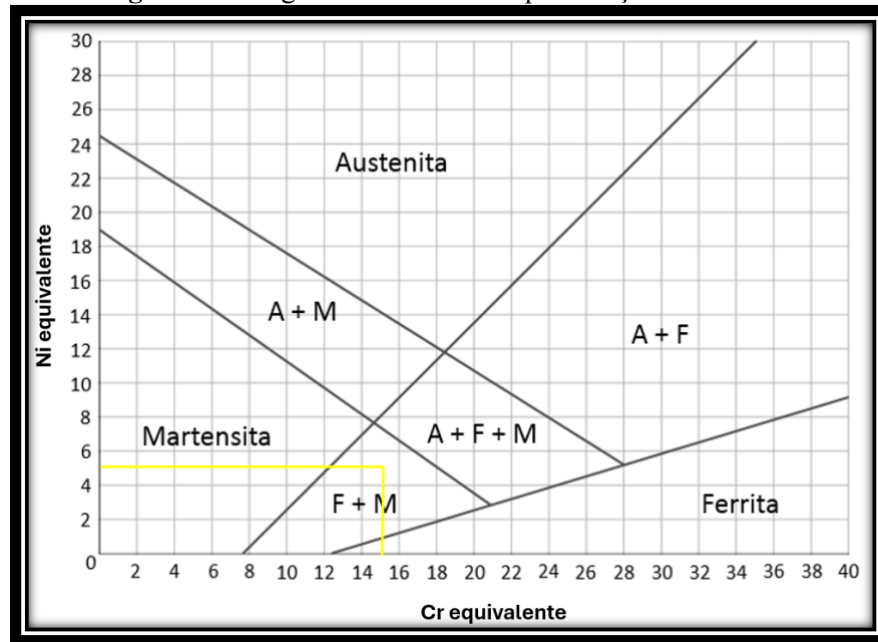
O aço 15-5 PH, é um aço inoxidável martensítico que combina alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão. A classe dos aços PH (*Precipitation Hardening*) é obtida pelo tratamento térmico de endurecimento por precipitação, como podemos ver na Figura 2. No estudo o tratamento foi aplicado na condição H1025 à 552°C por 4 horas [32]. A Tabela 1 apresenta a composição química do aço inox 15-5 PH [54].

**Tabela 1** - Propriedades e características do aço inoxidável 15-5PH.

Norma	Grau	Composição Química	Peso Específico [g/cm <sup>3</sup> ]	Módulo Elasticidade [GPa]	Estrutura	Dureza Rockwell
AMS 5862	15-5PH	C% 0,7 Mn% 1,0 Si% 1,0 Cr% 14 - 15,5 Ni% 3,5 - 4,5 Mo% 0,5 Cu% 2,5 - 4,5 Fe% Equil. P% 0,015 S% 0,03 Nb% 0,45	7,78	196	Martensítico - Endurecido por Precipitação	HRC 28-47

Fonte: Adaptado de Handbook ASM [54].

**Figura 2** – Diagrama de Schaeffler para o aço 15-5PH.



Fonte: Adaptado de Handbook ASM [54].

### 3.2 Tratamentos Superficiais

Os tratamentos de superfícies desempenham papel importante na proteção e melhoria das propriedades dos materiais, são aplicados em uma ampla variedade de indústrias para melhorar a resistência ao desgaste e corrosão, aumentar a durabilidade e melhorar a estética de peças e componentes.

Desde a proteção contra corrosão até o aumento da resistência ao desgaste e melhoria estética, esses tratamentos são essenciais para garantir a durabilidade e o desempenho dos produtos. Avaliando as diversas opções de tratamentos e suas respectivas utilizações, as empresas conseguem fazer escolhas conscientes ao optar pelo tratamento de superfície mais apropriado para suas peças e componentes [56].

#### 3.2.1 Eletrodeposição de Cromo Duro

O único minério de cromo de importância industrial é a cromita,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , que apresenta um leve brilho e um aspecto semelhante ao piche, com tons de marrom, podendo ser ligeiramente magnética [45]. Para o cromo, o número de oxidação mais alto corresponde ao total de elétrons dos subníveis 3d e 4s. Os estados de oxidação variam de  $-2$  a  $+6$ , mas apenas o  $+3$  e o  $+6$  são os mais estáveis no ambiente. O estado trivalente é a forma mais estável sob condições de redução e está presente como espécies catiônicas - produtos de primeira e segunda

hidrólises  $[\text{Cr}(\text{OH})_2^+; \text{Cr}(\text{OH})_3]$ , na faixa de pH de 4 a 8. Esta hidrolização está diretamente correlacionada com a reatividade do íon, uma vez que a ruptura da esfera de coordenação simétrica que o metal forma com a água diminui progressivamente a sua reatividade [45].

O Cromo está entre os poucos metais dos quais se pode depositar eletroliticamente por intermédio de eletrólitos aquosos, vindo a resultar em altas durezas superficiais à liga após findo tais processos de deposição. O cromo duro é produzido por eletrodeposição através de soluções contendo trióxido de crômico ( $\text{CrO}_3$ ) e um catalizador ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e apresentam dureza entre 850 e 1200 HV.

Os revestimentos de cromo duro são caracterizados pela alta tensão residual (da ordem de 1GPa), que pode prejudicar as propriedades de fadiga do componente revestido. Duas interpretações para explicar a presença desta tensão residual são [46]:

**Primeira** Durante a deposição do cromo, forma-se hidreto de cromo, composto de estrutura hexagonal que, posteriormente, transformar-se-á em cromo metálico, cuja massa específica é consideravelmente superior. Uma vez que não é possível que haja contrações, alto nível de tensões residuais são mantidas nas superfícies do material, vindo a gerar trincas nas camadas de revestimento do substrato, conforme é apontado no trabalho de [46].

**Segunda** - o hidrogênio preso no substrato durante a deposição pode deformar a estrutura cristalina. Depois da dessorção, o cromo do revestimento densificará e surgirão as tensões residuais. Normalmente, os depósitos de cromo duro apresentam micro trincas, que são redes de trincas visíveis com a ajuda de microscópios e são desejadas nos revestimentos de cromo duro. Elas formam-se durante o processo de eletrodeposição quando a tensão trativa excede a resistência coesiva do cromo. Com o aumento da espessura de cromo, a tensão trativa aumenta até ocorrer a micro trinca, que alivia a tensão da deposição e coesão [46]. A densidade de micro trincas varia de 0 a 1200 trincas/cm, dependendo da composição do banho, densidade de corrente e temperatura [47].

Processos com cromo duro, são aplicados quando se deseja alta resistência à corrosão, boa resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. As aplicações típicas do cromo duro incluem revestimento em pistões hidráulicos, anéis de pistões, moldes plásticos, várias partes de reatores nucleares e na área aeronáutica, em partes do motor e no trem de pouso, geralmente tendo como metal base ligas à base de níquel e aços de alta resistência [48].

São fatores de seleção para aplicação de cromo duro:

- dureza inerente e a resistência ao desgaste do cromo eletrodepositado;
- espessura desejada;
- forma, tamanho e construção da parte a ser revestida;

- tipo de metal e a forma como é obtido;
- proteção das áreas que não serão revestidas; e
- requisitos dimensionais (se será ou não usinado posteriormente).

### ***3.2.2 Propriedades do Revestimento - Processo de Cromo Duro***

#### ***3.2.2.1 Dureza e Resistência ao Desgaste***

Os valores obtidos estão entre 850-1200 HV para eletrodeposição do cromo no segmento aeronáutico, que é equivalente a 70 HRc ou 800 HB. A resistência ao desgaste do cromo duro é baseada essencialmente na dureza e ao fato de o metal depositado possuir baixa energia superficial [49-54].

#### ***3.2.2.2 Coeficiente de Atrito***

O processo de deposição do cromo duro, apresenta baixo coeficiente de atrito, tornando suas aplicações apropriadas na engenharia, sendo um dos metais mais utilizados em tratamentos superficiais, para a indústria aeronáutica o cromo duro é aplicado, pois tem o mais baixo coeficiente de atrito dos outros metais, em torno de 0,6 [49,54].

### **3.3 Carbono Amorfo Hidrogenado e os Filmes de DLC**

O átomo de carbono possui seis potenciais de ionização de acordo com a camada e distância do elétron em relação ao seu núcleo. Esses potenciais estão representados na Tabela 2.

Pode-se notar que a remoção dos dois elétrons da camada K demandam uma energia muito maior que a energia necessária para remover os quatro outros elétrons da camada L, isso se deve pela proximidade da camada K ao núcleo [73].

**Tabela 2-** Potencial de ionização do átomo de carbono.

Elétron Ionizado	Camada	Orbital	Potencial, V
1º	L	2p	11,260
2º	L	2p	24,383
3º	L	2s	47,887
4º	L	2s	64,492
5º	K	1s	392,077
6º	K	1s	489,981

Fonte: Adaptado de Pierson [73].

O carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como: diamante, grafite, nanotubos e fulerenos, que apresentam uma estrutura cristalina bem definida e fases amorfas onde não há uma estrutura bem definida, sendo denominada de carbono amorfo, como é o caso do DLC [73-77].

A capacidade do átomo de carbono de existir em três diferentes hibridizações ( $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ ), tem por característica formar uma grande variedade de estruturas cristalinas e desordenadas. Dentre essas diversas estruturas possíveis, o DLC se caracteriza por ser uma formação de carbono amorfo, metaestável, cuja estrutura contém uma fração significativa de ligações do tipo  $sp^3$  [77].

A configuração eletrônica de seis elétrons do átomo de carbono, no estado fundamental, é distribuída da seguinte forma:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , ou seja, dois elétrons estão na camada K (1 s) e quatro na camada L, sendo dois no orbital 2s e dois no orbital 2p [73], caracterizando assim o estado em que seus elétrons estão em suas órbitas mínimas, o mais próximo possível do núcleo, com seu menor nível de energia. A Figura 3 apresenta esquematicamente a distribuição dessa configuração.

**Figura 3** – Esquema eletrônico da estrutura atômica do carbono no estado fundamental.

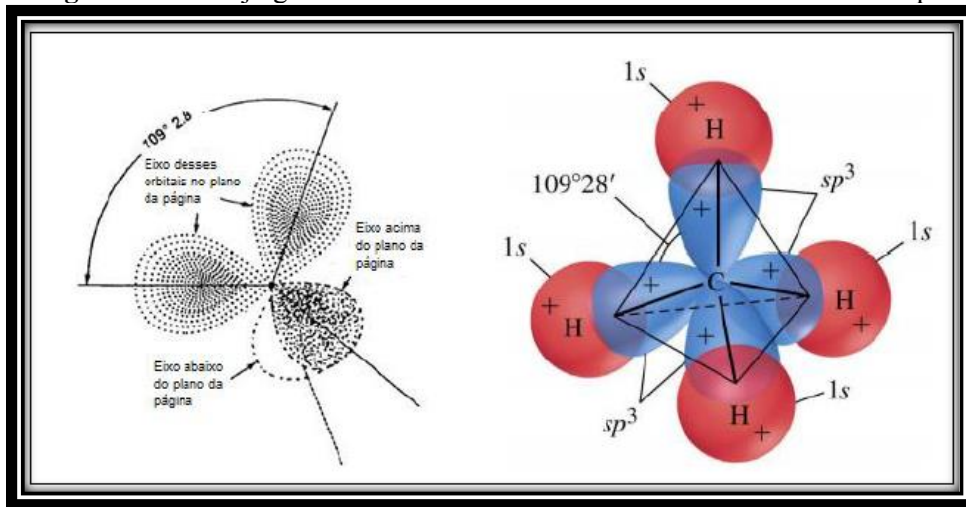
Camada Eletrônica K	Camada eletrônica L			
1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
↑ ↓	↑ ↓	↓	↓	
		Dois orbitais 2p preenchidos pela metade		

Fonte: Adaptado de Pierson [73].

Conforme Pierson [73], a formação de orbitais atômicos híbridos ocorrem com o rearranjo dos elétrons da camada L do átomo, no estado fundamental, à medida que um dos elétrons do orbital 2s é promovido (ou elevado) ao orbital 2p mais alto. Esses novos orbitais são chamados de híbridos, pois combinam os orbitais 2s e os 2p.

A hibridação  $sp^3$  é formada a partir da junção de um orbital s e três orbitais p e se consolida quando o átomo de carbono realiza quatro ligações covalentes do tipo  $\sigma$  com o átomo adjacente, formando uma estrutura do tipo tetragonal, com ângulos de  $109^{\circ}28''$  com os quatro átomos vizinhos, que é uma formação característica do diamante. A Figura 4 mostra essa formação.

**Figura 4** – Arranjo geométrico dos orbitais do carbono no estado híbrido  $sp^3$ .



Fonte: Adaptado de Pierson [73].

Neste estado  $sp^3$  híbrido, o átomo de carbono tem quatro orbitais de  $2sp^3$ , em vez de dois  $2s$  e dois  $2p$  do átomo do estado fundamental e o estado de valência é elevado de dois para quatro. A Figura 5 mostra essa modificação dos orbitais.

**Figura 5** – Mudança da estrutura atômica do carbono no estado fundamental para hibridação tipo  $sp^3$ .

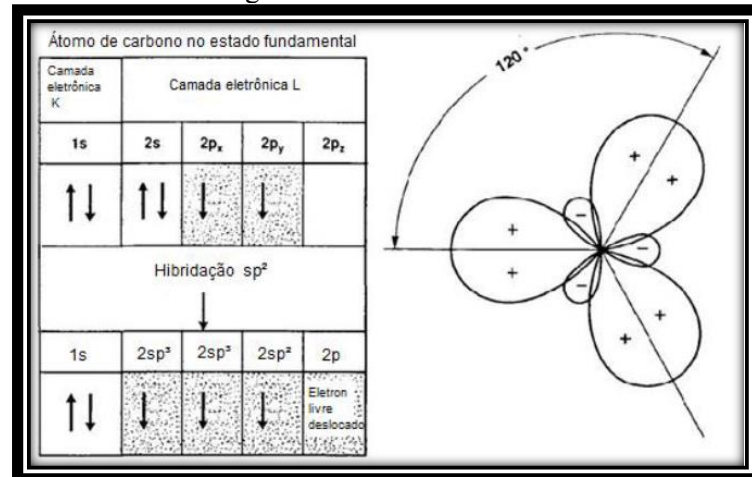
Átomo de carbono no estado fundamental				
Camada eletrônica K	Camada eletrônica L			
1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
↑ ↓	↑ ↓	↓	↓	
Hibridação $sp^3$				
		↓		
1s	2sp <sup>3</sup>	2sp <sup>3</sup>	2sp <sup>3</sup>	2sp <sup>3</sup>
↑ ↓	↓	↓	↓	↓

Fonte: Adaptado de Pierson [73].

A hibridação  $sp^2$  é formada a partir da junção de um dos elétrons do orbital  $2s$ , que é promovido e combinado com elétrons dos orbitais  $2p$ , para formar três orbitais  $sp^2$  e um orbital  $p$  livre não-hibridizado. Esta hibridação se consolida quando três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais  $sp^2$ , fazendo ligações  $\sigma$  com os átomos de carbono no plano, formando um ângulo de  $120^\circ$  entre os eixos dos orbitais. O quarto elétron encontra-se em um orbital  $\pi$  normalmente ao plano das ligações  $\sigma$ . As ligações formadas nesse orbital são do tipo  $\pi$ , que são

ligações mais fracas que a  $\sigma$ , típicas do grafite. A Figura 6 mostra a nova configuração dos orbitais.

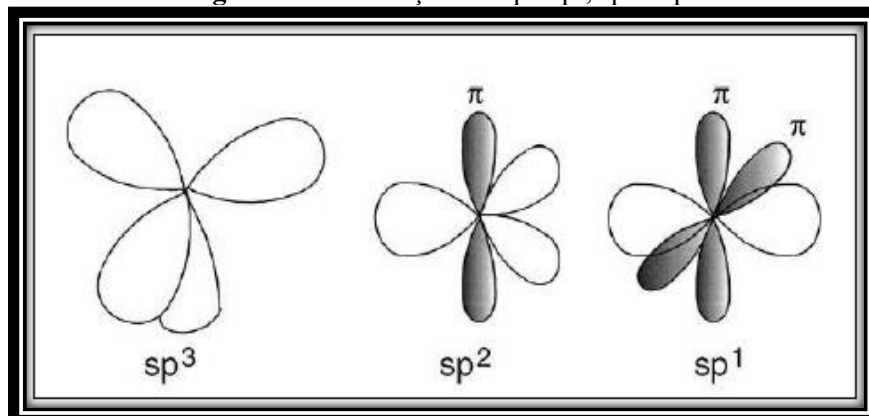
**Figura 6** – Mudança da estrutura atômica do carbono no estado fundamental para  $sp^2$  e arranjo geométrico dos orbitais.



Fonte: Adaptado de Pierson [73].

A hibridação  $sp^1$  é formada pela fusão dos orbitais s e p em dois lobos, um grande e um pequeno, que formam um ângulo de  $180^\circ$  entre si. Sua consolidação se dá quando duas das ligações realizadas são do tipo  $\sigma$  e duas do tipo  $\pi$ , formando compostos carbono-carbono de geometria linear. A Figura 7 mostra as três formas de hibridação do carbono.

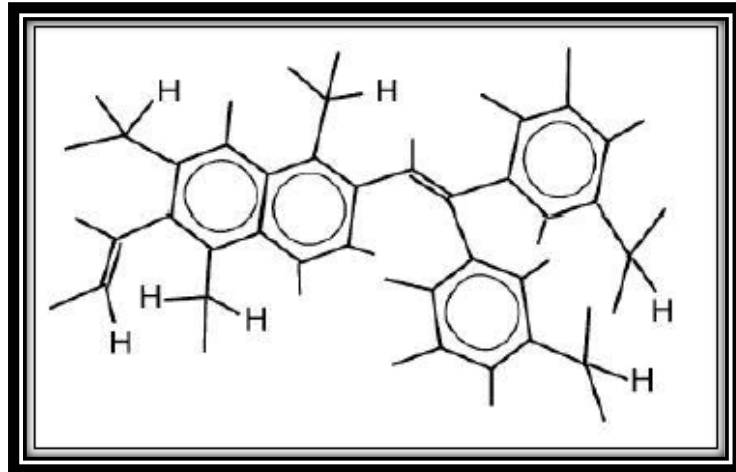
**Figura 7** – Hibridação do tipo  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .



Fonte: Adaptado de Robertson [77].

A Figura 8 foi proposta por Robertson [77], para explicar a formação estrutural molecular do aglomerado de carbono amorfo formado por um filme com uma matriz inicial de carbonos com hibridização  $sp^3$ , formando elos de ligações entre aglomerados de carbono com hibridizações  $sp^2$ .

**Figura 8** – Estrutura do filme a-C:H.



Fonte: Adaptado de Robertson [77].

Os filmes de carbono tetraédrico (ta-C), são aqueles que possuem mais de 70% de átomos  $sp^3$ , com uma estrutura que se aproxima do diamante. Já os filmes (ta-C:H), são aqueles que possuem menos que 70% de átomos  $sp^3$ .

Os filmes de carbono amorfo (a-C), apresentam uma forma desordenada de carbono, ou seja, não apresentam uma ordem de longa distância, podendo apresentar uma estrutura ordenada a distância média ou curta [77].

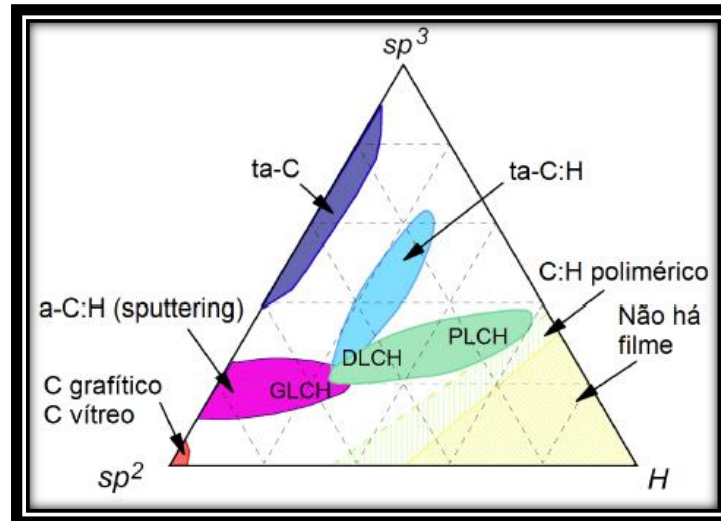
Os filmes de DLC podem ser classificados em três grupos de acordo com os tipos de ligações das quais são majoritariamente formados, que são:

- **Amorfos hidrogenados (a-C:H)**, contendo menos de 50% de ligações  $sp^3$  com uma pequena percentagem de hidrogênio;
- **Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C)**, contendo alta percentagem de ligações  $sp^3$  (> 70 %) e um teor mínimo de hidrogênio.
- **Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H)**, contém menos que 70 % de ligações  $sp^3$ .

A Figura 8 mostra o diagrama ternário com os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e da quantidade de hidrogênio presente na composição.

Na Figura 9 é possível verificar que na parte superior do triângulo temos a formação do diamante, na parte inferior direita temos as fases poliméricas, as ligações carbono-carbono que não constituem filmes e o hidrogênio. Na seção esquerda inferior temos a formação de carbono grafitico, nanotubos, carbono vítreo e os filmes de carbono amorfo não hidrogenados. Na região central temos a predominância dos filmes de carbono amorfos hidrogenados [77].

**Figura 9** – Diagrama de fase ternária das ligações em ligas de carbono amorfo hidrogenado.



Fonte: Adaptado de Robertson [77].

Filmes de carbono-tipo diamante (*Diamond-like Carbon*, DLC) têm sido empregado em diversos estudos, pesquisa e desenvolvimento de produtos devido as suas interessantes propriedades físico-químicas que se caracterizam principalmente pela alta dureza mecânica, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste e inércia química [75]. Um dos grandes usos são suas aplicações em revestimentos nanoestruturados, onde consegue-se manipular, através de diversos tipos de processos de deposição, as propriedades desejadas à uma determinada aplicação.

### 3.4 Técnicas para Deposição de Filmes de DLC

Há uma variedade de técnicas e métodos para a deposição de filmes de DLC, que podem ser categorizados em duas grandes classes: aqueles que se baseiam em processos químicos de deposição, conhecidos como CVD (Chemical Vapour Deposition), e os que utilizam processos físicos de deposição, denominados PVD (Physical Vapour Deposition). Entre essas duas abordagens, observam-se algumas distinções nos resultados dos filmes. Por exemplo, os filmes obtidos por CVD assistida por plasma (PECVD) podem ter uma incorporação de até 60% de hidrogênio, enquanto os que são depositados por pulverização catódica ou outros métodos a vácuo geralmente apresentam apenas traços de hidrogênio ou nenhum, uma vez que o processo de deposição não utiliza um hidrocarboneto como gás precursor para a fonte de carbono, resultando em uma quantidade reduzida de hidrogênio disponível no reator. Os processos de deposição a partir de vapor de plasma são caracterizados pela obtenção de filmes a-C, usando técnicas que incluem evaporação, sputtering e pulverização catódica e ionização (ou deposição assistida por feixe de íons (IBAD)). Uma das vantagens do sistema PECVD é a de permitir uma

excelente controlabilidade operacional do processo de deposição, contudo apresenta uma taxa muito baixa de deposição para os métodos *PVD* convencionais e permite a deposição somente na face exposta ao alvo [78-79].

As técnicas de deposição química por vapor assistida por plasma, tem como características a obtenção de filmes a-C:H que permitem a deposição em superfícies largas e com boa taxa de deposição [78].

Dentre as diversas técnicas existentes, neste estudo, optou-se por utilizar da técnica de deposição de vapor assistida por plasma - *PECVD* (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) com tensão DC pulsada [80,81].

A partir da publicação deste artigo [74], diversos estudos foram realizados, sendo que a primeira deposição utilizando o termo “*diamond-like carbon*” foi realizada em 1971 e desde então a ciência vem desenvolvendo e aperfeiçoando técnicas e métodos para a deposição deste tipo de estrutura, o que vem desempenhando um papel fundamental no descobrimento e na caracterização de diversas estruturas.

### **3.5 Fatores que Influem na Deposição dos Filmes de DLC ou a-C:H**

A tensão de autopolarização e a energia dos íons de bombardeamento têm um papel fundamental na deposição dos filmes a-C:H quando depositados pelo método de PECVD.

No processo de densificação por subimplantação, os íons provenientes do raio incidente que não têm energia suficientemente alta para penetrar o filme ficam na superfície formando as ligações  $sp^2$ . Aqueles íons que têm uma energia superior à energia limiar de penetração (EP), que é a resultante da diferença entre as energias limiar de deslocamento (Ed) e a energia de ligação à superfície (EB), penetram nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica local e favorecem a formação de ligações  $sp^3$ . Os íons com energia menor que EP, que não participam da densificação, contribuem para o crescimento do filme mediante um processo de relaxação.

Ainda de acordo com Robertson [77], as espécies presentes no plasma durante o crescimento do filme irão consistir em íons, átomos e espécies neutras. As espécies neutras serão moléculas oriundas de precursores gasosos não dissociados, podendo conter mono-radicaís como  $\cdot CH_3$ , di-radicaís e outras espécies insaturadas ( $C_2H_4$  ou  $C_2H_2$ ). O plasma contém também quantidades significativas de hidrogênio atômico, que devido ao seu pequeno raio atômico pode penetrar cerca de 2 nm no filme, podendo romper ligações ou formar  $H_2$ , que pode ficar retido no filme.

O principal efeito do hidrogênio nos filmes a-C: H é modificar sua rede C-C, quando comparados com os filmes a-C com quantidades similares de ligações  $sp^3$  [55].

Em filmes a-C: H, um maior conteúdo de  $sp^3$  é obtido principalmente por H saturando ligações C=C em grupos como CH<sub>x</sub>, ao invés de aumentar a fração das ligações  $sp^3$  em C-C [84]. Desta forma, a maioria dos sítios  $sp^3$  estão ligados ao hidrogênio, resultando em filmes a-C:H poliméricos de baixa densidade e baixa dureza. Em filmes a-C: H, os sítios  $sp^2$  podem existir tanto como anéis quanto como cadeias. Ao aumentar o conteúdo de hidrogênio, há uma redução no tamanho dos conglomerados  $sp^2$  e aumento na distância de banda. Isto possibilita a ocorrência de três regimes de ligação. Quando se tem baixo teor de H, a ligação  $sp^2$  domina e a distância entre bandas é inferior a 1 eV. Quando há um teor intermediário de H, a ligação C – C  $sp^3$  é máxima, os filmes têm a maior densidade e características de diamante, e o intervalo entre bandas variam de 1 a 1,8 eV. Com uma concentração alta de hidrogênio, o conteúdo de  $sp^3$  é mais alto, as ligações são mais poliméricas e o intervalo de bandas está acima de 1,8 eV [55,84].

Comparados aos filmes a-C:H, os filmes ta-C:H diferem significativamente. Neles, uma proporção maior de ligações  $sp^3$  ocorre, mesmo com uma quantidade de hidrogênio inferior, variando entre 25% e 30%. Isso resulta na formação de um número muito maior de ligações do tipo C-C  $sp^3$  em comparação aos filmes a-C:H, que possuem uma fração de  $sp^3$  semelhante. Essa diferença confere aos filmes ta-C:H uma maior densidade e dureza [84,85].

### 3.6 Espectroscopia Raman - Caracterização dos Filmes de DLC a-C:H

O efeito Raman foi inicialmente teorizado por Smekal em 1923 e, posteriormente, descoberto de forma experimental por Raman em 1928. Trata-se de uma técnica fotônica que oferece informações sobre a estrutura e a composição química do material, sem exigir qualquer tipo de preparação prévia, caracterizando-se como um método não destrutivo altamente eficaz para a análise estrutural de filmes de carbono.

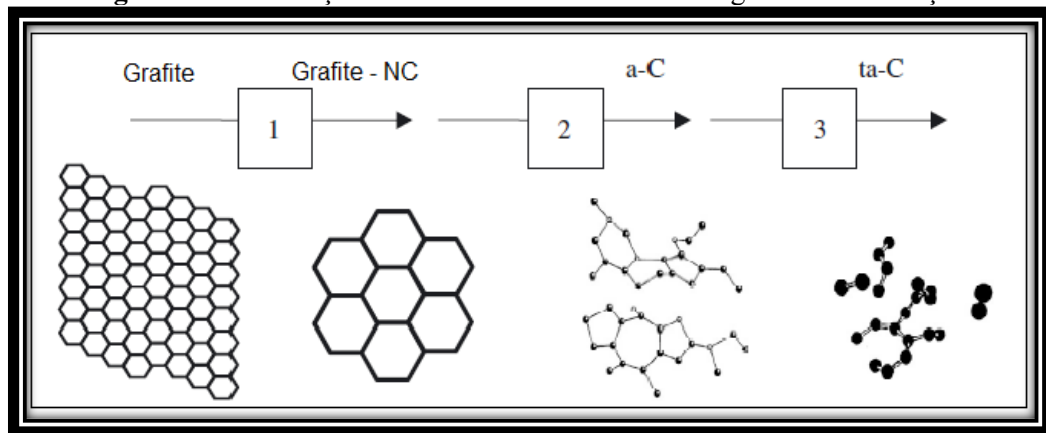
Nessa abordagem, um laser com potência específica emite fótons que atravessam um conjunto de espelhos, lentes e filtros, até atingirem a amostra de forma colimada. A radiação resultante é dispersa e direcionada para um espectrômetro de alta resolução, e, em seguida, para uma câmera CCD ou detector, onde o sinal da amostra é registrado.

Todos os filmes de carbonos apresentam características comuns em seus espectros de Raman na região entre 800-2000  $cm^{-1}$ . Os picos relativos as bandas G e D, são localizados aproximadamente em 1560 e 1360  $cm^{-1}$ , respectivamente, para excitação visível. O pico T,

visualizado apenas em excitações ultravioleta, está localizado aproximadamente a  $1060\text{ cm}^{-1}$  [84].

Os espectros Raman de todos os filmes de carbono podem ser descritos dentro de um modelo de três estágios de crescente desordem [92,33], como mostrado na Figura 10.

**Figura 10** – Mudança estrutural no decorrer dos 3 estágios de amorfização.



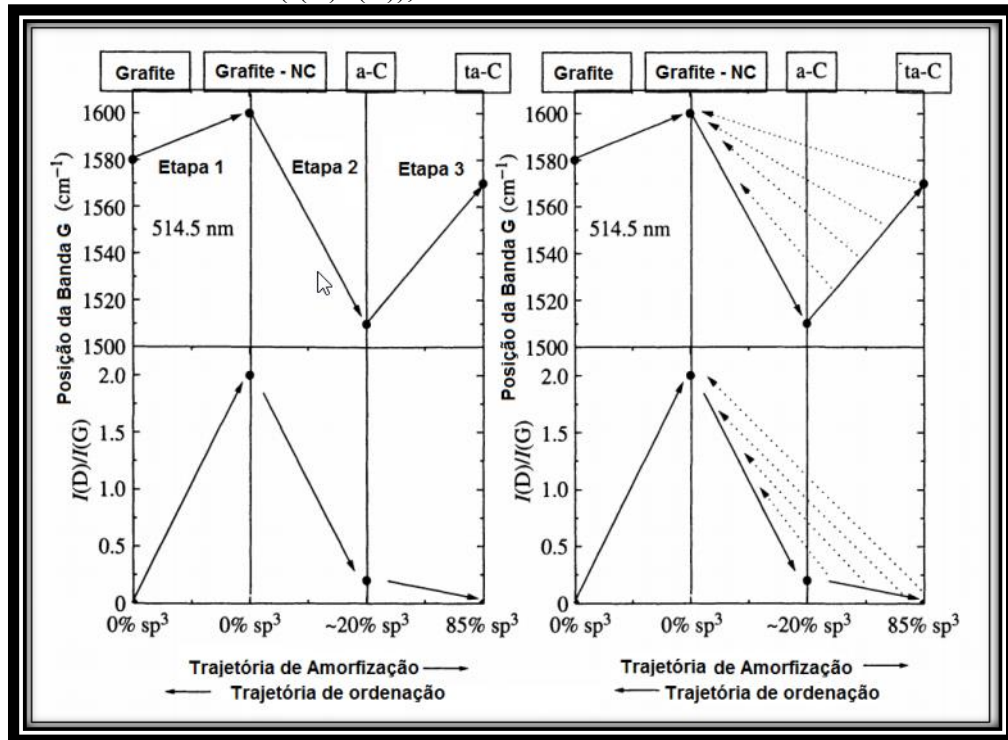
Fonte: Adaptado de Ferrari e Robertson [84].

Na Figura 10, pode-se verificar como o grau de ordenação da estrutura vai diminuindo sucessivamente à medida que se caminha do grafite ordenado para o grafite nanocristalino, depois para o carbono amorfo e então para a constituição ta-C. Os grupos  $sp^2$  vão se tornando menores, depois topologicamente desordenado e, finalmente, mudam o tipo de configuração de anéis para cadeias. Esse fenômeno é chamado de trajetória de amorfização, consistindo três estágios, iniciando no grafite até ta-C [84].

Pode-se observar ainda que o grafite, que apresenta estrutura cristalina ordenada, apresenta razão  $I(D)/I(G)$  - medida de desordem do sistema) igual a 0, com 100% de ligações  $sp^2$  e deslocamento Raman posicionado a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Assim que o grafite começa a transitar da estrutura cristalina para a nano cristalina, a posição da banda G se desloca para a direita, atingindo  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, a razão  $I(D)/I(G)$  aumenta de 0 para 2 durante a completa conversão da estrutura para a forma nano cristalina. Continuando no sentido da trajetória de amorfização, o carbono começa a tornar-se predominantemente amorfo, apresentando o padrão espectral característico do diamante com a banda centrada em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, a banda G tem seu centro em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , que representa a porção ordenada cristalina do material, com ligações do tipo  $sp^2$  e a banda D, que representa a porção de grafite amorfo, tem banda próxima de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , que representa a porção desordenada. A partir da relação  $I(D)/I(G)$ , é possível identificar qual é as percentagens aproximadas de aglomerados atômicos, inferindo

percentagens de concentração de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  da estrutura de carbono e com isso é possível definir o tipo de filme formado.

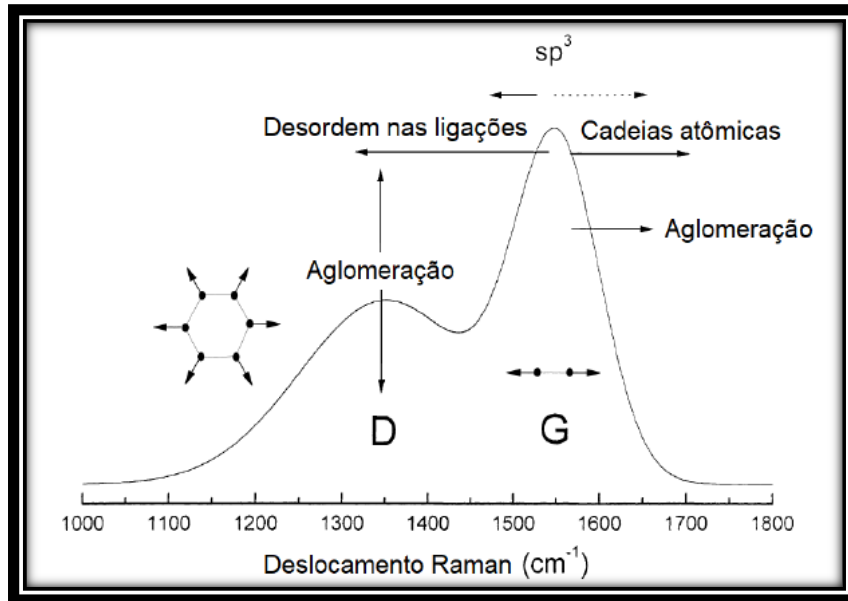
**Figura 11** – Variação da posição Raman G durante os três estágios e a razão entre as intensidades D e G ( $I(D)/I(G)$ ), com o aumento da desordem.



Fonte: Adaptado de Ferrari e Robertson [84].

Os espectros Raman dependem sobretudo de quatro fatores, que são (1) agrupamento da fase  $sp^2$ ; (2) da desordem em relação ao comprimento da ligação e ângulo de ligação; (3) da presença de hibridizações  $sp^2$  em anéis ou cadeias; e (4) da relação  $sp^2 / sp^3$ . As combinações na modificação destes fatores atuam como forças concorrentes na formação dos espectros Raman, como mostrado na Figura 12.

**Figura 12** – Fatores que influenciam na formação do espectro Raman.



Fonte: Adaptado de Ferrari e Robertson [94].

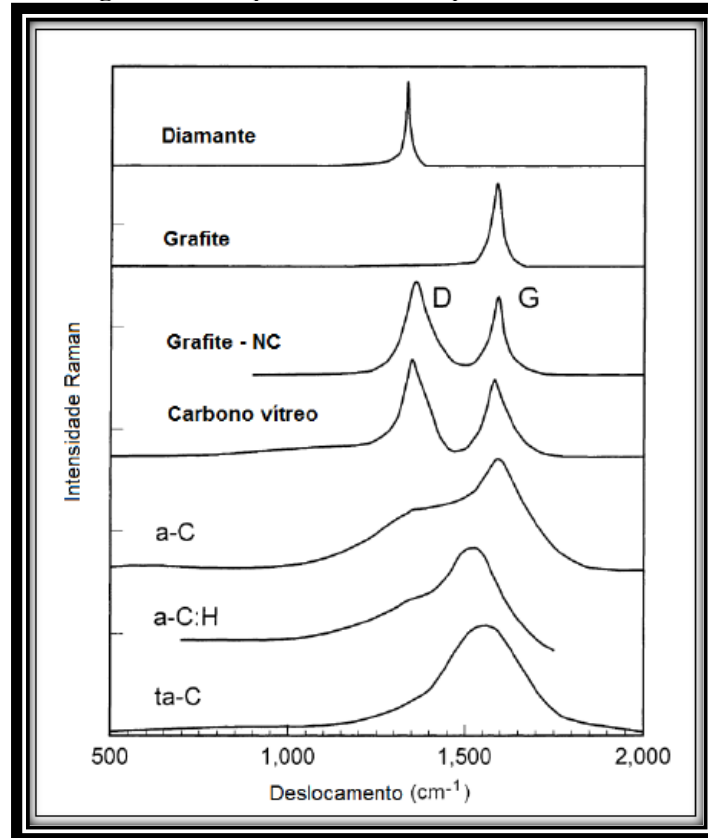
Neste estudo iremos focar na identificação de estruturas formadas entre os estágios 2 e 3, ou seja, estruturas a-C.

De acordo com Ferrari e Robertson [94], no estágio 2, os defeitos são progressivamente introduzidos na camada de grafite, fazendo com que seus modos de fônons se amoleçam, particularmente na banda G. Ao final do estágio 2 é configurada uma estrutura amorfa a-C completamente desordenada, com ligações majoritariamente do tipo sp<sup>2</sup>, consistindo em anéis hexagonais ou anéis distorcidos de outras ordens, possuindo ao máximo 20% de ligações com hibridização sp<sup>3</sup>. Os principais efeitos e mudanças no espectro Raman são um decréscimo na banda G de 1600 para aproximadamente 1510 cm<sup>-1</sup>, a relação I(D) por I(G) tende a zero e há um aumento da dispersão do pico G.

Do estágio 2 para o 3, começa a ocorrer a transformação da rede a-C para ta-C, com o aumento do conteúdo sp<sup>3</sup>, que passa da ordem de 10 a 20% para 85%, enquanto de sp<sup>2</sup> diminuem, mudando gradualmente de anéis para cadeias. Os estados π tornam-se cada vez mais localizados nas cadeias olefinicas sp<sup>2</sup> e, eventualmente, dímeros de sp<sup>2</sup> são incorporados na matriz sp<sup>3</sup>. Os modos sp<sup>2</sup> situam-se acima dos modos sp<sup>3</sup> e tornam-se localizados. As ligações olefinas C=C são mais curtas do que as ligações aromáticas, portanto, elas têm frequências de vibração mais altas, com isso tem um aumento no pico G do espectro Raman de aproximadamente 1510 para 1570 cm<sup>-1</sup>, a relação I(D) por I(G) é muito baixa ou zero e a dispersão do pico G ocorre [94].

Na Figura 13 são comparados alguns espectros Raman típicos do carbono, onde pode-se identificar as estruturas do diamante, grafite e carbonos amorfos. Neste estudo, há o interesse no espectro do carbono amorfo a-C:H.

**Figura 13** – Espectros Raman típicos do carbono.



Fonte: Adaptado de Robertson [77].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentada a descrição da metodologia de deposição do filme e os ensaios de caracterização dos filmes de DLC proposto neste trabalho.

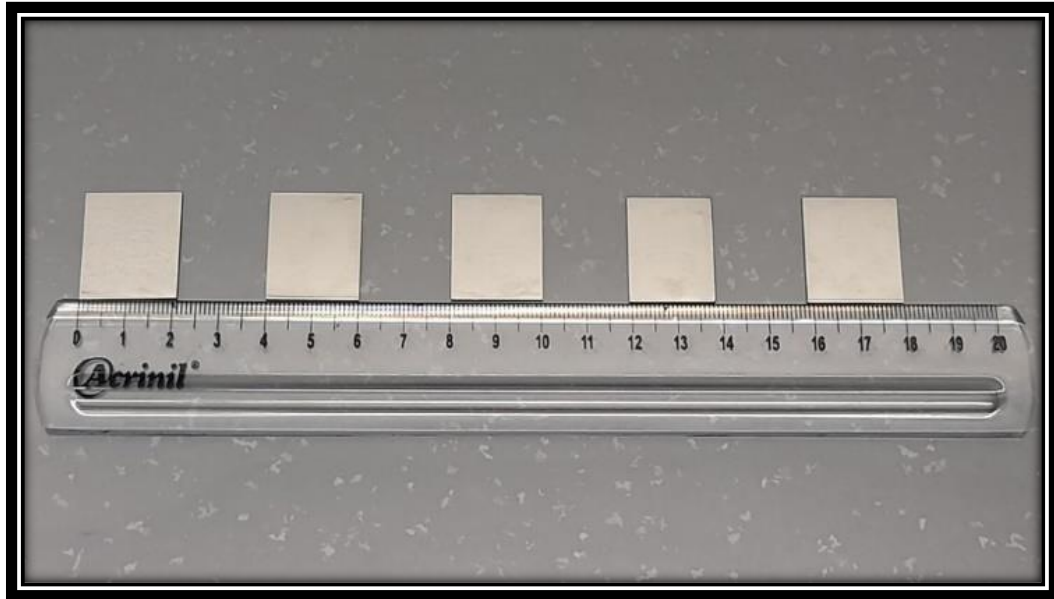
### 4.1 Preparação das Amostras

Os corpos de prova deste estudo foram retirados de chapas de 1 mm de espessura das ligas de aço AISI 15-5PH comprovadas por qualidade assegurada através de laudos e posteriormente cortados em corpos de prova com dimensão de 20 mm x 20 mm. Esses corpos de prova foram submetidos a processos de limpeza para a remoção de impurezas como poeira, óxidos, sais, graxas, óleos, entre outras sujidades. Para o nivelamento da superfície foi utilizado o processo de polimento eletrolítico leve por 4 minutos com concentração de 590 mL/L de ácido fosfórico e 115 mL/L de ácido sulfúrico com temperatura constante de 65°C, conforme ASTM B912 [61]. O processo de polimento eletrolítico utiliza as próprias peças como ânodo e tem como finalidade a suavização da superfície removendo o metal mais rapidamente das saliências do que das depressões, tentando assim eliminar quaisquer fatores que pudessem vir a comprometer a aderência dos filmes de DLC na superfície das amostras [61].

Finalizado o processo de eletropolimento, iniciou-se o processo de limpeza utilizando-se sistema de ultrassom, onde as amostras foram inseridas em banho com detergente por 15 minutos, seguido por 10 minutos em água destilada e então por mais 10 minutos com acetona no banho ultrassônico. As amostras foram então secas em ar comprimido e separadas em lotes de processamento, em seguida foram protegidas em papel Kraft e embalada em sacos de Zip Lock, para posterior inserção no reator para as deposições.

A Figura 14 contém uma fotografia de um lote de 5 amostras preparadas utilizando o polimento eletrolítico. Pode ser visto nesta imagem a regularidade das dimensões e aspecto morfológico das amostras.

**Figura 14**– Amostras polidas eletroliticamente.



Fonte: Autor.

## 4.2 Procedimento Experimental

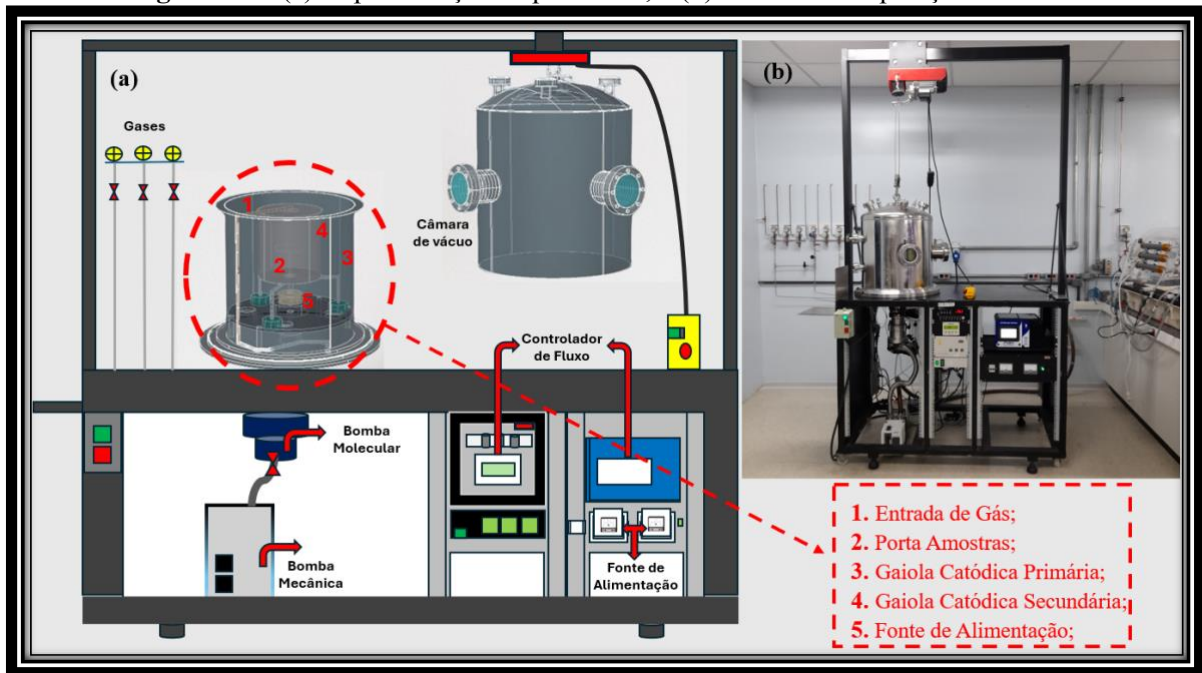
Os filmes de DLC foram depositados em corpos de prova de aço inoxidável AISI 15-5PH previamente preparados no pelo processo de polimento eletrolítico. Foi utilizado o processo de deposição química por vapor assistida por plasma (PECVD) com fonte DC pulsada usando acetileno como fonte de hidrocarbonetos, sendo que substratos Si <100> foram usados para medir a espessura dos filmes de DLC. As amostras foram limpas previamente conforme procedimento descrito no item 4.1, antes de serem colocadas na câmara de vácuo. Adicionalmente, durante a fase pré-deposição, as amostras passaram por um processo de limpeza física por plasma para remoção de óxidos, através de uma descarga de íons de gás de argônio, nesta etapa os íons de argônio presentes no plasma agiram na superfície removendo possíveis impurezas e óxidos gerados na superfície. Após a limpeza a plasma, foi feito depósitos com e sem a utilização da intercamada fina de silício amorfo (~ 100 nm), utilizando o gás silano como gás precursor para melhorar a adesão entre o filme de DLC e o substrato, evitando a delaminação devido a tensões residuais geradas pelo processo de resfriamento. A adição de intercamada de Si ao filme a-C: H tem um papel principal de reduzir a tensão de compressão entre o filme de DLC e o substrato metálico, melhorando a estabilidade térmica [95].

As amostras foram dispostas em um cátodo de 10 cm de diâmetro, polarizado com uma fonte pulsada bipolar assimétrica. Os filmes foram depositados conforme parâmetros definidos nas Tabelas 3 e 4.

### 4.3 Particularidades do Reator

A Figura 15 contém uma representação esquemática da câmara de vácuo utilizada, na montagem do sistema utilizado para as deposições dos filmes de DLC. A pesquisa foi realizada e desenvolvida utilizando o reator instalado no laboratório Nanotecplasma da Universidade do Vale do Paraíba – Univap.

**Figura 15** – (a) Representação esquemática, e (b) sistema de deposição PECVD.

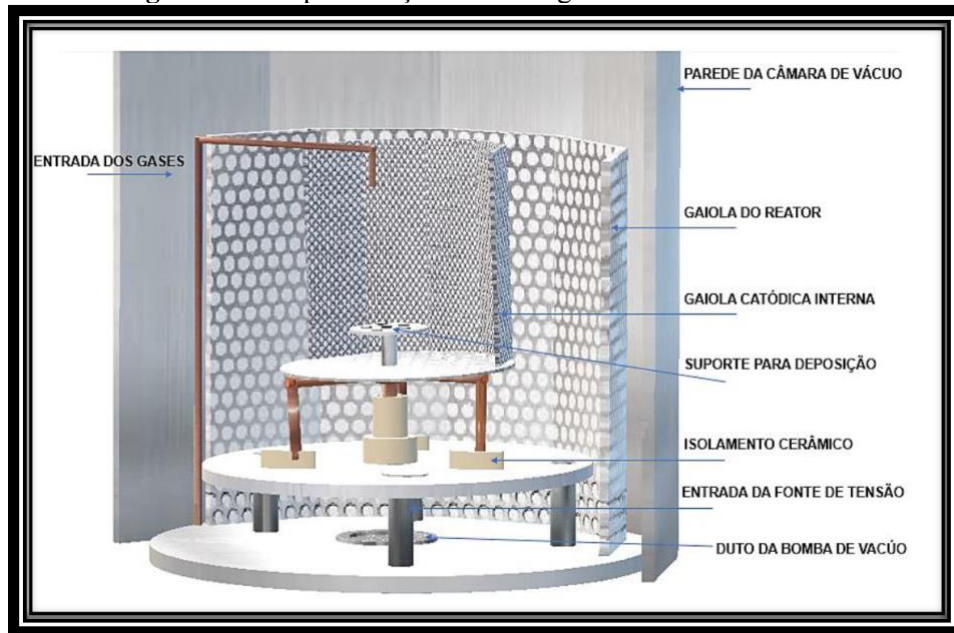


Fonte: Autor.

A câmara de vácuo, utilizada como reator possui geometria cilíndrica, com diâmetro de aproximadamente 50 cm e altura de 60 cm, feita de aço inoxidável. Dentro da câmara de vácuo, possui a gaiola interna do reator com diâmetro de 42,5 cm por 43,5 de altura. Uma gaiola catódica de 22 cm de diâmetro, 25 cm de altura, com 70% de transparência e com abertura superior de 6 cm de diâmetro, constituída de perfil de aço trançado, foi utilizada para confinar os íons do plasma gerado diretamente sobre as amostras para melhorar a qualidade e homogeneidade do filme. A Figura 16 contém o desenho esquemático da montagem para a deposição do filme de DLC [55].

O sistema foi equipado com uma bomba de vácuo mecânica (marca PFEIFFER) capacidade operativa de 24 m<sup>3</sup>/h e uma bomba turbo-molecular de alto vácuo (marca Boc Edwards), sistema de injeção de gases com 3 reguladores de fluxo de massa com fundo de escala de 200 sccm e uma fonte de alimentação DC pulsada de alta tensão de 1500VA. Para a deposição do filme de DLC [55].

**Figura 16** – Representação da montagem da câmara do reator.



Fonte: Adaptado de Macário [55].

#### 4.4 Parâmetros de Deposição

Após diversos ensaios realizados, foram definidos os seguintes parâmetros de deposição para os filmes de DLC na liga aço estudada, conforme as tabelas 3 e 4 a seguir.

**Tabela 3** - Parâmetros de deposição de filmes DLC sem a intercamada.

Étapas do Processo	Gás	Pressão de Trabalho [Torr]	Tensão [V]	Corrente [A]	Fluxo de Gás [sccm]	Tempo [min]
Limpeza	Argônio	$2.9 \times 10^{-3}$	600	0,10	10	20
Deposição *	Silano + Acetileno	$3.7 \times 10^{-3}$	600	0,05	5 5	90

NOTA: \* Nesta deposição não foi empregada a etapa de intercamada com a utilização do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ).

Fonte: Autor.

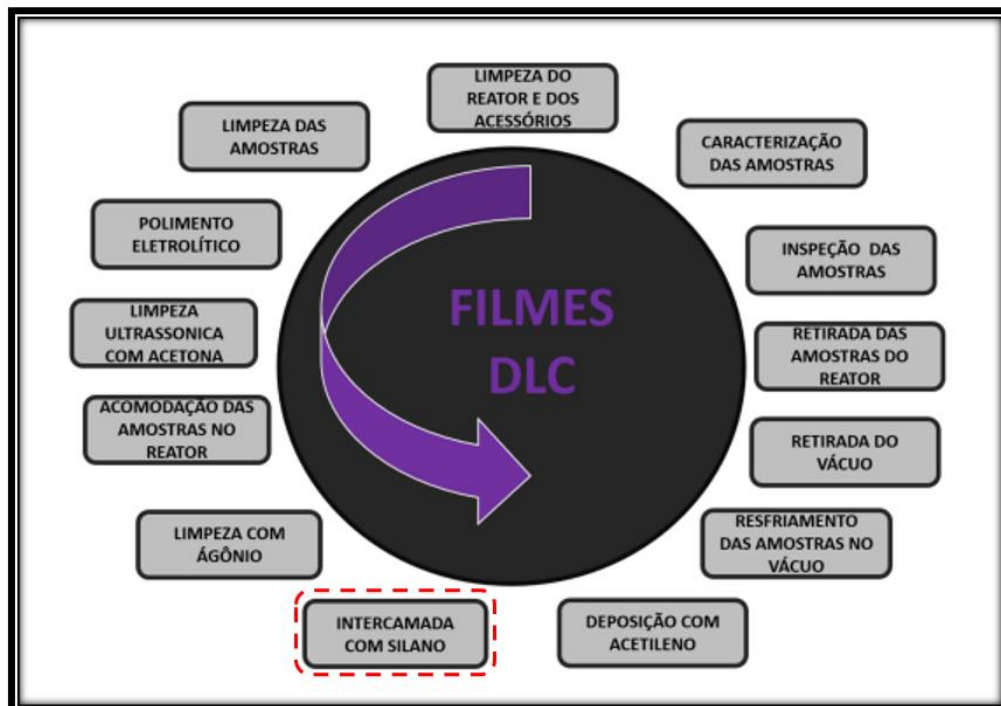
**Tabela 4-** Parâmetros de deposição de filmes DLC com intercamada.

<b>Etapas do Processo</b>	<b>Gás</b>	<b>Pressão de Trabalho [Torr]</b>	<b>Tensão [V]</b>	<b>Corrente [A]</b>	<b>Fluxo de Gás [sccm]</b>	<b>Tempo [min]</b>
Limpeza	Argônio	$1.3 \times 10^{-3}$	600	0,01	10	20
Transição	Argônio Silano	$1.7 \times 10^{-2}$	700	0,05	5 5	5
Intercamada	Silano	$1.7 \times 10^{-2}$	700	0,05	5	20
Transição	Silano Acetileno	$1.7 \times 10^{-2}$	700	0,05	5 5	5
Deposição	Acetileno	$6.3 \times 10^{-3}$	700	0,05	15	120

Fonte: Autor.

#### 4.5 Fluxograma do Processo

A Figura 17 - apresenta de forma simples e prática as etapas realizadas para as deposições dos filmes de DLC proposto neste trabalho.

**Figura 17** – Fluxograma sistemático do processo de deposição.

**NOTA:** Foi realizado deposições com e sem a intercamada de silício.

Fonte: Autor.

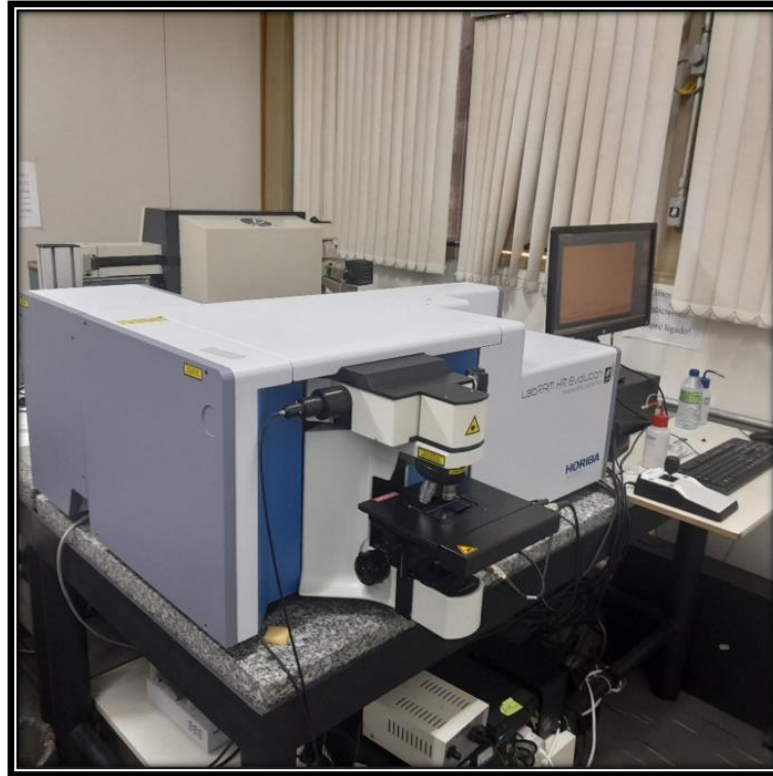
#### 4.6 Caracterização dos Filmes de DLC

Após cada deposição dos filmes de DLC nos substratos de aço 15-5PH foram realizados ensaios de caracterização para a obtenção das propriedades microestruturais, mecânicas, tribológicas e de aderência. As propriedades microestruturais foram determinadas utilizando a técnica espectroscopia de espalhamento Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), perfilometria. Usando a técnica de nano-indentação foi possível obter as propriedades mecânicas: dureza e módulo de elasticidade. A caracterização tribológica permitiu determinar o coeficiente de atrito, taxa de desgaste, corrosão em atmosfera salina e ensaio de porosidade. Finalmente, os métodos de “scratching” (riscamento) e macro-indentação foram utilizados para avaliar a aderência dos filmes. Os ensaios de caracterização mecânica e tribológica realizados neste trabalho foram desenvolvidos nas instalações da UNIVAP, INPE. As descrições das técnicas de caracterização estão descritas em sequência neste trabalho.

#### 4.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização das estruturas do filme de DLC. A análise dos perfis dos espectros, a posição das bandas G e D e a relação ID/IG foram realizadas com o programa Origin Lab 8.5. Para a obtenção dos espectros foi usado o Sistema Horiba UV\_VIS\_IR - LABRAM (INPE/LAS), que contém um laser iônico de Ar (comprimento de onda  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser utilizado sobre a amostra foi de aproximadamente 0,6 mW e o diâmetro do ponto do laser de 2,5  $\mu\text{m}$ . O deslocamento foi calibrado para o comprimento de onda igual a  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , que é referente ao padrão espectral característico do diamante. As medições foram realizadas em temperatura média de  $21^\circ\text{C}$ , com ausência de luz branca na sala. A faixa medida foi de  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 18** – Equipamento de espectroscopia Raman.



Fonte: Autor.

#### **4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)**

A morfologia das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pelo equipamento ZEISS - EVO MA 10 e o Microscópio eletrônico de varredura, marca Tescan modelo VEGA3, com capacidade de análise de energia dispersiva por raios X, da marca Oxford, modelo X-ACT, detector de 10mm<sup>2</sup>, na qual foi necessário que as amostras preparadas estivessem secas e coladas em “*stubs*”, com o auxílio de uma fita adesiva condutora de carbono, e posteriormente metalizadas com ouro no equipamento Emitech K550X.

Para a verificação da morfologia das amostras antes e após o teste de corrosão via salt spray as amostras foram analisadas em uma resolução de 500X e 2000X. Na Figura 19 (a) podemos observar o FEG localizado no laboratório do INPE e na (b) contém a imagem do MEV acoplado com o EDS, localizado no laboratório na UNIVAP.

**Figura 19** – Microscópios (a) TESCAN VEGA 3 e (b) ZEISS EVO MA 10.



Fonte: Autor.

#### 4.9 Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica é uma técnica de caracterização não destrutiva, através de interferometria, possuindo resolução subnanométrica verticalmente e submicrométrica lateralmente. O equipamento de perfilometria óptica, modelo – Wyko NT1100 (VEECO), integrado com o software Vision 32. Foi aplicado o modo VSI *Vertical Scanning Interferometry* para a medição das rugosidades aritméticas ( $R_a$ ), assim o valor de  $R_a$  em um comprimento de amostragem indica a média da rugosidade. Por isso, se um pico ou vale não típico aparecer na superfície, o valor da média não sofrerá grande alteração, ocultando o defeito. E o ( $R_q$ ) é a raiz quadrada média de  $Z(x)$  dentro do comprimento de amostragem, ou seja, o parâmetro  $R_q$  corresponde ao desvio padrão da distribuição da altura. Cada amostra foi medida em 4 pontos distintos e então foi calculado a média dos valores das rugosidades para posterior comparação entre os filmes depositados nos diferentes substratos. Foi utilizado também para fazer a caracterização da espessura dos filmes de DLC, através da medição do degrau do filme depositado sobre uma amostra de silício  $\langle 100 \rangle$ , parcialmente coberta com fita *kapton*. Para as amostras de ligas de aço 15-5PH com filme de DLC, uma amostra de silício de cada processo foi considerada representativa para medição da espessura dos filmes.

A comparação entre  $R_q$  e  $R_a$  será importante para detectar superfícies com picos ou vales aleatórios, pois  $R_q$  destaca essas características mais do que  $R_a$  ao enquadrar o erro na direção Y, devido a isso os resultados de  $R_q$  dão peso extra a valores altos e são cerca de 11% superior a  $R_a$ . Por outro lado, o valor  $R_a$  ao longo de um comprimento de amostragem

representa a rugosidade média. Portanto, caso apareça um pico ou vale atípico na superfície, o valor médio não sofrerá alteração significativa, podendo ocultar tal defeito.

Equações estas para cálculo:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \quad \text{equação (1)}$$

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (y^2) dx} \quad \text{equação (2)}$$

**Figura 20** – Perfilometro óptico Wyko NT1100.



Fonte: Autor.

## 4.10 Ensaios para Caracterização da Aderência do Substrato

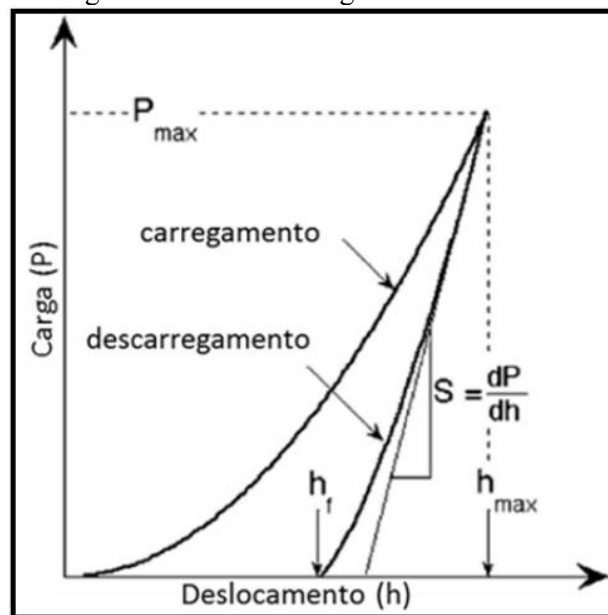
### 4.10.1 Técnica de Nano e Macro-Identação

A dureza e o módulo de elasticidade das amostras recobertas foram determinados mediante a técnica de nano-indentação ou (dureza instrumentada). O nano-indentador UNHT de ultra-alta resolução com sensores de força real e deslocamento foi utilizado para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais testados em nanoescala. O modo de carregamento linear foi empregado, utilizando um penetrador de diamante Berkovich (uma pirâmide de três lados com função área-profundidade igual à de um penetrador Vickers), com taxa de carga e descarga

de 5 mN/min, uma pausa de 5 s e profundidade máxima de 100 nm (aproximadamente 10% da espessura do revestimento). Para o cálculo da dureza e do módulo de Young foi adotado o método de Oliver e Pharr [67,88], e a razão de Poisson para filmes aC:H foi assumida como 0,3.

A técnica consiste em penetrar uma ponta de diamante em um material, registrando a carga e a profundidade de penetração simultaneamente. Com os dados obtidos é possível construir o gráfico de carga em função do deslocamento como mostra a Figura 21. Utilizando o método de Oliver e Pharr é possível determinar os valores de dureza e módulo de elasticidade das amostras [67].

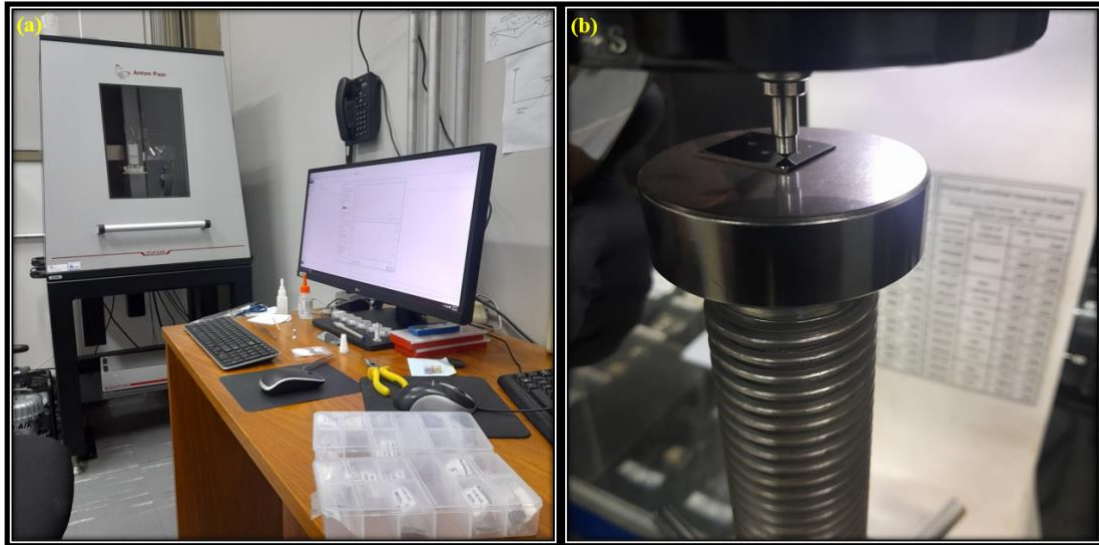
**Figura 21** – Representação esquemática da curva da carga versus profundidade de penetração. A grandeza  $S$  indica a rigidez de contato.



Fonte: Adaptado de [67].

Experimentos de indentação com resolução em escala nanométrica foram conduzidos nas amostras deste trabalho antes e depois do teste em câmara de salt spray. Este ensaio é essencial para determinar as propriedades mecânicas dos filmes de DLC, visto que a dureza e o módulo de elasticidade influenciam significativamente o atrito e o desgaste [69]. Portanto, uma compreensão abrangente dessas propriedades é crucial para obter insights sobre o comportamento tribológico deste estudo.

**Figura 22** – (a) Nano-indentador UNHT, e (b) ensaio de macro-indentação.

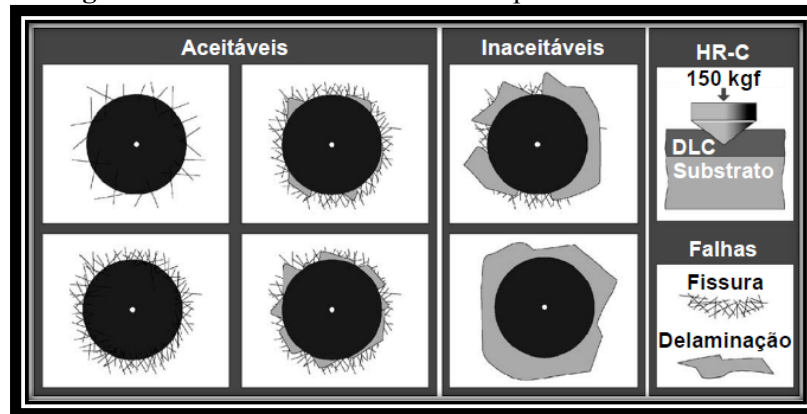


Fonte: Autor.

Para este trabalho, também foi utilizado o Durômetro Mitutoyo (HR - 400) no ensaio de macro-indentação, Figura 22 (b) aplicando uma força com uma taxa de carregamento de 150 Kgf e a carga foi mantida constante durante 10 segundos, permitindo assim a acomodação do material. Posteriormente, a força foi retirada e o penetrador foi removido. A indentação na superfície recoberta da amostra foi realizada usando uma ponta de cônica de diamante do tipo Rockwell C com diâmetro de 200  $\mu\text{m}$  e uma força de 150 kgf (1471 N), a qual induz uma deformação plástica no substrato. A força aplicada produz a fratura e o desprendimento do recobrimento, gerando um padrão de falha. As falhas foram analisadas posteriormente utilizando a técnica de microscopia MEV-FEG. As micrografias obtidas foram comparadas com o padrão de imagens proposto na norma VDI 3198 [101].

Enquanto filmes com aderência apropriadas suportam as tensões criadas pela indentação, filmes com baixa aderência interfacial com o substrato produzem desprendimento parcial ou total do recobrimento em forma de delaminação. Este teste apesar de ser qualitativo é um indicador de aderência utilizado comumente para a caracterização de recobrimentos de DLC. Pode ser utilizado como parâmetro de controle de qualidade em aplicações industriais, porém possui um caráter destrutivo. A Figura 23 apresenta os tipos de falha classificados como aceitáveis ou inaceitáveis segundo a norma VDI 3198 [101].

**Figura 23** – Modos de falha definidos pela norma VDI 3198.



Fonte: Adaptado de Vidakis, Antoniadis e Bilalis [101].

Neste trabalho foram depositados filmes duros em ligas de aço 15-5 PH com aproximadamente 1 mm de espessura. Devemos considerar-se que na análise de nano-indentação os valores medidos podem ser alterados devido das amostras de pequenas espessuras não conseguirem suportar a intensa carga aplicada pelo penetrador e como consequência estes podem fluir plasticamente, aumentando a área de penetração [68,70]. Os filmes de DLC possuem uma aderência limitada quando são depositados em substratos metálicos e comumente se formam tensões residuais compressivas nos filmes, estes efeitos podem afetar as medições ainda mais com pequenas espessuras do metal base.

#### **4.10.2 Propriedades Tribológicas – Coeficiente de Atrito**

Para determinar o coeficiente de atrito dos recobrimentos, foi utilizado um Tribômetro UMT Bruker. Para a realização do ensaio foram utilizadas esferas de titânio de 4 mm de diâmetro. Antes de cada ensaio, as amostras recobertas e as esferas foram limpas por um tempo de 5 minutos em banho de ultrassom submersas em acetona. O equipamento foi montado com uma célula de carga de 100 N e os testes foram realizados em condições ambientais controladas (temperatura de 23 °C e umidade relativa de 50% RH).

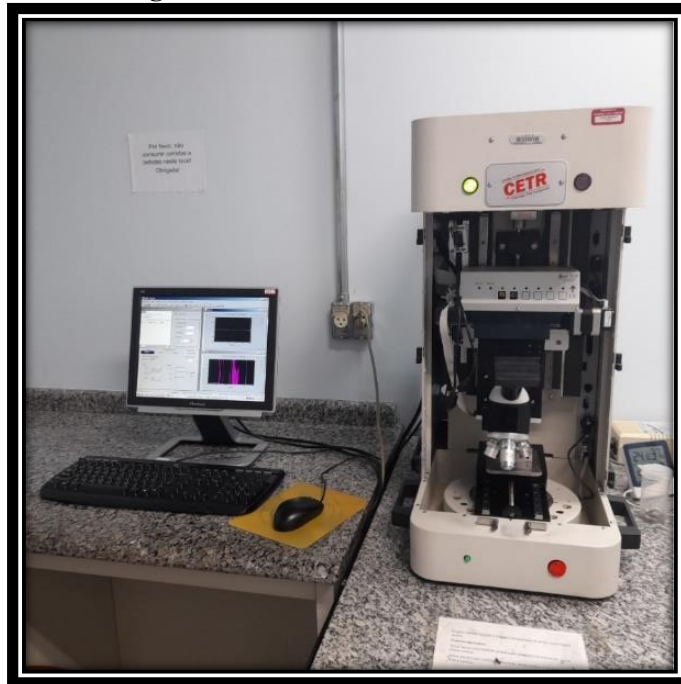
O ensaio de atrito foi realizado com uma carga constante de 5 N, uma velocidade de deslocamento recíproco-linear de 20 mm/s, um comprimento de trilha de 10 mm, e duração de 120 segundos, completando 300 ciclos para assegurar a obtenção de um coeficiente de atrito médio. A taxa de desgaste foi avaliada diretamente, considerando as dimensões da trilha formada na superfície das amostras revestidas. Contudo, em muitos casos, a trilha formada nos revestimentos é imperceptível ou difícil de medir diretamente. Quando não há possibilidade de

análise da trilha, o desgaste pode ser avaliado considerando a variação do volume das esferas. A massa da esfera é medida antes e após o ensaio tribológico. As medições do perfil da trilha de desgaste foram realizadas com um perfilômetro óptico Veeco/Wyko NT 1100, que permite a obtenção de superfícies tridimensionais com alta resolução, desde rugosidades em escala manométrica até variações de altura na ordem de milímetros. A taxa de desgaste foi calculada conforme a norma ASTM G133-05 [100].

#### ***4.10.3 Esclerometria (SCRATCHING)***

A aderência dos filmes foi avaliada com o teste de esclerometria, de acordo com a ASTM C1624 [98]. Este teste consiste na produção e avaliação de danos controlados em um revestimento duro por riscamento em ponto único. O risco é realizado em um espécime de teste revestido por uma ponta de diamante com geometria cônica (ângulo de 120°) e ponta de raio de 200 µm e altura de 299,78 µm, Rockwell C, através da superfície plana da amostra a uma velocidade constante e força normal medida e controlada no modo progressivo. O dano do revestimento foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após o riscamento. Os sinais de força tangencial foram medidos e registrados durante o processo de teste e usados como dados suplementares para identificar diferentes níveis de danos no revestimento. O modo de ensaio usado para o teste de aderência do revestimento foi o carregamento progressivo (PL). A força de pré-carga aplicada foi de 0,5 N e a força de carga variou de 0 a 10 N durante o experimento [55].

A taxa de deslocamento horizontal foi de 0,1 mm/s, a taxa de aplicação de força foi de 5 N/min e o comprimento total de riscamento foi de 10 mm. O teste foi executado em um modelo Tribômetro UMT Bruker, com umidade relativa de 50% e temperatura de 23 °C.

**Figura 24** – Tribômetro UMT Bruker.

Fonte: Autor.

#### 4.11 Corrosão em Atmosfera Salina

O ensaio de salt spray segundo a norma ASTM B117 é um teste que gera uma atmosfera úmida totalmente controlada com cloreto de sódio a 5% a qual as amostras são expostas, simulando em curto prazo de tempo o que aconteceria se a mesma amostra fosse exposta em intempérie real por um longo período de exposição, muito utilizada na indústria aeronáutica para teste de corrosão em tratamentos superficiais. Usualmente, as amostras testadas são metálicas com algum tratamento superficial. O ensaio busca de forma qualitativa e comparativa, testar a eficiência dos recobrimentos frente a resistência à corrosão. Amostras são colocadas em uma câmara de temperatura controlada em que uma névoa salina de composição e pH específicos é gerada por um dispositivo aspersor. Para o trabalho foi utilizado uma câmara da BASS -USC – ISSO – Plus 02/2015, Série 566/2015. Com temperatura do saturador controlada de 47°C e temperatura da câmara de 35°C com pressão do ejetor de 1 KgF/cm<sup>2</sup> [96].

**Figura 25**– Câmara para ensaio de corrosão acelerada.



Fonte: Adaptado do site – Fabricante BASS.

#### **4.12 Corrosão em Meio Químico - Solução de Ferroxyll**

O ensaio qualitativo de porosidade superficial é um teste em que se aplica com uma solução de ferroxyl sobre a superfície da peça e ou amostra a ser ensaiada, com objetivo de verificar a porosidade do processo de deposição do DLC sobre o metal, segundo a norma ASTM-A380 [97].

A concentração e procedimento para realização do ensaio deve seguir a norma ASTM-A-380. O primeiro passo é a limpeza superficial das amostras com acetona e em seguida será aplicado a solução sobre o papel filtro, deixando sobre as amostras por 10 minutos em temperatura ambiente. Por ação da capilaridade a solução amarelada (Ferroxyll) tende a penetrar nos poros e indicar se o metal base foi exposto, resultando em uma coloração azulada no papel filtro de contraste, este ensaio é muito realizado na indústria aeronáutica para verificação de possíveis poros em aços após tratamentos superficiais. O teste é muito sensível e prático [97].

Caso houver o aparecimento da coloração azulada no papel, ele indicará a presença de inclusão de ferro, indicado que a solução atingiu o metal base e o ensaio estará reprovado [97].

As amostras analisadas devem ser limpas após o ensaio para que não haja acúmulo de solução de ferroxyl pós o ensaio, levando a possível oxidação das amostras.

#### 4.13 Ensaio por Líquido Penetrante Fluorescente

O ensaio por Líquidos Penetrantes é considerado um dos melhores métodos de teste para detectar descontinuidades superficiais em aços, alumínio, magnésio, ligas de titânio, zircônio, cerâmicas, aços inoxidáveis, vidros, certos tipos de plásticos ou materiais organo-sintéticos, aços duplex, super duplex e ligas de níquel.

A técnica utiliza o princípio da capilaridade, ou seja, as tensões denominadas forças de adesão fazem com que o líquido utilizado penetre (por isso líquidos penetrantes) facilmente em locais extremamente pequenos. Este poder de penetração é que garante a sensibilidade do ensaio, que é capaz de detectar defeitos tais como gota fria, trincas de tensão provocadas por processo de têmpera ou revenimento, descontinuidades de fabricação tais como trincas, costura, dupla laminação, sobreposição de material ou ainda trincas provocadas por fadiga de material ou corrosão sob tensão.

O ensaio consiste na limpeza prévia da peça, utilizando solventes soluções alcalinas e ácidas em temperatura de 55°C [102]. O método por líquido penetrante tem as seguintes etapas: tempo de penetração de 20 minutos; etapa de remoção do excesso do penetrante com água em temperatura ambiente; o tempo de revelação é de 10 minutos, seguido de avaliação por inspetor qualificado [87]. O líquido penetrante será ser aplicado por pincelamento em temperatura ambiente. Efetuado a remoção do líquido penetrante por meio de lavagem com água industrial e secado em estufa a 70°C [102].

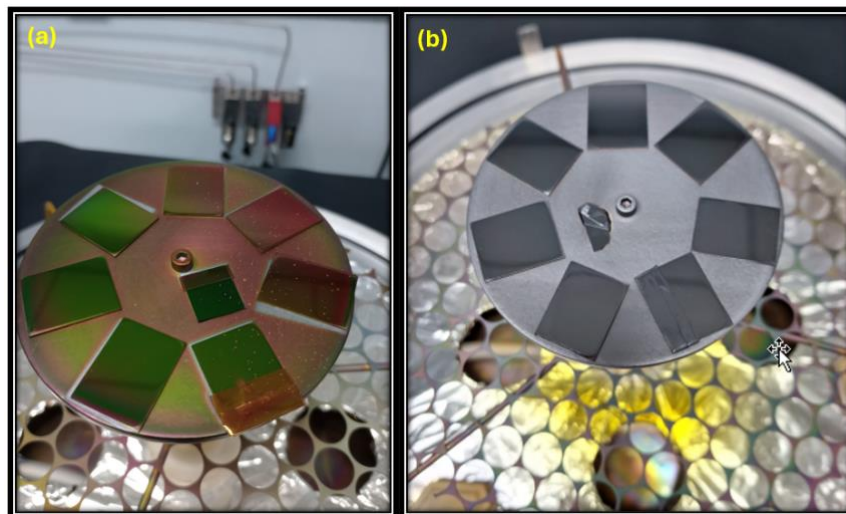
Em seguida foi realizada a aplicação do revelador com solvente, com a finalidade de formação de um fundo branco para contraste de possíveis descontinuidades superficiais aparentes. Para este trabalho foi utilizado o processo de líquido penetrante fluorescente, sensibilidade 3, método C [102].

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento e caracterização dos filmes de DLC sobre a superfície do aço inox AISI 15-5PH.

A Figura 26 contém duas fotografias do porta amostras dentro do reator PECVD e pode ser visto, nestas imagens o aspecto visual das amostras após as deposições propostas sem e com a utilização do gás silano na intercamada, A imagem (a) sem intercamada apresentou uma coloração trifásica, características de filmes finos e a imagem (b) com intercamada apresentou uma coloração mais escura partindo para tom preto acinzentado, que é característico dos filmes de DLC considerados aceitáveis para aplicação proposta.

**Figura 26** – Porta substratos e amostras (a) amostras sem intercamada, e (b) amostras com intercamada.



Fonte: Autor.

### 5.1 Espessura do Filme e Rugosidade

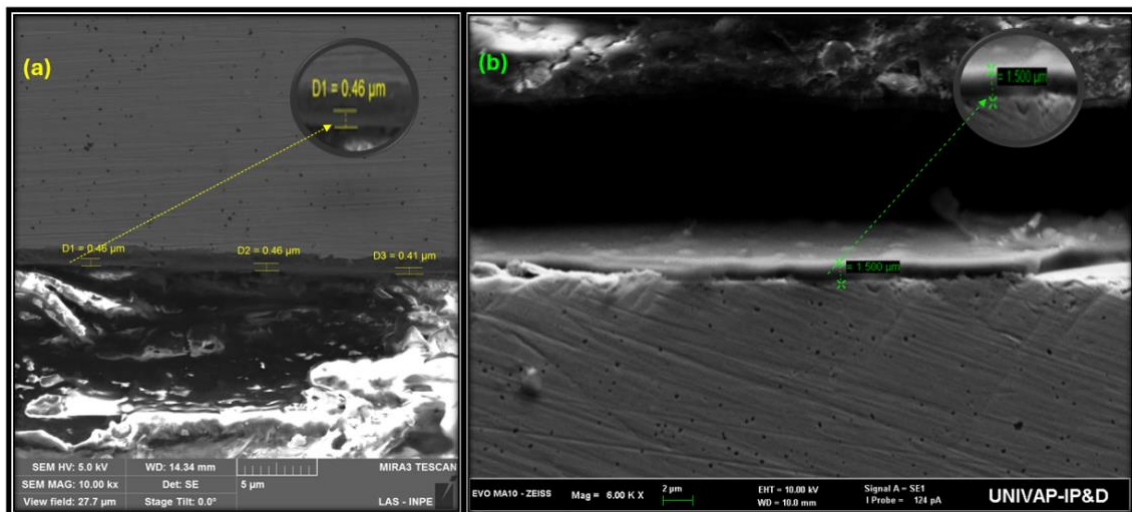
Pode ser visto na Figura 26 (a) que os filmes produzidos possuem uma coloração trifásica. Esta coloração ocorre devido interferência de ondas da luz branca com o filme. Esta coloração é um indicativo de camada muito fina, possivelmente devido ao menor tempo de processo empregado e a não utilização da intercamada de silício com espessura média de 0,5  $\mu\text{m}$ .

As amostras da Figura 26 (b) apresentaram uma coloração preta acinzentada e a espessura média do filme foi de 1,5  $\mu\text{m}$ . O equilíbrio entre a taxa de deposição e a taxa de

remoção do filme pelo bombardeamento de íons está diretamente relacionada com a orientação/ângulo de incidência predominante do feixe conforme apresentado por [83].

A Figura 27 contém duas fotomicrografias realizadas nos Microscópios, (a) sem a intercamada de silício e (b) com a intercamada de silício, respectivamente. As análises foram realizadas a fim de se comparar a morfologia ao longo da espessura do filme de DLC. As espessuras médias obtida nos depósitos foram muito finas, o que contribui no aspecto de não adicionar um peso considerável à aeronave, porém, ao mesmo tempo, não deve ter poros ou lacunas que favoreçam a ocorrência de pontos de corrosão, assim como apresentou uma boa adesão, evitando a delaminação do filme.

**Figura 27** – Micrografias da seção transversal e espessura dos filmes, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada.



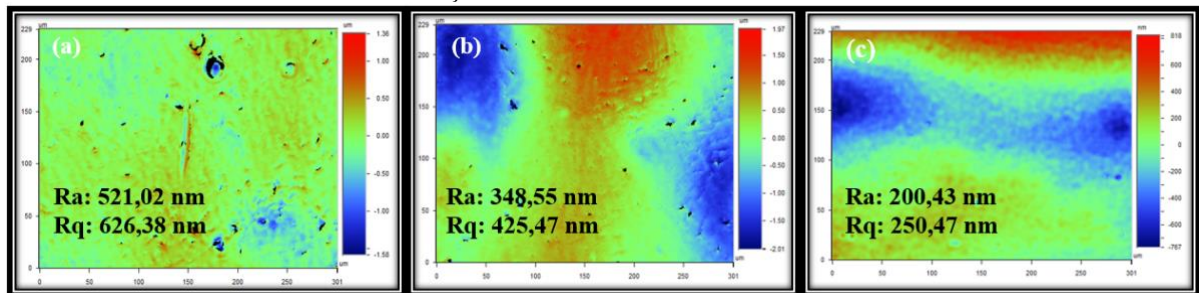
Fonte: Autor.

A Figura 28 contém três imagens obtidas via perfilometria óptica da superfície da superfície do aço inoxidável 15-5PH. Pode ser observado em comum nas três imagens a diferença de regiões por cores, onde o topo é representado pela cor vermelha e o vale pela cor azul. Podemos observar na figura 28 (a) a imagem superficial da amostra de aço 15-5PH com polimento eletrolítico. (b) imagem superficial do filme de DLC sem a intercamada de silício (c) com adição da intercamada de silício entre o aço 15-5PH e o filme de DLC.

Podemos observar também que o filme de DLC sobre a superfície polida eletroliticamente sem a intercamada teve uma redução da rugosidade de cerca de 33 % do metal base e do filme com a intercamada de silício obteve uma redução 61 % comparada com o metal base. Esta diferença na rugosidade e na morfologia da superfície pode ter implicações significativas para diversas propriedades relacionadas à superfície, como adesão, fricção e

propriedades ópticas, destacando os benefícios potenciais da incorporação do filme de DLC sobre o substrato para alcançar uma característica de superfície mais uniforme e homogênea.

**Figura 28** – Imagens da perfilometria óptica, (a) Imagem superficial da amostra de aço 15-5PH com polimento eletrolítico, (b) imagem superficial do filme de DLC sem a intercamada de silício, e (c) com adição da intercamada de silício.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que após a deposição dos filmes houve uma diminuição da rugosidade nas amostras tratadas em relação ao substrato. Como o filme depositado foi de espessura fina, sua rugosidade tendeu a acompanhar a do substrato já polido eletroliticamente.

O processo de polimento preparatório das amostras foi utilizado para reduzir o custo de mão de obra no processo de produção de um produto que visa ser inserido no segmento industrial de tratamento superficial na indústria aeronáutica. Dessa forma, o processo de polimento eletrolítico se limitou a remoção de óxidos e nivelamento da superfície, sendo eliminado do processo a fase de polimento manual das amostras, o que pode ter contribuído para a deposição em uma superfície ainda com irregularidades quando comparada com uma amostra polida manualmente utilizando várias granulometrias de lixas até obter uma rugosidade mínima, justificando assim o aumento da rugosidade das amostras estudadas comparado com Macário [55].

Uma das desvantagens de um substrato com maior rugosidade em filmes finos é que as irregularidades na superfície do substrato dificultam a formação de um filme com uma espessura homogênea. Sabe-se que os filmes de DLC tendem a iniciar o crescimento nos vales da superfície e à medida que o filme cresce há a formação de ilhas de nucleação, que causam um aumento na rugosidade da superfície e que tendem a diminuir à medida que a espessura do filme aumenta ou tem o seu efeito reduzido em substratos com menor valor de rugosidade inicial [103,104].

Uma maior rugosidade pode ainda ocasionar um aumento no desgaste por atrito, uma menor aderência do filme ao substrato e uma maior propensão à adesão de microrganismos.

Variações nas condições de deposição, processo de limpeza, temperatura, pressão e concentrações de precursores, podem resultar em irregularidades superficiais [60,62].

Esses fatores podem ter contribuído para um aumento na dispersão nas medidas de rugosidade nas amostras. Portanto, o controle cuidadoso dos parâmetros de deposição e o monitoramento minucioso do processo de revestimento são essenciais para minimizar as variações de rugosidade e garantir a qualidade consistente do filme. O processo de polimento eletrolítico e os contaminantes presentes no ambiente de deposição, também podem ter contribuído e impactando a morfologia da superfície, levando a este aumento da rugosidade.

## 5.2 Caracterização Química dos Filmes

A caracterização química dos filmes de DLC foi realizada através da espectroscopia Raman. A Tabela 5 pode ser verificado que as bandas D e G das amostras de DLC sem intercamada, variaram de 1290 a 1410 e 1460 a 1570  $\text{cm}^{-1}$ , e a relação  $I_D/I_G$  média foi de 0,4 para os filmes de DLC. Os filmes de DLC sem intercamada, caracterizados neste trabalho estão condizentes com a assinatura dos filmes de DLC descrito na literatura [94]. E para as bandas D e G das amostras de DLC com a aplicação da intercamada, apresentou uma variação de 1345 a 1364 e 1523 a 1563  $\text{cm}^{-1}$ , e a relação  $I_D/I_G$  média foi de 0,61 para os filmes de DLC. A posição da banda D, indica a desordem do filme em relação a proporção das hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  nas amostras e a posição da banda G que remete a fase grafítica do filme no que tange a proporção de hibridização  $sp^2$ . As mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas G e D estão relacionadas as variações na microestrutura dos filmes, tais como a razão entre as hibridizações  $sp^2/sp^3$  presentes, o tamanho dos cristais no filme, da desordem em relação ao comprimento das ligações e seus ângulos. A fim de se obter interpretações mais assertivas, foi necessário a aplicação de deconvolução das bandas e aplicar análise estatística. Este tipo de método estatístico visa realizar um ajuste fino da curva, gerando a relação de intensidade entre as bandas ID/IG, que irá indicar o grau de desordem do carbono amorfo, possivelmente podendo caracterizar seu estágio de amorfização [55,58].

**Tabela 5** – Média das bandas ID / IG e razão ID/ IG encontradas nos espectros Raman.

Tipo de amostra DLC	Banda D	Banda G	ID/IG
	Posição da banda [cm <sup>-1</sup> ]	Posição da banda [cm <sup>-1</sup> ]	
DLC - Sem Intercamada	1350	1515	0,4
DLC - Com Intercamada	1354	1543	0,61

Fonte: Autor.

Em espectros Raman de filmes de DLC as mudanças na posição, na intensidade e na largura à meia altura das bandas D e G podem relacionar-se com possíveis variações microestruturais dos recobrimentos [58].

Pode ser observado que os filmes produzidos neste trabalho apresentaram deslocamento das bandas D e G para a esquerda em relação a posição inicial de 1360cm<sup>-1</sup>. O deslocamento para esquerda indica a formação de fases com anéis de grafite microcristalino, sendo assim o deslocamento da banda G para esquerda em relação ao centro do pico de grafite, centralizado em 1580 cm<sup>-1</sup>, indica a amorfização do filme segundo a literatura estudada [55,57].

Ainda de acordo com a literatura [57], quando a posição da banda G cai abaixo de 1520 cm<sup>-1</sup> o filme está mais amorfo e a razão ID/IG ficando em torno de 0,5, como podemos concluir com a deposição sem a intercamada de silano.

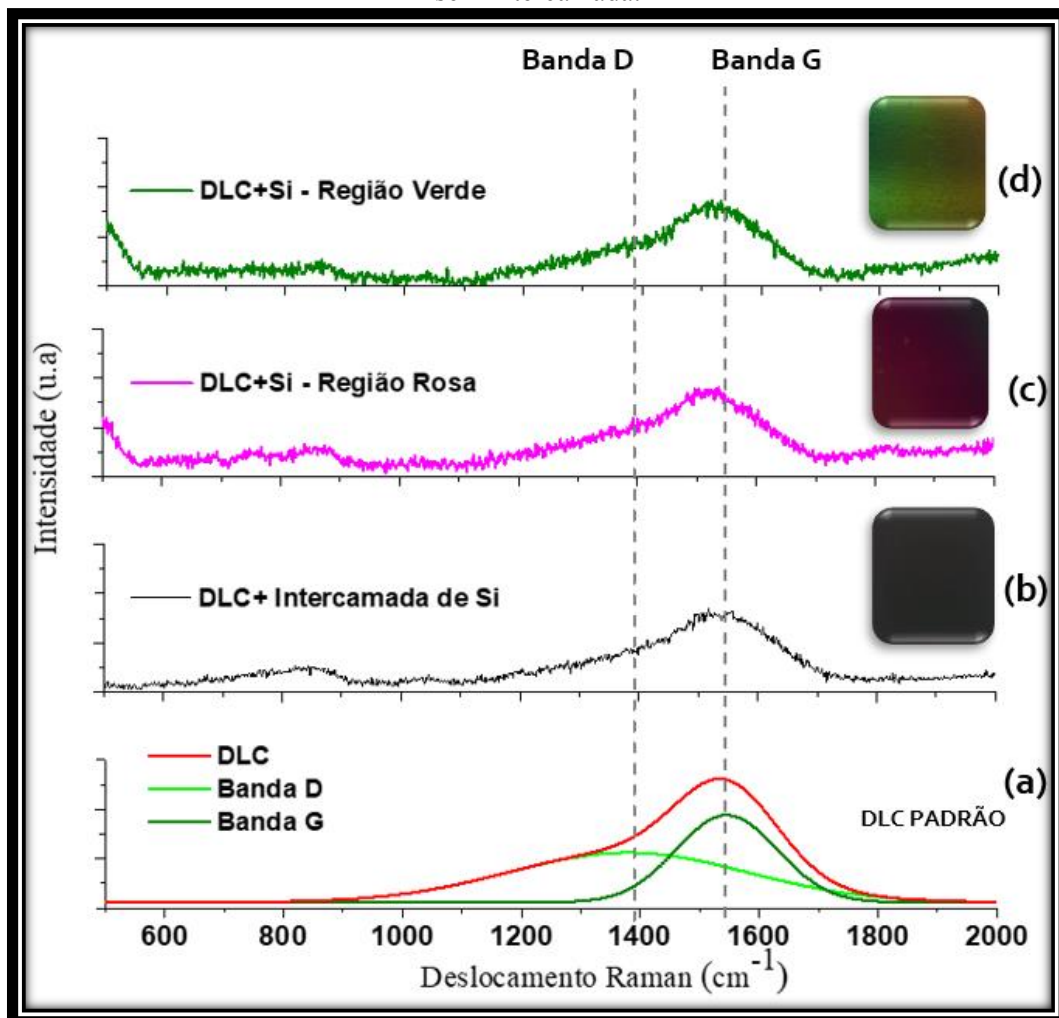
Estas variações nas posições das bandas D e G podem ser atribuídas ao confinamento de íons e elétrons que produzem um aumento na densidade do plasma alterando assim as características microestruturais dos filmes de DLC. Em geral, foram sugeridas algumas explicações para o deslocamento das bandas D e G, estas incluem as modificações no tamanho dos aglomerados de átomos, a distribuição deles a presença de esforços internos na microestrutura do filme e a natureza das ligações químicas [59].

A Figura 29 (a) contém o gráfico da amostra de DLC padrão com a linha em vermelho representando a acumulação dos pontos, a linha verde-clara representa a posição da banda D e

a linha verde escuro representa a banda G. O gráfico (b) representa as amostras de DLC com a intercâmara de silício, o gráfico (c) e (d) representa as amostras sem a intercâmara de silício.

Estas amostras foram caracterizadas com intuito de estudar as diferenças entre amorfização dos filmes de DLC via resultados obtidos na espectroscopia Raman e as regiões de coloração rosa e esverdeada das mesmas amostras, podendo ser observado que não houve modificação na posição das bandas D e G dos filmes quando comparados ao DLC padrão, Figura 29 (a).

**Figura 29** – Gráficos da espectroscopia Raman, (a) DLC padrão, (b) DLC com a intercâmara de silício, (c) DLC da região rosa das amostras sem intercâmara, e (d) DLC da região verde das amostras sem intercâmara.



Fonte: Autor.

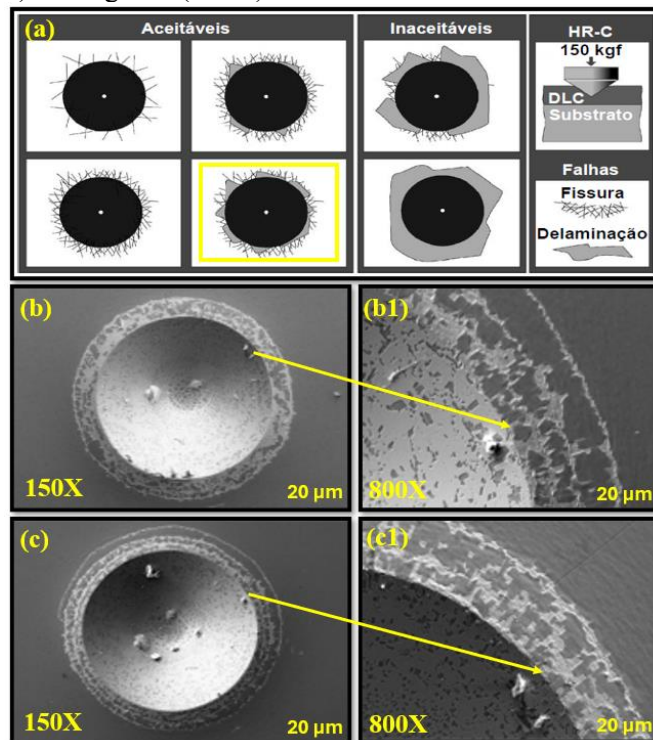
### 5.3 Ensaios para Caracterização da Aderência do Substrato

#### 5.3.1 Técnica de Nano e Macro-Identação

A Figura 30 contém um desenho esquemático adaptado da norma VDI 3198 e 2 micrografias de amostras com o filme de DLC com a intercâmara de silício.

Para os filmes finos de 0,46 microns de espessura sem a intercâmara de silício, o penetrador atingiu o metal base, não podendo quantificar o ensaio. Em consequência deste fato os dados que serão apresentados neste estudo serão apenas da deposição que utilizou a intercâmara. As macro-indentações HR-C foram realizadas somente sobre os substratos recobertos com filmes de DLC que utilizou a intercâmara de silício. Podemos ver na Figura 30 (a) o Padrão da norma VDI 3198, (b,c) Micrografia (MEV) das indentações Rockwell C com aumento de 150X, (b1,c1) Micrografia (MEV) das indentações Rockwell C com aumento de 800X. Após ensaio de adesão, podemos observar que o resultado foi satisfatório ao comparativo do padrão VDI 3198, todas as amostras foram enquadradas no 4º quadrante do padrão aceitável, conforme a Figura 30.

**Figura 30** – (a) Padrão VDI 3198, (b,c) micrografias (MEV) das indentações com aumento de 150X, e (b1,b2) micrografia (MEV) das indentações com aumento de 800X.



Fonte: Autor.

A Tabela 6 contém os dados de dureza média e módulo de elasticidade de amostras de filmes DLC sem e com intercamada de silício sobre o substrato do aço inox 15-5PH antes do ensaio de salt spray. As medidas foram realizadas em 10 pontos diferentes de cada amostra e o valor médio obtido foi computado. Uma distinção notável na dureza é observada entre as amostras controladas por DLC com e sem a intercamada de silício.

A discrepância de dureza entre as amostras de DLC com e sem a intercamada, ressalta a importância de considerar os parâmetros de preparação das amostras, deposição e seus efeitos nas características do material resultante. A medição de dureza ideal é aquela que o penetrador atinge até 10% da espessura do filme para não haver interferência do substrato. Este ensaio é essencial para determinar as propriedades mecânicas dos filmes de DLC, visto que a dureza e o módulo de elasticidade influenciam significativamente o atrito e o desgaste [69]. Portanto, uma compreensão abrangente dessas propriedades foi crucial para compreender o comportamento tribológico deste estudo.

**Tabela 6** - Dureza média e módulo de elasticidade de amostras de filmes DLC sem e com intercamada de silício sobre o substrato do aço inox 15-5PH antes do ensaio de salt spray.

	<b>DLC Padrão</b>	<b>DLC Sem Intercamada</b>	<b>DLC Com Intercamada</b>	<b>Literatura aC:H</b>
Dureza (GPa)	26.29	19,23	23.46	7 - 30
Módulo Elástico (GPa)	204.21	191.23	195,33	60 - 210
Relação H/E	0,13	0,1	0,12	0,1 - 0,16
Referências	[68,69,70-72]			

Dureza (H), módulo de Young (E) e relação H/E dos filmes DLC, aC:H = amorfo.  
 DLC muito macio:  $H < 5$  GPa;  
 DLC macio:  $5 < H < 10$  GPa;  
 DLC moderado: Entre  $10 < H < 20$  GPa;  
 DLC duro: Entre  $20 < H < 40$  GPa;  
 DLC muito duro:  $H > 40$  GPa;

Fonte: Autor.

**Tabela 7** - Dureza média e módulo de elasticidade de amostras de filmes DLC sem e com intercamada de silício sobre o substrato do aço inox 15-5PH após o ensaio de salt spray.

	<b>DLC Padrão</b>	<b>DLC Sem Intercamada</b>	<b>DLC Com Intercamada</b>	<b>Literatura aC:H</b>
Dureza (GPa)	26.29	18,87	20.89	7 - 30
Módulo Elástico (GPa)	204.21	184,65	187,63	60 - 210
Relação H/E	0,13	0,1	0,11	0,1 - 0,16
Referências	[68,69,70-72]			

Dureza (H), módulo de Young (E) e relação H/E dos filmes DLC, aC:H = amorfo.  
 DLC muito macio:  $H < 5$  GPa;  
 DLC macio:  $5 < H < 10$  GPa;  
 DLC moderado: Entre  $10 < H < 20$  GPa;  
 DLC duro: Entre  $20 < H < 40$  GPa;  
 DLC muito duro:  $H > 40$  GPa;

Fonte: Autor

As tabelas 6 e 7 contêm os resultados médio de medição de dureza nos filmes de DLC com e sem intercamada de silício. Pode ser observado que as amostras DLC apresentaram uma pequena redução na dureza e no módulo elástico após o ensaio de corrosão acelerada em câmara de salt spray, fato este comprovado nas análises de EDS que foram realizada após os ensaios de corrosão. Na análise de EDS, podemos observar que houve a redução do carbono superficial, mostrado na secção 5.4, justificando a diminuição da dureza [109].

### 5.3.2 Adesão do Filme – Esclerometria e Coeficiente de Atrito

Para verificar a adesão do filme e sua propensão ao desgaste foi feito o teste de esclerometria e mensuração das características de rugosidade dos filmes e substratos.

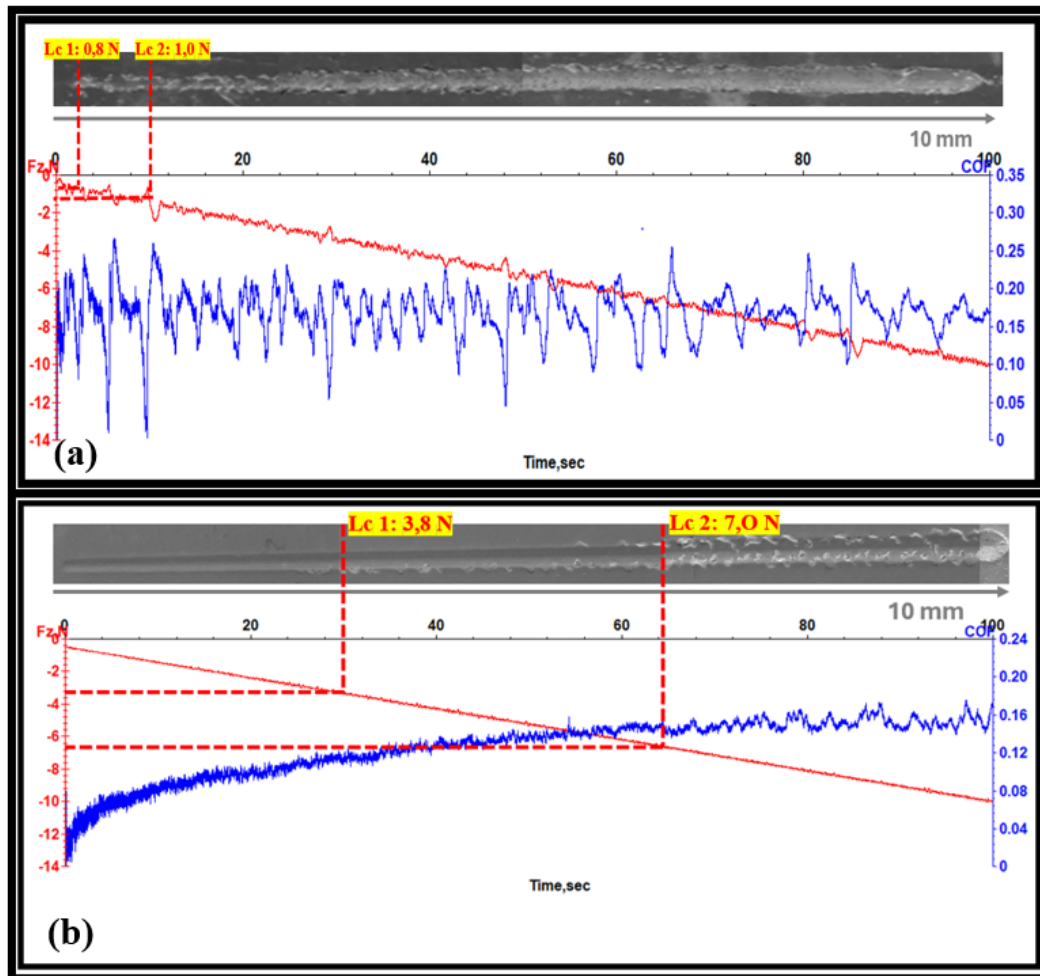
O teste de esclerometria foi realizado nas amostras revestidas com DLC. Após o ensaio, a carga crítica foi calculada e o tipo de fragmentações e fissuras formadas foram avaliadas por microscopia em cada uma das trilhas.

Para as amostras de aço inox 15-5PH revestidas com DLC, dois conceitos de cargas normais críticas foram utilizados como medida de coesão e resistência adesiva do revestimento. A menor carga crítica (Lc1) corresponde ao primeiro evento de fratura ou evento de falha inicial do filme, sem exposição do substrato e a carga crítica superior (Lc2) indica a carga na qual ocorre uma falha catastrófica do revestimento e exposição do substrato. As cargas normais críticas (Lc) foram determinadas a partir das curvas de força de atrito e da observação cuidadosa das micrografias das trilhas de riscamento obtidas através de MEV. Os filmes obtidos foram

todos finos e para todas as amostras testadas, os Lc1 e Lc2 ocorreram com uma carga normal baixa.

A falha ocorreu em resposta às tensões de compressão induzidas a frente do movimento do riscador e se caracteriza pelo descolamento de fragmentos de revestimento nas laterais ao longo da trilha devido a uma combinação de fratura adesiva (ao longo da interface) e fratura coesiva (no revestimento) e sobre a trilha de riscamento por “*bucking spallation*” [107]. As fraturas com um certo grau de curvatura estendem-se até as bordas ou arestas da trilha e, em algumas situações para além da trilha. Esta forma de falha ocorre pela presença de fraca aderência do revestimento em determinadas regiões do material, levando a delaminação do revestimento em resposta as tensões impostas. O resultado é o acúmulo de material a frente do penetrador/riscador, com este passando sobre o material delaminado, o que leva o revestimento a se fragmentar e os fragmentos a penetrar na trilha [108]. A Figura 31 apresenta uma análise detalhada dos resultados dos ensaios de fricção em amostras de DLC depositadas sobre aço inoxidável 15-5PH, com e sem intercamada de silício. Na Figura 31 (a,b), observa-se uma imagem de microscopia óptica da trilha de risco, com a força normal ( $F_zN$ ) destacada em vermelho. O comportamento do coeficiente de atrito (COF) é representado em azul. Ambas as amostras de DLC foram depositadas em aço inoxidável 15-5PH, sendo uma com intercamada de silício e outra sem.

**Figura 31** – Micrografias em MEV do teste de esclerometria na amostra de aço 15-5PH, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada.



Fonte: Autor.

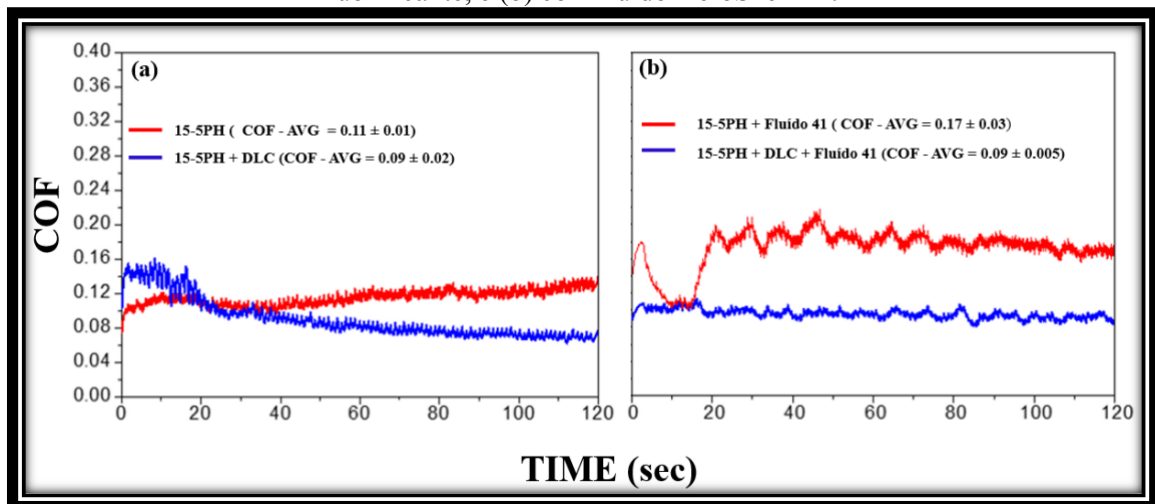
O teste de risco revelou uma diminuição tanto no deslocamento quanto na força necessária para iniciar os modos de falha, levando a um esgotamento mais rápido da capacidade de lubrificação, especialmente nas amostras de DLC. As cargas críticas foram atingidas precocemente nas amostras sem a intercamada de silício, resultando em delaminação do filme, indicando baixa adesão ao substrato e destacando uma característica típica de materiais grafiticos. A falha do revestimento está correlacionada com o aumento abrupto das forças de atrito, visível no aumento do coeficiente de atrito (COF) e na variação da curva de emissão acústica (AE). A ruptura inicial ocorreu com Lc1 em torno de 0,8 N, e a ruptura total do filme aconteceu com Lc2 próximo a 1 N. O COF médio dessas amostras foi de 0,24, com desvio padrão de 0,04.

Os filmes de DLC, utilizados como lubrificantes sólidos, devem apresentar resistência ao desgaste e boa adesão ao substrato, uma vez que esses fatores estão diretamente ligados à vida útil do lubrificante e ao nível de atrito. Os ensaios tribológicos permitiram verificar que as

amostras com intercamada de silício apresentaram melhores resultados em comparação às amostras sem a intercamada. A ruptura inicial nas amostras com intercamada ocorreu com Lc1 em torno de 3,8 N, enquanto a ruptura total do filme ocorreu com Lc2 próximo a 7 N. O COF médio dessas amostras foi de 0,09, com desvio padrão de 0,02, resultados considerados satisfatórios para este estudo.

A Figura 32 mostra o comportamento do COF após o teste de fricção com e sem o fluido lubrificante. A linha vermelha apresenta o ensaio do aço 15-5PH sem deposição do filme de DLC e a linha azul representa o revestimento com a intercamada de silício. Importante mencionar que os ensaios com o fluido não foram realizados nas amostras sem a intercamada de silício, devido à baixa espessura apresentada na deposição. Para este ensaio foi utilizado o fluido AeroShell 41, lubrificante utilizado em trem de pouso de aeronaves.

**Figura 32** – Gráfico do coeficiente de atrito das amostras com intercamada de silício, (a) sem fluido lubrificante, e (b) com fluido AeroShell 41.



Fonte: Autor.

Observa-se que, com a introdução do fluido no ensaio, houve uma redução do coeficiente de atrito nas amostras ensaiadas, conforme mostrado no gráfico da Figura 32 (b) em comparação com a Figura 32 (a), resultando em um comportamento estável, representado pela linha azul, embora com ruído constante.

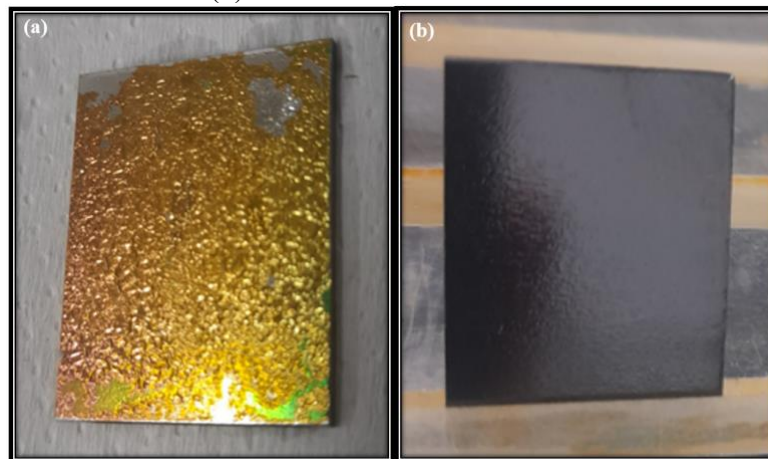
O uso da intercamada de silício melhorou a adesão e as tensões residuais do filme durante a deposição. Estes resultados indicam que a adição de fluidos pode representar melhora significativa nos valores de coeficiente de atrito, como no caso de aplicações em amortecedores, podendo melhorar ainda mais a lubrificação e o desempenho das peças e componentes.

#### 5.4 Corrosão em Atmosfera Salina

Para estudar a resistência à corrosão do aço inoxidável 15-5 PH revestido com filmes de DLC, foi realizado um ensaio em câmara de Salt Spray, visando comparar a durabilidade do aço e do filme de DLC em condições de corrosão acelerada. Os parâmetros de controle, como temperatura, pressão e concentração da solução salina, seguiram as especificações da norma [96]. As amostras foram expostas à névoa salina por 1008 horas, simulando um ataque eletroquímico para verificar a corrosão intergranular e por pitting. As amostras com intercamada de silício não apresentaram danos relevantes, enquanto a amostra sem intercamada mostrou delaminação com menos de 24 horas de exposição.

Os resultados não indicaram sinais de corrosão intergranular ou por pitting em ambas as amostras testadas. A Figura 33 ilustra as condições das amostras após a remoção da câmara de ensaio, destacando a diferença de desempenho entre as amostras com e sem a intercamada de silício, (a) sem intercamada de silício após 24 horas de exposição, e (b) com intercamada de silício após 1008 horas de salt spray.

**Figura 33** – Fotografia das amostras de DLC após ensaio câmara de salt spray, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada de silício.



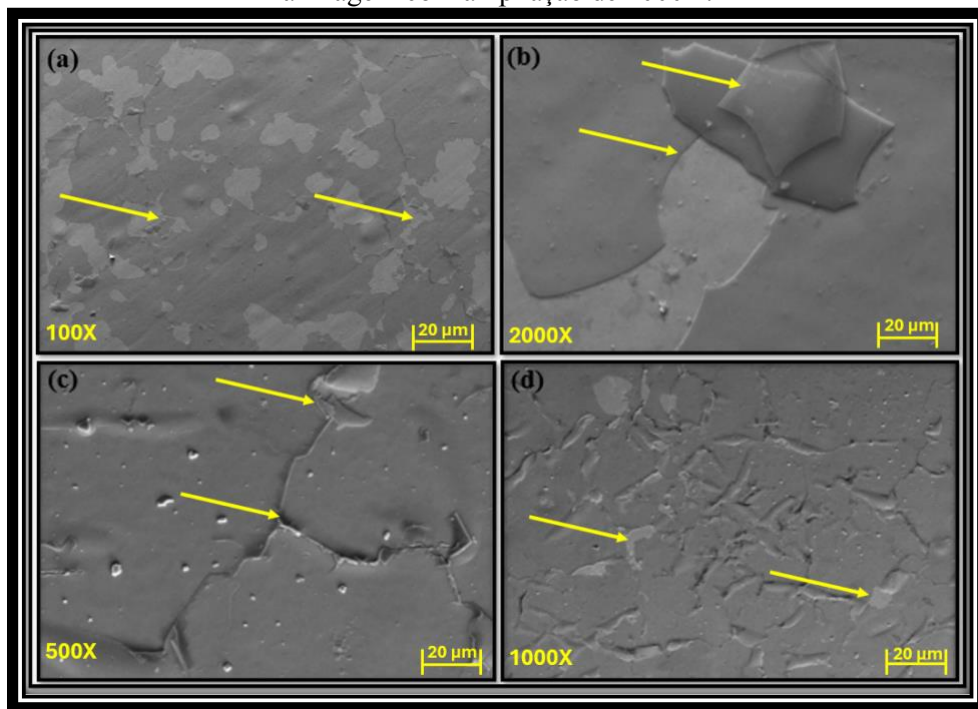
Fonte: Autor.

A Figura 34 contém imagens por MEV das amostras sem a intercamada de silício em diferentes ampliações (a) mostra a imagem por MEV com ampliação de 100X da delaminação em uma das amostras ensaiadas, (b) mostra a imagem por MEV com ampliação de 2000X da delaminação do filme, (c) mostra a imagem por MEV com ampliação de 500X e (d) mostra a

imagem por MEV com ampliação de 1000X. As setas em amarelo indica regiões com delaminação excessivas.

As amostras de DLC sem a intercamada não suportou 24 horas de ensaio, apresentando delaminação do filme, indicando que a intercamada de silício se faz necessário durante a deposição para acoragem do filme com o substrato. Portanto, em pressões de deposição mais baixas existe uma menor probabilidade de colisão entre elétrons e moléculas, reduzindo assim o nível de dissociação e ionização dos gases precursores. Como consequência, há uma redução da taxa de deposição de filmes a-C:H e da estabilidade do plasma que levou a delaminação do filme junto ao substrato analisado [63,64,89].

**Figura 34** – Micrografia obtidas por MEV da superfície do filme delaminado sem intercamada de silício, após 24 horas na câmara de salt spray, (a) mostra a imagem com ampliação de 100X, (b) mostra a imagem com ampliação de 2000X, (c) mostra a imagem com ampliação de 500X e (d) mostra a imagem com ampliação de 1000X.

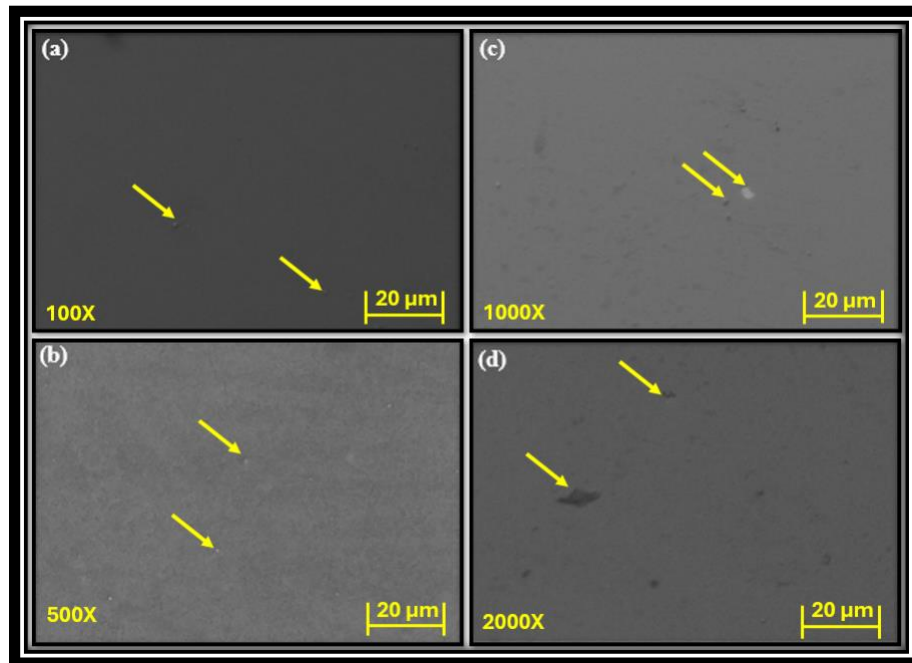


Fonte: Autor.

A Figura 35 contém imagens por MEV das amostras com a intercamada de silício em diferentes ampliações (a) apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 100X, mostrando a presença de clusters nas amostras testadas, (b) também exibe uma imagem por MEV com ampliação de 500X. Já a Figura 35 (c) traz uma imagem por MEV da mesma região, também com ampliação de 1000X na região dos clusters, e a (d) mostra a imagem por MEV em 2000X. As setas amarelas indicam regiões onde os clusters estão relacionados ao processo de polimento eletrolítico.

As amostras de DLC com intercamada de silício foram expostas por 1008 horas e não mostraram sinais de corrosão ou delaminação do filme, comprovando a importância da intercamada para a ancoragem eficaz do revestimento. As análises de MEV e EDS, ilustradas nas Figuras 36 e 37, foram realizadas para complementar a caracterização dos materiais.

**Figura 35** – Micrografia obtidas por MEV da superfície do filme de DLC com a intercamada de silício, após 1008 horas na câmara de salt spray, (a) mostra a imagem com ampliação de 100X, (b) mostra a imagem com ampliação de 500X, (c) mostra a imagem com ampliação de 1000X, e (d) mostra a imagem com ampliação de 2000X.



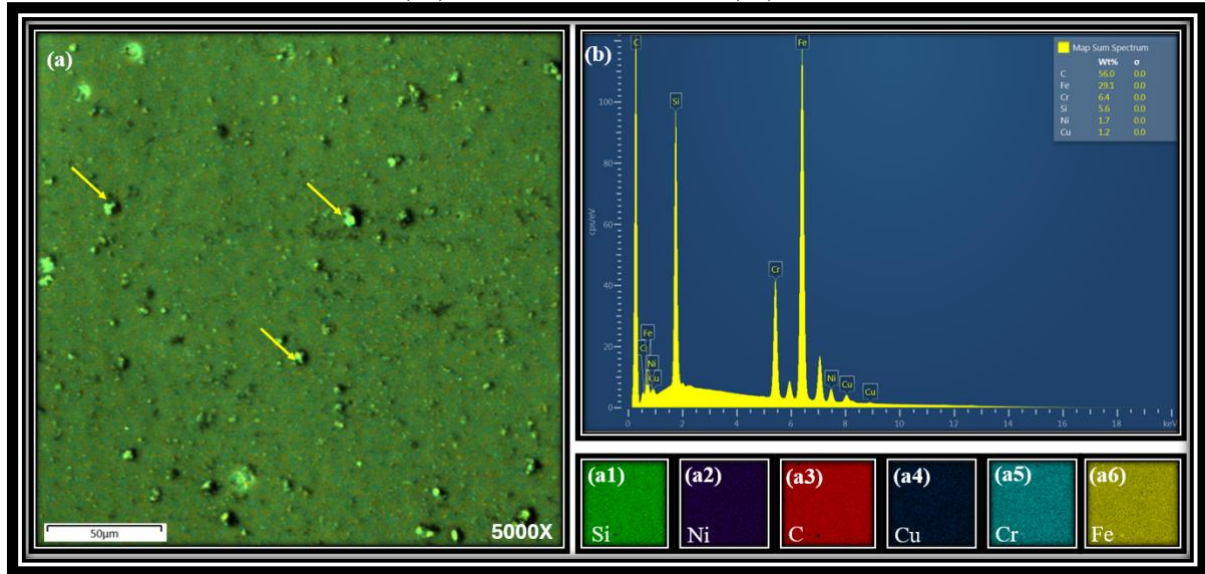
Fonte: Autor.

A Figura 36 contém fotomicrografias obtidas por MEV e a análise do mapa EDX do filme de DLC sem intercamada de silício após 24 horas de exposição a uma solução de cloreto de sódio a 5% em câmara de névoa salina. A Figura 36 (a), o mapa EDX contém a dispersão dos componentes em cores características e em mapas separados (a1-a6), destacando os seguintes elementos químicos: silício em verde, níquel em roxo, carbono em vermelho, cobre em azul, cromo em azul claro e ferro em amarelo. A seta amarela aponta para um cluster na cor verde, identificado no EDX (a1) como elemento de silício. Além disso, tanto o ferro (Fe) quanto o silício (Si) são observados na mesma área, conforme mostrado na Figura 36 a1 e a 6.

A Figura 36 (b) contém o gráfico EDS que revela os elementos químicos presentes na superfície da amostra de DLC. A penetração dos elétrons até o substrato indicou a presença de silício da intercamada, além de outros elementos do aço inoxidável 15-5PH. Os filmes de DLC

sem intercamada apresentaram resistência inadequada ao meio corrosivo em que foram expostos.

**Figura 36** – Análise de EDS (0 a 20 keV) dos filmes de DLC sem intercamada de silício, (a) mapa EDX, (b) gráfico EDS, (a1) silício em verde, (a2) níquel em roxo, (a3) carbono em vermelho, (a4) cobre em azul, (a5) cromo em azul claro, e (a6) ferro em amarelo.



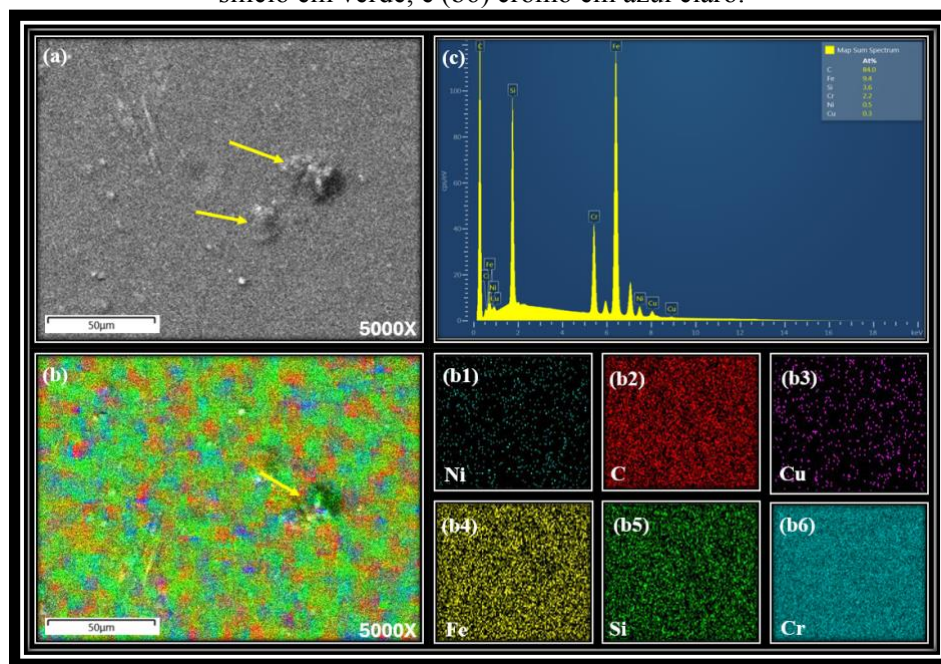
Fonte: Autor.

A Figura 37 apresenta micrografias por MEV e análise de mapa EDX do filme DLC após exposição a uma solução de cloreto de sódio a 5% na câmara de névoa salina por 1.008 horas. A Figura 37 (a) contém a imagem por MEV com ampliação de 5000X. A Figura 37 (b) exibe o mapa EDX, onde os componentes da imagem são decompostos em mapas separados (b1-b6) destacando os elementos químicos: silício em verde, ferro em amarelo, níquel em preto azulado, carbono em vermelho, cobre em roxo e cromo em azul claro. A seta amarela aponta um cluster na cor verde indicando por EDX em (b1) como elemento de silício. Diferentemente, tanto o Ferro (Fe) quanto o Silício (Si) são identificados na mesma área, conforme demonstrado na Figura 37 b4 e b5. Assim, foi proposta a ideia de que uma falha de adesão ocorreu na intercamada a-Si:H, e não na camada de ligação Si-Fe. Como consequência, o revestimento com a rede interligada a-Si:H apresentou o maior nível de adesão ou a melhor resistência de adesão, facilitando a liberação de tensões internas em grandes revestimentos. Por outro lado, o revestimento contendo nanopartículas de a-Si:H apresentou a menor resistência de adesão. Isto se deve, por um lado, à agregação da microestrutura causada pelos nanoclusters, o que dificultou a compatibilidade da rede e aumentou o estresse interno. Por outro lado, o efeito estérico da aglomeração reduziu a reatividade química necessária para a formação da ligação Si-Fe. Ambos os fatores comprometeram o aumento da resistência de adesão nos revestimentos

DLC. Este elemento químico está presente na interface entre DLC e 15-5PH, indicando a exposição intercadas [63]. A Figura 37 (c) mostra o gráfico EDS com elementos químicos presentes na superfície da amostra DLC. As irradiações de elétrons penetraram até o substrato e revelaram a presença de elementos de silício da intercada e outros de 15-5PH.

Os filmes de DLC com a intercada indicaram uma boa resistência ao meio corrosivo em que foi exposto.

**Figura 37** – Análise de EDS (0 a 20 keV) dos filmes de DLC com intercada de silício, (a) contém a imagem por MEV com ampliação de 5000X, (b) exibe o mapa EDX, (c) mostra o gráfico EDS, (b1) níquel em preto azulado, (b2) carbono em vermelho, (b3) cobre em roxo, (b4) ferro em amarelo, (b5) silício em verde, e (b6) cromo em azul claro.



Fonte: Autor.

### 5.5 Porosidade do Filme

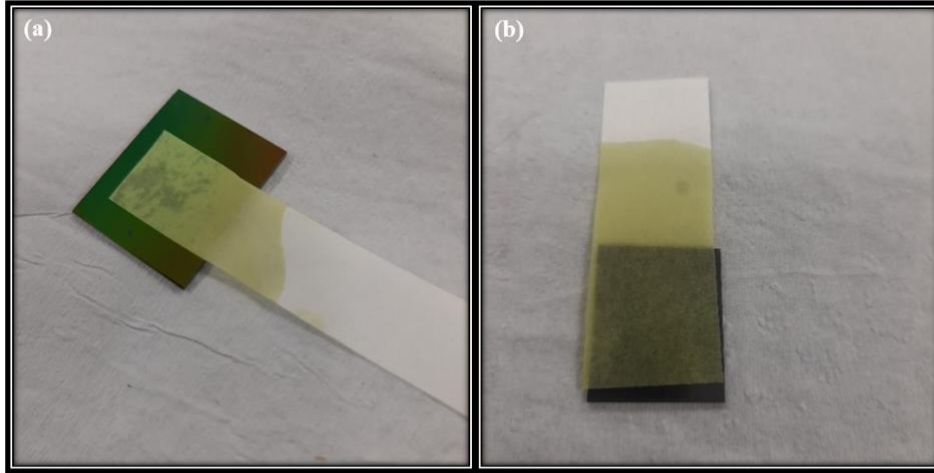
A técnica empregada consistiu na visualização de possíveis manchas azuladas sobre o papel filtro branco embebido com a solução de FerroxyI. A aplicação foi submetida sobre a superfície das amostras com o filme de DLC.

Este método é qualitativo e bastante eficaz para avaliação de porosidade superficial de peças pós-tratamento superficiais de aço na indústria aeronáutica.

As amostras de DLC, apresentadas na Figura 38 (a) sem intercada e a (b) com intercada de silício foram submetidas ao mesmo tempo de exposição (10 minutos) durante o ensaio e não apresentaram nenhuma indicação na superfície de exposição do metal base. O teste indicou uma boa cobertura dos filmes sobre o metal base, concluindo que ambas as

amostras apresentaram desempenho satisfatório, conforme especificado na norma ASTM A-380.

**Figura 38** – Fotografias das amostras de DLC após ensaio de porosidade superficial, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada.



Fonte: Autor.

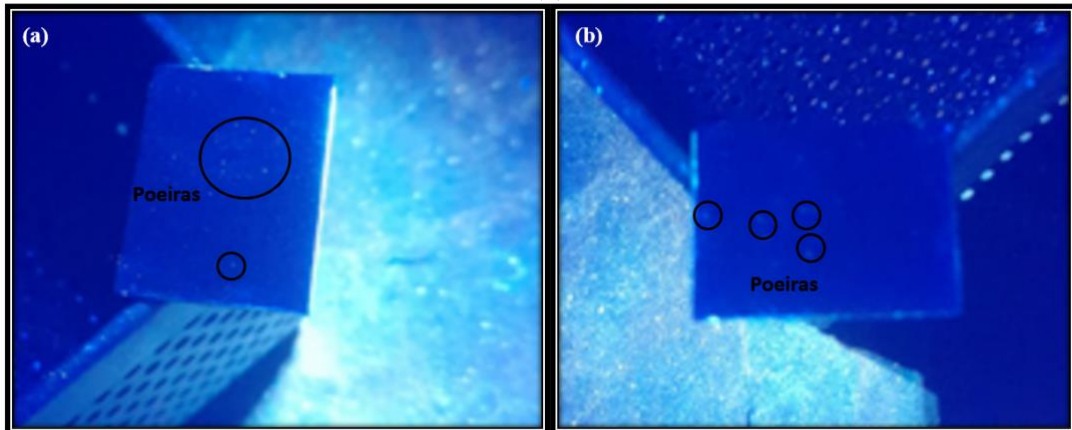
### 5.6 Ensaio Por Líquido Penetrante Fluorescente

O ensaio por líquido penetrante fluorescente foi utilizado nas amostras neste trabalho com intuito de detectar possíveis discontinuidades na superfície das amostras em estudos, a fim de avaliar poros, delaminações, trincas e sujeiras inerentes do processo de deposição por DLC. Tratando-se de um ensaio superficial de inspeção indireta, já que utiliza um penetrante fluorescente com efeito capilar que se introduz nos defeitos superficiais, no qual após a aplicação do revelador altamente sensível, este revelará possíveis discontinuidades existentes no filme.

Foi aplicado em todas as amostras o método seguindo a norma mandatória [102] e para a inspeção do ensaio foi empregado o critério de aceitação [86].

O método foi eficaz para caracterização deste estudo, pois não apresentou defeitos e discontinuidades superficiais nas amostras ensaiadas, apresentou apenas poeiras do processo de desligando do reator, como podemos observar na Figura 39 (a) amostra sem intercamada e (b) com a intercamada de silício.

**Figura 39** – Fotografias das amostras de DLC após inspeção final por ensaio de líquido penetrante, (a) sem intercamada, e (b) com intercamada.



Fonte: Autor.

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, filmes finos de DLC foram depositados com sucesso em um substrato de aço inoxidável 15-5PH usando a técnica PECVD. Este método mostrou-se eficiente para a deposição de filmes DLC com cátodo oco na configuração 3D, obtendo boa adesão ao substrato sem a formação de trincas. Os resultados Raman indicaram a formação de uma camada homogênea e bem distribuída de carbono amorfo nas deposições que utilizaram a intercamada.

Os resultados Raman indicaram que o filme obtido é um DLC como foi evidenciado pela característica apresentada pelas bandas D e G. A análise da relação  $I(D)/I(G)$  demonstrou que o filme é do tipo a-C:H.

O resultado da perfilometria mostrou que o filme depositado apresentou uma melhora na rugosidade superficial de 61% em relação ao metal base sem aplicação de DLC.

A espessura média encontrada nos filmes foi de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  e está de acordo com valores encontrados na literatura para deposição de DLC pela técnica PECVD que utilizam a intercamada de silício.

A adesão dos filmes foi avaliada através de teste de risco seguindo as normas ASTM C1624, apresentando desempenho satisfatório na deposição com a intercamada de silício, indicando boa adesão ao substrato. Porém, vale ressaltar que foi observada uma degradação progressiva na resistência ao desgaste e na capacidade de lubrificação, que pode ser melhorada com modificações nos parâmetros do processo. No geral, os resultados demonstraram a viabilidade do uso da técnica PECVD para depositar filmes DLC em substratos de aço inoxidável 15-5-PH.

A dureza das amostras de DLC diminuiu após a névoa salina. Essa redução possivelmente poderia estar ligada ao tempo que as amostras ficaram expostas ao ambiente salino. Essas descobertas enfatizam a importância de avaliar minuciosamente os efeitos dos processos e parâmetros de deposição após exposições severas dos filmes.

A aplicação de carbono tipo diamante (DLC) nos componentes do trem de pouso pode trazer benefícios expressivos. O DLC possui um coeficiente de atrito extremamente baixos, entorno de 0,1, que pode contribuir significativamente na redução do desgaste de peças móveis, como eixos e amortecedores, resultando em uma operação mais suave e menos manutenção. Além disso, a alta dureza do DLC protege contra impactos e abrasão, prolongando a vida útil dos componentes. A resistência à corrosão proporcionada pelo DLC é outra vantagem crucial, especialmente em ambientes expostos a condições adversas, como umidade e produtos químicos corrosivos.

Este estudo contribui para o avanço de revestimentos protetores para diversas aplicações no setor aeronáutico, oferecendo uma alternativa ecologicamente correta aos revestimentos convencionais que dependem de cromo hexavalente.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no estudo desenvolvido, sugerimos os seguintes itens a fim de contribuir com a continuidade deste estudo.

- Realizar testes comparativos de resistência a corrosão e abrasão em relação às soluções utilizadas atualmente no mercado para prevenção de corrosão (anodização crômica, anodização sulfúrica dura e convencional, aspersão térmica, nitretação com sursulf, etc.);
- Estudar outras geometrias e espessuras de corpos de prova;
- Estudar a deposição interna em peças tubulares;
- Testar a incorporação de nanopartículas cerâmicas a este estudo;
- Estudar a curva de fadiga para a liga de aço inox 15-5PH;
- Realizar ensaio de fragilização por hidrogênio, seguindo a ASTM F519;
- Aplicar este estudo em outros aços de uso aeronáutico como: 300M, 4340 e 4130.

## REFERÊNCIAS

- [1] ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous Carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.
- [2] GRILL, A. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2-5, p. 428-434, 1999.
- [3] LIFSHITZ, Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 8-9, p. 1659-1676, 1999.
- [4] ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 18, p. R311-R327, 2006.
- [5] TAMOR, M. A.; VASELL, D. Energies of ions and properties of DLC films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 6, p. 3823-3830, 1994.
- [6] SILVA, S. *et al.* Ion flux and structure of DLC films. **Surface and Coatings Technology**, 133-134, 419-424, 2000.
- [7] SCHWAN, J. *et al.* Raman spectroscopies on amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1416-1422, 1996.
- [8] MARIANO, S. F. M. *et al.* Influence of the magnetic field on DLC coatings grown by plasma immersion ion implantation and deposition in crossed fields. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 47-51, 2014.
- [9] WEI, Q. *et al.* Residual stress in diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 123, n. 2-3, p. 292-296, 1999.
- [10] SCHMID, P.E. *et al.* Optical properties and interference in thin DLC films. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 6, p. 631-633, 1994.
- [11] FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.
- [12] ERDEMIR, A.; ERYILMAZ, O.L.; NILUFER, I.B. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. **Tribology International**, v. 33, n. 7, p. 523-530, 2000.
- [13] OGWU, A. A. *et al.* Deposition of amorphous carbon films in a RF PECVD system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 9, p. 981-986, 1999.
- [14] TEER, D.G.; OGLE, J.C. Investigations on ultra-high-speed laser material deposition as an alternative to hard chrome plating. **Journal of Laser Applications**, v. 16, n. 1, p. 10-15, 2004.
- [15] PERSSON, M.; KARLSSON, S. Simulation assisted design and manufacturing of anode for the hard chrome plating process. **Surface and Coatings Technology**, v. 167, n. 1, p. 23-29, 2003.

- [16] NELSON, N. *et al.* The effect of substrate geometry and surface orientations on the film structure of DLC deposited using PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 73-78, 2014.
- [17] AGHAIE-KHAFRI, M.; ADHAMI, F. The Effect of Aging on Microstructure and Hardness in 15-5 PH Stainless Steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 1052-1057, 2010.
- [18] HERNY, E. Mechanical characterisation and investigation of thermal and thermomechanical aging mechanisms of martensitic stainless steel 15-5PH. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v.3, n. 1-2, p. 65-69, 2009.
- [19] FLUGGE, W. **Landing-Gear Impact** - Technical Note 2743. Washington: National Advisory Committee for Aeronautics, 1952.
- [20] ZHOU, T. *et al.* Quantitative Electron Microscopy and Physically Based Modelling of Cu Precipitation in Precipitation-Hardening Martensitic Stainless Steel 15-5PH. **Materials & Design**, 143, p. 141-149, 2018.
- [28] CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- [29] YOUNG, B., LUI, W. Tests of Cold-formed High Strength Stainless Steel Compression Members. **Thin-Walled Structures**, v. 44, n. 2, p. 224-234, 2006.
- [30] ASHRAF, M.; GARDNER, L.; NETHERCOT, D. A. Resistance of Stainless Steel CHS Columns Based on Cross-section Deformation Capacity. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 64, n. 9, p. 962-970, 2008.
- [31] PORTO, P. C. R. **Análise de tubos de aço inoxidável ferrítico para aplicação em fornos de radiação**. Porto Alegre: UFRGS, 2006.
- [32] SILVA JUNIOR, Gilson. **Fadiga no aço inox 15-5PH revestido por HVOF: aplicação em trem de pouso**. 2011. 95 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.
- [33] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. edição. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 1998.
- [34] RAJASEKHAR, A. *et al.* Influence of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of AISI 431 martensitic stainless steel electron beam welds. **Materials and Design**, v. 3, n. 5, p. 1612-1624, 2008.
- [35] GARRISON, W. M. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.]: Elsevier Science, 2001, p. 8804 – 8810.
- [36] MCGUIRE, Michael; HOLT, Thomas J. (Ed.). **The Routledge handbook of technology, crime and justice**. Abingdon: Routledge, 2017.

- [37] ARAÚJO, B. I. S. **Estudo da microestrutura e da resistência à corrosão intergranular em chapas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos série 304L após goivagem ao arco elétrico**. 2009. 61f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.
- [38] SENATORE, M. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 175–181, jan. 2007.
- [39] FEDELE, R. Soldagem Multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido. **Soldagem & Inspeção**, v. 6, n. 1, p. 10-16, 2000.
- [40] KRABBE, Daniel Fernando Moreira. **Otimização do fresamento do aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH**. 2006. 96p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- [41] SILVA, G., **Implantação iônica por imersão em plasma em ligas de alumínio**. 2007. 149f. Dissertação (mestrado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.
- [42] BERNARDELLI, E.A; SANTOS, L.M; BORGES, P.C. Tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma do aço inoxidável 15-5 PH. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, p. 217-223, 2007.
- [43] PORTER, D.A., EASTERLING, K.E. **Phase Transformations en Metals and Alloys**. Grã-Bretanha: Ed. Press. Ltd, 1981.
- [44] AGHAIE-KHAFRI, M. Hot deformation of 15-5 PH stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. 527, p. 1052-1057, 2010.
- [45] DORNELAS DE BARROS, M. A. S.; AGUIAR, E. F. S.; **O elemento cromo e suas características**. Univ. Estadual de Maringá –PR / UFRJ-RJ. 1992.
- [46] DURUT, F. *et al.* Influence of temperature on the microstructure and properties of chromium electrodeposits. **Metal Finishing**, v. 97, p. 52 – 60, 1998.
- [47] JONES, A. R.; Microcracks in hard chromium electrodeposits. **Plating and Surface Finishing**, v.76, p.62-66, 1989.
- [48] LEGG, K. O. *et al.* The replacement of electroplating. **Surface Coatings Technology**, v.81, p. 99-105, 1996.
- [49] BUDINSKI, K. G.; **Surface engineering for wear resistance**. New Jersey: Prentice Hal, 1988.
- [50] LOWENHEIN, F.A.; **Modern Electroplating**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [51] NEWBY, K. R. Functional chromium plating. **Metal Finishing**, v. 97, n. 1, p.227-235, 1999.

- [52] MANDICH, N. V.; Practical problems in bright and hard chromium electroplating – Part I, **Metal Finishing**, v. 97, n. 6, p.100-112, 1999.
- [53] BLUM, W.; HOGABOOM, G. B.; **Principles of Electroplating and Electroforming**. 3. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1949.
- [54] ASM HANDBOOK, **Metallography and Microstructures**, v. 9,1992.
- [55] MACÁRIO, P. F. *et al.* Corrosion behavior of aluminum Al2024-T3, Al5052-H32 and Al6061- T6 alloys coated with DLC films in aviation fuel medium, Jet A-1 and AVGAS 100LL. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 12, p. 2278–2291, 2019.
- [56] COMPANHIA SIDERURGICA DE TUBARÃO. **Programa de certificação de pessoal de manutenção: mecânica tratamentos térmicos**. Vitória: SENAI, 1997.
- [57] OLIVEIRA, S. M. M. *et al.* Comparative Study of Candida albicans Inactivation by Nonthermal Plasma on Stainless Steel with and without Diamond-like Carbon Film. **ACS Omega**, v. 4, n. 4, p. 6891–6902, 2019.
- [58] KASIOROWSKI, T. *et al.* Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 389, p.1-10, 2020.
- [59] SCHWAN, J. *et al.* Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics Letters**, v. 80, p. 440-447, 1996.
- [60] ABAS, M. *et al.* Analyzing Surface Roughness Variations in Extrusion Additive Manufacturing of Nylon Carbon Fiber Composite Materials. **Polymers (Basel)**, v. 15, n. 17, 2023.
- [61] ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B912-02**. Standard Specification for Passivation of Stainless Steels Using Electropolishing, 2018. 4p.
- [62] WADULLAH, H. M.; AJEEL, S. A.; ABBASS, M. K. Síntese e caracterização de filmes finos de nano revestimentos por deposição de camada atômica para aplicações médicas. **Conferência IOP. Ser. Matéria. Ciência. Eng**, v. 518, n. 3, p. 0–8, 2019.
- [63] CAPOTE, G. *et al.* Effect of amorphous silicon interlayer on the adherence of amorphous hydrogenated carbon coatings deposited on several metallic surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 644-655, 2018.
- [64] CAPOTE, G. **Production and characterization of thin films of hydrogenated amorphous carbon, deposited in methane plasmas diluted by noble gases**. 2003. 181 p. Thesis (Doctorate in Physics) – Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- [65] RAJAK, D. K. *et al.* Diamond-Like Carbon (DLC) **Coatings: Classification, Properties and Applications**. (Dlc), p. 1–20, 2021.

[66] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 350 –88**: Test Method for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. American Society for Testing and Materials, 1990.

[67] OLIVER, W.C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, 1992.

[68] FANG, T. H.; CHANG, W. J. Nanomechanical characterization of amorphous hydrogenated carbon thin films. **Appl. Surf. Sci.**, v. 252, n. 18, p. 6243–6248, 2006.

[69] FONTAINE, J.; DONNET, C.; ERDEMIR, A. Fundamentals of the tribology of DLC coatings. *Tribol. Diamond-Like Carbon Film*. **Fundam. Appl.**, (Dlc), p. 139–154, 2008.

[70] SAVVIDES, N.; BELL, T. J. Microhardness and Young's modulus of diamond and diamondlike carbon films. **J. Appl. Phys.**, v. 72, n. 7, p. 2791–2796, 1992.

[71] BEC, S.; TONCK, A.; FONTAINE, J. Nanoindentation and nanofriction on DLC films. **Philos. Mag.**, v.86, n. 33-35, p. 5465–5476, 2006.

[72] BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications. **Surf. Coatings Technol.**, v. 242, p. 214–225, 2014.

[73] PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes**. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1993.

[74] AISENBERG, S.; CHABOT, R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 7, p. 2953–2958, 1971.

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

[76] KÜPPERS, J. The hydrogen surface chemistry of carbon is a plasma facing material. **Surface Science Reports**, v. 22, n. 7–8, p. 249–321, 1995.

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

[78] CLAUSING, R. E. *et al.* **Diamond and diamond-like films and coatings**. New York: Plenum Press, 1991.

[79] HAINSWORTH, S. V.; UHURE, N. J. Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterization methods and applications. **International Materials Reviews**, v. 52, p. 153-174, 2007.

[80] AIROLDI, V. J. T. *et al.* Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by an enhanced and low-cost pulsed-DC discharge. **International Journal of Surface Science and Engineering**, v. 1, n. 4, p. 417, 2007.

- [81] TRAVA-AIROLDI, V. J. *et al.* DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2-4, p. 272-276, 2007.
- [82] MANOVA, D.; GERLACH, J. W.; MÄNDL, S. Thin film deposition using energetic ions. **Materials**, v. 3, n. 8, p. 4109–4141, 2010.
- [83] BUNSHAH, R. F., **Handbook of Deposition for Films and Coating**. 2nd. ed. New Jersey: **Noyes Publications**, 1994.
- [84] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond like carbon, and nanodiamond. **Philos. Trans. R. Soc., A**, v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004.
- [85] MORRISON, N. A. *et al.* High-rate deposition of ta-C:H using an electron cyclotron wave resonance plasma source. **Thin Solid Films**, v. 337, n. 1–2, p. 71–73, 1999.
- [86] MIL. **MIL-STD-1907** - Inspection, Liquid Penetrant and Magnetic Particle, Soundness Requirements for Materials, Parts and Weldments, 1989.
- [87] NATIONAL AEROSPACE STANDARD. **NAS410** – NAS Certification & qualification od nondestructive test personnel. [*s.l.*]: NAS, s/d.
- [88] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos. **Materials Tests**. Campinas: Technical and Scientific Books Publisher, 2000.
- [89] CAPOTE, G. *et al.* Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 70-79, 2016.
- [90] GARDINER, D. J. *et al.* Introduction to Raman Scattering. In: Practical Raman Spectroscopy. New York: **Springer-Verlag**, 1989.
- [91] HOLLER, F. J. **Principles of instrumental analysis**. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [92] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond A. nanocrystalline diamond. **Physical Review B**, v. 63, n. 12, 2001.
- [93] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 1–13, 2001.
- [94] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Surface and Coatings Technology**, v. 61, n. 4, p. 1–13, 2000.
- [95] OGURI, K.; ARAI, T. Two different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1313–1316, 1992.
- [96] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117 - 11**: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. West Conshohocken: ASTM, 2013. 12 p.

- [97] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A380**. Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless-Steel Parts, Equipment, and Systems. West Conshohocken: ASTM, 2017. 13 p.
- [98] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F519** Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/ Coating Processes and Service Environments. West Conshohocken: ASTM, 2018. 19 p.
- [99] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1624-22**: standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. West Conshohocken: ASTM, 2022, 29p.
- [100] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G133-05**: standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear. West Conshohocken: ASTM, 2016, 9p.
- [101] VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 481-485, 2003.
- [102] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 1417. Standard Practice for Liquid Penetrant Testing. West Conshohocken: ASTM, 2021, 11p.
- [103] ZHONG, M.; ZHANG, C.; LUO, J. Effect of substrate morphology on the roughness evolution of ultra-thin DLC films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 21, p. 6742–6748, 2008.
- [104] SALVADORI, M. C.; MARTINS, D. R.; CATTANI, M. DLC coating roughness as a function of film thickness. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16–17, p. 5119–5122, 2006.
- [105] SVEEN, S. *et al.* Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high-speed steel, cemented carbide and PCBN substrates. **Wear**, v. 308, n. 1–2, p. 133–141, 2013.
- [106] VIEIRA, L. *et al.* Scratch testing for micro- and nanoscale evaluation of tribocharging in DLC films containing silver nanoparticles using AFM and KPFM techniques. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p. 205–213, Dez. 2014.
- [107] BULL, S. J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. **Tribology International**, v. 30, n. 7, p. 491-498, 1997.
- [108] BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The relationship between hardness and scratch adhesion. **Thin Solid Films**, v. 154, n. 1–2, p. 403–416, 1987.
- [109] ISO INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 8044**: Corrosion of Metals and Alloys- Basic Terms and Definitions. Geneva: ISO, 2023.