



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO – PRPG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**DEPOSIÇÃO DE FILMES CARBONOSOS EM AÇO AISI D2
PELA TÉCNICA DE GAIOLA CATÓDICA**

Mestrando: Wesley Rick Viana Sampaio

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Co-orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

Teresina – Piauí

2017

WESLEY RICK VIANA SAMPAIO

**DEPOSIÇÃO DE FILMES CARBONOSOS EM AÇO AISI D2
PELA TÉCNICA DE GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

Teresina – Piauí

2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S192d Sampaio, Wesley Rick Viana.
Deposição de filmes carbonosos em aço AISI D2 pela técnica de gaiola catódica / Wesley Rick Viana Sampaio. -- 2017.
77 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Teresina,
2017.

“Orientação: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.”

“Co-orientação: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima.”

1. Aço ferramenta AISI D2. 2. Filmes finos carbonosos.
3. Deposição a plasma. 4. Gaiola catódica. I. Título.

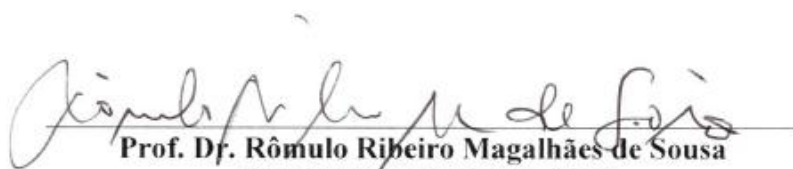
CDD 669.142

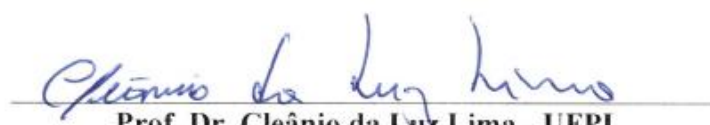
WESLEY RICK VIANA SAMPAIO

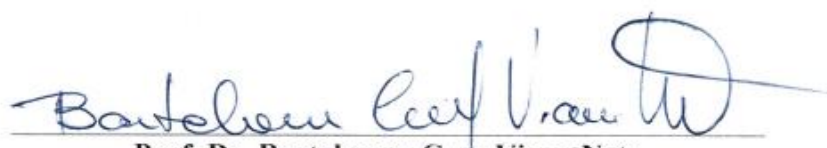
**DEPOSIÇÃO DE FILMES CARBONOSOS EM AÇO AISI D2
PELA TÉCNICA DE GAIOLA CATÓDICA**


Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 07/07/2017


Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Orientador


Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima - UFPI
Universidade Federal do Piauí
Coorientador


Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno


Prof. Dr. José Alzimir Pereira da Costa
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus pelo dom da vida e concessão de saúde, força e fé, e também às mulheres da minha vida, minha mãe Lucimar e minha esposa Nayne, que caracterizam fonte essencial de força, dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela concessão de saúde, força e sucesso.

Aos meus pais que sempre confiaram e deram todo o suporte necessário para a formação do meu caráter e educação.

À minha esposa por todo o amor, carinho e companheirismo incondicionais.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa, pela amizade, difusão de conhecimento, compartilhamento de ideias e proatividade durante todas as etapas deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima, pela ajuda na elaboração deste trabalho.

Aos professores Msc. João Rodrigues; Dr. Bartolomeu Viana; e Dr. Thércio Henrique pela a enorme contribuição com as caracterizações por Difração de Raios-X; Microscopia Eletrônica de Varredura; e pelas medidas de espessura de camada.

Aos colegas do LabPlasma (UFPI) pela ajuda na preparação das amostras e tratamentos, e pelos momentos de descontração.

Aos colegas da Pós-graduação: Antonio Bruno, Felipe Fabrício, Janete Martins, Joana Medeiros, José Weliton, Livia Racquel, Patrício Lima e Ricardo de Araújo, pelo companheirismo.

Ao secretário e parceiro Kelson por sempre se mostrar solícito em ajudar.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a elaboração deste trabalho.

“O homem de sucesso é o que viveu bem, riu muitas vezes e amou bastante; que conquistou o respeito dos homens inteligentes e o amor das crianças; que galgou uma posição respeitada e cumpriu suas tarefas; que deixou este mundo melhor do que encontrou, ao contribuir com uma flor mais bonita, um poema perfeito ou uma alma resgatada; que jamais deixou de apreciar a beleza do mundo ou falhou em expressá-la; que buscou o melhor nos outros e deu o melhor de si”.

(Robert Louis Stevenson)

RESUMO

Filmes finos de carbono tipo diamante foram depositados em substratos de aço ferramenta AISI D2 por meio da técnica de deposição a plasma com gaiola catódica, com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros de tratamento, tais como o tipo de material da gaiola, utilização do cátodo oco e atmosfera de tratamento, na deposição dos filmes finos em termos de microdureza superficial, morfologia e estrutura, buscando, também, analisar a viabilidade de uma potencial aplicação desses revestimentos em ferramentas para trabalho a frio. As amostras tratadas termoquimicamente foram avaliadas por ensaio de microdureza Vickers e pelas técnicas de caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Óptica (MO), Difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman. Após o tratamento, a microdureza dos filmes finos obtidos aumentou significativamente, alcançando um valor máximo de 1832,46 HV que representa um aumento de 7,33 vezes em relação à dureza do substrato. A morfologia dos filmes finos exibiu, em grande parte, um aspecto granular e rugoso com sítios escuros dispersos em uma matriz mais clara. A estrutura de carbono tipo diamante obtida apresentou uma característica gráfitica associada ao carbono amorfo (a-C).

Palavras-chave: Deposição a plasma, Gaiola catódica, carbono tipo diamante.

ABSTRACT

Thin films of diamond like carbon (DLC) were deposited in AISI D2 tool steel substrates by plasma deposition technique with cathodic cage, in order to evaluate the influence of the processing parameters, such as the type of material of the cage, using the hollow cathode and atmosphere of treatment, in the deposition of thin films in terms of surface microhardness, morphology and structure, seeking, also, to analyze the feasibility of a potential application of these coatings in tools for cold work. The thermo-chemically treated samples were evaluated by Vickers microhardness test and characterization techniques of scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy, x-ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. After treatment, the microhardness of thin films obtained increased significantly, reaching a maximum value of 1832.46 HV that represents an increase of 7.33 times in relation to the hardness of the substrate. The morphology of thin films exhibited, in large part, a granular and wrinkled aspect with dark sites scattered in a lighter matrix. The diamond-like carbon structure obtained showed a graphite characteristic associated with amorphous carbon (a-C).

Keywords: Plasma deposition, Cathodic cage, Diamond like carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura típica de aço D2 para trabalho a frio.	23
Figura 2 - Fases presentes em equilíbrio em aço D2, em função da temperatura.	23
Figura 3 - Micrografia da seção transversal por MEV de um substrato de Ti6Al4V com filme DLC.....	25
Figura 4 - Representação esquemática da sequência de etapas na formação de um filme e as formas dos filmes depositados.	26
Figura 5 - Representação esquemática das três formas de ligação do carbono.	27
Figura 6 - Diagrama de fase ternária das ligações de carbono amorfo.	28
Figura 7 - Curva característica de tensão vs. corrente.	30
Figura 8 - Efeito de cátodo oco em um cilindro.	32
Figura 9 - Processos de deposição por plasma.	33
Figura 10 - Esquema do processo de sputtering.	35
Figura 11 - Disposição espacial da amostra e da gaiola sobre o porta-amostras.	37
Figura 12 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola.	37
Figura 13 – Imagens da (a) Gaiola de grafita e (b) tampa de titânio.	41
Figura 14 – Imagem do cátodo oco de aço inox.	42
Figura 15 - Esquema e aspecto visual do reator de nitretação por plasma.	43
Figura 16 - Arranjo do conjunto gaiola catódica-amostra dentro do reator de nitretação.	44
Figura 17 - Ensaio por penetração Vickers.	45
Figura 18 – Micrografias por MEV (SE) das amostras tratadas (Amostras de 1 a 4).	51
Figura 19 – Micrografias por MEV (SE) das amostras tratadas (Amostras de 5 a 10).	52
Figura 20 - Micrografias por MEV (BE) das amostras tratadas (Amostras de 1 a 4).	54
Figura 21 – Micrografias por MEV (BE) das amostras tratadas (Amostras de 5 a 10).	55
Figura 22 – Micrografias por MO (500x) das amostras tratadas (Amostras de 1 a 6).	57
Figura 23 – Micrografias por MO (500x) das amostras tratadas (Amostras de 7 a 10).	58
Figura 24 - Medidas de espessura de camada das amostras tratadas.	59
Figura 25 - Difratomogramas de raio-X das amostras tratadas (Amostras de 1 a 5).	61
Figura 26 - Difratomogramas de raio-X das amostras tratadas (Amostras de 6 a 10).	62
Figura 27 - Difrátograma de referência para o diamante.	63
Figura 28 - Espectros Raman das amostras de 1 a 5.	64
Figura 29 - Espectros Raman das amostras de 6 a 10.	65
Figura 30 - Espectro Raman do Filme de DLC hidrogenado comercial.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Habilidade dos elementos de liga em conferir certas características aos aços para ferramentas e matrizes.	20
Tabela 2 - Classificação AISI dos aços ferramenta.	21
Tabela 3 - Propriedades de diferentes fases do carbono.	28
Tabela 4 - Composição química do aço AISI D2.	40
Tabela 5 - Parâmetros de tratamento para a deposição com gaiola catódica em aço D2.....	42
Tabela 6 - Microdureza das amostras de aço D2 após o tratamento de deposição a plasma. .	49
Tabela 7 - Posições das bandas D e G, e razão I_D/I_G	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
Ag	Prata
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
Al	Alumínio
Ar	Argônio
BE	<i>Backscattered electrons</i> (Elétrons retroespalhados)
cm	Centímetros
Cr	Cromo
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química de Vapor)
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de Raios-X
\bar{d}_{med}	Média das diagonais da impressão
FeN	Nitreto de ferro
G^0	Átomo ou molécula do gás no estado fundamental
G^+	Íon
gf	Grama força
h	Horas
H ₂	Hidrogênio
HV	Vickers Hardness (Dureza Vickers)
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
I _D /I _G	Razão entre as intensidades das bandas D e G
kV	Quilovolt
mA	Miliampere
mbar	Milibar
Mesh	Unidade de referência de granulometria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m_i	Massa do íon incidente
min	Minutos
mm	Milímetros

MO	Microscopia Óptica
m_t	Massa do átomo alvo
N	Newtons
N ₂	Nitrogênio molecular
NH ₃	Amônia
nm	Nanometro
O ₂	Oxigênio molecular
P	Carga
PECVD	<i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição física de vapor)
RF	Rádio frequência
S	Desvio padrão
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
sccm	Centímetros cúbicos por minuto padrão
SE	<i>Secondary electrons</i> (Elétrons secundários)
Si	Silício
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
ta-C:H	Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado
U ₀	Energia de ligação dos átomos da superfície
V _{min}	Tensão mínima
V _p	Tensão de ruptura
Ti	Titânio
torr	Unidade de medida de pressão
W	Tungstênio
Å	Angstrons
µm	Micrometros
α	Constante de proporcionalidade na taxa de sputtering
°	Graus
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	AÇOS FERRAMENTA	19
2.1.1	Classificação dos Aços Ferramenta.....	20
2.1.2	Aços Ferramenta para Trabalho a Frio.....	21
2.1.2.1	Aço AISI D2.....	22
2.2	FILMES FINOS	24
2.2.1	Mecanismo de Formação	25
2.2.2	Filmes Finos Carbonosos	27
2.3	O PLASMA.....	29
2.3.1	Sputtering da Superfície	31
2.3.2	O Efeito de Cátodo Oco	32
2.4	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO A PLASMA	33
2.4.1	Deposição Química de Vapor – CVD	33
2.4.2	Deposição Física de Vapor – PVD.....	34
2.4.2.1	Deposição por <i>Sputtering</i>	34
2.4.2.2	Deposição a Plasma com Gaiola Catódica.....	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	AÇO AISI D2.....	40
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
3.3	GAIOLA CATÓDICA.....	41
3.4	PARÂMETROS DE TRATAMENTO	42
3.5	O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO A PLASMA	42
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	44
3.6.1	Análise de Microdureza	44
3.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
3.6.3	Microscopia Óptica (MO)	46
3.6.4	Difração de raios-X (DRX).....	46
3.6.5	Espectroscopia Raman	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	ANÁLISE DE MICRODUREZA	49

4.2	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
4.3	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	57
4.4	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	61
4.5	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	64
5	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A busca pelo aumento da vida útil em ferramentas é uma realidade e necessidade no setor da indústria metal-mecânica. A manutenção das propriedades de corte, mecânicas e de resistência ao desgaste são requisitos necessários para conferir uma maior vida útil às ferramentas. Uma alternativa viável e não onerosa de se conferir esses requisitos à ferramenta pode ser conseguido pela aplicação de revestimentos superficiais (filmes) sobre a peça/ferramenta por meio de tratamentos termoquímicos que visam a alteração apenas superficial e parcial da ferramenta ou peça, melhorando propriedades como dureza superficial e resistência ao desgaste e à corrosão, mantendo, ainda, o núcleo tenaz, necessário para suportar eventuais esforços de impacto quando da aplicação em operação. Uma classe especial para aplicações como revestimentos que conferem essas características são filmes a base de carbono, especificamente o carbono tipo diamante.

Os filmes de carbono tipo diamante (DLC – *Diamond Like Carbon*) possuem uma série de propriedades que os tornam atraentes dentre as quais podem ser citadas o baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, alta resistividade elétrica, inércia química e elevada resistência à corrosão. O conjunto destas propriedades faz com que estes filmes sejam bastante empregados em aplicações tribológicas. Contudo, os filmes de DLC apresentam algumas desvantagens, tais como a fraca adesão resultante da elevada tensão interna e baixa estabilidade térmica (Grill, 1999; Morshed, *et al.*, 2003). Estes problemas podem ser solucionados pela dopagem com diferentes elementos metálicos tais como, Ti, Si, Ag, Mo, Cr, W ou Al (Vetter, 2014; Corbella, *et al.*, 2004).

Os filmes DLC podem ser considerados uma liga que apresenta ligações entre os átomos de carbono sp^3 , sp^2 e ligações entre átomos de carbono e hidrogênio, caso este se encontre presente. Como o nome sugere, os filmes DLC têm semelhanças com o diamante (*Diamond-like*) que provêm das ligações entre orbitais híbridos sp^3 dos átomos de carbono (Silva, 2013; Manhabosco, 2009; Dechandt, 2005; X. Shi *et al.*, 1997).

Recentes tecnologias para a deposição destes filmes são magnetron sputtering, arco catódico, e deposição de vapor químico assistida por plasma (PECVD) DC ou RF (rádio frequência) (Robertson, 2002; Corbella, *et al.*, 2011). Essas técnicas são baseadas no confinamento de elétrons produzido por campos magnéticos e/ou eventos de transferência de energia por indução (Lieberman e Lichtenberg, 1994). Mais barato e mais versátil que as técnicas supracitadas, o processo de plasma pulsado DC surge como uma tecnologia capaz de

produzir em larga escala filmes finos de a-C (carbono amorfo) a um baixo custo (Trava-Airoldi, *et al.*, 2009).

A deposição por plasma em gaiola catódica oferece a possibilidade da deposição de filmes finos, já que o *sputtering* dos átomos se dá sobre a gaiola e estes átomos “arrancados” podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra. Dessa forma, a gaiola deve ser confeccionada no material que se deseja depositar (Araújo, 2006).

O efeito do cátodo oco permite alcançar elevadas taxas de deposição de filmes finos de a-C:H (carbono amorfo hidrogenado) de até 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ sobre a superfície interna de geometrias cilíndricas (Lusk, *et al.*, 2008). Contudo, a geometria onde esse efeito é obtido não permite a aplicação em massa de tais filmes finos. Neste contexto, o confinamento eletrostático de plasma pode aumentar a densidade de elétrons a fim de estabilizar e focalizar a descarga luminescente para aplicações ópticas como lasers (Rólza, *et al.*, 1977; Arslanbekov, Kudryavtsev, Movtchan, 1996). Diferentes arranjos de gaiolas catódicas confinam elétrons por meio de um campo eletrostático. Em particular, o propósito da gaiola catódica é de fato uma coleção de multi-cátodos e multi-ânodos, que representa sobre um ponto de vista físico, uma geometria de confinamento eletrostático mais do que uma gaiola com furos ou um cátodo oco (Arslanbekov, Kudryavtsev, Movtchan, 1996).

No tocante à deposição de filmes DLC em substratos metálicos, os mesmos podem ser aplicados em aços ferramenta a fim de melhorar suas propriedades mecânicas e contribuir no aumento da vida útil desses aços. Um exemplo é o aço ferramenta AISI D2 utilizado em aplicações de trabalho a frio no segmento da indústria metal-mecânica, principalmente na indústria de conformação e corte a frio. O aço AISI D2 pode ser utilizado em matrizes e punções de conformação e corte, e em ferramentas para dobramento, repuxo, extrusão e pentes laminadores para roscas.

Neste trabalho, filmes finos de DLC foram depositados em substratos de aço AISI D2 utilizando a técnica de deposição a plasma com gaiola catódica, com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros de tratamento, tais como o tipo de material da gaiola, utilização do cátodo oco e atmosfera de tratamento, na deposição dos filmes finos em termos de estrutura, morfologia e dureza.

Os filmes depositados foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de analisar a uniformidade e regularidade do filme depositado, a microscopia óptica foi utilizada para medir a espessura da camada depositada, a difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia Raman foram utilizadas para evidenciar todas as

fases formadas e, também, foram realizados ensaios mecânicos de microdureza Vickers a fim de mostrar o aumento da dureza superficial das amostras tratadas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais conceitos e características da bibliografia associada ao tema desse trabalho. Este capítulo inicia com a abordagem dos aços ferramenta onde são apresentados tópicos sobre a principal forma de classificação desta categoria de aços, as características dos aços ferramenta para trabalho a frio e, também, o aço utilizado como substrato para a deposição dos filmes finos neste trabalho, o aço AISI D2. Na sequência, é apresentado o tópico sobre os filmes finos dando enfoque ao mecanismo de formação destes bem como as características de filmes finos carbonosos, em destaque, sobre os filmes DLC – *Diamond Like Carbon*. Em seguida são apresentados os tópicos sobre o plasma e as técnicas de deposição a plasma.

2.1 AÇOS FERRAMENTA

Os aços ferramenta constituem uma das bases do desenvolvimento dos processos industriais. Tal relevância nesse contexto se deu pela necessidade cada vez maior de se desenvolver ferramentas que suportem as mais altas e severas solicitações de serviço sem que haja a perda de desempenho e, ainda assim, mantendo sua vida útil por períodos cada vez mais longos. Iniciou-se, portanto, uma busca incisiva por novos materiais para ferramentas que atendam aos requisitos básicos de solicitação e eficiência.

Para Groover (2014), os aços ferramenta são uma classe de aços, por definição, com alto teor de liga, projetados para uso como ferramentas de corte industrial, matrizes e moldes. Nessas aplicações, eles devem ter alta resistência mecânica, dureza, dureza a quente, resistência ao desgaste e tenacidade ao impacto. Para obter tais propriedades, os aços ferramenta são tratados termicamente. As principais razões para os altos níveis de elementos de liga são (1) melhorar a temperabilidade, (2) reduzir a distorção durante o tratamento térmico, (3) ter dureza a quente, (4) formar carbeto metálicos duros para resistir à abrasão, e (5) aumentar a tenacidade.

Silva e Mei (2010) afirmaram que as relações entre solicitações, características e desempenho em uma ferramenta são extremamente complexas, o desenvolvimento de materiais e aços para ferramentas foi completamente empírico até o final da primeira metade do século XX. Como exemplos, podem ser citados o desenvolvimento dos aços rápidos, por Taylor, em 1900 e o desenvolvimento da série de aços D, para trabalho a frio, inicialmente concebidos como uma evolução dos aços para trabalho a quente.

Em virtude da grande evolução do conhecimento da inter-relação entre características e desempenho dos aços para ferramenta foi possível que seu desenvolvimento, seleção e produção se fizessem de forma bastante científica nos dias atuais.

Os aços comumente empregados na fabricação de ferramentas, punções ou matrizes, para operações de conformação por estampagem e forjamento a frio fazem parte da categoria dos aços ferramenta. Estes materiais evoluíram de uma simples liga de ferro e carbono (Fe-C) para materiais altamente ligados (METALS HANDBOOK, 1991).

Alguns dos principais elementos de liga adicionados aos aços para ferramentas e matrizes, dispostos na sua ordem aproximada de potencialidade para conferir as características principais a esses aços estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Habilidade dos elementos de liga em conferir certas características aos aços para ferramentas e matrizes.

Característica	Elementos de liga
Dureza a quente	W, Mo, Co (com W ou Mo), V, Cr, Mn
Resistência ao desgaste	V, W, Mo, Cr, Mn
Profundidade de endurecimento	Mn, Mo, Cr, Si, Ni, V*
Empenamento mínimo	Mo (com Cr), Cr, Mn
Tenacidade pelo refino de grão	V, W, Mo, Mn, Cr
(*) o vanádio fornece elevada profundidade de endurecimento se austenitizado a temperatura suficientemente elevada para dissolver o carboneto de vanádio	

Fonte: Adaptado de ROBERTS, G.; KRAUSS, G. e KENNEDY, R. (1998).

2.1.1 Classificação dos Aços Ferramenta

A escolha de um critério de classificação dos aços ferramenta em termos da composição química, como no caso da classificação SAE (*Society of Automotive Engineers*) /ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) para aços utilizados em construção mecânica, não era um critério viável de classificação dos aços ferramenta tendo em vista que as variações de composição química são extremamente amplas, mesmo para aços com aplicações semelhantes. Diante disso, uma das principais e amplamente utilizada classificação que mistura composição química, características de emprego e tipo de tratamento térmico, foi a forma de classificação mais adequada para classificar os aços ferramenta. Essa classificação foi desenvolvida pelo *American Iron and Steel Institute* – AISI. (CHIAVERINI, V.,1971; SILVA e MEI, 2010; ROBERTS, G.A; KRAUSS, G. e KENNEDY, R., 1998). A Tabela 2 apresenta esta classificação.

Tabela 2 - Classificação AISI dos aços ferramenta.

Símbolo - AISI	Grupo
W	Aços temperáveis em água
S	Aços resistentes ao choque
L	Aços para fins especiais
F	
P	
O	Aços para trabalho a frio
A	
D	
H1 a H19 – Ao cromo	Aços para trabalho a quente
H20 a H39 – Ao tungstênio	
H40 a H59 – Ao molibdênio	
T – Ao tungstênio	Aços rápidos
M – Ao molibdênio	

Fonte: Adaptado de SILVA e MEI (2010).

2.1.2 Aços Ferramenta para Trabalho a Frio

Dentro do campo dos processos de conformação mecânica, o trabalho a frio (também conhecido como conformação a frio) é a conformação dos metais realizada à temperatura ambiente ou ligeiramente acima, mas sempre abaixo da temperatura de recristalização (GROOVER, 2014).

Um processo de conformação conduzido a frio possui algumas vantagens consideráveis em comparação a um processo de trabalho a quente (realizado em temperaturas acima daquela de recristalização do material), essas incluem: (1) maior precisão, logo, tolerâncias mais estreitas que podem ser obtidas; (2) melhor acabamento superficial; (3) maiores resistência e dureza da peça devido ao encruamento; (4) a orientação de grãos desenvolvida durante a deformação faz com que possam ser obtidas propriedades direcionais desejáveis ao produto final; e (5) nenhum aquecimento do metal é necessário, o que economiza custos de equipamentos e combustíveis de fornos e permite maiores taxas de produção. Adicionalmente, alguns processos de conformação mecânica conduzidos a frio requerem pouca ou nenhuma operação de usinagem subsequente para atingir os detalhes de exatidão da peça final de projeto.

Os aços ferramenta para trabalho a frio são aços forjados usados nas operações de trabalho a frio onde a exigência de um cuidadoso controle dimensional é requerida, tais como matrizes para trabalho a frio (corte, estampagem de chapas, extrusão a frio, algumas operações de forjamento, compactação de pós metálicos, etc.) e ferramentas como brochas, alargadores e

peças como punções, calibres, etc. (CHIAVERINI, 1971; GROOVER, 2014; TOOL STEELS, 1998).

Obviamente, a resistência à perda de dureza pelo aumento da temperatura não é uma característica crítica para os aços para esta aplicação de trabalho, o que caracteriza uma vantagem do ponto de vista da manutenção das propriedades mecânicas.

Os aços para trabalho a frio da série D (*Die Steels*) são de alto cromo e alto carbono, possuindo elevada resistência ao desgaste (associada à presença de carbonetos de cromo) e baixíssima distorção (variação de forma e dimensões) no tratamento térmico, sendo, por isso, chamados algumas vezes de aços “indeformáveis”. O aço D2 é o mais popular dessa série em termos mundiais. (CHIAVERINI, 1971; SILVA e MEI, 2010).

2.1.2.1 Aço AISI D2

O aço AISI D2 é um aço ferramenta para trabalho a frio com maior aplicação no segmento da indústria metal-mecânica, principalmente na indústria de conformação e corte a frio. Pode ser tratado termicamente para durezas elevadas mantendo boa resistência à fratura. É um aço com alta penetração de dureza na têmpera e excelente estabilidade dimensional e de forma. É capaz de combinar dois ciclos de tratamento térmico diferentes, permitindo com isso o uso posterior de tratamentos superficiais, como a nitretação e o revestimento PVD (*Physical Vapor Deposition*). Devido a sua composição, contendo carbonetos duros de cromo, e sua elevada dureza após tratamento térmico, o aço D2 possui excelente resistência ao desgaste, tanto abrasivo quanto adesivo (GGD METALS; VILLARES METALS).

De acordo com Silva e Mei (2010) a melhor microestrutura para se obter desempenho satisfatório em aços para trabalho a frio é uma combinação de matriz composta por martensita de alto carbono revenida e uma dispersão uniforme de carbonetos duros de pequenas dimensões. O aço D2 possui essa microestrutura característica. A Figura 1 mostra a microestrutura de um aço D2 na condição de uso.

Na Figura 1 é possível observar a predominância de uma matriz martensítica e carbonetos primários são visíveis na micrografia óptica. O aumento da fração volumétrica de carbonetos depende da quantidade de carbono e da quantidade de elementos formadores de carbonetos presentes no aço, naturalmente. Silva e Mei (2010) relataram que os aços da série D são extremamente suscetíveis à segregação durante a solidificação dos lingotes, resultando em estruturas de carbonetos pouco favoráveis.

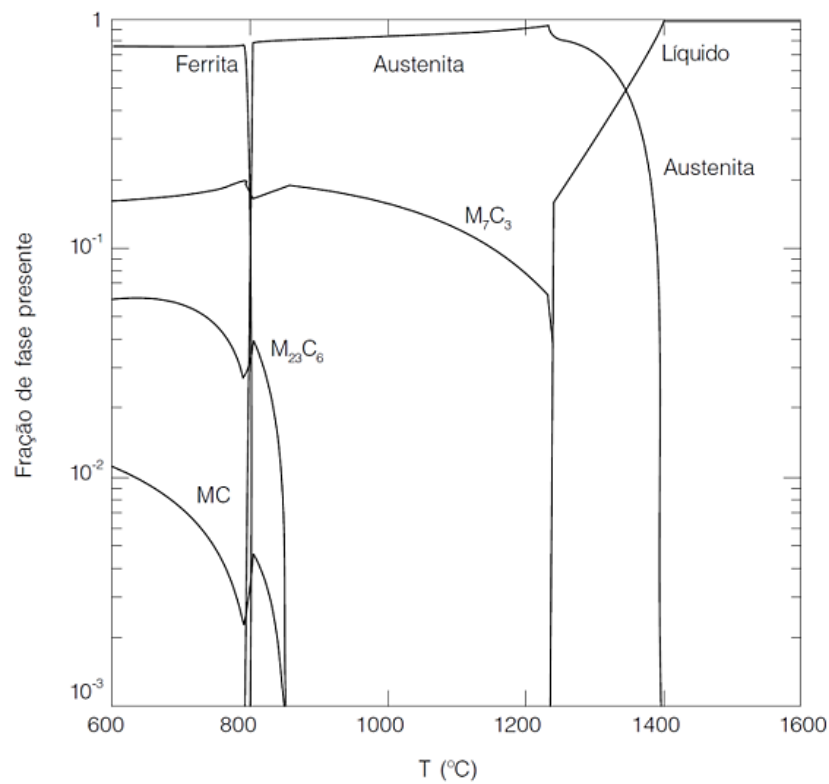
Figura 1 - Microestrutura típica de aço D2 para trabalho a frio.



Fonte: SILVA e MEI (2010)

Contudo, com a evolução estrutural desses aços, é possível conseguir o equilíbrio de cada fase presente nos aços dessa série em função da temperatura. A Figura 2 mostra as fases presentes em equilíbrio em um aço D2 em função da temperatura.

Figura 2 - Fases presentes em equilíbrio em aço D2, em função da temperatura.



Fonte: SILVA e MEI (2010)

O diagrama apresentado na Figura 2 representa a fração de cada fase presente (a soma das frações é igual à unidade) em escala logarítmica. A solidificação, em equilíbrio, envolveria a formação de austenita primária, seguida de um eutético entre austenita e o carboneto M_7C_3 . A quantidade de carboneto precipitado aumenta com a redução da temperatura. $M_{23}C_6$ e MC precipitam a partir da austenita com a redução da temperatura. A transformação da austenita em ferrita ocorre em torno de 800 °C.

2.2 FILMES FINOS

Uma alternativa bastante viável para a melhoria das propriedades de corte, resistência e aumento da vida útil de ferramentas se dá por meio da deposição de filmes finos (revestimentos) sobre a superfície de tais ferramentas. Esse procedimento de alteração superficial é realizado por meio de tratamentos termoquímicos que são processos que visam a adição, por difusão, de elementos químicos (carbono, nitrogênio, boro, entre outros) na superfície do aço.

Wasa *et al.* (2004) definem um filme fino como um material de baixa espessura criado por condensação de espécies atômicas, moleculares ou iônicas da matéria e que possuem espessura menor que alguns micrometros (μm).

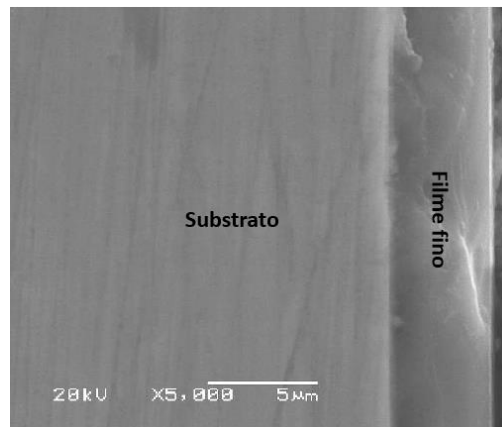
Para Vetter *et al.* (1996) os filmes finos são vantajosos não apenas para reduzir o desgaste das ferramentas, mas também para melhorar a qualidade superficial do produto conformado, para aumentar a produtividade e para diminuir o uso de lubrificantes. No trabalho de Vetter *et al.* os autores observaram um aumento de 3 a mais de 100 vezes em relação à vida útil de ferramentas com revestimento comparadas com não revestidas.

No trabalho de Murakawa *et al.* (1995) os autores chegaram a uma produção de 5000 peças de alumínio produzidas pelo processo de conformação por estampagem, sem a presença de lubrificação, com uma ferramenta com revestimento de DLC (*Diamond Like Carbon* – carbono tipo diamante), contra a produção de apenas 5 peças com ferramenta sem revestimento e sem lubrificação.

Para ferramentas de conformação a frio, os filmes mais utilizados são depositados pela técnica de deposição física de vapor (PVD), uma vez que por meio desse processo a deposição ocorre a temperaturas de aproximadamente 250 a 500 °C, fazendo com que o material do substrato não perca suas propriedades mecânicas devido a um aquecimento excessivo (MENDES, 2009).

A Figura 3 mostra uma micrografia por MEV de um filme fino.

Figura 3 - Micrografia da seção transversal por MEV de um substrato de Ti6Al4V com filme DLC.



Fonte: Adaptado de MANHABOSCO (2009).

2.2.1 Mecanismo de Formação

Wasa (2004) estabelece que qualquer processo de deposição de filmes finos envolve as seguintes etapas:

- a) Produção adequada de espécies atômicas, moleculares ou iônicas;
- b) O transporte destas espécies ao substrato através de um meio;
- c) A condensação sobre o substrato, diretamente ou através de uma reação química e/ou eletroquímica, para formar um depósito sólido.

A sequência básica definida por Wasa (2004) para a deposição de filmes finos ocorre da seguinte maneira:

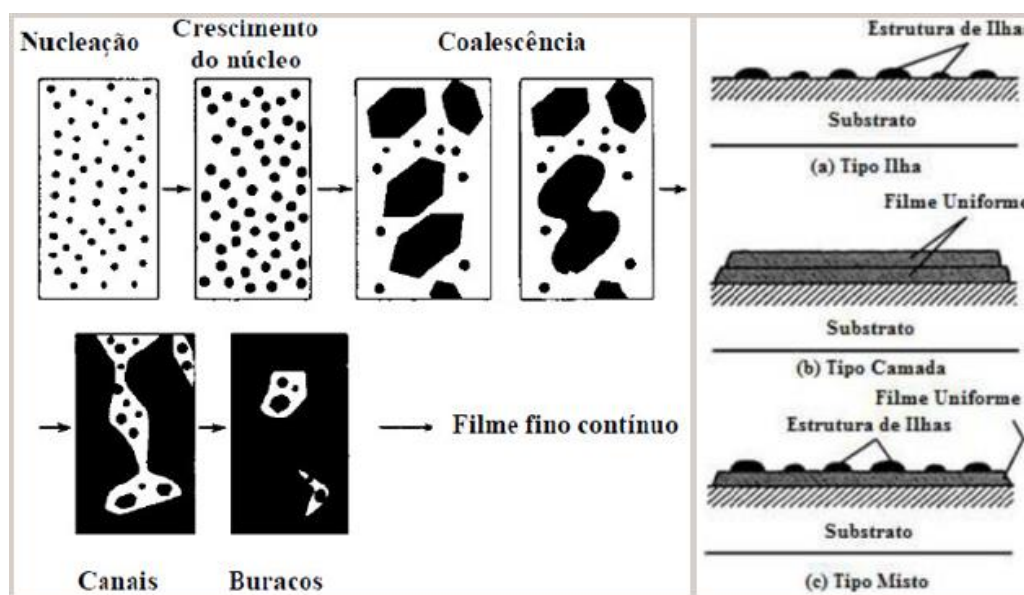
- I) As espécies unitárias, por impactar o substrato, perdem o seu componente de velocidade normal no substrato (desde que a energia incidente não seja muito alta) e são fisicamente adsorvidas na superfície do substrato;
- II) As espécies adsorvidas não estão em equilíbrio térmico com o substrato e inicialmente se movem sobre a superfície do substrato. Nesse processo, eles interagem entre si, formando aglomerados maiores;
- III) Os agrupamentos ou clusters, como são chamados, são termodinamicamente instáveis e tendem a dissolver com o tempo, dependendo dos parâmetros de deposição. Os parâmetros de deposição são ajustados de modo que um aglomerado colida com outras espécies adsorvidas antes de ser dissolvido e comece a crescer em tamanho. Depois de atingir certo tamanho crítico, o cluster torna-se termodinamicamente estável, superando as barreiras da nucleação. Esta etapa envolve a formação de agrupamentos estáveis adsorvidos quimicamente; inicia-se então a fase de nucleação.
- IV) Os núcleos críticos crescem em número e em tamanho, até uma densidade de saturação, atingindo a nucleação. A densidade de nucleação e o tamanho médio do núcleo dependem de uma série de parâmetros, tais como a energia das espécies que colidem entre si, a taxa de impacto, as energias de ativação de adsorção, desorção, difusão térmica, temperatura, topografia e natureza química do substrato. Um núcleo pode crescer tanto em paralelo ao substrato por meio de difusão superficial das espécies adsorvidas, como perpendicular a ela por colisão direta das espécies incidentes. No entanto, em geral, a taxa

- de crescimento lateral nesta fase é muito mais elevada do que o crescimento perpendicular. Os núcleos cultivados são chamados de ilhas.
- V) A etapa seguinte ao processo de formação da película é o estágio de coalescência, em que as pequenas ilhas iniciam o processo de englobamento de outras, numa tentativa de reduzir a área não depositada. Esta tendência para formar maiores ilhas, por termoaglomeração, é melhorada através do aumento da mobilidade de superfície das espécies adsorvidas, por exemplo, através do aumento da temperatura do substrato. Em alguns casos, a formação de novos núcleos pode ocorrer em áreas recentemente expostas como consequência da coalescência.
- VI) Ilhas maiores crescem juntas, deixando canais e furos no substrato descoberto. A estrutura dos filmes nesta fase descontínua muda de tipo ilha para o tipo rede porosa. O preenchimento dos canais e furos forma um filme completamente contínuo.

Assim, o processo de crescimento pode ser resumido como um processo estatístico de nucleação, crescimento de superfície de difusão controlada dos núcleos tridimensionais, formação de uma estrutura de rede e o preenchimento superficial do substrato para formar uma película contínua.

Dependendo dos parâmetros termodinâmicos de deposição e da superfície do substrato, as fases de nucleação e de crescimento inicial podem ser descritas como (a) tipo ilha, chamado de Tipo Volmer-Weber, (b) tipo de camada, chamada de Tipo Frank-van der Merwe, e (c) tipo misto, denominado Stranski-Krastanov. A Figuras 4 mostra as etapas de formação de um filme fino (à esquerda) e as formas dos filmes depositados (à direita).

Figura 4 - Representação esquemática da sequência de etapas na formação de um filme e as formas dos filmes depositados.



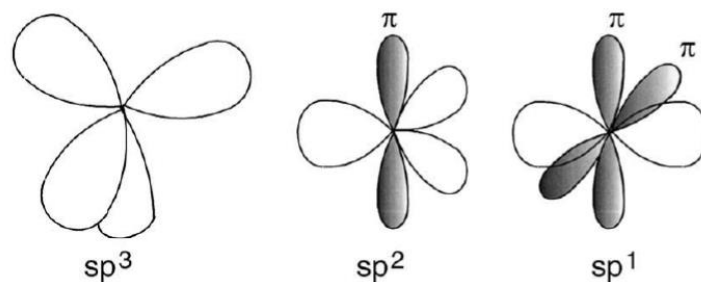
Fonte: Adaptado de TENTARDINI (2004) e WASA (2004).

2.2.2 Filmes Finos Carbonosos

Filmes finos à base de carbono despertam bastante interesse dentro do campo da engenharia mecânica e de materiais devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas e potencial aplicação em vários segmentos tais como na indústria metal-mecânica, construção civil, e, também aplicações médicas.

Dentre a categoria de filmes finos carbonos, uma classe especial e muito utilizada nos dias atuais é a dos filmes DLC (*Diamond Like Carbon*). O DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 (ROBERTSON, 2002; DEARNALEY e ARPS, 2005). O carbono forma uma grande variedade de estruturas, cristalinas e desordenadas, por existir em três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 , podendo, ainda, conter ou não grandes porcentagens de hidrogênio (SILVA, 2013; ROBERTSON, 2002). A Figura 5 apresenta a distribuição espacial dos orbitais eletrônicos dos estados híbridos do carbono (ROBERTSON, 2002; ROBERTSON, 2008; WEI e NARAYAN, 2000).

Figura 5 - Representação esquemática das três formas de ligação do carbono.



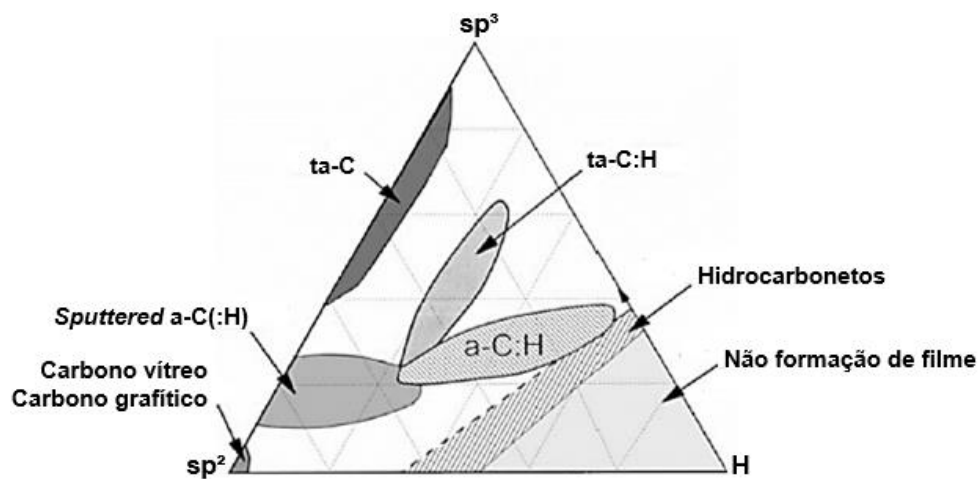
Fonte: ROBERTSON (2002).

Para Dechandt (2005), em virtude de suas ligações os filmes de DLC podem ser classificados em três grupos:

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

A Figura 6 mostra o diagrama de fase ternária desenvolvido por Jacob e Moller que apresenta os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 e de hidrogênio.

Figura 6 - Diagrama de fase ternária das ligações de carbono amorfo.



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

As propriedades dos filmes DLC dependem fortemente do teor de hidrogênio no filme e da razão entre o número de ligações sp^3/sp^2 , a qual depende significativamente do processo e dos parâmetros utilizados na deposição (MANHABOSCO, 2009). A Tabela 3 apresenta algumas propriedades associadas às diferentes fases do carbono.

Tabela 3 - Propriedades de diferentes fases do carbono.

	Diamante	Grafite	a-C	a-C:H	ta-C
Estrutura cristalina	Cúbica	Hexagonal	Amorfo	Amorfo com pequenas regiões cristalinas com ligações sp^2 e sp^3	Regiões cristalinas com ligações sp^2 e sp^3
Fração de orbitais híbridos	100% sp^3	100% sp^2		(40-75)% sp^3 (25-60)% sp^2 ~ 2% sp^1	> 75% sp^3
Densidade (g/cm^3)	3,515	2,267	1,6-2,0	1,6-2,0	3,0-3,3
Quantidade de H (H/C)	0,001-0,01			0,15-0,6	
Dureza (GPa)	79-102	Macio	15	15-50	30-80

Fonte: STARYGA e BAK (2005); VOEVODIN e DONLEY (1996); MARTIN e BENDAVID (2001).

2.3 O PLASMA

O quarto estado da matéria, o plasma, pode ter seu significado atribuído como sendo um gás parcialmente ionizado, ou seja, um gás que contém espécies neutras (átomos e/ou moléculas) e eletricamente carregadas (elétrons, íons positivos e íons negativos). O processo de ionização do gás pode ser realizado de maneira simples, aplicando-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio onde a pressão seja pequena e exista um campo elétrico mínimo. Esse processo de ionização é possível, pois em qualquer volume de gás existem íons e elétrons livres, os quais podem ser acelerados pelo campo elétrico entre os eletrodos (CHAPMAN, 1980; OSSNAGEL, 1989).

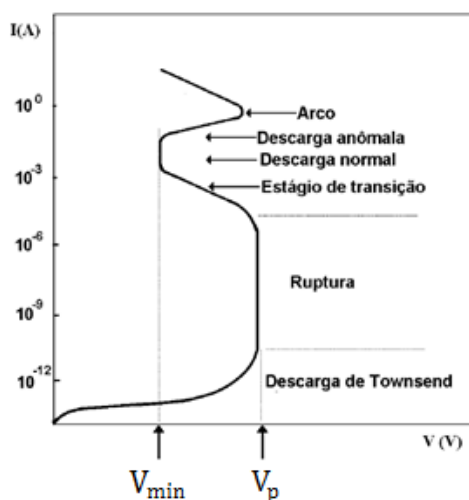
Howatson (1965) estabelece que nesse processo de aceleração dos íons e elétrons presentes na mistura gasosa, colisões destes com as espécies do gás podem resultar na ionização ou excitação das espécies neutras, dependendo dos níveis de energia transferidos nestas colisões. As espécies que sofrem o processo de excitação, com posterior relaxamento e emissão de fótons de luz, são as responsáveis pela luminescência característica dos processos a plasma.

Quando a influência de um campo elétrico é inserida na atmosfera gasosa os íons e elétrons livres são acelerados, assim um gás não condutor se transforma em um gás ionizado, e as colisões entre os elétrons energizados e os átomos do gás resultam na produção de mais íons e elétrons através da seguinte equação (ALVES Jr, 2001):



Onde G^0 é o átomo deste gás ou molécula do gás no estado fundamental e G^+ representa um íon deste gás.

Com esse processo de produção de íons e elétrons ocorre a geração de uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre os dois eletrodos e a intensidade do campo elétrico altera o regime da descarga conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Curva característica de tensão vs. corrente.

Fonte: Adaptado de ALVES Jr. (2001).

Na Figura 7, V_{\min} e V_p representam a tensão mínima e a tensão de ruptura, respectivamente. Nessa curva podem ser destacadas três regiões distintas. Fazendo-se uma análise dessa curva é possível observar, para a primeira região, valores baixos de corrente devido a uma quantidade muito pequena de partículas que se encontram ionizadas. Nesta região a resistência elétrica do gás é alta de modo que espécies de cargas livres no interior da câmara não sejam facilmente conduzidas e, assim, nesse momento o gás possui um comportamento de mau condutor.

Prosseguindo com o aumento da tensão, Nunes Filho (2011) afirma que a velocidade dos íons e elétrons que serão neutralizados nos eletrodos também aumentará. Desta forma o coeficiente de recombinação aumentará e a taxa de aumento da corrente com a voltagem diminuirá. Se o ritmo de produção de íons e elétrons permanecer constante e ainda aumentar a voltagem, uma condição limite é atingida, de forma que todos os elétrons e íons chegam aos eletrodos antes de eventuais recombinações, gerando uma corrente de saturação.

A partir do ponto de saturação e com a continuação do aumento da tensão entre os eletrodos, ocorre o aumento da corrente devido à energia que os elétrons possuem que é utilizada para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais. Dessa forma, uma tensão de ruptura V_p é gerada como resposta do circuito externo.

A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura é denominada descarga de “Townsend”. Neste momento o gás toma um aspecto brilhante. Assim, as espécies ativas do plasma, fótons, íons e partículas neutras, começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga autossustentada (ALVES Jr, 2001).

O gás que antes se comportava como um mau condutor teve a sua rigidez dielétrica rompida e agora apresenta características de um bom condutor, permitindo o fluxo da corrente aplicando uma tensão de menor intensidade que aquela usada para a geração da descarga. Essa região caracteriza a “descarga normal”.

Conforme a tensão continua aumentando, tem-se uma corrente elétrica como função diretamente proporcional à tensão para uma pressão constante. Esta região é chamada de “anormal” ou “anômala”. Os processos de deposição por plasma utilizam este tipo de descarga, pois o mesmo tem maior densidade de corrente e, portanto, maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial mais uniforme (ALVES Jr, 2001).

Para Chapman (1980) e Lourenço (2004), se a partir da região anômala for aplicada cada vez mais tensão aos eletrodos, pode haver o risco de se atingir a tensão crítica, para a qual o regime de descarga anormal muda abruptamente para o regime de transição e estabelece-se o regime de descarga de arco. Nesse instante, são atingidos altos valores de intensidade de corrente, o que proporciona um aquecimento elevado do cátodo em virtude das colisões dos íons sobre ele. Com a grande elevação de temperatura (superiores a 3000°C), o cátodo passa a emitir elétrons por emissão termiônica, contribuindo assim para a passagem de regime, com conseqüente queda da diferença de potencial e repentino aumento da corrente.

2.3.1 Sputtering da Superfície

O processo de *sputtering* consiste no bombardeamento de íons e átomos energizados na superfície do material. Smentkowski (2000), afirma que para que haja a ocorrência do *sputtering* é necessário que os íons e átomos tenham energia maior ou igual à energia de ligação dos átomos da superfície que será tratada.

Os átomos e íons que são ejetados da superfície, são removidos segundo uma taxa de *sputtering*. Essa taxa é definida como o número médio de átomos removidos da superfície por íon incidente e a mesma é função da energia de bombardeamento, das massas, do tipo das espécies incidentes e do ângulo de incidência. De acordo com Chapman (1980), para energias menores que 1 kV, a taxa de *sputtering* (S_y) é dada pela seguinte expressão:

$$S_y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \cdot \frac{4 \cdot m_i \cdot m_t}{(m_i + m_t)^2} \cdot \frac{E}{U_0} \quad (2)$$

Onde α é uma constante de proporcionalidade que varia com m_i/m_t , m_i corresponde à massa do íon incidente, m_t é a massa do átomo alvo, E corresponde à energia de bombardeamento e U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície. Para que ocorra o *sputtering* $E \geq U_0$.

2.3.2 O Efeito de Cátodo Oco

De acordo com Daudt (2012) o efeito de cátodo oco surge quando as superfícies de furos, canaletas ou de superfícies planas estão posicionadas a uma distância próxima o suficiente para que ocorra a sobreposição das regiões luminescentes do plasma. O confinamento de elétrons nestas regiões e a oscilação destes, causam a ionização e a excitação adicional dos átomos. Quando a descarga inicia, a região luminescente é confinada dentro da cavidade, onde uma elevada densidade de partículas pulverizadas e evaporadas são produzidas e ejetadas da cavidade, devido ao fluxo de gás.

Para Araújo (2006) quando as luminescências negativas de cátodos paralelos se sobrepõem, o brilho se torna mais intenso. Esta situação indica o surgimento do regime de cátodo oco. O efeito de cátodo oco para uma determinada composição de gases do plasma depende consideravelmente da pressão e do diâmetro do furo, assim, esse aspecto visual surge apenas em uma faixa estreita de pressão. Se o diâmetro do furo for menor que o comprimento da zona escura do cátodo (bainha catódica), não haverá a formação da descarga luminescente no seu interior.

A Figura 8 mostra o aspecto visual de cátodo oco em um cilindro onde é possível observar o aumento da intensidade da descarga luminescente no interior do cilindro.

Figura 8 - Efeito de cátodo oco em um cilindro.

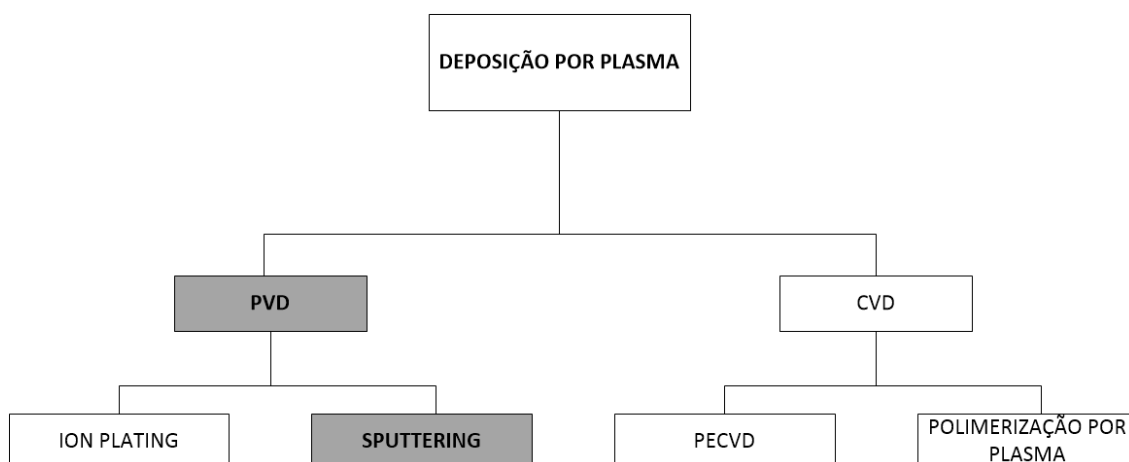


Fonte: DAUDT (2012).

2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO A PLASMA

Para Alves Jr. (2001) os diversos métodos de deposição por plasma são distribuídos em diferentes famílias que podem estar associados com a energia das partículas, aplicação, semelhança de configuração, etc. Um organograma que apresenta as principais técnicas de deposição por plasma com a divisão básica entre famílias de processos de deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD) está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Processos de deposição por plasma.



Fonte: Adaptado de ALVES Jr. (2001).

2.4.1 Deposição Química de Vapor – CVD

Para Daudt (2012) a técnica de CVD consiste na deposição de filmes sólidos em substrato a partir de gases precursores. Esse processo ocorre por meio da pulverização da substância a ser depositada, onde o vapor é termicamente decomposto em átomos e moléculas, que podem reagir com outros gases, vapores, ou líquidos a fim de produzir um filme sólido na superfície do substrato.

As reações ocorrem em uma câmara fechada. O produto da reação (seja um metal ou um composto) nucleia e cresce sobre a superfície do substrato formando o revestimento. Muitas reações de CVD requerem calor. Entretanto, dependendo dos reagentes envolvidos, a reação pode ser induzida por outras fontes de energia, como a luz ultravioleta ou o plasma. O processo de CVD inclui ampla faixa de pressão e temperatura, e pode ser aplicado à grande variedade de revestimentos e materiais do substrato.

Um processo CVD modificado por plasma caracteriza um dos processos de deposição química de vapor conhecido como deposição química de vapor assistida por plasma (PACVD)

– *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*). Neste processo é utilizado um plasma frio gerado a partir de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos. A principal vantagem de utilizar plasma nos processos CVD é a possibilidade de criar espécies reativas através do plasma, que permitem a obtenção de novos materiais e boas taxas de deposição, em baixas temperaturas, o que não é possível na técnica convencional de CVD (WASA, 2004).

2.4.2 Deposição Física de Vapor – PVD

A deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* — PVD) é o processo no qual um material é convertido à sua fase vapor numa câmara de vácuo e condensado na superfície do substrato como uma camada muito fina. A PVD pode aplicar uma grande gama de materiais de revestimentos: metais, ligas, cerâmicas e outros compostos inorgânicos, e mesmo certos polímeros. Os possíveis substratos incluem metais, vidros e polímeros. Assim, o processo de PVD representa uma tecnologia de revestimento versátil, aplicável a uma combinação quase ilimitada de substâncias de revestimento e materiais do substrato.

Todos os processos de deposição física de vapor consistem nas seguintes etapas: (1) síntese do vapor de revestimento, (2) transporte do vapor até o substrato e (3) condensação do vapor sobre a superfície do substrato. Estas etapas são geralmente desenvolvidas numa câmara de vácuo, de modo que a evacuação da câmara deve preceder o processo de PVD. A síntese do vapor de revestimento deve ser realizada por um dos diversos métodos, tal como o aquecimento por resistência elétrica ou por bombardeamento iônico para vaporizar um sólido.

Na maioria das aplicações, esses processos PVD são utilizados para deposição de filmes ou películas com espessura variando da ordem de grandeza de nanômetros até micrometros, sendo que neste segundo caso, na formação de revestimentos com multicamadas ou muito espessos (SOUSA NETO, 2015).

O processo PVD mais empregado é o processo de deposição por *Sputtering*, principal processo de deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD).

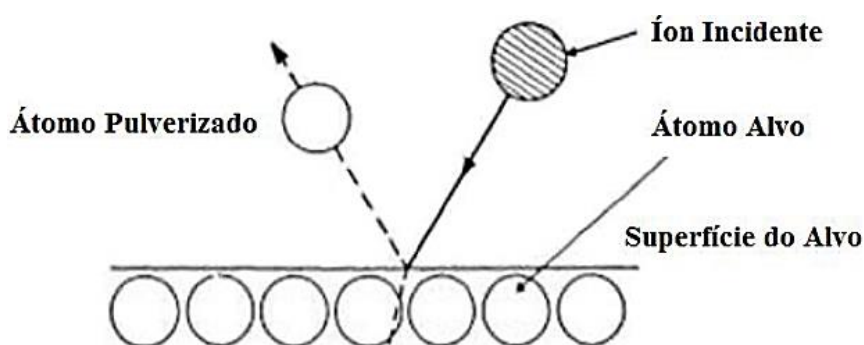
2.4.2.1 Deposição por *Sputtering*

Se a superfície de um sólido é bombardeada por partículas com energia bastante alta, os átomos individuais da superfície podem adquirir energia suficiente, devido à colisão, para serem ejetados da superfície por transferência de momento. Este processo é chamado *sputtering*. A forma mais adequada de dotar as partículas de alta energia é com gás ionizado

por meio de um campo elétrico criado por uma diferença de potencial para formar o plasma (GROOVER, 2014).

O plasma utilizado no sputtering pode ser confinado próximo ao alvo, ou preencher a região entre o alvo e o substrato. O alvo pode ser um elemento, uma mistura, uma liga, ou um composto. O material é vaporizado com a composição do volume do alvo. O alvo pode ser montado de modo a ser vaporizado em qualquer direção (DAUDT, 2012). A Figura 10 mostra um esquema do processo de pulverização catódica ou *sputtering*.

Figura 10 - Esquema do processo de *sputtering*.



Fonte: Adaptado de Wasa (2004).

Se a diferença de potencial aplicada entre os dois eletrodos é oriunda de uma fonte de tensão contínua, somente materiais condutores podem ser utilizados como alvo. Contudo, quando se utiliza alternância de polarização, tanto materiais condutores como isolantes podem ser depositados (ALVES Jr., 2001; DAUDT, 2012).

Um processo derivado do *sputtering* é o *sputtering* reativo. Neste, o gás neutro é substituído por um gás ativo (O_2 , N_2 , NH_3 , etc) na atmosfera do plasma que reage com os átomos arrancados do alvo. Esse processo proporciona a deposição de um filme composto pelos átomos arrancados do alvo com a incorporação dos átomos do gás reativo (ALVES Jr., 2001). A técnica de *sputtering* reativo permite a deposição de nitretos, carbetos e carbonitretos utilizando uma fonte de tensão contínua (MORETTO, 2004; SOETHE, 2004).

A taxa de deposição pela técnica de *sputtering* é muito baixa. Dessa forma, uma alternativa para elevar essa taxa é o processo de *magnetron sputtering* (CHAPMAN, 1980). Este processo consiste em colocar ímãs permanentes nas proximidades do alvo para atuarem como armadilhas de elétrons. Devido ao aprisionamento de elétrons na região próxima ao alvo, o plasma também ficará restrito à mesma (BILAC e FARAH, 1991). Outros métodos de

deposição por *sputtering* incluem: tríodo *magnetron sputtering*, *sputtering* via rádio frequência, bias *sputtering* (WASA, 2004).

Geralmente a remoção de átomos de uma superfície por *sputtering* não ocorre uniformemente sob a área bombardeada. Assim, durante o *sputtering*, a superfície desenvolverá uma topografia que é totalmente diferente daquela do estado original. Outro inconveniente associado ao processo convencional de *sputtering*, além da não uniformidade do filme, inclui o efeito de bordas que consistem em anéis de restrição na região próxima às bordas da peça. Esses anéis podem ser detectados visualmente por uma coloração não uniforme na superfície tratada termoquimicamente e são caracterizados por falha na camada, como a queda acentuada de microdureza na região das bordas da peça (ALVES Jr., 2001).

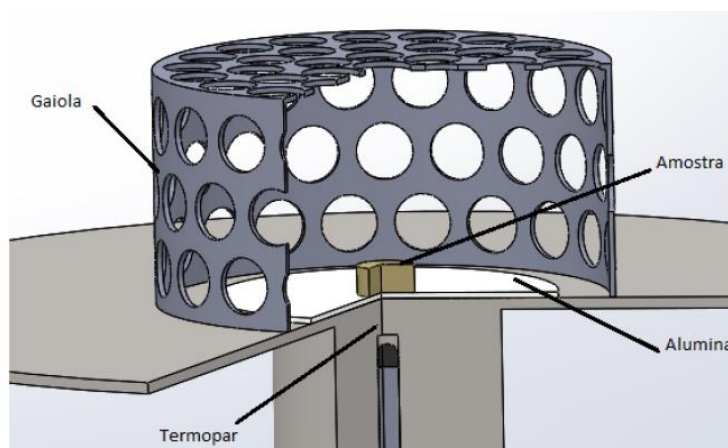
Nesse sentido, uma variação do processo de *sputtering* reativo foi desenvolvida a fim de eliminar esses defeitos oriundos do processo convencional de *sputtering*, tal variação é conhecida como técnica de deposição por plasma em gaiola catódica.

2.4.2.2 Deposição a Plasma com Gaiola Catódica

Essa técnica, cujo código de depósito de patente é PI0603213-3, utiliza uma gaiola com geometria bem definida onde o efeito de multi-cátodos cilíndricos é utilizado para a obtenção de revestimentos e tratamentos superficiais tridimensionais, satisfazendo uma série de deficiências do sistema de cátodo oco único, como a necessidade de um sofisticado sistema de controle do posicionamento e/ou rotação das amostras a serem tratadas (ARAÚJO, 2006).

Nessa técnica, a gaiola funciona como cátodo na qual é aplicada uma diferença de potencial que age apenas na gaiola, pois a amostra permanece isolada (em potencial flutuante) por estar disposta sobre um disco isolante (alumina). Assim, os inconvenientes do plasma DC convencional como efeito de bordas e abertura de arcos atingem apenas a gaiola, permitindo o tratamento de peças com geometrias complexas, pois além de minimizar esses efeitos indesejáveis, reduz significativamente o gradiente térmico nas amostras. Tendo, ainda, como principal vantagem a formação de uma camada uniforme, independente do formato e do tamanho da peça. (SOUSA, 2006; SOUSA, 2007). A Figura 11 mostra uma representação esquemática da disposição espacial da amostra e da gaiola no porta-amostras.

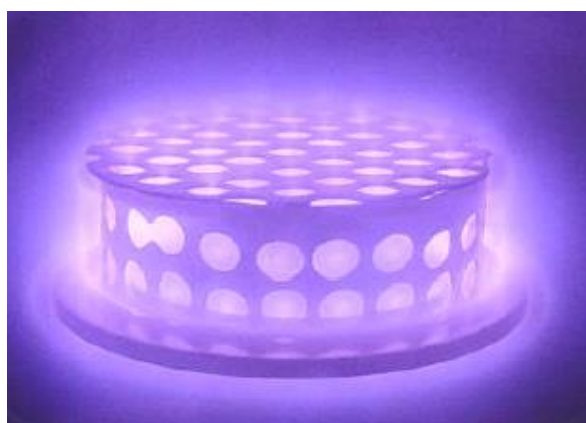
Figura 11 - Disposição espacial da amostra e da gaiola sobre o porta-amostras.



Fonte: Adaptado de Sousa *et al.* (2007).

Em condições específicas de pressão de trabalho, na ordem de 2,5 mbar, é possível observar a formação do plasma na superfície da gaiola bem como a intensificação luminosa deste em cada furo da gaiola. Para Sousa (2006) este efeito, típico do cátodo oco, apresenta um direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola, semelhante a multi-cátodos cilíndricos, devido à diferença de potencial entre essas regiões. A Figura 12 mostra o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola, destacando a intensificação luminosa do plasma em cada furo.

Figura 12 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola.



Fonte: Adaptado de Sousa (2007).

Os átomos arrancados da superfície da gaiola podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra. Nesse sentido, a gaiola deve ser confeccionada no material do qual se deseja depositar (ARAÚJO, 2006). A técnica deposição por plasma com gaiola catódica se mostra como uma técnica dual

que permite tanto a nitreção como a deposição de um filme em um substrato, e, assim, uma melhor adesão entre o filme e o substrato (DAUDT, 2012).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo traz a especificação das amostras e o procedimento de preparação das mesmas; os materiais das gaiolas catódicas e os parâmetros de tratamento das amostras; as características básicas do aparato utilizado para a realização do tratamento de deposição dos filmes finos; e, por fim, as técnicas de caracterização das amostras tratadas.

3.1 AÇO AISI D2

As amostras utilizadas como substrato para a deposição dos filmes DLC são de aço ferramenta AISI D2. Este é um aço para trabalho a frio sendo o mesmo de alto cromo e alto carbono, possuindo elevada resistência ao desgaste e a alta estabilidade dimensional. Esses aços podem ser empregados em ferramentas que exijam alta resistência ao desgaste como matrizes para estampagem, cunhagem e repuxo, rolos laminadores de roscas, centros para tornos, punções e calibres. A composição química do aço D2 é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química do aço AISI D2.

Aço	C	Si	Cr	Mo	V	Fe
AISI D2	1,50	0,30	12,0	0,95	0,90	Balanço

Fonte: VILLARES METALS (Catálogo Técnico).

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho foram utilizadas 10 (dez) amostras de aço ferramenta AISI D2. Inicialmente, as amostras foram cortadas sob a forma de discos apresentando dimensões de 20 mm de diâmetro e 6 mm de altura com a utilização de uma cortadeira metalográfica pertencente ao curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

Após o corte, a amostra foi lixada com lixas d'água de granulometria 180, 360, 400, 600 e 1200 Mesh. Em seguida, foi polida em disco de feltro com pasta de alumina para adquirir um aspecto de espelho. Posteriormente, a amostra polida foi limpa em uma solução de acetona durante 10 minutos em um equipamento de ultrassom. Após a etapa de limpeza, a amostra foi seca com o auxílio de um secador.

Após a etapa de corte, o procedimento de preparação das amostras descrito anteriormente foi realizado antes de cada tratamento especificamente para a amostra a ser tratada no respectivo dia de tratamento.

3.3 GAIOLA CATÓDICA

Primariamente, para a deposição dos filmes finos, utilizou-se uma gaiola catódica de grafita de dimensões 50 mm de diâmetro, 35 mm de altura e espessura de 5 mm. O diâmetro dos furos é de 9 mm e a distância entre os centros dos furos adjacentes é de 15 mm. O preparo da gaiola de grafita para o processo de deposição consiste apenas em um leve lixamento, sem a presença de água, para remover eventuais impurezas oriundas de tratamentos anteriores.

O material da tampa da gaiola foi variado sendo empregado, em alguns tratamentos, a gaiola de grafita com tampa de grafita ou com tampa de titânio. Alguns tratamentos foram realizados sem a presença de tampa sobre a gaiola de grafita. A Figura 13 mostra (a) a gaiola de grafita, e (b) a tampa de titânio.

Figura 13 – Imagens da (a) Gaiola de grafita e (b) tampa de titânio.



Fonte: Autoria Própria (2016).

A fim de aumentar a taxa de deposição de compostos durante o tratamento, um cátodo oco de aço inox de 70 mm de diâmetro e 50 mm de altura foi utilizado. O mesmo, quando considerado como parâmetro de tratamento, foi posicionado de forma concêntrica englobando o sistema gaiola catódica + amostra. A Figura 14 mostra o cátodo oco de aço inox utilizado no processo de deposição dos filmes finos.

Figura 14 – Imagem do cátodo oco de aço inox.

Fonte: Aatoria Própria (2016).

3.4 PARÂMETROS DE TRATAMENTO

Após a etapa de preparação das amostras as mesmas foram tratadas termoquimicamente por meio da técnica de deposição a plasma com gaiola catódica obedecendo as condições de tratamento dispostas na Tabela 5. Nesta tabela, entende-se por gaiola de grafita o conjunto formado pelo cilindro de grafita mais a tampa de grafita.

Tabela 5 - Parâmetros de tratamento para a deposição com gaiola catódica em aço D2.

Amostra	Gaiola	Cátodo Oco	Atmosfera (sccm)	Pressão (torr)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	Grafita	Não	100 H ₂ / 100 Ar	1,5	450	5
2		Sim	75 H ₂ / 25 Ar			
3	75 H ₂ / 25 Ar					
4	75 H ₂ / 25 N ₂					
5	25 Ar / 25 N ₂ / 50 H ₂					
6	75 H ₂ / 25 N ₂					
7	Não		75 H ₂ / 25 Ar			5
8	Grafita Tampa de Ti	Sim	75 H ₂ / 25 Ar			
9			75 H ₂ / 25 N ₂			
10			50 H ₂ / 50 Ar			

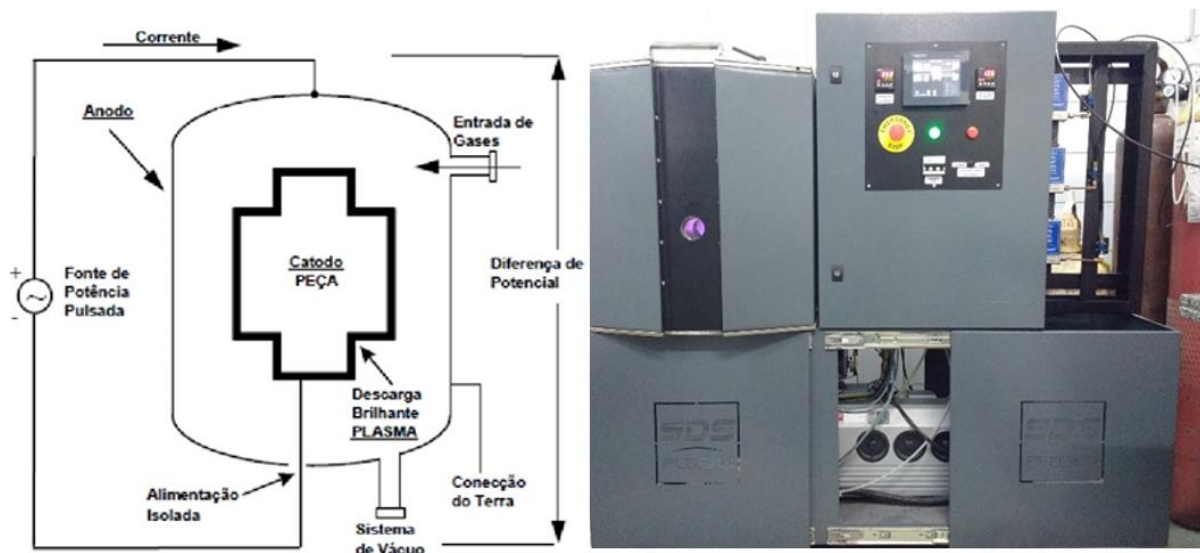
Fonte: Aatoria Própria (2016).

3.5 O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO A PLASMA

O sistema utilizado para a deposição dos filmes finos consiste em um reator (câmara de vácuo), tendo como periféricos um conjunto de sensores eletrônicos, um sistema de alimentação de gases e uma fonte de tensão. Este equipamento pertence ao Laboratório de

Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) lotado no Centro de Ciências da Natureza (CCN) da Universidade Federal do Piauí (UFPI). A Figura 15 mostra o esquema de um reator de nitretação a plasma e o aspecto visual do equipamento utilizado para a realização do tratamento de deposição dos filmes finos.

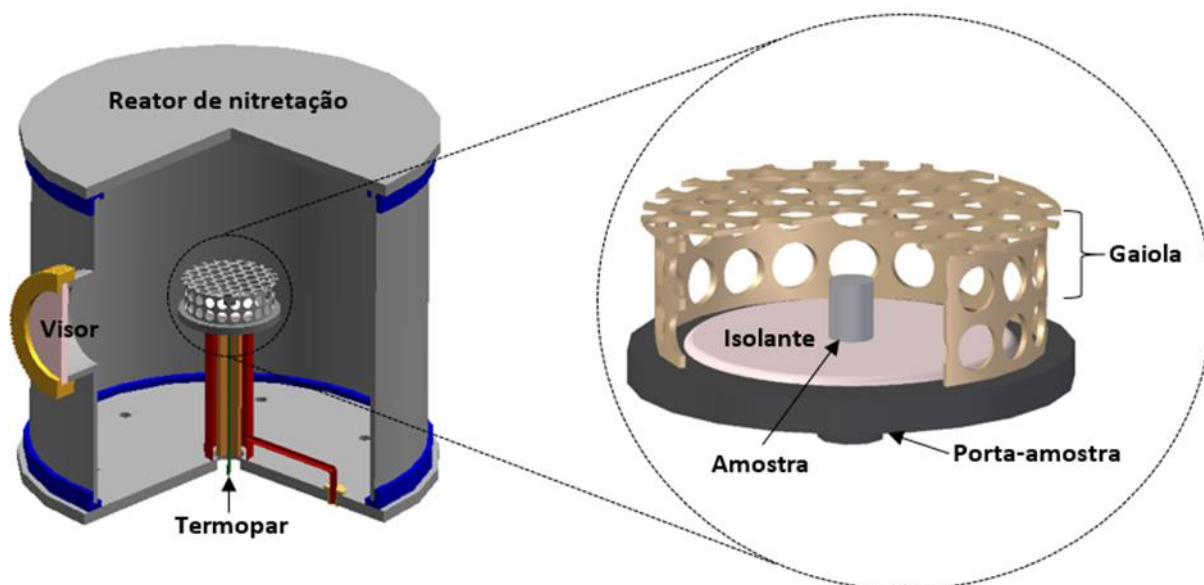
Figura 15 - Esquema e aspecto visual do reator de nitretação por plasma.



Fonte: Adaptado de Heat Tech (Boletim Técnico).

A deposição dos filmes finos foi conduzida em um reator de nitretação convencional conforme aspecto visual mostrado na Figura 15. O processo de deposição se inicia pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Estes eletrodos são compostos pela parede do reator, que atua como ânodo e pelo substrato, peça na qual o filme será depositado, que atua como cátodo. Em condições de temperatura e pressão específicas, quando uma determinada diferença de potencial é aplicada entre os dois eletrodos supracitados, onde estes estão posicionados dentro de uma mistura gasosa, ocorre a geração de uma descarga brilhante, que determina a ocorrência do plasma. O arranjo gaiola catódica-amostra foi montado sobre o porta-amostras do reator, sendo a amostra colocada sobre um disco de alumina de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura permanecendo, assim, isolada. Esse arranjo está apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Arranjo do conjunto gaiola catódica-amostra dentro do reator de nitretação.



Fonte: Adaptado de Sousa (2006).

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Esta seção apresenta o ensaio mecânico de microdureza das amostras e as técnicas de caracterização empregadas para a análise da morfologia do filme obtido, avaliação da espessura de camada, e análise das fases obtidas após o tratamento superficial realizado por meio da técnica de deposição a plasma com gaiola catódica.

3.6.1 Análise de Microdureza

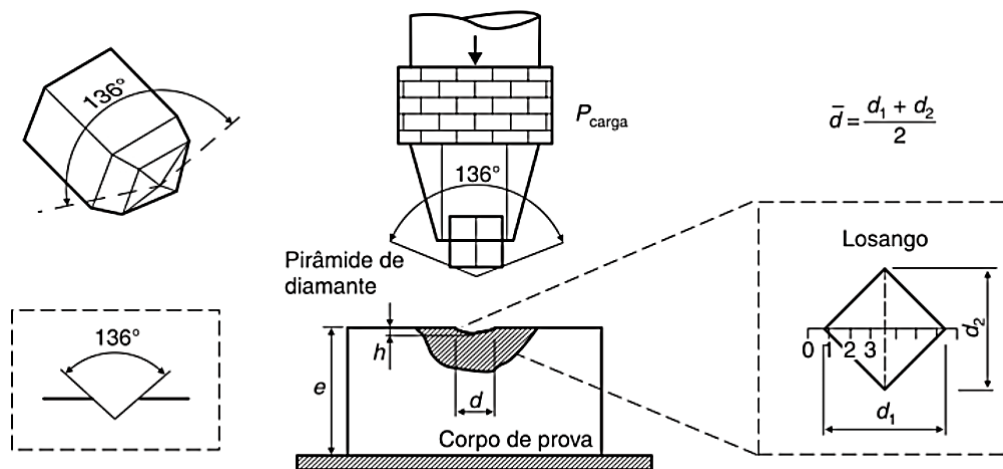
Para a verificação da microdureza das amostras tratadas foi utilizado o ensaio de dureza Vickers (HV). Neste ensaio um penetrador piramidal de diamante com base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas, aplica uma carga gradual muito pequena (para este trabalho a carga foi de $50 \text{ gf} \cong 0,49 \text{ N}$) por um tempo relativamente curto (15 segundos, para este trabalho). Após isso, a leitura da microdureza é obtida pela medição das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide deixada na impressão do penetrador. Essa medição é realizada com o auxílio de um microscópio acoplado ao microdurômetro. A média dessas duas medidas e o valor da carga do penetrador permitem a determinação da dureza Vickers, dada pela seguinte expressão:

$$HV = 0,189 \cdot \frac{P}{\bar{d}^2} \quad (3)$$

onde: P = carga (N); \bar{d} = média das diagonais da impressão (mm).

A Figura 17 mostra o esquema da geometria do penetrador, a impressão deixada e as medidas das diagonais da impressão no ensaio Vickers.

Figura 17 - Ensaio por penetração Vickers.



Fonte: Garcia, Spim e Santos (2012).

Este ensaio é padronizado pelas normas ASTM E92 (*Standard Test Method for Vickers Hardness and Knoop Hardness of metallic Materials*) e ASTM E384 (*Standard Test Method for microindentation Materials*). Os ensaios foram conduzidos em um microdurômetro da marca INSIZE modelo ISH-TDV 1000 pertencente ao Laboratório de Metalografia do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Para cada uma das 10 (dez) amostras foram realizadas 10 (dez) medidas de indentação obtidas do centro para as bordas da amostra. Para fins de análise foram retirados, para cada amostra, os valores de dureza média, máxima, mínima e o desvio padrão.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por MEV foi utilizada para avaliar qualitativamente a morfologia da camada depositada por meio do microscópio eletrônico de varredura modelo QUANTA FEG 250 da

marca FEI COMPANY pertencente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Avançada (LMMA) do LIMAV da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

3.6.3 Microscopia Óptica (MO)

A Microscopia Óptica (MO) foi utilizada para medir a espessura da camada depositada sobre as amostras, para isto as amostras foram cortadas transversalmente com discos de carbetto de silício a baixa rotação e com resfriamento constante. Para fins de resultados foram realizadas dez medidas de espessura ao longo do comprimento do filme para cada amostra e obtido o valor médio de espessura e o desvio padrão associado à espessura média dos filmes. As análises foram realizadas em um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX60M com uma câmera *Express-Series* acoplada. A captura e a análise de imagem foram feitas através do software de análise de imagem “*Image pro-plus*” 4.5.0.29 da *Media Cybernetics, Inc.*

3.6.4 Difração de raios-X (DRX)

A detecção das fases presentes nos filmes depositados foi realizada por meio da técnica de difração de raios-X com o auxílio do aparelho de DRX da marca PHILIPS modelo X’PERT MPT com tubo de cobalto e tensão de operação de 40 kV e corrente de 45 mA. Este instrumento pertence ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará (UFC). A difratometria de raios-X foi realizada com a geometria Bragg-Brentano e ângulo rasante no difratômetro sob as seguintes condições: radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$); ângulo de varredura (2θ) de 30 a 120° e ângulo de avanço ou passo de 0,02°. A identificação das fases foi realizada por meio do software *X’Pert High Score Plus*.

3.6.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada, também, para a identificação das fases presentes nos filmes finos obtidos pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro da marca BRUKER modelo SENTERRA, equipado com câmera CCD, utilizando um feixe de radiação laser com comprimento de onda de 785 nm para excitação das amostras.

Um microscópio óptico da marca OLYMPUS, acoplado ao espectrômetro, foi utilizado para focar o feixe na superfície da amostra e coletar o feixe espalhado. Em média, foram tomadas cinco regiões de verificação para cada amostra, nas quais foram tomados alguns pontos aleatórios de verificação a fim de verificar a homogeneidade do filme formado por meio da análise da repetitividade dos espectros. O equipamento pertence ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados do ensaio mecânico de microdureza Vickers, análise da morfologia do filme obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV), avaliação da espessura de camada por microscopia óptica (MO) e a identificação das fases formadas no filme através da técnica de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman.

4.1 ANÁLISE DE MICRODUREZA

A análise dos resultados do ensaio de microdureza dos filmes finos depositados, cujos valores estão apresentados na Tabela 6, leva em consideração as microdurezas médias, máximas, mínimas e o desvio padrão (S) de cada uma das 10 (dez) amostras tratadas termoquimicamente pela técnica de deposição a plasma com a utilização de gaiola catódica.

Tabela 6 - Microdureza das amostras de aço D2 após o tratamento de deposição a plasma.

Amostra	Microdureza (HV)			Desvio Padrão (S)
	Média	Máxima	Mínima	
1	1006,92	1513,95	754,07	265
2	669,88	886,65	512,43	119
3	1001,77	1345,62	834,84	179
4	983,34	1279,28	732,44	160
5	1156,35	1528,56	850,92	261
6	733,65	975,15	598,05	105
7	1261,78	1832,46	794,75	371
8	1309,92	1769,71	931,65	344
9	990,55	1466,71	764,38	186
10	945,24	1235,36	702,47	170

Fonte: Autoria própria (2016).

A dureza do substrato de aço AISI D2 segundo a literatura e catálogos técnicos está em torno de 250 HV, na condição de recozido. Pode-se notar, pela Tabela 6, que para todos os resultados de microdureza Vickers, mesmo os valores mínimos de microdureza, os filmes finos obtidos apresentaram dureza superior à do substrato de aço D2. É possível identificar valores de microdureza de até 1832,46 HV, obtido para o máximo valor de microdureza da amostra 7, valor este que representa um aumento de aproximadamente 7,33 vezes em relação à dureza do substrato.

Nota-se que todas as amostras, exceto as amostras 2 e 6, apresentaram microdureza máxima acima de 1000 HV, o que representa um aumento significativo quando comparado com a dureza do substrato. Esse aumento substancial da dureza estar associado à deposição de alguma(s) fase(s) que possui(em) a característica de conferir um aumento na microdureza superficial ao filme fino que reveste o substrato, tal fase(s) será(ão) evidenciada(s) nas técnicas de DRX e Raman. Mesmo quando analisado o valor de mínima dureza das amostras tratadas, observa-se que houve um aumento desta propriedade, ou seja, o valor de 512,43 HV (mínima dureza obtida das dez identificações realizadas para a amostra 2) ainda apresenta um aumento de um pouco mais de 2 vezes em comparação àquela exibida pelo substrato. Desse modo, pode-se afirmar que houve a deposição do filme fino, porém, a deposição da fase responsável pelo aumento significativo da dureza não se deu de forma homogênea, razão essa evidenciada pelos altos valores de desvio padrão obtidos para todas as amostras tratadas, ou seja, a dispersão em torno da microdureza média de todas as amostras foi elevada.

O arranjo da gaiola catódica que proporcionou uma maior influência no aumento da dureza superficial foi aquele formado pela gaiola de grafita com a tampa de titânio, em especial o observado nas amostras 7 e 8 as quais apresentaram os maiores valores de microdureza média, 1261,78 HV e 1309,92 HV, respectivamente. Pode-se observar, também, que para essas mesmas amostras, 7 (tratada sem cátodo oco) e 8 (tratada com cátodo oco), a influência do cátodo oco se mostrou eficiente no sentido de aumentar a taxa de deposição de compostos e, por conseguinte, aumentar os valores de microdureza média dos filmes. Adicionalmente, a melhor condição de fluxo de gases é a formada por 75 sccm de H₂ com 25 sccm de Ar uma vez que a mistura de gases nessas razões foi a que conduziu aos melhores valores de dureza.

As amostras 4 e 6 foram submetidas às mesmas condições de tratamento, exceto que o tempo de tratamento da amostra 4 foi de 5 h e o da amostra 6 de 3 h. O que se pode notar é que o tempo de tratamento influencia diretamente na microdureza do filme, sendo esta propriedade tanto maior quanto maior for o tempo de tratamento. Isso pode ser facilmente verificado pelos resultados de microdurezas média, máxima e mínima das amostras 6 e 11 na Tabela 6, onde todos os três valores de microdureza da amostra 4 (tratada por 5 h) são maiores que os valores de microdureza da amostra 6 (tratada por 3 h).

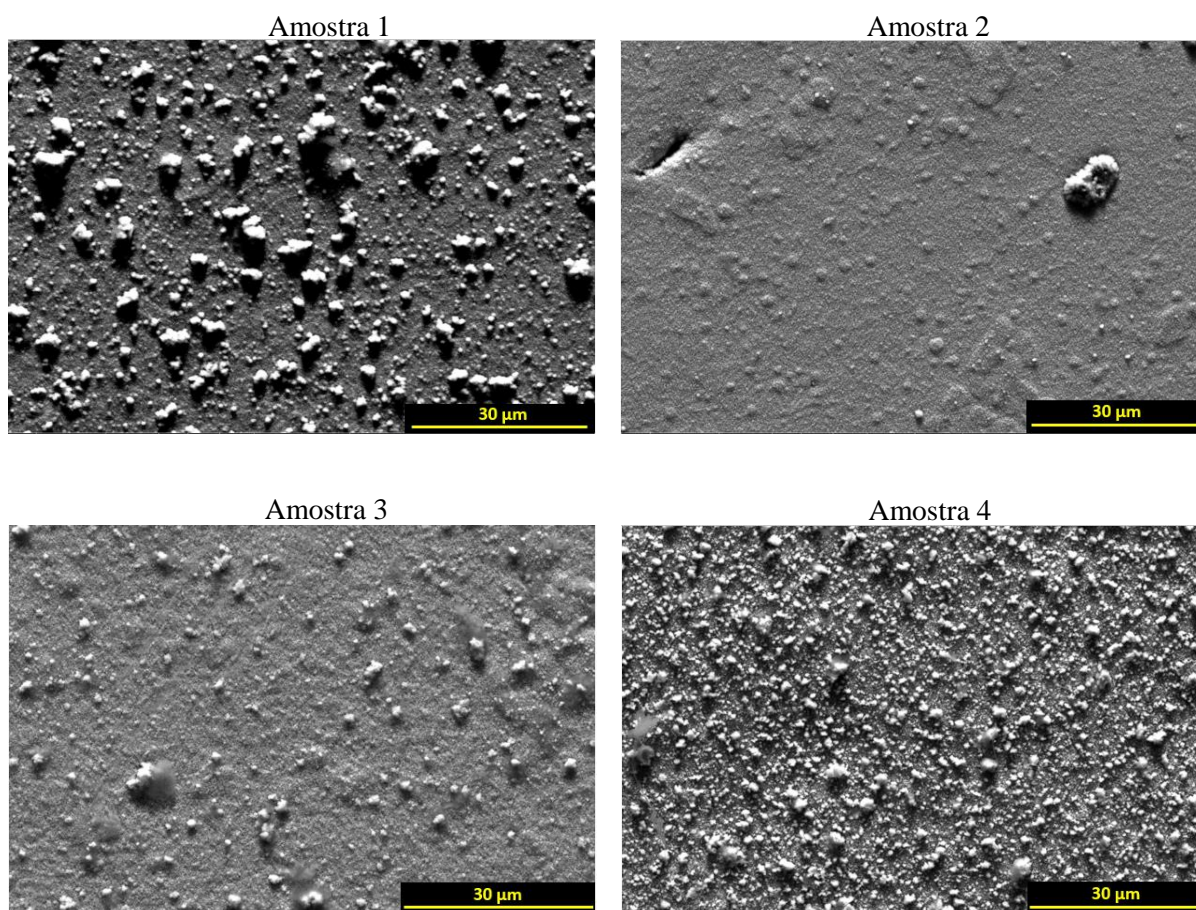
A técnica de deposição a plasma com a utilização de gaiola catódica se mostrou eficiente no tocante à deposição de filmes finos de elevada dureza superficial em aço AISI D2, principalmente quando o tratamento foi realizado com a configuração de gaiola de grafita com tampa de titânio na presença do cátodo oco de aço inox em uma mistura gasosa de 75 sccm de H₂ com 25 sccm de Ar a 1,5 torr, 450 °C e 5h. Os valores de microdureza obtidos se assemelham

à natureza dos filmes DLC, que para os filmes obtidos está mais próxima dos filmes a-C (carbono-amorfo) do que dos filmes ta-C (carbono amorfo tetraédrico). Filmes ta-C apresentam valores entre 2000 a 6000 HV, que são muito superiores aos obtidos neste trabalho (ROBERTSON, 2002). A dureza dos filmes obtidos enquadra-se dentro da classe para filmes mais grafíticos, que não ultrapassam os 2000 HV (ROBERTSON, 2002; SILVA, 2013).

4.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 18 apresenta as micrografias obtidas por MEV de elétrons secundários (*secondary electrons* – SE) com magnificação de 5000x das amostras de 1 a 4, tratadas pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica.

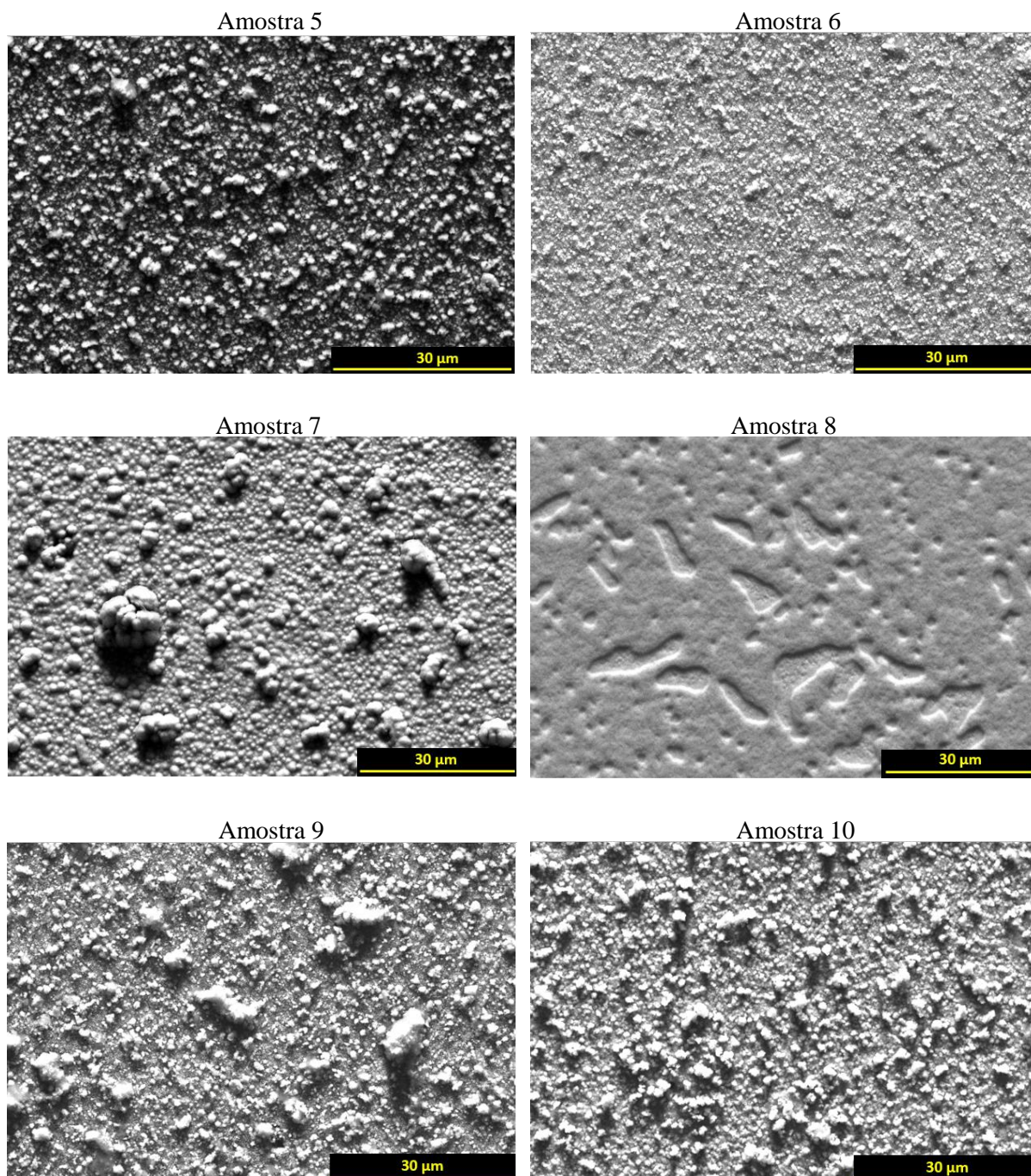
Figura 18 – Micrografias por MEV (SE) das amostras tratadas (Amostras de 1 a 4).



Fonte: Autoria própria (2017)

A Figura 19 apresenta as micrografias obtidas por MEV de elétrons secundários (*secondary electrons – SE*) com magnificação de 5000x das amostras de 5 a 10, após o tratamento através da técnica de deposição a plasma com gaiola catódica.

Figura 19 – Micrografias por MEV (SE) das amostras tratadas (Amostras de 5 a 10).



Fonte: Autoria própria (2017).

As imagens das Figuras 18 e 19 foram obtidas com o sinal de elétrons secundários no qual fornece imagens tipicamente topográficas. A maior capacidade de emissão e detecção de elétrons secundários é, em geral, observada nos pontos mais altos da amostra, uma vez que estes estão mais expostos ao feixe e ao detector. Assim, as regiões proeminentes da amostra têm grande capacidade de emissão de elétrons e irão aparecer claras na imagem, já os pontos de menor capacidade de emissão serão mais escuros (CANEVAROLO, Jr., 2003; RADETIC, 2011; SEM, 2012). Essas características podem ser observadas para as micrografias das 10 amostras, onde estão evidenciadas regiões mais claras, ou seja, aglomerados mais altos que fornecem um indicativo de um filme fino de formato tipo ilha.

Pela análise das micrografias das amostras 1 (gaiola de grafita sem cátodo oco de aço inox) e 2 (gaiola de grafita com cátodo oco de aço inox) é possível observar que a presença do cátodo oco proporcionou um filme com aspecto mais homogêneo e próximo a um filme tipo camada. Esse fato também pode ser verificado nas micrografias das amostras 7 (gaiola de grafita com tampa de Ti sem cátodo oco de aço inox) e 8 (gaiola de grafita com tampa de Ti na presença do cátodo oco de aço inox), onde para essa última a topografia do filme é caracterizado por um aspecto mais liso e uniforme. Portanto, isso ratifica a influência do cátodo oco no sentido de aumentar a taxa de deposição de compostos e, por conseguinte, produzir filmes com topografia mais homogênea.

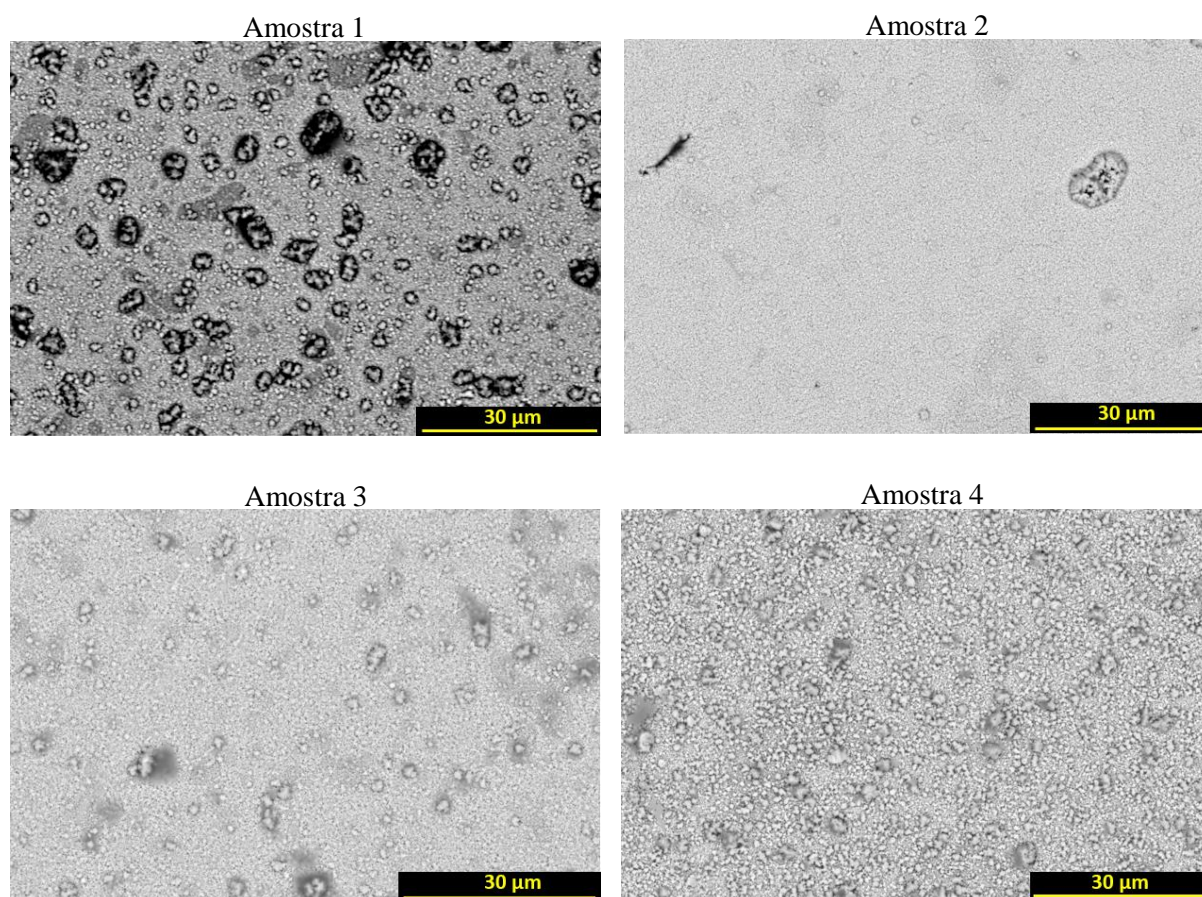
Outro fato a ser observado nessas imagens é a influência da atmosfera de tratamento. Para a atmosfera de tratamento composta por um fluxo de gases de 75 sccm de H_2 com 25 sccm de Ar, especificamente para os tratamentos cujo parâmetro cátodo oco de aço inox se fez presente, ou seja, para as amostras 2, 3 e 8, nota-se que a morfologia do filme exibiu uma característica mais homogênea e uniforme, característica de um filme tipo camada. Já para os tratamentos nos quais o gás nitrogênio estava presente na atmosfera de tratamento sob um fluxo de 25 sccm, ou seja, para as amostras 4, 5, 6 e 9, os filmes apresentaram um aspecto rugoso e granular. Embora as amostras 1 e 10 não tenham sido tratadas em uma atmosfera que contenha nitrogênio, as mesmas apresentaram, também, um aspecto rugoso e granular que pode ser atribuído pela alteração da proporção dos gases H_2 e Ar, que para estas amostras foi de 100 sccm de H_2 com 100 sccm de Ar para a amostra 1 e 50 sccm de H_2 com 50 sccm de Ar para a amostra 10. Adicionalmente, a amostra 6 (N_2 presente na atmosfera de tratamento) que passou por um tempo de tratamento menor, 3h, exibiu uma morfologia de grãos mais finos em comparação com as demais amostras que passaram por um tempo de tratamento de 5h na presença do gás N_2 (amostras 4, 5, e 9).

As micrografias das amostras 7 e 8, amostras que apresentaram os maiores valores de microdureza média, são caracterizadas por um aspecto granular com aglomerados maiores dispersos na matriz granular para a amostra 7 e por um aspecto liso com regiões que mostram a etapa de nucleação interrompida do filme (possivelmente originadas pela contração sólida em virtude de gradientes de temperatura entre a superfície e a interface com o substrato durante o resfriamento), para a amostra 8.

Através da análise qualitativa por MEV de elétrons secundários das 10 (dez) amostras tratadas, pode-se concluir que a morfologia dos filmes finos apresenta melhor característica de homogeneidade quando se utiliza o cátodo oco de aço inox cuja função é aumentar a taxa de deposição de compostos e um fluxo de gases de 75 sccm de H₂ com 25 sccm de Ar por um tempo de tratamento de 5h.

A Figura 20 apresenta as micrografias obtidas por MEV de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* – BE) com magnificação de 5000x das amostras de 1 a 4, após o tratamento através da técnica de deposição a plasma com gaiola catódica.

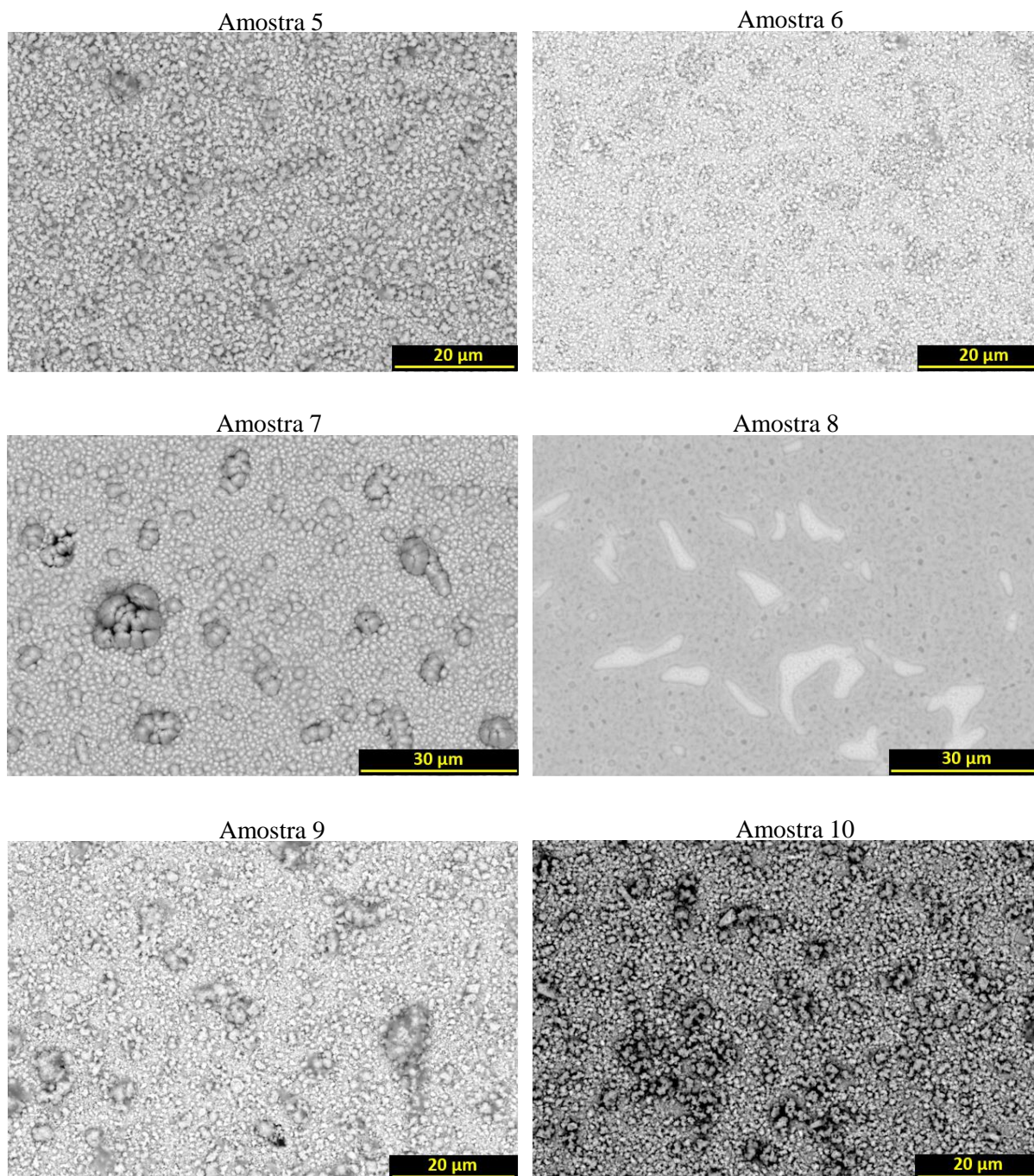
Figura 20 - Micrografias por MEV (BE) das amostras tratadas (Amostras de 1 a 4).



Fonte: Autoria própria (2017).

A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas por MEV de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* – BE) com magnificação de 5000x das amostras de 5 a 10, tratadas pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica.

Figura 21 – Micrografias por MEV (BE) das amostras tratadas (Amostras de 5 a 10).



Fonte: Autoria própria (2017).

As Figuras 20 e 21 foram obtidas pela técnica de MEV com sinal de elétrons retroespalhados que possuem alta energia e são capazes de fornecer informações sobre as camadas mais profundas da amostra. Os elétrons retroespalhados geram imagens com contraste de composição, fornecendo um indicativo das fases presentes na camada (CANEVAROLO, Jr., 2003).

Pela análise da Figura 20 pode-se observar, para a micrografia da amostra 1, uma distinção entre fases devido ao modo de contraste de composição. É possível identificar uma boa dispersão de sítios escuros, que podem estar associados a uma fase contendo carbono, em uma matriz mais clara. Característica semelhante pode ser observada nas micrografias das amostras 3, 4, 5, 6, 9 e 10. Tais fases serão identificadas pelas análises subsequentes por difração de raios-X e por espectroscopia Raman.

Por meio do sinal de elétrons retroespalhados é possível observar a distinção entre os aglomerados maiores e menores na micrografia da amostra 7 (Figura 21) em comparação àquela associada a amostra supracitada pelo sinal de elétrons secundários (Figura 19). Na Figura 19, imagem por SE, só podemos dizer que existem aglomerados maiores dispersos em uma matriz de aglomerados menores não podendo afirmar se esses aglomerados possuem a mesma composição, contudo, a imagem por elétrons retroespalhados (Figura 21) elimina essa dúvida, pois na mesma é possível identificar pelo modo de contraste de composição que os aglomerados maiores aparecem mais escuros do que os menores, evidenciando assim, a presença de fases distintas. A amostra 7 foi uma das amostras que apresentou alto valor de microdureza média, podendo estes valores serem justificados por medidas de identificação que possivelmente tenham sido realizadas nas regiões de aglomerados maiores.

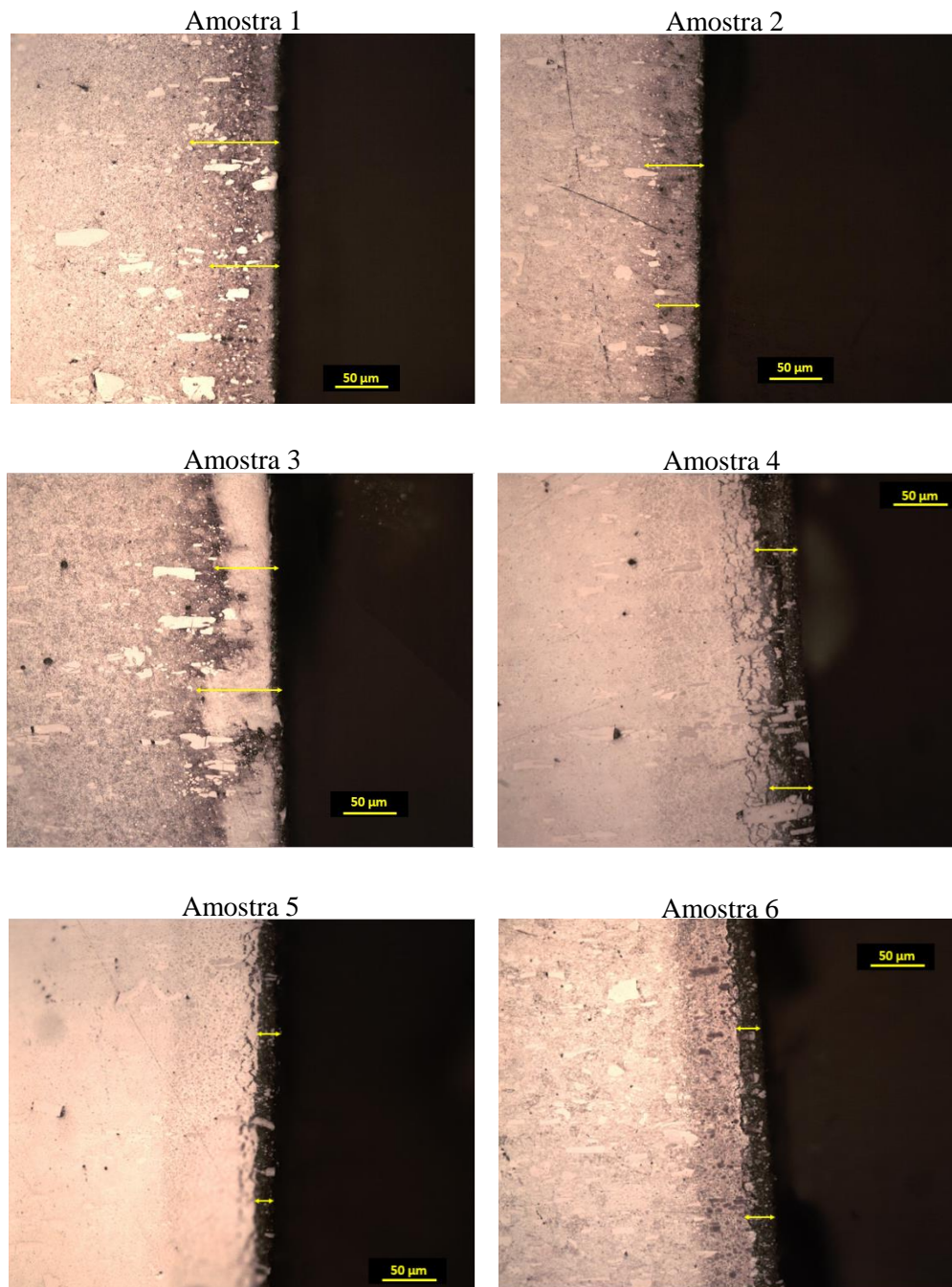
Outra amostra que também forneceu um valor de microdureza média elevado foi a amostra 8. Pela micrografia dessa amostra na Figura 21, pode-se notar facilmente a distinção entre duas fases, uma matriz de tonalidade cinza e algumas regiões mais claras dispersas nessa matriz. A presença mais acentuada da região cinza associado ao alto valor de microdureza média dessa amostra, pode fornecer um indicativo de que esta região seja formada por uma fase rica em carbono e com característica de conferir um aumento de dureza ao material do substrato.

Através da análise qualitativa por MEV de sinal de elétrons retroespalhados pelo modo de contraste de composição, conclui-se que as camadas depositadas sobre o substrato de aço D2 são formadas por regiões de composição/fases distintas que serão identificadas em análises posteriores de DRX e Raman, para que a relação entre essas fases e os valores de microdureza obtidos possam ser correlacionados.

4.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

As micrografias obtidas por MO das amostras de 1 a 6 evidenciando a camada depositada pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica, obtidas pelo corte da seção transversal das amostras tratadas, podem ser observadas pela Figura 22.

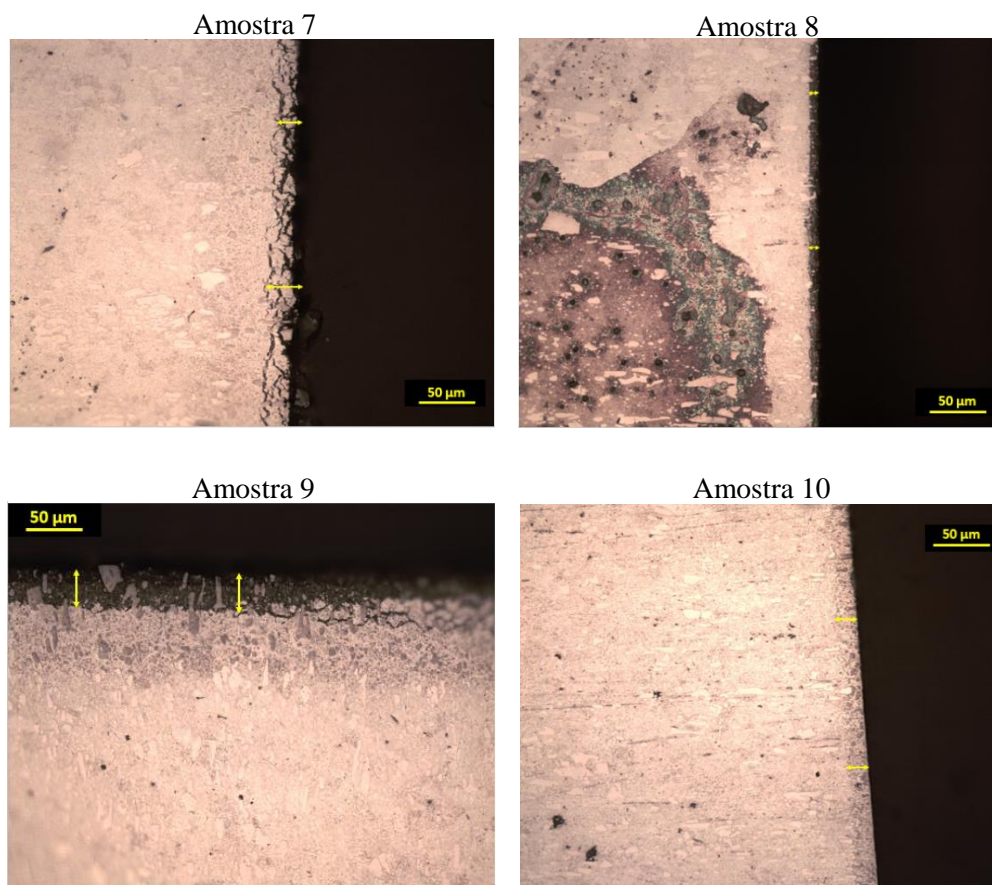
Figura 22 – Micrografias por MO (500x) das amostras tratadas (Amostras de 1 a 6).



Fonte: Autoria própria (2017).

As micrografias obtidas por MO das amostras de 7 a 10 mostrando a camada depositada pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica, obtidas pelo corte da seção transversal das amostras tratadas, podem ser observadas pela Figura 23.

Figura 23 – Micrografias por MO (500x) das amostras tratadas (Amostras de 7 a 10).



Fonte: Autoria própria (2017).

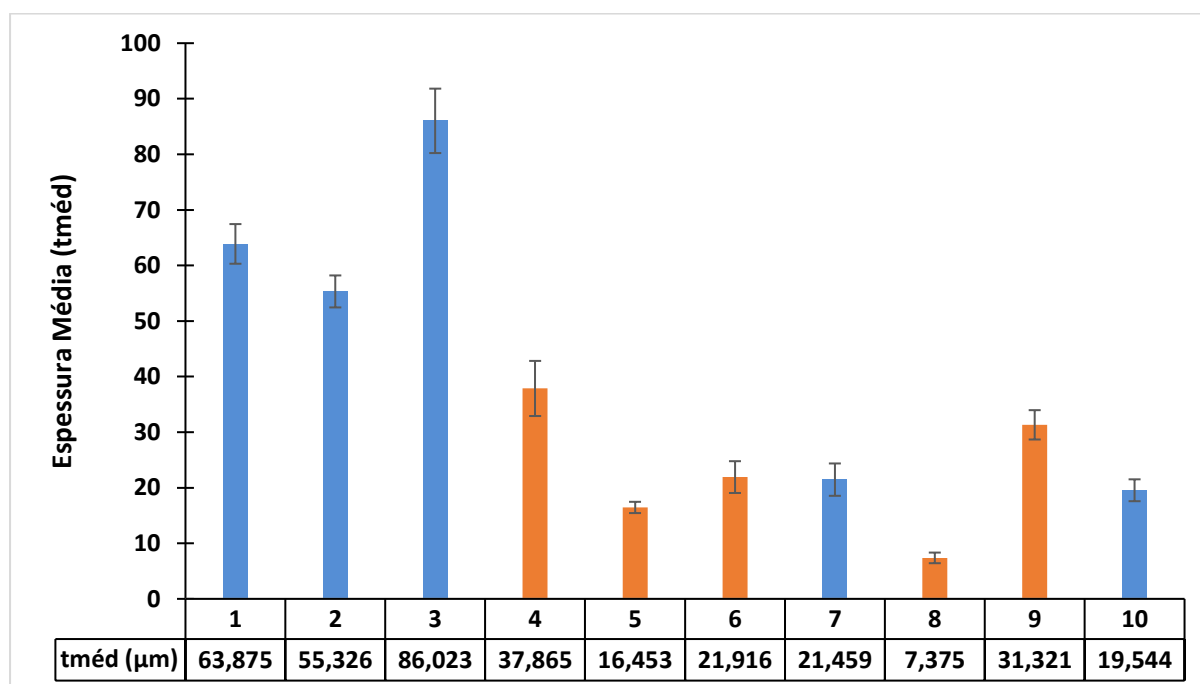
Por meio da análise das Figuras 22 e 23, especificamente para as micrografias das amostras 1, 2, 3, 7 e 10, observa-se que não é possível a identificação visual da espessura da camada depositada, contudo, sabe-se que houve a deposição de um filme fino uma vez que a microdureza superficial da camada foi superior à microdureza do substrato conforme visto nos resultados de microdureza da Tabela 6. Portanto, isso pode ser explicado pelo fato do filme depositado, nessas amostras em questão, ser tão fino que através de imagens de microscopia óptica a visualização destes não tenha sido possível. Adicionalmente, para essas amostras, é possível identificar uma região de coloração distinta do substrato, tal região se assemelha com a zona de difusão de uma amostra submetida a um processo de deposição a plasma. A medida

de espessura nessa região é de difícil identificação uma vez que não se tem uma interface bem definida entre tal zona e o substrato.

Para as demais amostras é possível observar a espessura do filme depositado de forma bem definida. Um destaque pode ser dado à uniformidade do filme depositado sobre a amostra 8 (amostra que apresentou o maior valor de microdureza média) na Figura 23.

Uma aproximação da espessura da região de difusão para as amostras 1, 2, 3, 7 e 10 e as medidas de espessura de camada das demais amostras podem ser consultadas na Figura 24.

Figura 24 - Medidas de espessura de camada das amostras tratadas.



Fonte: Autoria própria (2017).

Na Figura 24 os resultados para a aproximação da espessura da zona de difusão para as amostras 1, 2, 3, 7 e 10 estão destacados em azul. Para as demais amostras, a medida de espessura do filme obtido está destacada em laranja.

Pela análise dos parâmetros de tratamento da Tabela 5 é possível estabelecer uma comparação entre as medidas de espessura de camada dos filmes finos obtidos em termos da alteração do fluxo de gás, mantendo fixo os demais parâmetros. Essa comparação pode ser feita para as amostras 4 e 5 (gaiola de grafita sem tampa). A atmosfera de tratamento da amostra 4 é composta por um fluxo formado por 75 sccm de H_2 e 25 sccm de N_2 , já a amostra 5 foi tratada em uma atmosfera contendo 25 sccm de Ar, 25 sccm de N_2 e 50 sccm de H_2 . O que se observa é que a introdução de Ar, no tratamento da amostra 5 corrobora para um decréscimo na espessura do filme em comparação com uma atmosfera contendo apenas H_2 e N_2 , como para o

tratamento da amostra 4. Esse comportamento pode estar associado à própria natureza do gás N_2 que é um gás ativo, e o mesmo tende a facilitar o processo de deposição dos compostos e, por conseguinte, vir a contribuir para a obtenção de uma maior espessura de camada. Contudo, observa-se uma relação inversa entre a espessura da camada e o valor de microdureza média quando comparado os fluxos de gases das amostras citadas. Ou seja, a microdureza da amostra 4 (que foi tratada na presença de N_2 , sem Ar) apresentou microdureza média (983,34 HV) menor do que a amostra 5 (1156,35 HV) que foi tratada na presença de Ar.

O mesmo comportamento observado para as amostras 4 e 5, também pode ser observado para as amostras 8 e 9 (gaiola de grafita com tampa de Ti). A amostra 8 foi tratada em uma atmosfera composta apenas por H_2 e Ar apresentando espessura média de camada de 7,375 μm e uma microdureza média de 1309,92 HV, e a amostra 9 foi conduzida em um tratamento com atmosfera formada por H_2 e N_2 , na qual apresentou espessura média de camada de 31,321 μm e uma microdureza média de 990,55 HV. Portanto, conclui-se que, independente da configuração da gaiola catódica, a presença de N_2 na atmosfera de tratamento proporciona uma espessura de camada mais espessa do que aquela obtida com Ar presente na atmosfera de tratamento. Porém, o N_2 contribui para a obtenção de filmes com microdureza inferior àquela obtida com Ar na atmosfera de tratamento.

Outro comparativo a ser feito estar associado à influência da configuração da gaiola catódica mantendo fixo os demais parâmetros. Essa comparação pode ser feita entre as amostras 4 (gaiola de grafita sem tampa) e 9 (gaiola de grafita com tampa de Ti). Para essas amostras observou-se que a espessura média de camada da amostra 4 (37,865 μm) foi maior do que a da amostra 9 (31,321 μm). Isso pode ser explicado pelo fato de que o efeito do cátodo oco para a amostra 4 ter sido mais eficiente uma vez que além da presença do cátodo oco de aço inox, a gaiola de grafita por estar sem tampa também proporciona o efeito do cátodo oco contribuindo para uma maior taxa de deposição de compostos, e, por conseguinte, uma maior espessura de camada. Em contrapartida, a amostra 4 apresentou microdureza média (983,34 HV) ligeiramente inferior à da amostra 9 (990,55 HV).

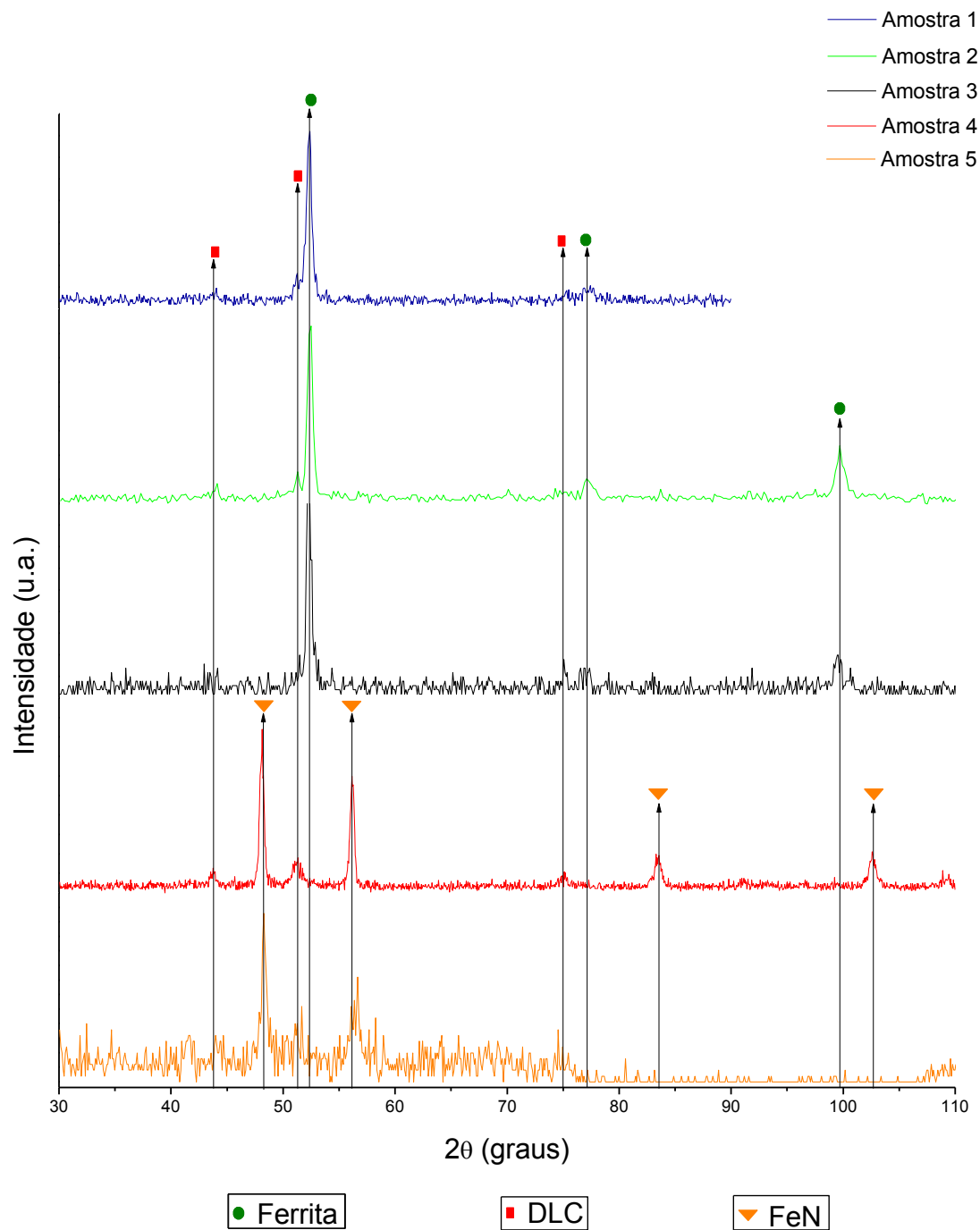
A influência do tempo de tratamento na espessura e microdureza média dos filmes também pode ser observada. As amostras 4 e 6 foram submetidas às mesmas condições de tratamento exceto que a amostra 4 passou por um tratamento de 5 horas e a amostra 6 de 3 horas, conforme a Tabela 5. A amostra 4 apresentou uma espessura média do filme de 37,865 μm e microdureza média de 983,34 HV e a amostra 6 exibiu um filme de 21,916 μm de espessura e uma microdureza média de 733,65 HV. Esses resultados mostram que um tempo de tratamento maior promove a obtenção de filmes mais espessos e que a microdureza dos

filmes cresce com o aumento do tempo de tratamento. Barbosa (2015) obteve essa mesma tendência em relação à influência do tempo de tratamento.

4.4 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

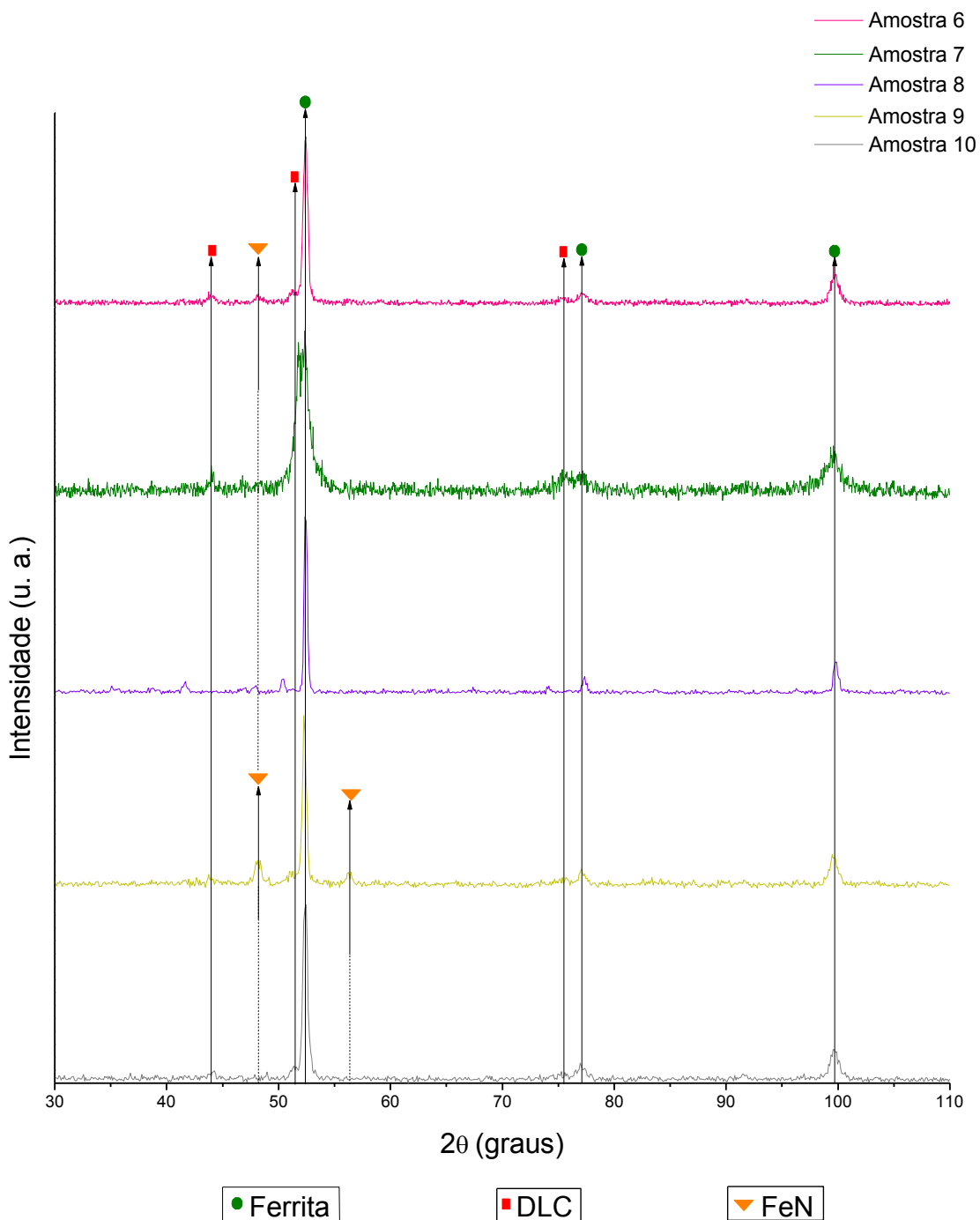
As Figuras 25 e 26 mostram os difratogramas de raios-X das 10 amostras tratadas.

Figura 25 - Difratogramas de raio-X das amostras tratadas (Amostras de 1 a 5).



Fonte: Autoria própria (2017).

Figura 26 - Difratomogramas de raio-X das amostras tratadas (Amostras de 6 a 10).



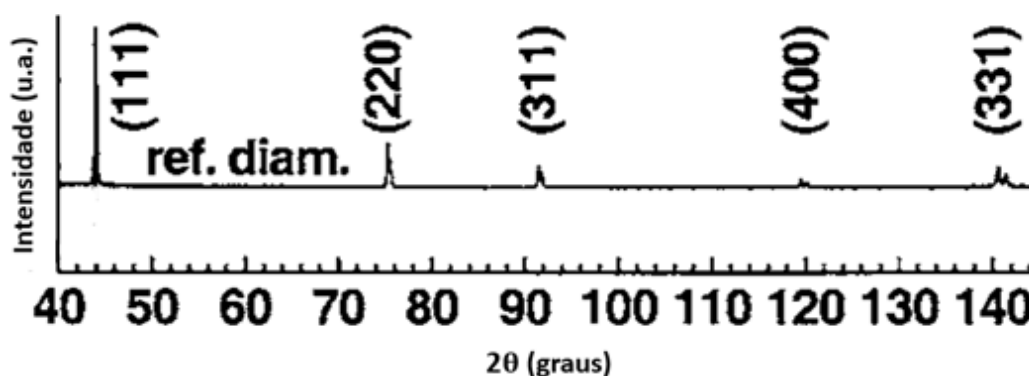
Fonte: Autoria própria (2017).

As fases observadas nos difratogramas de raio-X das 10 amostras tratadas pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica, apresentadas nas Figuras 25 e 26, foram identificadas por meio do *software X'Pert HighScore Plus* com a utilização das cartas do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Para todos os difratogramas das Figuras 25 e 26 é possível observar a presença de picos de elevada intensidade para a ferrita em uma posição 2θ de $52,45^\circ$; $77,10^\circ$ e $99,76^\circ$. Este constituinte é oriundo do substrato de aço, no qual forma-se por difusão.

Picos característicos da fase carbono tipo diamante (DLC) podem ser observados para todas as amostras tratadas. Liu *et al.* (2005) tomaram como base um difratograma de referência do diamante para indicar as orientações dos planos cristalográficos desta fase. Esse difratograma pode ser visto na Figura 27.

Figura 27 - Difratograma de referência para o diamante.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2005).

Pela análise dos picos característicos do diamante na Figura 27 e fazendo um comparativo deste difratograma de referência com os difratogramas das Figuras 25 e 26, nota-se que há a coincidência de picos em posições 2θ de aproximadamente $43,90^\circ$ referente à orientação (111) e $75,47^\circ$ associado à orientação (220). Portanto, ratifica-se a deposição da fase carbono tipo diamante, fase essa responsável pelo aumento significativo da microdureza superficial das amostras tratadas. A natureza desses filmes, como mencionado nos resultados de microdureza, está mais próxima de filmes de carbono com característica gráfica (carbono amorfo) cuja microdureza exibe valores inferiores a 2000 HV. Os sítios escuros observados nas micrografias por MEV podem, agora, ser associados à fase DLC e as regiões mais claras estão relacionadas à matriz ferrítica, conforme as fases identificadas nos difratogramas obtidos.

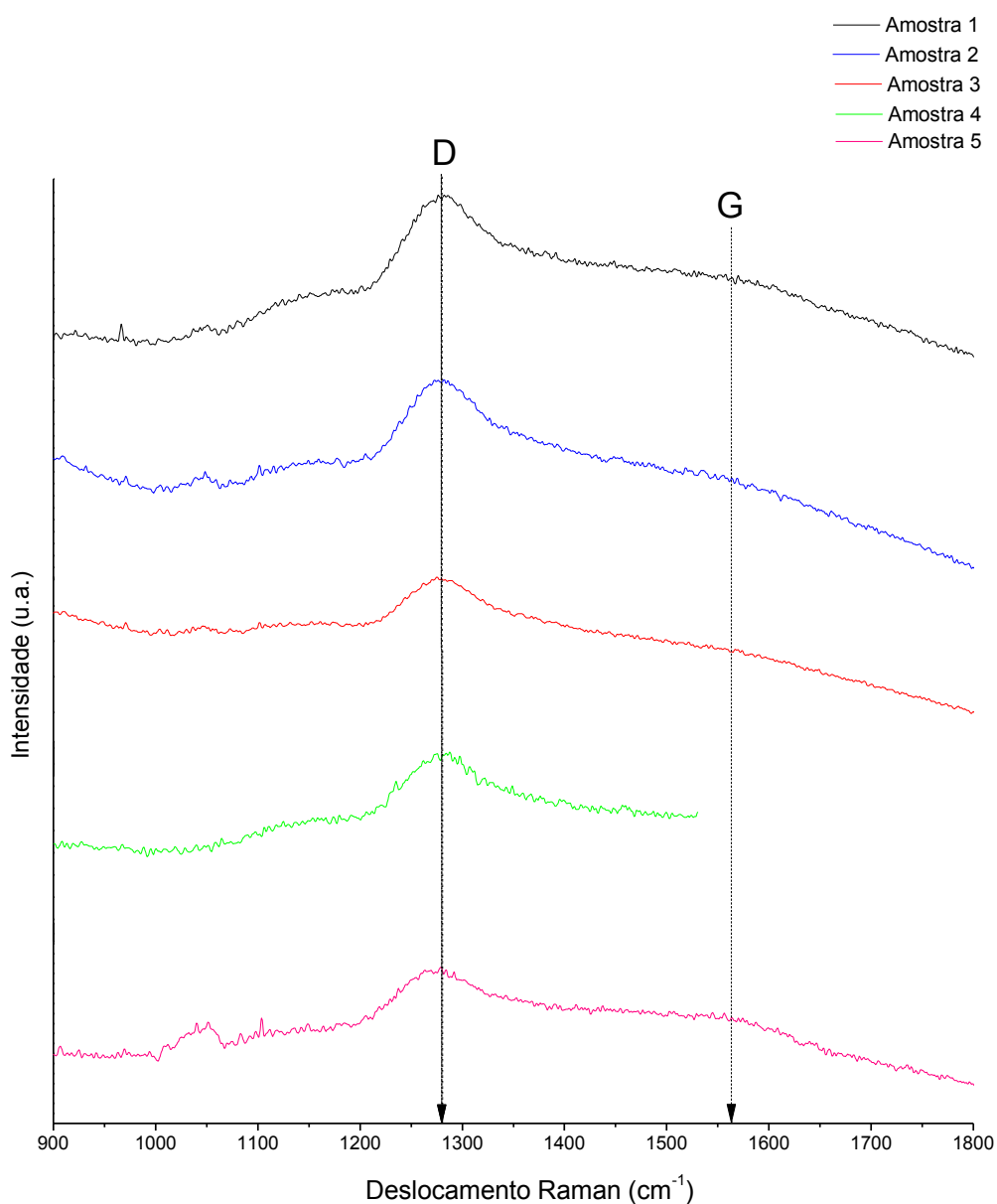
Nos tratamentos conduzidos na presença do gás N_2 (amostras 4, 5, 6 e 9) observou-se a formação na fase nitreto de ferro (FeN) que, também, confere uma elevada dureza ao filme.

A análise por DRX evidenciou a fase de carbono tipo diamante, contudo, a natureza dos filmes depositados deve ser confirmada pela espectroscopia Raman para uma maior fidedignidade em relação às fases presentes nos filmes finos.

4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

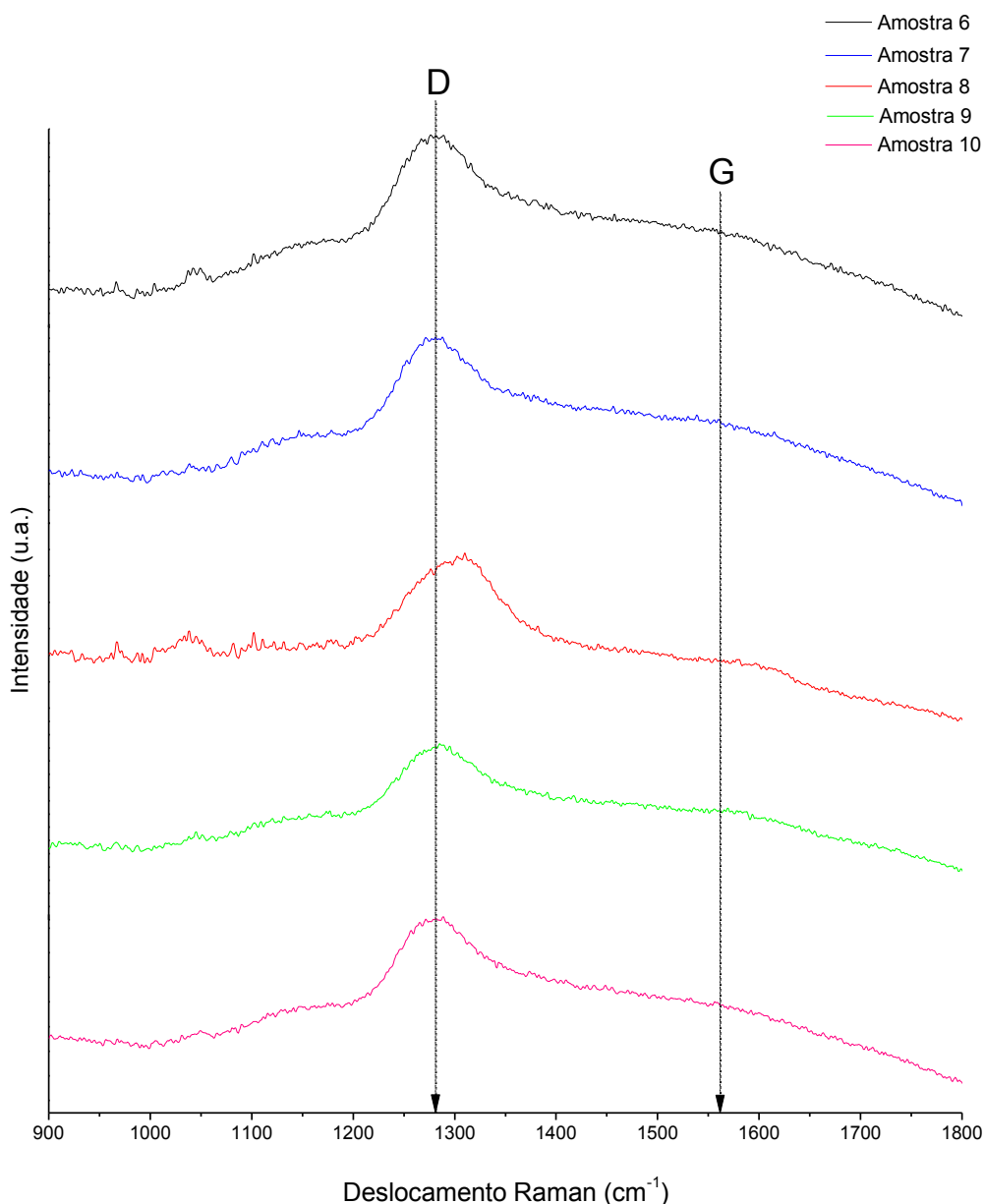
A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de microfocalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras (A.O. LOBO *et al.*, 2005). As Figuras 28 e 29 mostram os espectros Raman das 10 amostras tratadas pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica.

Figura 28 - Espectros Raman das amostras de 1 a 5.



Fonte: Autoria própria (2017).

Figura 29 - Espectros Raman das amostras de 6 a 10.



Fonte: Autoria própria (2017).

Os espectros Raman das amostras tratadas foram avaliados nos intervalos de 900 a 1800 cm⁻¹. Estes espectros foram obtidos com comprimento de onda de excitação laser 785 nm.

Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm⁻¹ para energia de excitação no visível e infravermelho (A.O. LOBO *et al.* (2005). Para os materiais grafíticos, essa região é referente às bandas D, G e D', onde a banda G (1500 a 1600 cm⁻¹) é um modo de primeira ordem com simetria E_{2g} e as bandas D (1200 a 1400 cm⁻¹) e D' (1600 a 1630 cm⁻¹) surgem devido a processos Raman de dupla ressonância. A origem das bandas D e D' em materiais carbonosos também têm sido

comumente atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas, ou seja, do tamanho do domínio planar do cristal de grafite (LI *et al.*, 1997; NEMANICH e SOLIN, 1979).

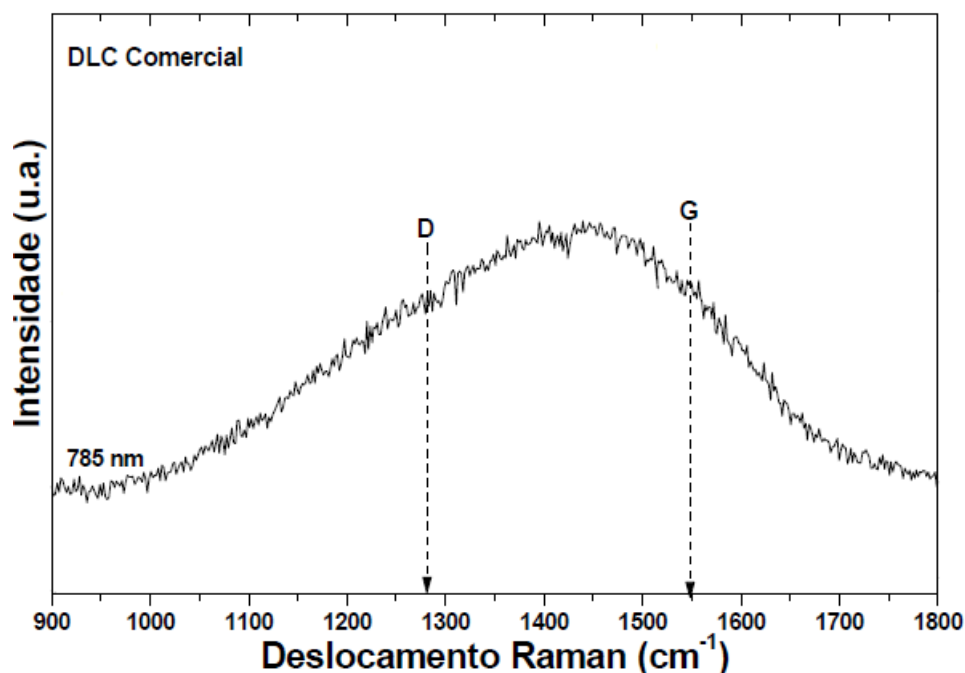
Para filmes de diamante, uma banda muito bem definida pode ser observada em 1332 cm^{-1} , essa banda é referente às ligações do tipo sp^3 e bandas de 1355 a 1550 cm^{-1} , associadas à presença de grafite desordenado e carbonos amorfos (ETZ, HURST e FELDMAN, 2001). Já, os espectros Raman de DLC consistem em bandas largas, típicas de materiais amorfos, desordenados (FERRARI e ROBERTSON, 2001; FERRARI e ROBERTSON, 2000).

Pela análise dos espectros das Figuras 28 e 29, percebe-se a ocorrência, para todas as amostras tratadas, de bandas intensas entre os intervalos de 1200 a 1400 cm^{-1} que estão associadas à banda D e uma banda suave entre 1500 a 1600 cm^{-1} relacionada à banda G. Ou seja, o surgimento das bandas supracitadas indica a natureza de filmes carbonosos com característica mais grafítica, o que explica fortemente os valores de microdureza inferiores a 2000 HV associado ao carbono amorfo (a-C). No entanto, a banda D' (1600 a 1630 cm^{-1}) característica apenas para o grafite não foi observada nos espectros Raman das amostras tratadas.

Embora haja a ocorrência dessas bandas para o carbono grafite, a banda D de carbono diamante também estar compreendida entre os intervalos de 1200 a 1400 cm^{-1} (para o diamante a banda D surge em, aproximadamente, 1332 cm^{-1}), percebe-se, pelos espectros Raman obtidos, que a banda D tem a tendência de se deslocar mais para a região grafítica. Ou seja, a fase diamante nos filmes obtidos é afetada pela estrutura de carbono desordenado devido a um aumento no grau de grafitização. Contudo, o espectro Raman da amostra 8 (amostra que apresentou o maior valor de microdureza média) exibe uma banda na região mais próxima de 1332 cm^{-1} , caracterizando, assim, um filme com característica mais semelhante ao carbono diamante.

A.O. Lobo *et al.* (2005) apresentaram um espectro Raman característico de um filme de DLC comercial que pode ser visto na Figura 30. Neste espectro é possível fazer um comparativo com os espectros Raman obtidos neste trabalho. Nota-se, pelas posições das bandas D e G, que há uma semelhança com as posições dessas respectivas bandas nos espectros Raman das 10 amostras tratadas, levando a crer que a fase DLC se mostrou presente nos filmes finos depositados sobre aço D2, ratificando os resultados de DRX. A alteração na posição da banda G está associada à amorfização da estrutura de carbono, tornando-o uma rede formada por carbonos desordenados. G. Capote *et al.* (2016) e Bachmann e Wiechert (1991) também verificaram esses espectros Raman característicos dos filmes DLC.

Figura 30 - Espectro Raman do Filme de DLC hidrogenado comercial.



Fonte: Adaptado de A.O. Lobo *et al.* (2005).

A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) possui uma forte dependência com as propriedades estrutural, mecânica e óptica dos filmes DLC e o sistema de deposição (FERRARI e ROBERTSON, 2004). Sendo a qualidade estrutural tanto melhor quanto menor for o valor dessa razão. A Tabela 7 apresenta as posições das bandas D e G e a razão entre as intensidades dessas bandas. Os dados dessa tabela foram obtidos pela deconvolução dos espectros, utilizando Gaussianas, com o auxílio do *software Origin 8.0*.

Tabela 7 - Posições das bandas D e G, e razão I_D/I_G .

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
1	1293,43	1573,52	1,34
2	1284,84	1553,88	1,50
3	1291,99	1571,27	1,48
4	1286,88	-	-
5	1303,25	1551,83	1,44
6	1291,99	1576,38	1,44
7	1290,98	1574,34	1,49
8	1325,86	1576,59	2,06
9	1290,98	1572,29	1,34
10	1289,95	1573,11	1,59

Fonte: Autoria própria (2017).

A Tabela 7 mostra que as posições das bandas D e G para todas as amostras são similares. Nota-se, também, que a razão I_D/I_G possui valor semelhante entre as amostras e isso indica que não houve mudança estrutural significativa entre os filmes finos dessas amostras. Contudo, para a amostra 8, o valor da razão I_D/I_G de 2,06 indica um aumento da estrutura de carbono amorfo atribuída em grande parte pela amorfização da estrutura do carbono diamante.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A aplicação da técnica de deposição a plasma com a utilização de gaiola catódica de grafita em substratos de aço ferramenta AISI D2 permitiu a obtenção de filmes finos de elevada dureza, onde foi possível observar valores de até 1832,46 HV que representa um aumento aproximado de 7,33 vezes em relação à dureza exibida pelo substrato. Os valores de microdureza obtidos ratificam a natureza dos filmes de carbono tipo diamante, que para os filmes obtidos está mais próxima dos filmes a-C (carbono amorfo), cuja característica é mais gráfica do que a exibida pelos filmes ta-C devido à sua cadeia de carbono com hibridização sp^2 . Os elevados valores de desvio padrão em relação aos resultados de microdureza sugerem que a deposição da fase DLC não se deu de forma uniforme ao longo dos filmes finos obtidos.

O arranjo da gaiola catódica e o fluxo de gases que conduziram aos maiores valores de dureza superficial foi o formado pela gaiola de grafita com a tampa de titânio numa mistura de 75 sccm de H_2 com 25 sccm de Ar. A utilização do cátodo oco se mostrou eficiente no sentido de melhorar os valores de microdureza dos filmes finos obtidos devido à maior taxa de deposição de compostos que este parâmetro proporciona.

A análise da morfologia dos filmes, realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, mostrou que houve uma boa homogeneidade do filme ao longo da superfície das amostras tratadas, caracterizada na maior parte por um aspecto granular com sítios escuros dispersos na matriz granular, contudo, a deposição dos sítios escuros de carbono tipo diamante não ocorreu de forma uniforme, conforme sugerido na análise de microdureza.

A espessura média dos filmes depositados depende da atmosfera de tratamento, sendo que tratamentos realizados na presença do gás N_2 forneceram filmes mais espessos, contudo, de microdureza média inferior quando comparados aos filmes obtidos na presença do gás Ar na atmosfera de tratamento. O tempo de tratamento também mostrou que para tempos menores de tratamento a espessura e a microdureza do filme apresentam valores inferiores quando comparados com um tempo de tratamento maior.

Os resultados das técnicas não destrutivas de DRX e Raman evidenciaram a fase de carbono tipo diamante nos filmes finos depositados sobre aço D2. A natureza dos filmes obtidos está mais próxima da estrutura de carbono amorfo (a-C) cuja microdureza apresenta valor menor que 2000 HV. As posições das bandas D e G dos espectros Raman das 10 amostras tratadas se mostraram similares às posições dessas mesmas bandas para um filme de DLC comercial, ratificando a presença desta fase nos filmes finos depositados sobre aço D2.

A técnica de deposição a plasma com gaiola de grafita se mostrou eficiente no sentido de se obter revestimentos de elevada dureza sobre aço ferramenta AISI D2. Portanto, a potencial aplicação desses filmes em ferramentas para trabalho a frio se mostra viável uma vez que as características de filmes DLC é conferir elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão ao filme. No entanto, o estudo do mecanismo de adesão desses filmes sobre o substrato de aço D2 bem como ensaios de desgaste e corrosão devem ser realizados para tornar essa potencial aplicação em uma alternativa viável sob o ponto de vista econômico e produtivo para o setor de conformação e corte a frio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O. LOBO *et al.* **Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, 98-103, 2005.

ALVES Jr, Clodomiro. **Nitreção a plasma: Fundamentos e Aplicações.** Natal: Ed. UFRN, 109p, 2001.

ARAÚJO, F. O. D. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco.** Tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

Arslanbekov, R.R., Kudryavtsev, A.A., e Movtchan, I.A. IEEE Trans. Plasma Sci. 24, 1079, 1996.

BACHMANN, P. and WIECHERT, D.U. **Diamond and Diamond Like Film and Coatings,** Plenum Press, NY, 677, 1991.

BARBOSA, M. G. C.B. **Deposição de TiN em aço ferramenta AISI D6: influência do tempo de tratamento.** Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, 2015.

BILAC, S.A.B. ; FARAH, E.A., **Planar magnetron sputtering - construção e aplicações.** Tratamento de Superfície, v. 12, n. 49, Jan/mar. 1991.

CANEVAROLO Jr. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** Artliber Editora. São Paulo, 2003.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes.** New York, John Wiley & Sons, 1980.

CHIAVERINI, V. **Aços-carbono e aços-liga.** 3ª ed. ABM, 1971.

CORBELLA, C., Rubio-Roy, M., Bertran, E., Portal, S., Pascual, E., Polo, M.C., Andújar, J.L. Plasma Sources Sci. Technol. 20, 015006, 2011.

CORBELLA, C., Vivesm, M., Pinyol, A., Bertran, E., Canal, C., Polo, M.C., Andújar, J.L. **Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering.** Surf. Coat. Technol, 409–414, 2004.

DAUDT, N. de F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2012

DEARNALEY, G.; ARPS, J.H. **Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review.** Surface and Coatings Technology, v. 200, p. 2518-2524, Sept. 2005.

DECHANDT, S. T. **Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra alto empregado em próteses ortopédicas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, 2005.

- ETZ, E.S.; HURST, W.S.; FELDMAN, W., *Journal of Materials Research*, 16, 1694, 2001.
- FERRARI, A. C; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. *Physical Review B*, 61(20):14095-14107, 2000.
- FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. *Physical Review B* 64, 075414-1, 2001.
- FERRARI, A. C, ROBERTSON J. **Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A*. 362, 2477-2512, 2004.
- G. CAPOTE *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 & Coatings Technology*, 308, 70–79, 2016.
- GGD METALS. **Aço Ferramenta – GGD D2**. Catálogo Técnico.
- GROOVER, M.P. **Introdução aos processos de fabricação**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- HOWATSON, A.M. **Descargas Eléctricas en Gases**. Madrid, Urmo, 1965.
- LI, W.; ZHANG, H.; WANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L.; ZHU, K.; XIE, S., *Applied Physics Letters* 70, 1997.
- LIEBERMAN, M.A. and LICHTENBERG, A.J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. (1st edition). Wiley, 1994.
- LIU *et al.* **Residual stresses of diamond and diamondlike carbon films**. *Journal of Applied Physics*, v. 98, 2005.
- LOURENÇO, J. M. **Evolução Microestrutural de Ferro Puro e Ligas Ferrosas Sinterizadas por Plasma**. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2004.
- LUSK, D., Gore, M., Boardman, W., Casserly, T., Boinapally, K., Oppus, M., Upadhyaya, D., Tudhope, A., Gupta, M., Cao, Y., Lapp, S. *Diamond and Related Materials*. v.17, 1613, 2008.
- MANHABOSCO, T.M. **Tribocorrosão da Liga Ti6Al4V, Liga Nitretada, Ti6Al4V Revestida por Filmes Diamond-Like Carbon (DLC) e Obtenção Eletroquímica de Filmes DLC**. Tese de doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- MARTIN, P.J.; BENDAVID, A. **Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition**. *Thin Solid Films*, v. 394, p. 1-15, 2001.
- METALS HANDBOOK. **Introduction to Heat Treating of Tool Steels**. Vol. 4, 1991.
- MORETTO, L. R. **Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão de amostras de latão c360 recobertas com filmes de inconel 600, Cr/Ni e TiN_x via triodo magnetron sputtering**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

MURAKAWA, M. *et al.* **Deep-drawing of aluminium sheets without lubricants by use of DLC coated dies.** Surface and Coatings Technology, vol.76-77, pp. 553-558, 1995.

NEMANICH, R.J.; SOLIN, S.A., Physical Review B 20, 392, 1979.

NUNES FILHO, A. **Influência das espécies ativas na absorção de intersticiais durante a carbonitreção a plasma do Ti.** Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

OLIVEIRA, A. M. **Nitreção e carbonitreção por plasma em aços inoxidáveis e influências nas resistências à corrosão e ao desgaste.** São Carlos. Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

OSSNAGEL, S.M.; Cuomo, J.J.; Westwood, W.D. **Handbook of plasma processing technology - Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions.** New Jersey, Noyes, 523p, 1989.

RADETIC, T. **Fundamentals of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Analysis in SEM and TEM.** Faculdade de Tecnologia e Metalurgia, Universidade de Belgrado, Servia, 2011.

ROBERTS, G.; KRAUSS, G. e KENNEDY, R. **Tool steels.** 5ª ed. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1998.

ROBERTSON, J. **Diamond like amorphous carbon.** Material Science and Engineering. R 37, p.129-281, 2002.

RÓLZA, K., Jánossy, M., Bergou, J., Csillig, L. (1977). Opt. Commun. 23, 1977.

SEM – **Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge for Using SEM.** JEOL Serving Advanced Technology, Japan, 2012.

SHI, X., Flynn, D., Tay, B.K., Prawer, S., Nugent, K.W., Silva, S.R.P. Phil. Mag, 351, 1997.

SILVA, A. L. V. da C., e MEI, P.R. **Aços e ligas especiais.** 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2010.

SILVA, H.M.S. **Caraterização Morfológica, Mecânica e Tribológica de Filmes Diamond like Carbon.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2013.

SOETHE, V. L. **Deposição de filmes metálicos sobre poli(tereftalato de etileno) via tríodo – magnetron – sputtering: influência da corrente e da voltagem nas propriedades dos filmes.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

SOUSA NETO, J. V. **Deposição de TiN por gaiola catódica em Si: influência da razão N₂/H₂.** Dissertação de metrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Piauí, Teresina, 2015.

SOUSA, R. R. M.; F. O. De Araújo, *et al.* **Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions**. In: Materials Science and Engineering: A, v. 465, n.1, p. 223-227, 2007.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UFRN – Natal, 2007.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UFRN – Natal, 2006.

STARYGA, E.; BAK, G.W. **Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films**. Diamond and Related Materials, v. 14, p. 23-34, 2005.

TENTARDINI, E., K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

TOOL STEELS. **Steel Products Manual**. Iron and Steel Society. 1998.

TRAVA-AIROLDI, *et al.* Nanoscience and Nanotechnology. v.9, 2009.

VETTER, J. **60 years of DLC coatings: historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications**. Surf. Coat. Technol, 213–240, 2014.

VETTER, J. *et al.* **Hard coatings for lubrication reduction in metal forming**. Surface and Coatings Technology, vol. 86-87, pp. 739-747, 1996.

VILLARES METALS. **Aços para Trabalho a Frio – VD2**. Catálogo Técnico.

VOEVODIN, A.A.; DONLEY, M.S. **Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review**. Surface and Coatings Technology, v. 82, p. 199-213, 1996.

WASA, K., M. Kitabatake, *et al.* **Thin film materials technology: sputtering of control compound materials**: Springer, 2004.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros estão relacionadas a seguir:

- 1) Realizar o estudo do desempenho de uma ferramenta para trabalho a frio revestida com o filme obtido;
- 2) Avaliar a adesão, resistência ao desgaste e à corrosão por meio de ensaios tribológicos e de corrosão dos filmes obtidos.