



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

**DEPOSIÇÃO DE FILMES CARBONOSOS EM AÇO AISI D6**  
**ATRAVÉS DA TÉCNICA DE GAIOLA CATÓDICA**

**Mestrando: Marcos Vinícius Soares Senna**

**Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

**Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Fernanda Roberta Marciano**

**Teresina - Piauí**

**2019**

**MARCOS VINÍCIUS SOARES SENNA**

**DEPOSIÇÃO DE FILMES CARBONOSOS EM AÇO AISI D6  
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE GAIOLA CATÓDICA**

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

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

**CO-ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Roberta Marciano**

**Teresina-Piauí**

**2019**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Divisão de Processos Técnicos

S478d Senna, Marcos Vinícius Soares

Deposição de filmes carbonosos em aço AISI D6 através da técnica de gaiola catódica. / Marcos Vinícius Soares Senna. – Teresina : 2019.

69 f. il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Tecnologia, Mestre em Ciências e Engenharia dos Materiais, 2019.

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

“Co-orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Roberta Marciano”

1.Deposição de plasma . 2. Filmes DLC. 3. Gaiola catódica. I. Título.

CDD 530.44


**MARCOS VINÍCIUS SOARES SENNA**

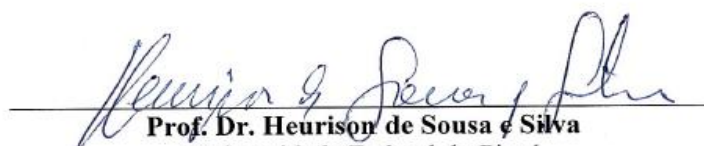
**DEPOSIÇÃO DE FILMES CARBONOSOS EM AÇO AISI D6  
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE GAIOLA CATÓDICA**

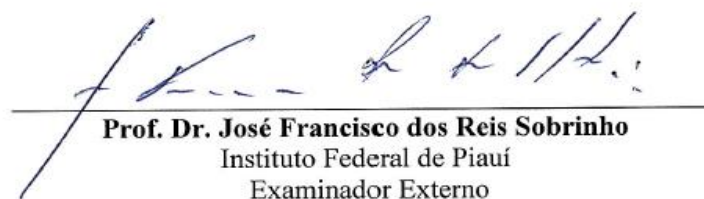
Dissertação apresentado ao Curso de Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

**Aprovado: 31/01/2019**

**Banca Examinadora:**

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

  
**Prof. Dr. Heurison de Sousa e Silva**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinador Interno

  
**Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho**  
Instituto Federal de Piauí  
Examinador Externo

## DEDICATÓRIA

*Dedico a Deus pela força de vontade e saúde, aos meus pais pelo apoio incondicional na minha educação intelectual e moral e minha esposa Selminha por ser minha base com dedicação e amor.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força de vontade em enfrentar as grandes dificuldades da vida

Aos meus pais que nunca mediram esforços em investir em minha educação com disciplina e amor.

À Selminha minha esposa pela sabedoria em sempre apoiar nos momentos difíceis com amor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa pela dedicação e paciência em transmitir seus conhecimentos ao meu trabalho.

A minha co-orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Fernanda Roberta Marciano pelo auxílio nos resultados do meu trabalho

Ao servidor Edgar Alves Araújo Júnior (LIMAV/UFPI) que auxiliou nos resultados das amostras através da Microscopia Eletrônica de Varredura e medidas de espessura de camada.

Aos colegas do Mestrado: Isaias Damasceno, Luiz Filho Rodrigues, Naasson Matheus Balica, João Paulo Montalván Shica, pela parceria e colaboração.

Ao servidor Kelson Silva da secretaria da Pós-Graduação pela atenção e ajuda nas questões administrativas.

Ao Prof. Dr Heurison de Sousa e Prof. Dr Jose Franscisco dos Reis Sobrinho pela participação e avaliação através da banca de defesa do mestrado.

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

(Ayrton Senna)

## RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de carbono tipo diamante foram depositados em substratos de aço ferramenta AISI D6 por meio da técnica de deposição a plasma com gaiola catódica de grafita, com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros de tratamento, tais como a duração do tratamento e a polarização das amostras. As amostras tratadas foram avaliadas em termos de morfologia e estrutura por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Assim, a análise por DRX demonstrou que nas amostras tratadas com alumina durante menos tempo, 4 e 5 horas, surgiram novos picos característicos de grafite e diamante com maior intensidade, porém quando não foi utilizado a alumina, apresentaram menor intensidade para os picos de ferrita ( $\alpha$ -Fe) e também o surgimento de um pico de grafite hexagonal (G-2H). A Espectroscopia Raman apresentou algumas bandas D e G referentes ao grafite em todas as amostras, os tratamentos que não utilizaram alumina, apresentaram mais ligações  $sp^3$  características de filmes DLC. Os resultados de espectroscopia das amostras tratadas sobre a alumina apresentaram uma maior quantidade de carbono para a amostra com tratamento de 4 horas, cerca de 65,0%, enquanto que para as que não utilizaram alumina, a amostra com tratamento de 4 horas foi a que apresentou um maior percentual, 58,6% de carbono. Já pelo MEV foi possível observar que os filmes tratados com alumina apresentaram aspecto mais rugoso com espaços vazios nas microestruturas, já os tratados sem alumina, apresentaram menor rugosidade e aspecto mais uniforme das partículas, indicando maior difusão. No entanto, quando se pretende alcançar uma maior camada de filme, os tratamentos com alumina apresentaram resultados mais expressivos, pois as camadas ficaram mais espessas.

**Palavras-Chaves:** Deposição por Plasma, Filmes DLC e Gaiola Catódica.



## ABSTRACT

In this work thin films of diamond type carbon were deposited on substrates of AISI D6 tool steel by means of the plasma deposition technique with graphite cathodic cage, in order to evaluate the influence of the treatment parameters such as the duration of the treatment and the polarization of the samples. The treated samples were evaluated in terms of morphology and structure by X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersive Energy Spectroscopy (EDS). Thus, the XRD analysis showed that in the samples treated with alumina for less time, 4 and 5 hours, new characteristic peaks of graphite and diamond appeared with greater intensity, but when the alumina was not used, they presented lower intensity for the ferrite peaks ( $\alpha$ -Fe) and also the appearance of a peak of hexagonal graphite (G-2H). Raman Spectroscopy presented some D and G bands related to graphite in all samples, treatments that did not use alumina, showed more  $sp^3$  bonds characteristic of DLC films. The results of the spectroscopy of the samples treated with alumina presented a greater amount of carbon sample with 4 hours treatment, about 65.0%, while for those that did not use alumina, sample with 4 hours treatment presented the highest percentage, 58.6 % of carbon. From the SEM it was possible to observe that the films treated with alumina presented a rougher appearance with empty spaces in the microstructures, whereas the treated ones had no roughness and a more uniform appearance of the particles, indicating a greater diffusion. However, when it is desired to reach a higher film layer, the alumina treatments presented more expressive results as the layers became thicker.

**Key-words:** Plasma Deposition, DLC Films and Cathodic Cage.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Microestrutura de aço D6.....	19
<b>Figura 2.</b> Técnicas de deposição por plasma. ....	21
<b>Figura 3.</b> Disposição espacial da amostra e da gaiola sobre o porta-amostra. ....	23
<b>Figura 4.</b> Efeito de cátodo oco em um cilindro. ....	25
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da sequência de etapas na formação de um filme. ....	28
<b>Figura 6.</b> Diagrama de fase ternário das ligações de carbono amorfo.....	30
<b>Figura 7.</b> Difrátogramas das amostras tratadas com alumina. ....	38
<b>Figura 8.</b> Difrátogramas das amostras tratadas sem alumina. ....	40
<b>Figura 9.</b> Espectroscopia Raman das amostras tratadas com alumina. ....	41
<b>Figura 10.</b> Espectroscopia Raman das amostras tratadas sem alumina.....	42
<b>Figura 11.</b> EDS das amostras tratadas com alumina. ....	45
<b>Figura 12.</b> EDS das amostras tratadas sem alumina.....	46
<b>Figura 13.</b> Média de espessura das amostras tratadas com alumina.....	47
<b>Figura 14.</b> MEV da amostra com tratamento de 6 horas com alumina. ....	48
<b>Figura 15.</b> MEV da amostra com tratamento de 5 horas com alumina. ....	48
<b>Figura 16.</b> MEV da amostra com tratamento de 4 horas com alumina. ....	49
<b>Figura 17.</b> Média das amostras tratadas sem alumina. ....	50
<b>Figura 18.</b> MEV da amostra com tratamento de 6 horas sem alumina. ....	51
<b>Figura 19.</b> MEV da amostra com tratamento de 4 horas sem alumina. ....	51
<b>Figura 20.</b> MEV da amostra com tratamento de 5 horas sem alumina. ....	52
<b>Figura 21.</b> Elétrons Secundários da amostra tratada por 6 horas com alumina.....	53
<b>Figura 22.</b> Elétrons Secundários da amostra tratada por 5 horas com alumina.....	54

<b>Figura 23.</b> Elétrons Secundários da amostra tratada por 4 horas com alumina.....	54
<b>Figura 24.</b> Elétrons Secundários da amostra tratada por 6 horas sem alumina. ....	55
<b>Figura 25.</b> Elétrons Secundários da amostra tratada por 4 horas sem alumina. ....	56
<b>Figura 26.</b> Elétrons Secundários da amostra tratada por 5 horas sem alumina. ....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação aisi dos aços ferramenta.....	17
<b>Tabela 2.</b> Composição química do aço AISI D6. ....	19
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros de tratamento para a deposição com gaiola catódica com e sem alumina em aço D6. ....	34
<b>Tabela 4.</b> Dados obtidos da relação de intensidade $I_D/I_G$ . ....	43
<b>Tabela 5.</b> Médias dos elementos das amostras tratadas com alumina.....	45
<b>Tabela 6.</b> Médias dos elementos das amostras tratadas sem alumina.....	46
<b>Tabela 7.</b> Médias das amostras tratadas com alumina. ....	47
<b>Tabela 8.</b> Médias das amostras tratadas com alumina. ....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
AIISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de 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
DLC	Diamond Like Carbon
DRX	Difração de Raios-X
$\bar{d}_{med}$	Média das diagonais da impressão
G <sup>0</sup>	Átomo ou molécula do gás no estado fundamental
G <sup>+</sup>	Íon
h	Horas
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
HV	Vickers Hardness (Dureza Vickers)
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	Razão entre as intensidades das bandas D e G
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kV	Quilovolt
mA	Miliampere
mbar	Milibar
Mesh	Unidade de referência de granulometria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minutos
mm	Milímetros

MO	Microscopia Óptica
N	Newtons
N <sub>2</sub>	Nitrogênio molecular
nm	Nanometro
O <sub>2</sub>	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)
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
ta-C:H	Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado
V <sub>min</sub>	Tensão mínima
V <sub>p</sub>	Tensão de ruptura
torr	Unidade de medida de pressão
W	Tungstênio
Å	Angstroms
μm	Micrometros
°	Graus
°C	Graus Celsius

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1 AÇOS FERRAMENTA .....	16
2.1.1 AÇOS PARA TRABALHO A FRIO .....	17
2.1.2 AÇO AISI D6 .....	18
2.2 PROCESSOS ASSISTIDOS POR PLASMA .....	20
2.2.1 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO A PLASMA .....	21
2.2.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR – CVD .....	22
2.2.3 DEPOSIÇÃO A PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA .....	23
2.2.4 O EFEITO DO CÁTODO OCO .....	24
2.3 ALUMINA .....	25
2.4 FILMES FINOS .....	26
2.4.1 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO E CRESCIMENTO DE FILMES FINOS .....	27
2.4.2 FILMES CARBONOSOS .....	28
2.4.3 DLC .....	30
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>33</b>
3.1 MATERIAIS .....	33
3.1.1 AÇO AISI D6 .....	33
3.1.2 GAIOLA CATÓDICA .....	33
3.1.3 DISCO DE ALUMINA .....	34
3.2 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO A PLASMA .....	34
3.3 PARÂMETROS DE TRATAMENTO .....	34

3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS .....	35
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	35
3.4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	35
3.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	35
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
4.1. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	38
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	41
4.3 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .....	44
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	46
4.5 ELÉTRONS SECUNDÁRIOS NO MEV .....	52
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>



---

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

---

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por maior produtividade e a redução do custo de fabricação requer melhorias no desempenho e a longevidade das ferramentas de corte, punções, matrizes de forjamento entre outros. Assim, os esforços se concentram em melhorar as propriedades dos materiais de ferramentas existentes (Das e Ray, 2012). A maioria das ferramentas mecânicas metálicas são projetadas para atender às demandas de serviço cada vez mais severas e proporcionar maior controle dimensional e proteção contra fissuras e, conseqüentemente, aumento da vida útil da ferramenta (Vourliaset *al.* 2011).

Em geral, as ferramentas são submetidas a elevados esforços mecânicos e ao desgaste. Assim, buscam-se aços de boas propriedades de dureza e resistência mecânica. Pode ser importante o ajuste da microestrutura final para minimizar a variação dimensional no tratamento térmico como uma dispersão uniforme de carbonetos duros de pequenas dimensões (Silva e Mei, 2008).

As principais famílias de aços para trabalho a frio são as séries D, O, A e W. Os aços de ferramentas da série D (em inglês *Die*) foram desenvolvidos como uma possível alternativa aos aços de alta velocidade utilizados na fabricação de ferramentas de corte. Eles são comumente usados por apresentarem satisfatória rigidez, dureza e tenacidade (Abu Zeid, 1997).

Entre os tipos de aço da série D desenvolvidos, o aço D6 é o mais empregado no Brasil. A ferramenta D6 tem, relativamente, alto teor de carbono (~2%) e cromo (~12,5%) que formam carbonetos de cromo, como resultado de transformações de fase eutética durante a solidificação e durante o processo de revenimento que promovem a microdureza e a resistência ao desgaste (Vourliaset *al.* 2011). Desta forma, apresentam como principais características a possibilidade de trabalho a frio, elevada temperabilidade, alta resistência

mecânica, alta resistência ao desgaste, alto grau de indeformabilidade e boa tenacidade (Silva e Mei, 2008). Os aços ferramenta AISI D6 são comumente usados em punções e matrizes para operações de conformação a frio (Bressan *et al.* 2006).

A tensão residual é um dos principais motivos para a aplicação de revestimentos de diamante e carbono-diamante em aços, uma vez que influencia a estabilidade dos filmes nos substratos. Essa tensão é causada pela incompatibilidade interfacial e diferença estrutural entre o filme e o substrato. Também pode ser induzida pela diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o filme e os materiais do substrato durante a deposição (Liu *et al.* 2005). A aplicação de filmes finos visa à alteração superficial e parcial da ferramenta ou peça, melhorando propriedades como dureza superficial e resistência ao desgaste e à corrosão, mantendo o núcleo tenaz, necessário para suportar eventuais esforços de impacto quando em operação.

Filmes finos são aplicados em componentes eletrônicos semicondutores e em revestimentos ópticos, que possuem espessura muito fina podendo ser classificados em nanométricos (0,1 – 100 nm), micrométricos (0,1 – 100  $\mu\text{m}$ ) e milimétricos (0,1 – 100 mm) (Galembeck, 1998). O substrato ideal é aquele que fornece um suporte mecânico adequado para o filme sem que influencie nas características do mesmo. Os filmes finos compostos à base de carbono surgiram como materiais inteligentes empolgantes desde as últimas duas décadas, no qual os cientistas acreditavam se tratar de uma nova classe de material eletrônico desde a descoberta do grafeno. Filmes finos de carbono têm uma ampla aplicação em óptica e eletrônica. As propriedades dos filmes finos são fortemente dependentes do método de deposição, material de substrato, temperatura do substrato, taxa de deposição e pressão (Usman, *et al.* 2016).

Carbono do tipo diamante é um termo atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo, alguns contendo até cerca de 50 % de hidrogênio (aC: H, carbono amorfo

hidrogenado); outros contendo menos de 1% de hidrogênio (aC, carbono amorfo). Grill (1999) afirma que os filmes DLC (sigla em inglês de *Diamond-like carbon*) são caracterizados por elevada dureza e alto módulo elástico, mas também por altas tensões internas. De acordo com Liu *et al.* (2005), para a produção de filmes DLC por processos de deposição a vapor, acredita-se que a temperatura, o tipo de substrato, gás e vazão são parâmetros predominantes na determinação da estrutura e das características.

Os filmes DLC contêm frações significativas de ligações de carbono do tipo  $sp^3$ , conferindo-lhes propriedades físicas e mecânicas atraentes que são, em certa medida, semelhantes ao diamante. Os filmes aC:H contêm frações  $sp^3$  menores que 50%, enquanto os filmes aC podem conter 85% ou mais de ligações  $sp^3$  (Grill, 1999). Devido à combinação de baixos coeficientes de fricção com alta dureza e resistência ao desgaste, os filmes de a-C:H tornaram-se muito interessantes para resolver diversos problemas de engenharia, pois apresentam excelentes propriedades como dureza, inércia química, alta resistência ao desgaste, alta transmitância óptica e suavidade da superfície (Coşkun e Zerrin, 2015). O hidrogênio é necessário para obter propriedades semelhantes às do diamante, pois ele determina a estrutura do filme, passiva as ligações pendentes relacionadas ao carbono nas estruturas amorfas, controlando assim as propriedades ópticas e elétricas e afeta as tensões internas dos filmes (Grill, 1999).

O processo de deposição de vapor químico por plasma (PECVD) é baseado no confinamento de elétrons produzido por campos magnéticos e/ou eventos de transferência de energia por indução (Lieberman e Lichtenberg, 2005). Este é o método de deposição mais comum devido a um sistema de deposição simples, pois permite controlar com precisão a composição química, o plasma é uniforme, utilizado em baixa temperatura e tensão residual relativamente baixa em filmes depositados (Grill, 1999; Safaie, Eshaghi e Bakhshi, 2016).

Neste trabalho, foram depositado filmes finos de DLC em amostras de aço AISI D6, utilizando a técnica de deposição a plasma em gaiola catódica com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros de tratamento, tais como a duração do tratamento e a polarização das amostras com e sem a utilização de alumina durante o tratamento como meta de promover a melhoria das propriedades (dureza, corrosão, desgaste) de variadas ferramentas.

Desta forma, os filmes finos depositados foram avaliados em termos de estrutura e morfologia por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman para evidenciar todas as fases formadas, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para analisar a espessura e a uniformidade da camada do filme depositado.

---

# **CAPÍTULO 2**

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. AÇOS FERRAMENTA

Segundo a *Iron and Steel Society* os aços ferramentas são definidos como aços ao carbono, aços liga ou aços rápidos, capazes de serem temperados e revenidos. Segundo Silva e Mei (2008), o aço ferramenta é o material utilizado para usinagem de outros metais ou não metais, por meio de corte, cisalhamento, desbaste, entre outros. Devido a isso, devem possuir alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao impacto ou choque, indeformabilidade e resistência à perda de dureza durante o trabalho a quente do material.

Assim, os aços que são usados para fazer o corte, a formação e o material que moldam componentes da peça são referidos como aços de ferramentas. No início do século XX, foram desenvolvidos muitos aços de ferramentas complexas e altamente ligadas. Esses aços de ferramentas de liga complexa, que contêm, entre outros elementos, conteúdo relativamente elevado de tungstênio, molibdênio, vanádio, manganês e cromo, permitem atender demandas de serviço cada vez mais severas e proporcionar maior controle dimensional e liberdade contra rachaduras (Chaliampalias, *et al.* 2009).

Em geral, para a seleção do aço é importante o conhecimento sobre as características gerais, tais como: o alto teor de elemento de liga, a composição química homogênea com microestrutura uniforme e as inclusões (ductilidade, tenacidade e resistência à fadiga). Desta forma, deve-se escolher o aço no qual as ferramentas deverão suportar cargas pesadas sem quebrar e sem sofrer desgaste excessivo ou deformação (Silva e Mei, 2008).

A Tabela 1 apresenta a classificação AISI para os aços ferramenta. Esta classificação mistura composição química, característica de emprego e tipo de tratamento térmico.

**Tabela 1.** Classificação AISI dos aços ferramenta.

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

Fonte: Silva e Mei (2008).

A resistência à oxidação de uma ferramenta de aço depende principalmente do seu teor de cromo. Durante a oxidação, o cromo forma uma película protetora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na interface do metal. Esta película protege a ferramenta de aço e inibe a difusão externa de íons de Fe, mas geralmente quebra, em tempos longos de exposição a altas temperaturas, e permite uma oxidação adicional. No entanto, a taxa de oxidação é muito menor do que nos aços comuns (Vourlias, *et al.* 2011).

### 2.1.1 AÇOS PARA TRABALHO A FRIO

Este termo é aplicado para um grande número de ferramentas empregadas em trabalho e moldagem de metais em temperaturas abaixo de 200 °C, tipicamente na temperatura ambiente (Mesquita e Barbosa, 2005). São aços usados para operações de corte, conformação (embutimento, estiramento) e rebarbação a temperaturas próximas a temperatura ambiente. Em geral, as ferramentas são submetidas a elevados esforços mecânicos e ao desgaste, assim, busca-se aços de alta dureza, após têmpera e revenimento para estas



aplicações. Pode ser importante o ajuste da microestrutura final para minimizar a variação dimensional no tratamento térmico, de forma que ocorra uma melhor combinação de microestrutura, como uma dispersão uniforme de carbonetos duros de pequenas dimensões (Silva e Mei, 2008).

As principais famílias de aços para trabalho a frio são as séries D, O, A e W. Os aços da série D são de alto cromo e alto carbono, possuindo elevada resistência ao desgaste (associada à presença de carbonetos de cromo) e baixíssima distorção no tratamento térmico, no Brasil, o aço D6 é o mais empregado.

A série O engloba os aços mais empregados em ferramentas, excluindo-se os aços carbono e aços rápidos. Possuem pequena deformação na têmpera, elevada dureza após têmpera, boa temperabilidade, baixa tendência a trincas em seções complexas e manutenção do gume cortante. A série A (Air Hardening) é caracterizada por teores de elementos de liga e resistência intermediários entre D e O. Possuem elevada temperabilidade, sendo temperáveis ao ar. A série W (Water Hardening) é composta por aços carbono com pequenas adições de elementos de liga. São de baixa temperabilidade e baixo custo.

### 2.1.2 AÇO AISI D6

Os aços de alto cromo e alto carbono foram inicialmente desenvolvidos durante Primeira Guerra Mundial para substituir aços rápidos, a partir daí, notou-se que a resistência ao desgaste obtida pela presença de carbonetos duros de cromo e a notável indeformabilidade desses aços tornam-nos extremamente úteis para aplicações em matrizes.

O aço AISI D6 é um aço inoxidável austenítico fornecido no estado esferoidizado, com dureza máxima de 250 HB ( $\approx 263$  HV) [fonte: catálogo ggdmetals.com]. É uma ferramenta de alto teor de carbono e alto cromo, possuindo alta qualidade que oferece uma

elevada resistência ao desgaste, associada à presença de carbonetos de cromo. A designação D (Die Steels) significa que é um aço ferramenta utilizado para trabalho a frio (Silva e Mei, 2008).

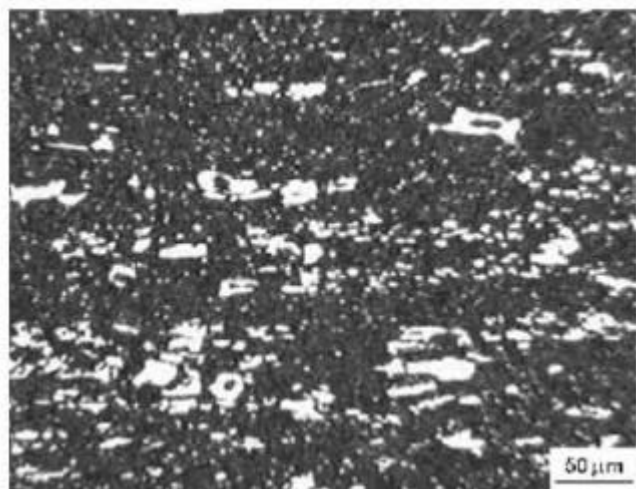
**Tabela 2.** Composição química do aço AISI D6.

AISI	C	Mn	P <sub>máx.</sub>	S <sub>máx.</sub>	Si	Cr	W
D6	2,00	0,30	0,030	0,030	0,20	11,00	0,60
	–	–			–	–	–
	2,25	0,60			0,40	13,00	1,25

Fonte: Favorit aços especiais.

O cromo é adicionado, juntamente com Mn, principalmente, para aumentar a temperabilidade, tornando o aço temperável em óleo. Aumenta a resistência ao desgaste, porque aumenta a dureza, sem prejudicar sensivelmente a ductilidade (Sousa, *et al.* 2010). A Figura apresenta a microestrutura do aço D6, no qual pode-se observar uma grande fração de carbonetos primários, o qual confere alta resistência ao desgaste abrasivo (Mesquita e Barbosa, 2005).

**Figura 1.** Microestrutura de aço D6.



Fonte: Silva e Mei (2008).

Apresenta como principais características a possibilidade de trabalho a frio, elevada temperabilidade, alta resistência mecânica, alta resistência ao desgaste, alto grau de indeformabilidade e boa tenacidade.

Pode ser amplamente utilizado na fabricação de ferramentas de corte (matrizes e punções), ferramentas para forjamento a frio, cilindros para a laminação a frio, rolos para perfiladoras de tubos, cossinete, lâminas para cortadores de plástico, madeira e chapas finas, entre outras.

## **2.2. PROCESSOS ASSISTIDOS POR PLASMA**

O Plasma é considerado como o quarto estado da matéria 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, Cuomo e Westwood, 1989).

A condição para que um gás possa ser definido como plasma é que suas espécies carregadas eletricamente tenham um comportamento coletivo. Nessa condição, a concentração de cargas positivas é praticamente igual à de cargas negativas; portanto, o gás é eletricamente neutro (Chapman, 1980). Entende-se por comportamento coletivo à capacidade das cargas livres de se distribuir espacialmente e de produzir uma perturbação eletrostática no gás, de maneira que o plasma é isolado desta perturbação e a sua condição neutra é

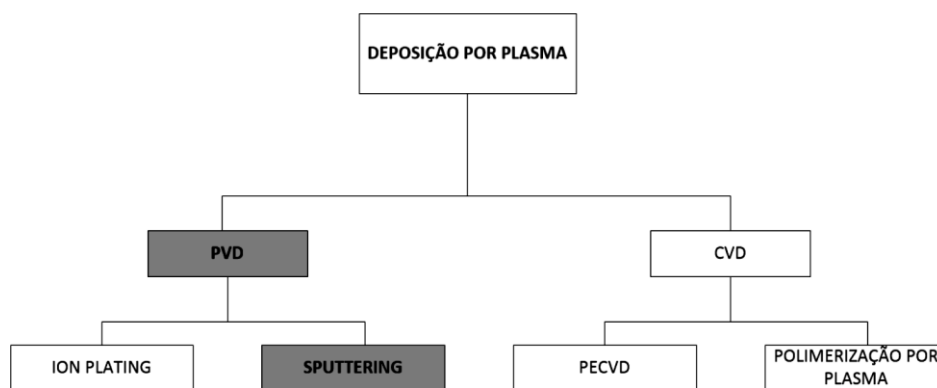
preservada. Este efeito permite gerar um bombardeio de íons positivos sobre o corpo (substrato), quando aplicado a ele um potencial negativo em relação ao plasma.

CVD (inglês: *Chemical Vapor Deposition*; deposição química na fase vapor) está fundamentalmente no mecanismo de geração e transporte do vapor (material de revestimento) e na forma que a seguir esse vapor é depositado sobre o substrato (Pierson, 1987).

### 2.2.1 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 2.

**Figura 2.** Técnicas de deposição por plasma.



Fonte: Adaptado de Alves Jr. (2001).

### 2.2.2. 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.

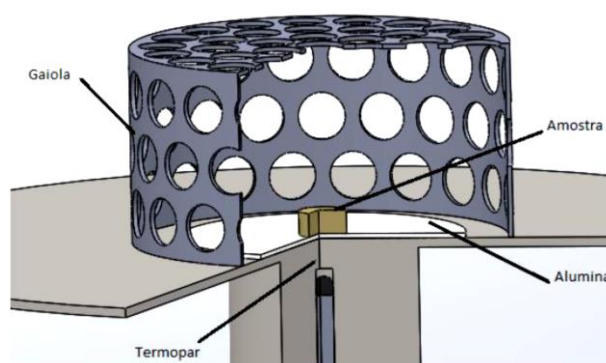
Um processo CVD modificado por plasma caracteriza um dos processos de deposição química de vapor conhecido como deposição química de vapor assistida por plasma (PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Neste processo é utilizado um plasma frio gerado a partir de uma diferença de potencial 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).

### 2.2.3. 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 3 mostra uma representação esquemática da disposição espacial da amostra e da gaiola no porta-amostra.

**Figura 3.** Disposição espacial da amostra e da gaiola sobre o porta-amostra.



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.

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 nitretação como a deposição de um filme em um substrato, e, assim, uma melhor adesão entre o filme e o substrato (Daudt, 2012).

#### 2.2.4. O EFEITO DO 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.

**Figura 4.** Efeito de cátodo oco em um cilindro.



Fonte: Daudt (2012)

### 2.3. ALUMINA

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  em forma cristalina  $\alpha$ ) é um material estrutural de engenharia, possui dureza, resistência à abrasão e inércia química. Essas propriedades tornam o material ideal para utilizações em ambientes agressivos, desde indústrias mineradoras, químicas e siderúrgicas a armaduras balísticas. Sua natureza isolante, combinada com sua condutividade térmica moderada, permeabilidade dielétrica relativamente baixa e baixa perda dielétrica oferecem um leque de aplicações que incluem substratos eletrônicos para circuitos integrados e velas de ignição automotivas (Heimann, 2010).

A grande faixa de valores de propriedades atesta o fato de que as cerâmicas de alumina são dependentes dos parâmetros de processamento, como temperatura de



sinterização, atmosfera de sinterização, impurezas, patamar de sinterização e outros fatores extrínsecos e intrínsecos. Por exemplo, alumina de extrema pureza e com grãos muito refinados é utilizada em cabeças femorais para endopróteses de quadril, apresentando valores de resistência mecânica, tenacidade e dureza notavelmente mais elevadas. A diversidade de aplicações da alumina está associada às suas numerosas propriedades, que por sua vez está relacionada à suas diferentes estruturas cristalinas (Silva, *et al.* 2014).

## 2.4. FILMES FINOS

A expressão Filmes Finos é aplicada aos *coatings*, que possuem espessura muito fina da ordem do comprimento de onda da luz, entre 400 e 800 nm. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor. Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais: Grupo 1: Crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo; Grupo 2: Crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato (Tatsch, 2017).

Fazem parte do Grupo 1: A oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de Silicetos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados. O Grupo 2 pode ser subdividido em três subgrupos: 2.1) Deposição química a partir da fase vapor: Neste processo, denominado CVD os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos ele é denominado epitaxia. 2.2) Deposição física a partir da fase vapor: Neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme, o ambiente de processo é mantido em baixa pressão. 2.3)

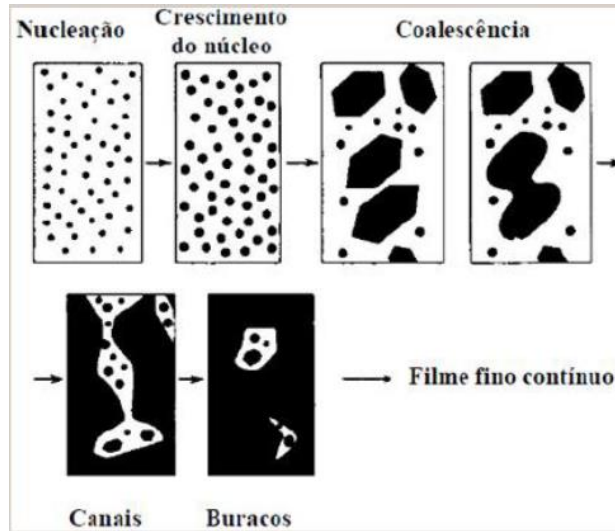
Deposição a partir de líquidos: Neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejado e centrifugado sobre o substrato (Tatsch, 2017).

Embora uma das técnicas mais antigas usadas para depositar filmes finos, evaporação térmica ou evaporação a vácuo, ainda é amplamente utilizada no laboratório e na indústria para depositar metais e ligas metálicas. As seguintes etapas básicas sequenciais ocorrem: (I) um vapor é gerado pela fervura ou sublimação de um material de origem, (II) o vapor é transportado da fonte para o substrato e (III) o vapor é condensado para um filme sólido na superfície do substrato (Foggiato, 2002).

#### 2.4.1. PROCESSO DE DEPOSIÇÃO E CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

Normalmente os filmes são formados pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas de um vapor sobre um substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. O mecanismo de fixação é denominado adsorção física quando não ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada. A energia de ligação associada à adsorção física é de aproximadamente 0,25 eV. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos e à medida que a interação aumenta os núcleos crescem. Tal processo é denominado nucleação. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando coalescência canais e buracos de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo como esquematizado na Figura 5.

**Figura 5.** Representação esquemática da sequência de etapas na formação de um filme.



Fonte: Adaptado de WASA (2004).

O CVD (ou RF-PECVD) é o método de deposição mais comum de a-C (DLC) tipo diamante devido a um sistema de deposição simples, a capacidade de controlar com precisão a composição química, o plasma inerentemente uniforme, o baixo processo de temperatura (temperatura ambiente até 250 °C) e a tensão residual relativamente baixa em filmes depositados (Safaie, Eshaghi e Bakhshi, 2016).

#### 2.4.2. FILMES CARBONOSOS

Os primeiros filmes duros de carbono amorfo foram mencionados pela primeira vez em 1956 por Schmellenmeier em um artigo sobre a influência de uma atmosfera de acetileno ionizado ( $C_2H_2$ ) em superfícies de ligas de tungstênio-cobalto. Schmellenmeier (1956) relata que estes filmes rígidos de alguns micrometros consistem em regiões "sem

estrutura" e de cristalitos que foram identificados por difração de raios X como diamante (Schmellenmeier, 1956).

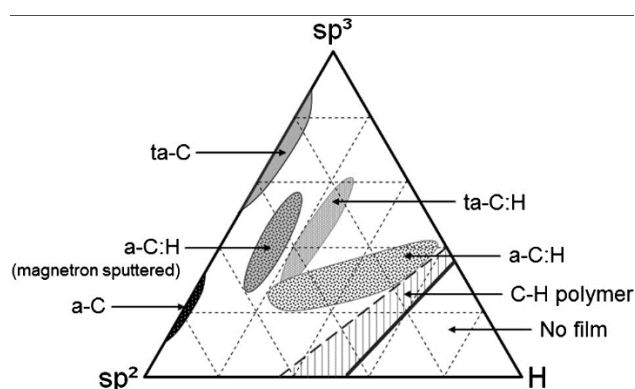
Porém o termo "carbono tipo diamante" foi usado por Aisenberg e Chabot em 1971, em uma publicação sobre os filmes de carbono amorfo duro, no qual o filme foi preparado por uma técnica de deposição de feixe de íons em substratos à temperatura ambiente. No experimento, o feixe de íons consistiu em íons de carbono e argônio gerados em um sistema de descarga usando grafite como material para os eletrodos ativos. Os filmes depositados foram intensamente investigados e especificados, por exemplo, como resistentes a riscos, eletricamente isolantes, opticamente transparentes e quimicamente resistentes. Quanto à estrutura, foi descrita como parcialmente cristalina com constantes de rede similares às do diamante (Aisenberg, 2009).

Weissmantel *et al.* (1979) relataram dois métodos diferentes para a preparação de revestimentos DLC. O primeiro consistiu na técnica de feixe duplo, no qual um alvo de grafite foi pulverizado com íons de argônio e a película de carbono que crescia no substrato foi simultaneamente bombardeada por uma segunda fonte de íons operada a cerca de 1 kV com argônio e metano. Os filmes de carbono depositados foram duros e a estrutura foi caracterizada como amorfa com cristalitos embutidos nas regiões de substrato expostas às maiores densidades de corrente iônica. O segundo método, consistiu no processo de ionização de íons totalmente dependente. As películas a-C:H foram cultivadas por aceleração desses íons para um substrato de inclinação negativa (até 800 V). Esses filmes eram rígidos, parcialmente opticamente transparentes e isolados eletricamente. A estrutura foi descrita como uma mistura de componentes nanocristalinos constituídos por elementos de grafite e semelhantes a diamantes.

Jacob *et al.* (1993) descreveram a estrutura e a composição de diferentes filmes de hidrocarbonetos por um diagrama de fase ternária que assumiu como as três fases desses

filmes carbono hibridizado  $sp^3$  e  $sp^2$  e hidrogênio. A Figura 6 mostra um exemplo para esse diagrama de fases.

**Figura 6.**Diagrama de fase ternário das ligações de carbono amorfo.



Fonte: Grill (1999).

#### 2.4.3. DLC

Carbono semelhante a diamante (Diamond Like Carbon-DLC) é uma forma metastável de carbono amorfo ( $sp^3$ ) que suas propriedades únicas, como alta dureza mecânica, alta estabilidade química, baixo coeficiente de atrito, alta resistividade elétrica e transparência óptica, o adequam para aplicação como um revestimento protetor (Safaie, Eshaghi e Bakhshi, 2016).

A técnica de deposição de vapor químico (CVD) é uma das abordagens mais difundidas para aplicações industriais de produção de DLC usando tecnologias de plasma. Nesta técnica, as moléculas do gás de origem para a deposição de película fina podem ser facilmente estimuladas, dissociadas e até ionizadas a uma temperatura de gás consideravelmente baixa. Em um sistema CVD de corrente contínua pulsante, a fonte de alimentação CC pulsada é um componente significativo, pois é possível alterar a química da fase gasosa, a energia do bombardeamento de íons no substrato, a densidade eletrônica e a

temperatura eletrônica para atender aos requisitos do processo de deposição altamente seletivo, variando os parâmetros de pulso (Mamun, Furuta e Hatta, 2018).

Normalmente, a deposição de filmes de DLC são obtidos a partir de gases de fonte de hidrocarboneto, por exemplo:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{C}_6\text{H}_6$  por CVD de plasma. Os filmes fabricados vêm a ser carbono amorfo hidrogenado (aC: H) devido à amalgamação do teor de hidrogênio (H) dos gases fonte de hidrocarbonetos (Mamun, Furuta e Hatta, 2018).

É reconhecido que a microestrutura dos filmes de DLC é consideravelmente influenciada pelo conteúdo monovalente de H, porque atua como elemento de terminação das ligações carbono-carbono e pode restringir a formação de ligação carbono-carbono  $\text{sp}^3$  que é preferida em filmes de DLC. Para redução do conteúdo de hidrogênio em filmes de DLC durante a deposição, podem-se utilizar gases de hidrocarbonetos com menor concentração de H. (Mamun, Furuta e Hatta, 2018).

---

## **CAPÍTULO 3**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

---

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. MATERIAIS**

As amostras utilizadas como substrato para a deposição dos filmes DLC são de aço ferramenta AISI D6. Foi utilizada gaiola catódica e tampa de grafita. Uma parte das amostras foi tratada em potencial flutuante, no qual ficaram posicionadas sobre um disco de alumina a outra parte foi posicionada diretamente sobre o porta-amostras, ficando aterradas.

##### **3.1.1 AÇO AISI D6**

As amostras de aço-ferramenta AISI D6 foram cortadas com as medidas 20x10x5 cm<sup>3</sup> utilizando uma cortadeira metalográfica do Laboratório de Usinagem, (Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Em seguida, cada amostra foi lixada com lixas d'água de granulometria de 220, 360, 400, 600 e 1200 Mesh, e, por fim, foram polidas com disco de feltro utilizando pasta de diamante para adquirirem uma superfície espelhada.

As amostras foram colocadas individualmente no aparelho ultrassom no qual foi realizada a limpeza das amostras, assim foram mergulhadas em solução de acetona e agitadas durante 10 minutos, sendo em seguida secas com um secador comum.

##### **3.1.2 GAIOLA CATÓDICA**

A gaiola catódica de grafite foi confeccionada com 40 mm de diâmetro, 35 mm de altura e 5 mm de espessura. As paredes possuem furos com 9 mm, sendo a distância entre os centros dos mesmos de 15 mm. Antes de ser utilizado na deposição, a gaiola e a tampa passaram por um leve lixamento a seco para remoção de impurezas resultante de tratamentos anteriores.



### 3.1.3 DISCO DE ALUMINA

O disco de alumina utilizado como base isolante para as amostras com o cátodo possui 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

### 3.2 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO A PLASMA

O sistema utilizado para a deposição dos filmes finos consiste em um reator, tendo como periféricos um conjunto de sensores eletrônicos, um sistema de alimentação de gases e uma fonte de tensão de corrente contínua. Este equipamento pertence ao Laboratório de Plasma (LabPlasma-UFPI) no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

### 3.3 PARÂMETROS DE TRATAMENTO

Cada amostra polida foi colocada individualmente no reator e submetida ao tratamento, os parâmetros de tratamentos propostos para este trabalho estão na Tabela 3, onde a atmosfera, a pressão e a temperatura foram mantidas constantes, tendo a variação o tempo de tratamento e o uso ou não de alumina.

**Tabela 3.** Parâmetros de tratamento para a deposição com gaiola catódica com e sem alumina em aço D6.

Alumina	Atmosfera (sccm)	Pressão (Torr)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
sim	4 Ar/16 H <sub>2</sub>	1,5	400	6
	4 Ar/16 H <sub>2</sub>	1,5	400	5
	4 Ar/16 H <sub>2</sub>	1,5	400	4
não	4 Ar/16 H <sub>2</sub>	1,5	400	6
	4 Ar/16 H <sub>2</sub>	1,5	400	5
	4 Ar/16 H <sub>2</sub>	1,5	400	4

Fonte: Própria autoria (2018)

### **3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS**

#### **3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

A técnica de difração de Raios X foi realizada para identificar as fases presentes nos filmes finos depositadas nas amostras. Para isso, foi utilizado um equipamento de DRX da marca PHILIPS modelo X'PERT MPT, com tubo de cobalto, tensão de operação de 40kV e corrente de 45mA. O equipamento se encontra no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) no bloco de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

#### **3.4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Esta técnica foi realizada para identificar as fases presentes nos filmes finos que serão depositados nas amostras e, além disto, uma técnica não destrutiva que é útil para caracterizar as propriedades estruturais dos revestimentos de carbono e sua qualidade. O equipamento utilizado é da marca BRUKER modelo SENTERRA, com feixe de radiação laser com comprimento de onda de 785 nm. O equipamento está localizado no Laboratório de Física dos Materiais (FISMAT), Centro de Ciências da Natureza (CCN) da UFPI.

#### **3.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Devido a sua capacidade de produzir imagens de alta resolução foi realizado a análise por Microscopia eletrônica de varredura afim de avaliar qualitativamente a morfologia da camada depositada nas amostras. Para isso foi utilizado o MEV da marca FEI COMPANY,

modelo QUANTA FEG 250, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) no Centro de Tecnologia/UFPI.

O acessório EDX do MEV foi utilizado para realizar as espectroscopias por energia dispersiva de Raios X das amostras, que foram fixadas com fita de carbono e fita de cobre para condução.

---

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

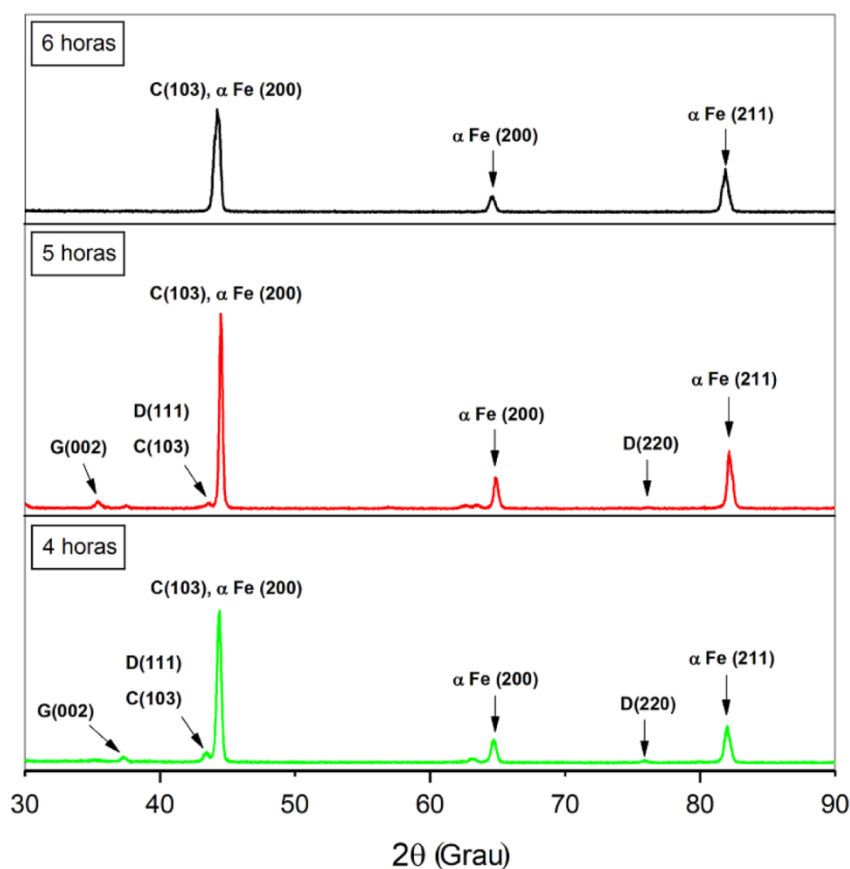
---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 7 apresenta os difratogramas das amostras tratadas utilizando alumina durante os tratamentos 6, 5 e 4 horas. Para as três amostras, foi constatado uma predominância de picos em  $2\theta$  de aproximadamente  $44,33^\circ$  referente ao carbono no plano (103) (JCPDS file no. 26-1083). Resultado semelhante foi encontrado em Rawal *et al.* (2015) e os picos  $44,33^\circ$ ,  $64,6^\circ$  e  $82,2^\circ$  se referem à ferrita ( $\alpha$ -Fe) nos planos (200), (200) e (211), respectivamente (JCPDS file no. 06-0696), evidenciado em Zhang *et al.* (2011).

**Figura 7.** Difratogramas das amostras tratadas com alumina.

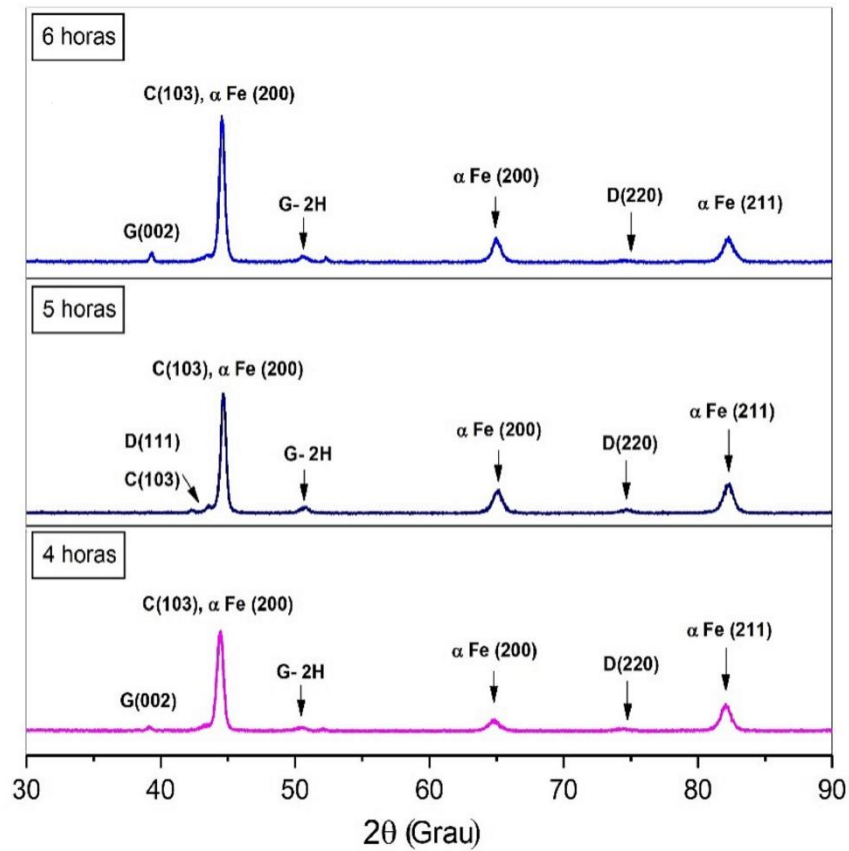


Fonte: Própria autoria (2018)

Os picos em  $35,2^\circ$  se referem às estruturas de grafite (G) no plano (002) (JCPDS file no. 74-2329), que se mostrou semelhante aos trabalhos de Souza et al. (2015) evidenciando a estrutura hexagonal do carbono. Os picos  $43,72^\circ$  e  $76,02^\circ$  para os respectivos ângulos  $2\theta$  se referem às estruturas de diamante (D) nos planos D (111) (JCPDS file no. 06-0675). Resultado semelhante foi encontrado em Fransen et al. (2003), onde atribui a este plano a falhas de empilhamento que podem estar relacionados a uma taxa de crescimento rápido, o plano D (220) (JCPDS file no. 75-410) evidenciado em Sharda et al. (2001). No entanto, na amostra com maior tempo de tratamento (6 horas), não foi identificado os picos característicos de grafite e diamante, o que indica que o tratamento realizado não favorece o surgimento dessas estruturas, neste contexto, apresenta uma superfície relativamente plana e com pouca rugosidade. As amostras que foram tratadas com alumina durante 5 e 4 horas, respectivamente, apresentaram melhores resultados, pois surgiram novos picos característicos de grafite e diamante com maior intensidade, indicando a presença dessas estruturas na película formada. Jin *et al.* (2018) encontraram um pico característico de carbono diamante em  $43,8^\circ$  na camada exterior da amostra tratada, correspondente ao plano (111) de cristal de diamante com estrutura cúbica de face centrada, o que implica a existência de ligação carbono  $sp^3$ . Picos característicos da fase carbono tipo diamante (DLC) foram encontrados em  $2\theta$  igual a  $76,02^\circ$ , resultado encontrado por Liu *et al.* (2005).

A Figura 8 apresenta os difratogramas das amostras tratadas sem alumina nas condições da Tabela 3. Da mesma forma que os difratogramas da Figura 7, para as três amostras, foi constatado uma predominância de picos em  $2\theta$  de aproximadamente  $44,33^\circ$  referente ao carbono no plano (103) e à ferrita ( $\alpha$ -Fe) no plano (200). Os picos  $64,6^\circ$  e  $82,2^\circ$  se referem à ferrita ( $\alpha$ -Fe) nos planos (200) e (211), respectivamente.

**Figura 8.** Difratogramas das amostras tratadas sem alumina.



Fonte: Própria autoria (2018)

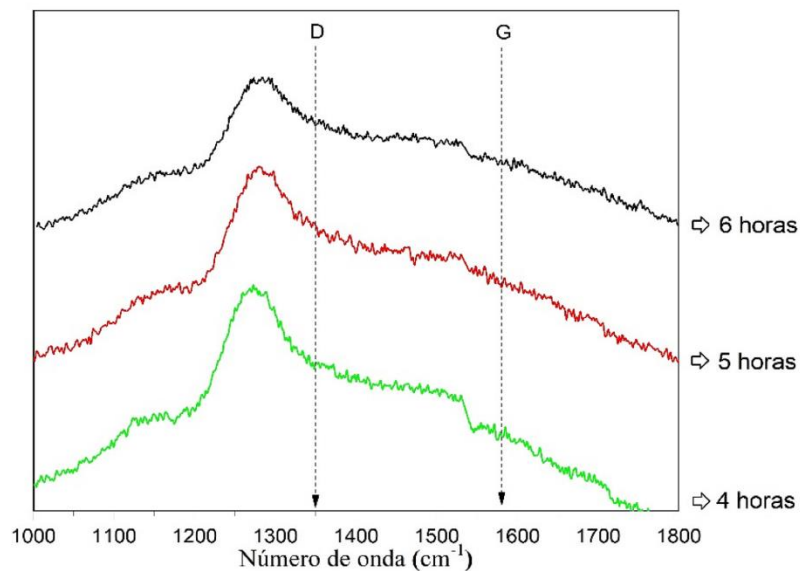
Para as amostras tratadas sem alumina, foram observados os mesmos picos apresentados nas amostras tratadas com alumina, no entanto, apresentaram menor intensidade para os picos de ferrita ( $\alpha$ -Fe). Ainda para os tratamentos sem alumina, foi possível observar o surgimento de um pico de grafite hexagonal (G-2H) em aproximadamente  $2\theta$  igual a  $50,76^\circ$  (JCPDS file no. 89-7213). Resultado semelhante foi encontrado em Reyes et al. (2012) e também em Pang *et al.* (2010) no qual identificaram o pico de grafite-2H com plano (102) em  $50,36^\circ$ , o qual pode contribuir na morfologia do filme, podendo implicar em um filme menos regular.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos, pois as investigações são bastante precisas. Com a aplicação desta técnica é possível identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras (Lobo, *et al.* 2008). A Figura 9 e 10 apresentam as bandas D e G referentes ao grafite, obtidas por espectroscopia Raman do filme DLC, excitado com comprimento de onda de 785 nm.

A Figura 9 apresenta os espectros das amostras tratadas com alumina e a Figura 10 apresenta os espectros para as amostras tratadas sem alumina de acordo com a Tabela 3. As mesmas foram avaliadas na faixa de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , no qual é possível observar as bandas D e G referentes ao grafite que foram destacadas em faixas específicas no gráfico.

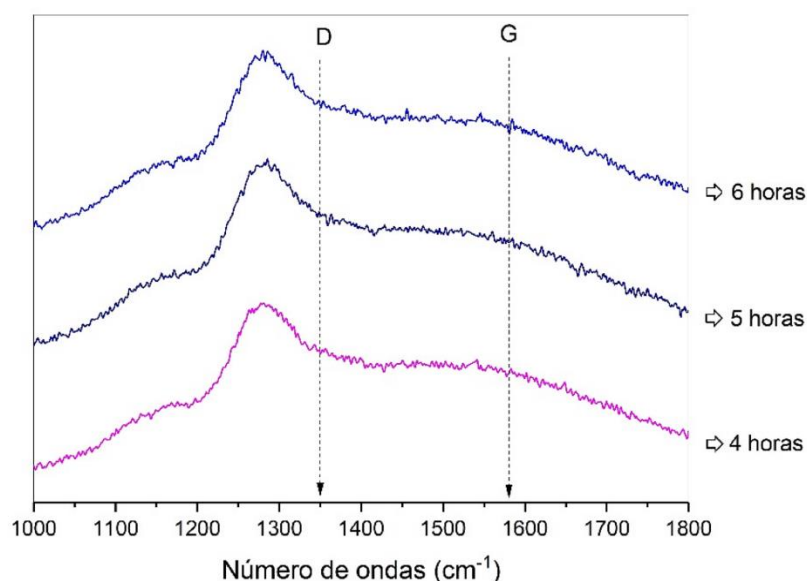
**Figura 9.** Espectroscopia Raman das amostras tratadas com alumina.



Fonte: Própria autoria (2018).



**Figura 10.**Espectroscopia Raman das amostras tratadas sem alumina.



Fonte: Própria autoria (2018).

A banda D em torno de 1200 a 1450  $\text{cm}^{-1}$  está presente em todas as amostras dos filmes depositados. Essa banda é característica de carbonos semelhantes a grafite e origina-se de defeitos estruturais. Esta banda é atribuída ao modo de vibração das ligações de carbono em expansão ou contração (*breathing mode*) de sítios  $\text{sp}^2$ , é ativado por desordem e ocorre apenas quando os sítios  $\text{sp}^2$  estão presentes em anéis aromáticos. A banda G identificada em torno de 1550 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibrações planares de átomos de carbono e está presente na maioria dos materiais semelhantes a grafite. Essa banda está relacionada ao modo de vibração de alongamento de todos os pares de sítios  $\text{sp}^2$  em anéis aromáticos ou cadeias C=C (Sohbatzadeh, *et al.* 2016).

De forma complementar, foi realizada a análise da espectroscopia Raman obtendo a relação de intensidade  $I_D/I_G$ . Para isso, primeiramente, foi necessário realizar ajustes nas curvas de cada espectro, utilizando curvas gaussianas. Em seguida, foi realizado a

deconvolução gaussiana. Por fim, os valores de  $I_D$  e  $I_G$  foram obtidos integrando as áreas encontradas de cada banda. Este método de cálculo de  $I_D$  e  $I_G$  foi baseado em Ferrari (2007). Segundo Sohbatzadeh *et al.* (2016) a razão de intensidade dos picos D e G ( $I_D/I_G$ ) e a posição do pico G têm sido amplamente utilizada para estimativa qualitativa do conteúdo de  $sp^3$  em filmes DLC. Pang, *et al.* (2010) mostrou que a fração  $sp^3$  é inversamente proporcional à relação de banda  $I_D/I_G$  e quando essa razão aumenta, indica que a estrutura é grafitizada.

**Tabela 4.** Dados obtidos da relação de intensidade  $I_D/I_G$ .

Gaiola	Alumina	Temperatura (°C)	Tempo (h)	$I_D/I_G$
Grafite + Tampa de Grafite	Com	400	6	0,9903
			5	0,8694
			4	0,9120
	Sem		6	0,4097
			5	0,5891
			4	0,5211

Fonte: Própria autoria (2018)

Segundo Sohbatzadeh *et al.* (2016) se a razão  $I_D/I_G$  se torna menor, a fase  $sp^2$  organiza preferencialmente em cadeias, enquanto que uma maior proporção  $I_D/I_G$  indica um aumento na fase  $sp^2$  em anéis aromáticos, em consequência, ocorre um teor mais elevado de  $sp^3$  global. Ambos os picos D e G se originam da parte ligada  $sp^2$  em filmes de carbono amorfo e a intensidade integrada da relação  $I_D/I_G$  desses dois picos estão intimamente relacionadas ao tamanho do cristalito de grafite formado durante o crescimento do filme. O autor afirma ainda que uma razão de 0,47 indica que a película fina de DLC depositada possui um conteúdo  $sp^3$  relativamente elevado e de alta qualidade. Neste sentido, os melhores

resultados foram obtidos para as amostras que não utilizaram alumina, principalmente a amostra de 6 horas sem alumina que apresenta razão de 0,4097, indicando mais ligações  $sp^3$  características de filmes DLC. Já as que utilizaram alumina apresentaram uma razão elevada, indicando maior presença de carbono grafite nos filmes depositados.

Dentre as amostras tratadas utilizando alumina, podemos observar que a amostra com tratamento de 5 horas é a que possui o menor valor da relação  $I_D/I_G$  (0,8694), indicando que esta amostra possuía a maior quantidade de  $sp^3$ , característico de filmes tipo diamante, possuindo a estrutura mais organizada.

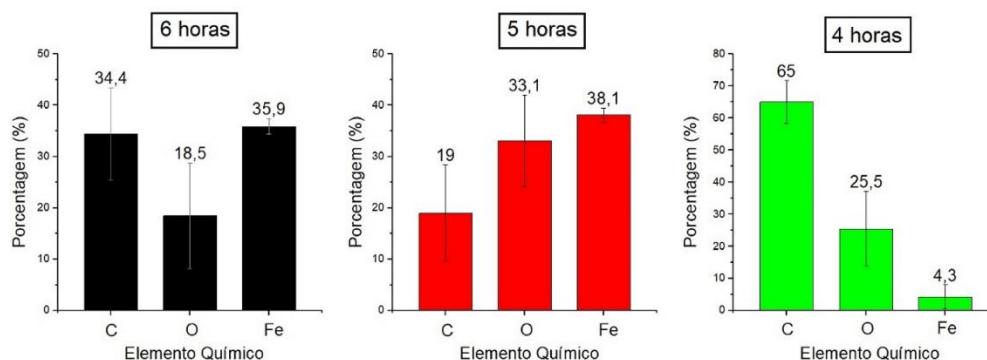
Para as amostras tratadas sem alumina, observamos valores muito inferiores quando comparadas com as amostras tratadas com alumina, sendo quase a metade das anteriores. Valores da relação  $I_D/I_G$  baixos, tendendo a zero, indicam que o filme tende a presença de um filme tipo grafite, com uma estrutura mais amorfa.

### **4.3 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)**

A análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada para verificar a composição das deposições. Foram destacados os elementos químicos com maiores valores, sendo estes o Carbono (C), Oxigênio (O) e Ferro (Fe).

Na Figura 11, temos as amostras tratadas com alumina. Podemos observar que a amostra que possui a maior quantidade de Carbono é a amostra com tratamento de 4 horas com 65%, seguido da amostra com tratamento de 6 horas (34,4%) e amostra com tratamento de 5 horas (19%). A presença de Ferro nas amostras é proveniente do material das amostras.

**Figura 11.** EDS das amostras tratadas com alumina.



Fonte: Autoria própria (2018).

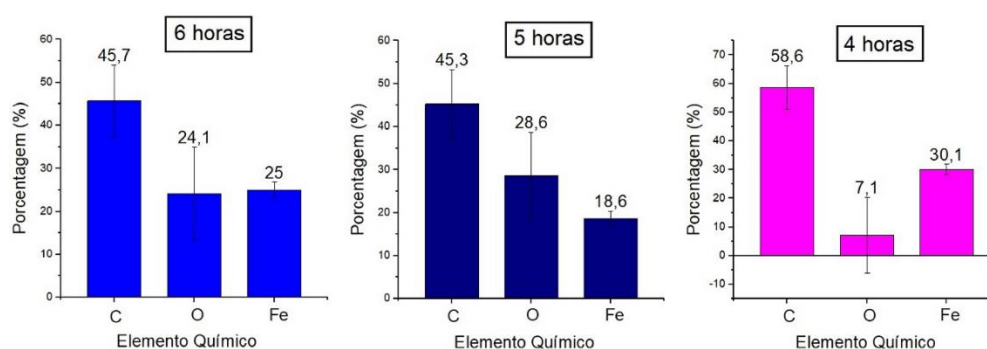
**Tabela 5.** Médias dos elementos das amostras tratadas com alumina.

Amostra (horas)	Elemento	Média (%)	Desvio padrão
6	C	34,4	9
	O	18,5	10,3
	Fe	35,9	1,5
5	C	19	9,4
	O	33,1	8,9
	Fe	38,1	1,4
4	C	65	8,2
	O	25,5	10,6
	Fe	4,3	2,9

Fonte: Própria autoria (2018)

Na Figura 12 temos as amostras tratadas sem alumina. Podemos observar que a amostra que possui a maior quantidade de Carbono é a amostra com tratamento de 4 horas com 58,6%, seguido da amostra com tratamento de 6 horas (45,7%) e amostra com tratamento de 5 horas (45,3%). A presença de Ferro nas amostras é proveniente do material das amostras.

**Figura 12.** EDS das amostras tratadas sem alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

**Tabela 6.** Médias dos elementos das amostras tratadas sem alumina.

Amostra (horas)	Elemento	Média (%)	Desvio Padrão
6	C	45,7	8,3
	O	24,1	10,8
	Fe	25	1,8
5	C	45,3	8
	O	28,6	10,1
	Fe	18,6	1,6
4	C	58,6	7,6
	O	7,1	13,3
	Fe	30,1	1,8

Fonte: Própria autoria (2018)

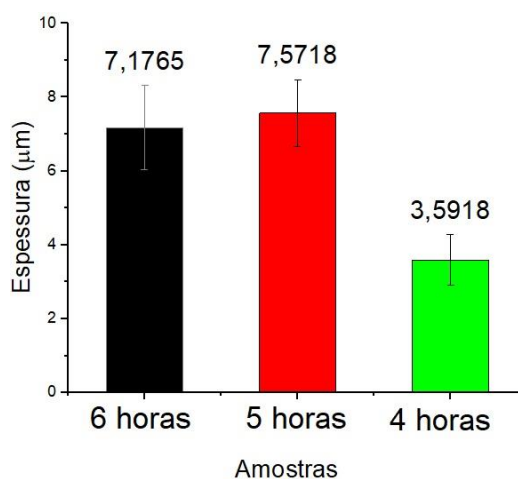
#### 4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Através da análise por MEV foi obtido as médias gerais das espessuras dos filmes depositados. Na Figura 13 temos os valores encontrados para as amostras tratadas com alumina. As amostras que possuem menor e maior espessura média são, respectivamente,

amostra com tratamento por 4 horas (3,5918  $\mu\text{m}$ ), 6 horas (7,1765  $\mu\text{m}$ ) e 5 horas (7,5718  $\mu\text{m}$ ). Por se tratar de valores médios gerais, os valores reais de maiores e menores espessuras encontradas serão discutidos a seguir.

As amostras tratadas de 6 horas e 5 horas, tratadas com alumina, apresentaram as maiores espessuras de camada. No entanto, a amostra tratada durante 4 horas apresentou uma menor média de espessura. Desta forma, o menor tempo de tratamento não favoreceu uma maior deposição.

**Figura 13.** Média de espessura das amostras tratadas com alumina.



Fonte: Autoria Própria (2018)

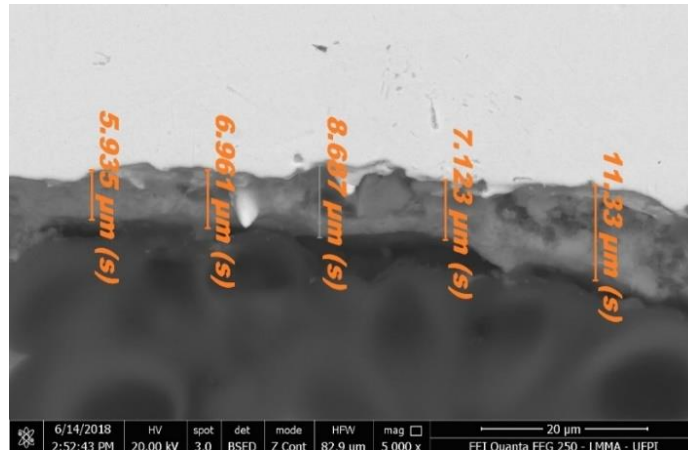
**Tabela 7.** Médias de espessura das amostras tratadas com alumina.

Amostra (horas)	Média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão
6	7,1765	1,1361
5	7,5718	0,9057
4	3,5918	0,6913

Fonte: Própria autoria (2018)

Na Figura 14 temos MEV da amostra tratada por 6 horas com alumina. Apresentou espessura média de 7,1765  $\mu\text{m}$ . No entanto, pode-se observar que a superfície do filme depositado apresenta consideráveis irregularidades, com regiões mais espessas que outras.

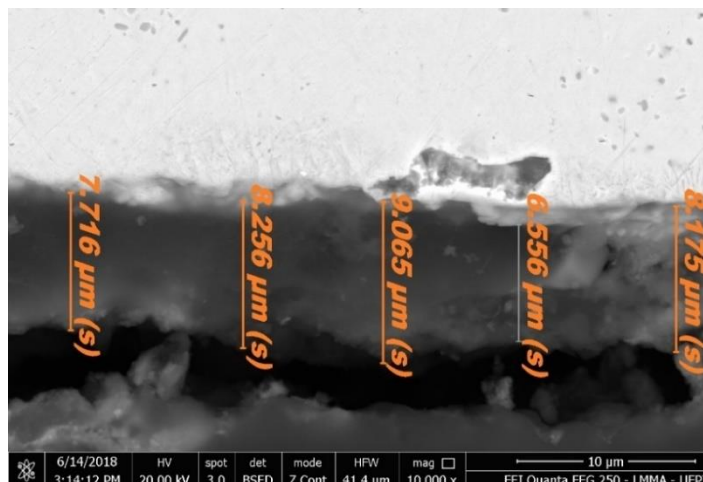
**Figura 14.** MEV da Amostra com tratamento de 6 horas com alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

Na Figura 15 temos MEV da amostra tratada por 5 horas com alumina. Podemos observar que a superfície do filme depositado apresenta uma boa regularidade.

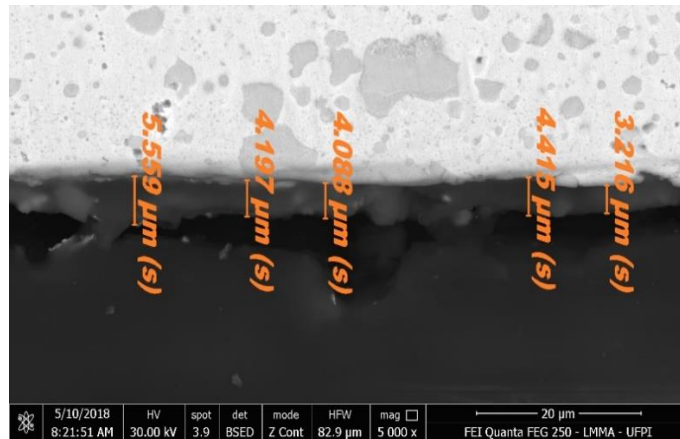
**Figura 15.** MEV da amostra com tratamento de 5 horas com alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

Na Figura 16 temos MEV da amostra tratada por 4 horas com alumina. Com os valores citados é possível observar, seja através da medida ou da avaliação visual, que a superfície do filme depositado apresenta uma boa regularidade.

**Figura 16.** MEV da amostra com tratamento de 4 horas com alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

Considerando as regiões identificadas pelas micrografias, com o menor tempo de tratamento, houve uma melhoria na regularidade da camada depositada, para os tratamentos realizados com alumina.

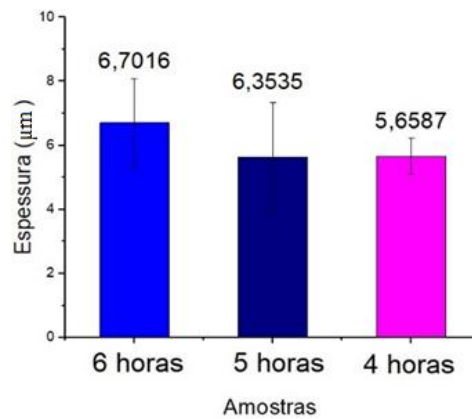
Na Figura 17 podemos observar as amostras tratadas sem alumina, obtiveram valores mais próximos de camada, assim, apesar das diferenças no tempo de tratamento, houve maior uniformidade de camada.

Já em relação às amostras tratadas sem alumina, a espessura de camada foi reduzida quando comparada com as tratadas com alumina e de forma inversa, a amostra tratada com o menor tempo (4 horas) apresentou a menor espessura de camada (5,6587 µm). Desta forma, foi possível identificar que a alumina e, também, o tempo de tratamento influência de forma significativa na espessura e uniformidade final do filme depositado, de forma que os



tratamentos utilizando alumina necessitam de mais tempo para que uma grande porção de filme seja depositado.

**Figura 17.** Média das amostras tratadas sem alumina.



Fonte: Autoria Própria (2018)

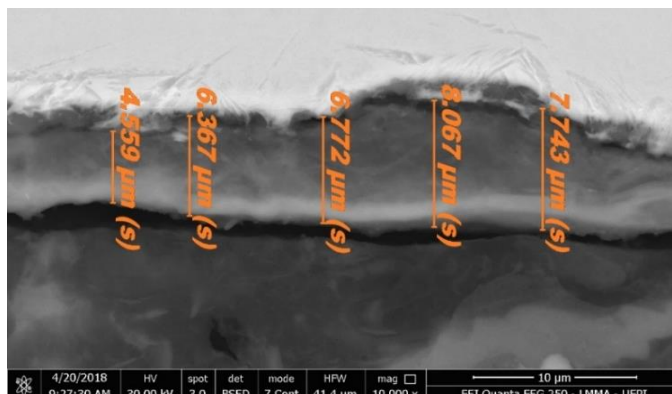
**Tabela 8.** Médias das amostras tratadas sem alumina.

Amostra (horas)	Média (μm)	Desvio padrão
6	6,7016	1,3835
5	6,3535	1,7132
4	5,6587	0,5599

Fonte: Própria autoria (2018)

Na Figura 18 temos MEV da amostra tratada por 6 horas sem alumina. Pode-se observar que a superfície do filme depositado apresenta uma boa regularidade.

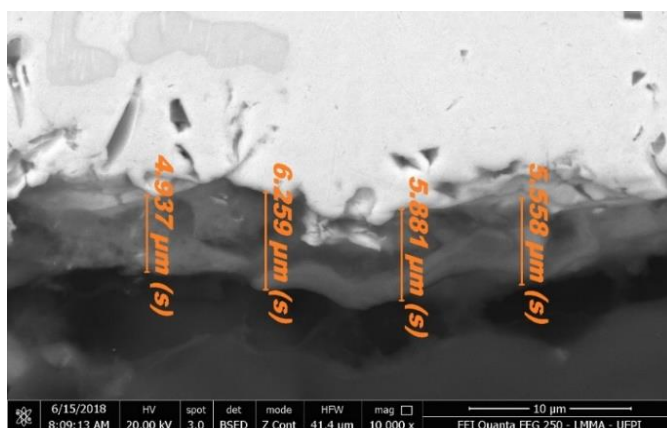
**Figura 18.** MEV da amostra com tratamento de 6 horas sem alumina.



Fonte: Aatoria Própria (2018)

Na Figura 19 é apresentado MEV da amostra tratada por 4 horas sem alumina. Foi possível observar que o filme depositado apresentou espessuras diferentes, ou seja, menos uniforme.

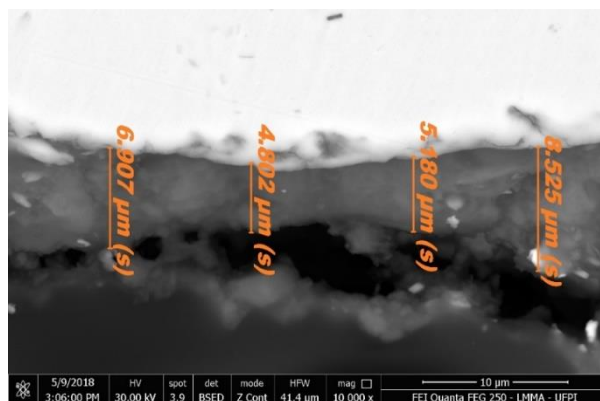
**Figura 19.** MEV da amostra com tratamento de 4 horas sem alumina.



Fonte: Aatoria Própria (2018)

Na Figura 20 é apresentado MEV da amostra tratada por 5 horas sem alumina. Foi possível observar que o filme depositado apresentou espessuras diferentes. Além disso, é possível observar que a superfície do filme depositado apresenta uma irregularidade considerável.

**Figura 20.** MEV da amostra com tratamento de 5 horas sem alumina.



Fonte: Autoria própria (2018).

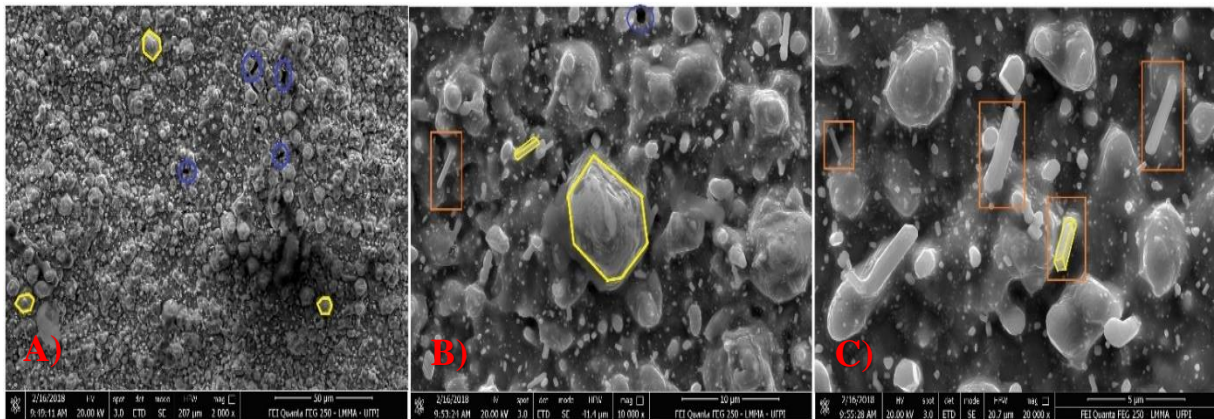
#### 4.5 ELÉTRONS SECUNDÁRIOS NO MEV

As Figuras 21 a 26 apresentam as micrografias usando os elétrons secundários para as amostras tratadas com alumina e sem alumina. As Figuras foram separadas para destacar, respectivamente, as escalas 50, 10 e 5  $\mu\text{m}$ .

A partir das micrografias foi possível observar a diferença significativa da formação dos filmes utilizando alumina e sem a presença de alumina, assim, nas amostras com alumina, o filme DLC está distribuído na forma de minúsculas partículas, no qual apresentam alguns espaços e vazios nas microestruturas. É possível indicar uma maior rugosidade das amostras tratados com alumina e possivelmente, ocorreu menor difusão dos átomos na superfície das amostras, além disto, nota-se um aspecto heterogêneo dos filmes. Já quando foi realizado o tratamento sem alumina, os filmes DLC apresentaram um aspecto mais uniforme na superfície da amostra, porém com menor rugosidade e com maior difusão dos átomos. Estudos realizados por Sousa (2007) indicam que o não uso de alumina cria tensões diferentes na amostra, tornando a deposição de filmes irregulares.

A Figura 21 apresenta a amostra tratada por 6 horas com alumina, no qual podemos observar em (a) que os grãos presentes possuem tamanhos e formatos aproximadamente iguais (hexágonos), sendo estes destacados em amarelo, onde os maiores grãos possuem dimensões de  $\sim 10 \mu\text{m}$ , como visto em (b), caso semelhante Dong et al.(2010) descreve que a primeira subcamada superior é uma camada fina semelhante a couve-flor montado densamente por nanopartículas hexagonais em forma de prisma. Entretanto é possível observar a existência de grãos com aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  e  $2 \mu\text{m}$ , como destacados em (c). Além disso, existem grãos com formato retangular, como destacado nos retângulos laranjas. A superfície apresenta uma leve porosidade, sendo destacados alguns poros através de círculos azuis.

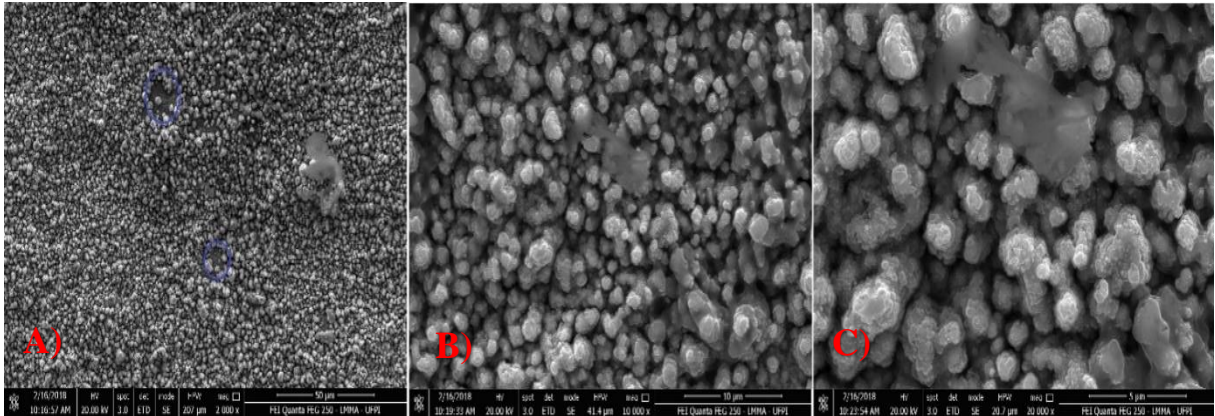
**Figura 21.** Elétrons secundários da amostra tratada por 6 horas com alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

A Figura 22 apresenta a amostra tratada por 5 horas com alumina, no qual se pode observar em (a) que, em geral, os grãos depositados apresentam tamanhos e formatos aproximadamente iguais, sendo estes bem distribuídos ao longo da superfície, com  $\sim 2 \mu\text{m}$  de comprimento. Destacaram-se em círculos azuis, regiões que apresentam ausência de grãos.

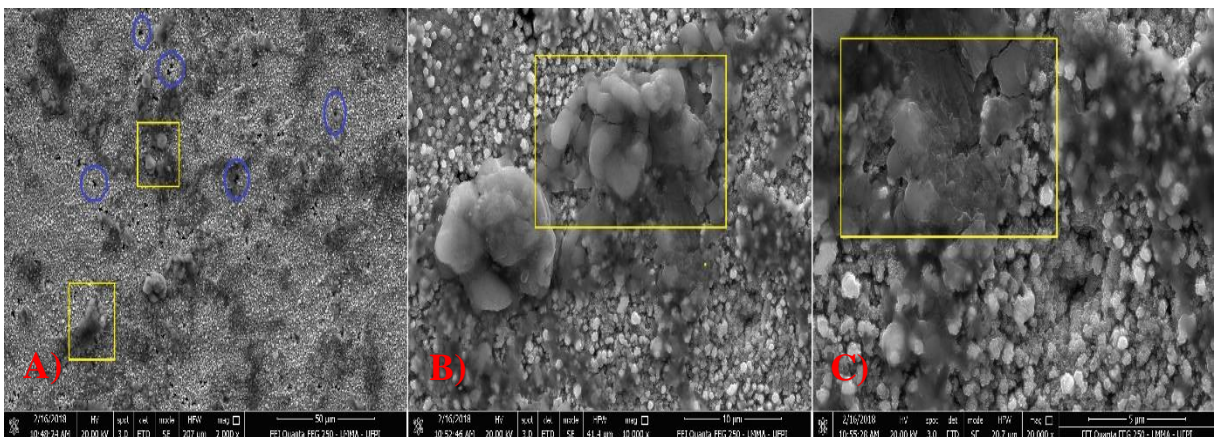
**Figura 22.** Elétrons secundários da amostra tratada por 5 horas com alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

A Figura 23 apresenta a amostra tratada por 4 horas com alumina, no qual podemos observar em (c) que, em geral, os grãos depositados apresentam tamanhos e formatos aproximadamente iguais, bem distribuídos ao longo da superfície, com tamanhos menores que  $1 \mu\text{m}$ . Entretanto a superfície apresenta uma considerável quantidade de poros, sendo destacados alguns destes em círculos de cor azul, em (a) e (b). Os retângulos de cor amarela referem-se a algumas regiões onde ocorreu uma maior nucleação dos grãos, sendo que em (c) a região destacada possui característica de fratura frágil. Dentre as amostras do grupo com alumina, esta é a que possui a maior quantidade de carbono (65%), conforme Figura 11, além de possuir uma camada de espessura irregular, possivelmente por apresentar ilhas de grãos.

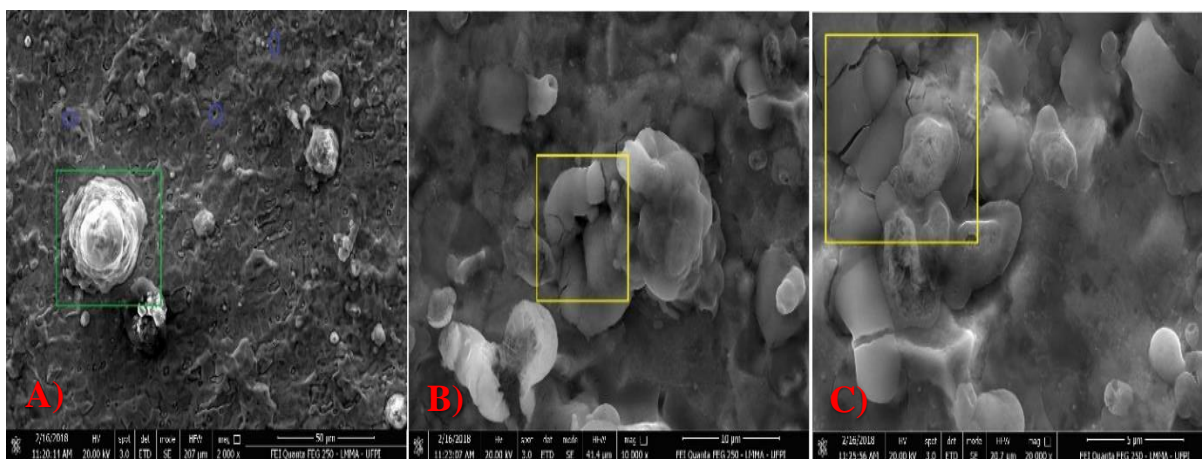
**Figura 23.** Elétrons secundários da amostra tratada por 4 horas com alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

A Figura 24 apresenta a amostra tratada por 6 horas sem alumina, no qual podemos observar que a superfície da amostra depositada apresenta certa rugosidade e alguns grãos do tipo nódulo espalhados, tendo em destaque o maior deles no retângulo de cor verde, com aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de comprimento. A presença de poros é mínima, como destacado em (a). Nos retângulos amarelos em destaque em (b) e (c) podemos observar regiões com características de fratura frágil. Esta amostra é a que possui a maior uniformidade de camada depositada, em relação a sua espessura, conforme visto na Figura 17.

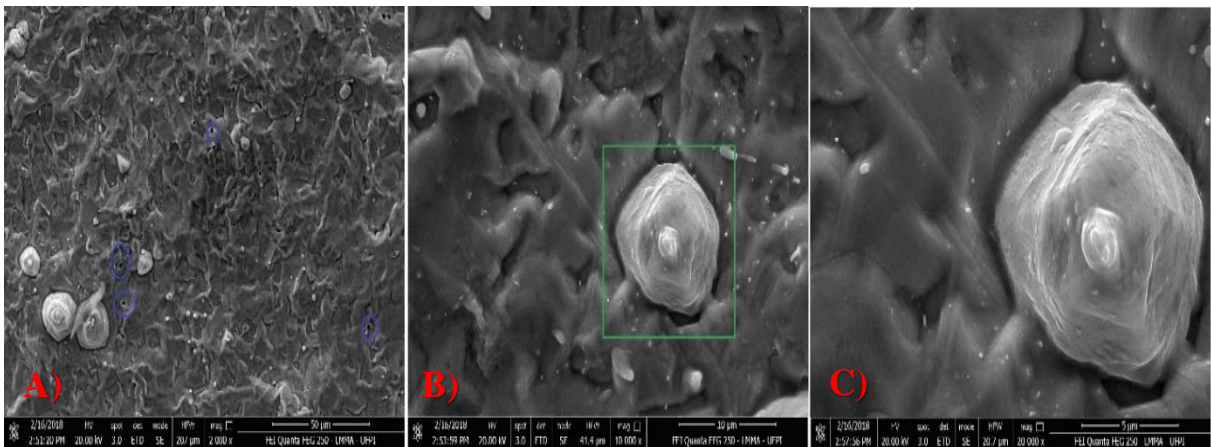
**Figura 24.** Elétrons secundários da amostra tratada por 6 horas sem alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

A Figura 25 apresenta a amostra tratada por 4 horas sem alumina, no qual podemos observar que a superfície apresenta característica de rugosidade, apresentando em determinados pontos grãos do tipo nódulos, como vistos na amostra tratada por 6 horas sem alumina, entretanto com um comprimento menor, de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , como visto no retângulo verde em (b). A presença de poros é baixa, como visto em destaque nos círculos azuis em (a). A amostra tratada por 4 horas sem alumina que apresentou maior quantidade de carbono (58,6%) apresenta também algumas irregularidades na espessura da camada depositada.

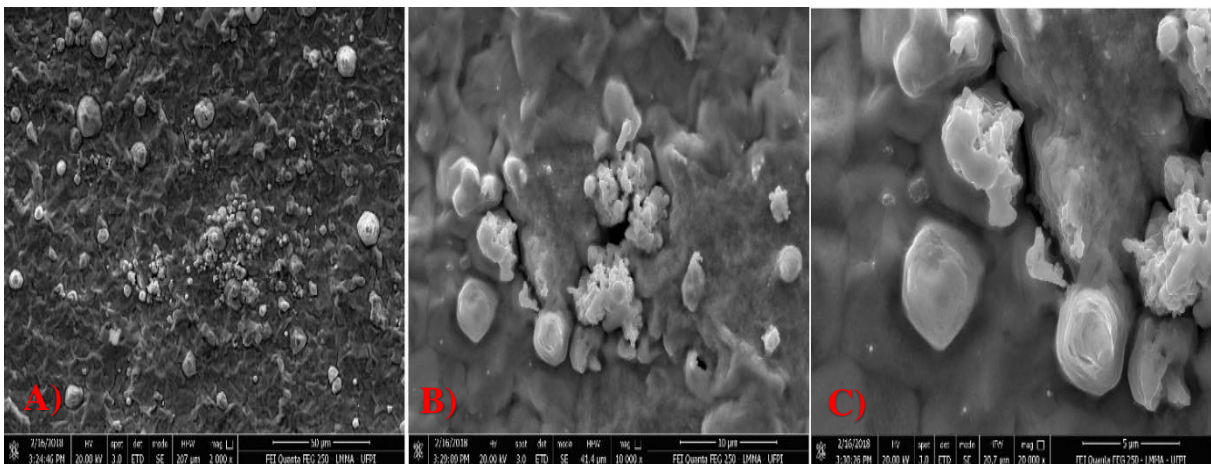
**Figura 25.** Elétrons secundários da amostra tratada por 4 horas sem alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

A Figura 26 apresenta a amostra tratada por 5 horas sem alumina, onde se pode observar que a superfície apresenta característica rugosa. Também é possível verificar que houve um aumento na quantidade de grãos, no qual alguns possuem aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  como visto em (c). Este aumento de grãos, em locais aleatórios, pode ter influenciado na espessura depositada, pois a mesma possui uma irregularidade de deposição considerável. Esta amostra é a que possui a menor quantidade de carbono depositado (45,3%) e a maior variação de espessura depositada.

**Figura 26.** Elétrons secundários da amostra tratada por 5 horas sem alumina.



Fonte: Autoria própria (2018)

---

## **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSÃO**

---



## 5. CONCLUSÃO

O método utilizado para tratamento a plasma com aplicação de atmosfera de argônio e hidrogênio utilizando gaiola catódica de grafita nos substratos de aço AISI D6, apresentaram resultados significativos para a maioria das amostras.

Pela análise de DRX, foi possível observar que as amostras tratadas com alumina durante 6 horas não foram identificadas os picos característicos de grafite e diamante e, portanto, o tipo de tratamento não favoreceu o surgimento dessas estruturas. Porém, aplicando menos tempo de tratamento, a saber, 4 e 5 horas, surgiram novos picos característicos de grafite e diamante com maior intensidade. Quando não foi utilizada a alumina, apresentam menor intensidade para os picos de ferrita ( $\alpha$ Fe) e também o surgimento de um pico de grafite hexagonal (G-2H).

Pela análise de Espectroscopia Raman foi possível observar as bandas D e G referentes ao grafite em todas as amostras, as amostras que não utilizaram alumina, principalmente a amostra tratadas com 6 horas sem alumina apresentou razão  $I_D/I_G$  de 0,4097, indicando mais ligações  $sp^3$  características de filmes DLC, ainda, as amostras tratadas sem alumina tende a presença de um filme tipo grafite, com uma estrutura mais amorfa.

Os resultados da Espectroscopia EDS das amostras tratadas com alumina apresentaram uma maior quantidade de carbono para a amostra tratada por 4 horas, cerca de 65,0%, enquanto que para as que não utilizaram alumina, a amostra tratada por 4 horas sem alumina foi a que apresentou um maior percentual, 58,6% de carbono.

Em relação ao MEV, os filmes tratados com alumina apresentaram aspecto mais rugoso e espaços vazios nas microestruturas, já os tratados sem alumina apresentam menor rugosidade e aspecto mais uniforme das partículas, com maior difusão. No entanto, quando se pretende alcançar uma maior camada de filme, os tratamentos com alumina apresentaram resultados mais expressivos, pois as camadas ficaram mais espessas.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

As seguintes 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, microdureza, resistência ao desgaste e à corrosão por meio de ensaios tribológicos e de corrosão dos filmes obtidos.

## REFERÊNCIAS

- Abu Zeid, O. A. (1997). **On the effect of electro discharge machining parameters on the fatigue life of AISI d6 tool steel**. *Journal of Materials Processing Technology*, 68, 27-32.
- Aisenberg, S. (2009). **Ion- Beam Deposition of Thin Films of Diamond like Carbon**. *Journal of Applied Physics*, 42, 2953-2958.
- Alves Jr, C. (2001). *Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações*. Natal: Ed. UFRN, 109.
- Araújo, F. O. D. (2006). **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.
- Bressan, J. D., Battiston, G.A., Icis, I., Uniti, C.S., & Retiro, B.B. (2006). **Wear on tool steel AISI M2, D6 and 52100 coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the MOCVD process**. *Journal of materials processing technology*, 179, 81-86.
- Chaliampalias, D., G. Vourlias, E. Pavlidou, G. Stergioudis, & Chrissafis, K. (2009). **Examination of the Oxidation Resistance of High-Alloyed Tool Steels at Elevated Temperatures**. *Applied Surface Science* 255, 6244-6251.
- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons.
- Coşkun, Ö. D., Zerrin, T. (2015). **Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering**. *Diamond and Related Materials*, 56, 29-35.
- Das, D., Ray, K. K. (2012). **Structure-property correlation of sub-zero treated AISI D2 steel**. *Materials Science and Engineering: A*, 541, 45-60.
- Daudt, N. F. (2012). **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.
- Dong, Y., Li, X., Bell, T., Sammons, R., Dong, H. (2010). **Surface microstructure and antibacterial property of an active-screen plasma alloyed austenitic stainless steel surface with Cu and N**. *Biomed Mater*, 05, 054-105
- Ferrari, A. C. (2007). **Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects**. *Solid state communications*, 143, 47-57.
- Foggiato, J. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition*. In *Handbook of Thin Film Deposition*, edited by K. Seshan, 111-50.

Galembeck, A. (1998). **Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor.** Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado.

Grill, A. (1999). **Diamond-like carbon: state of the art.** *Diamond and related materials*, 8, 428-434.

Heimann, R. B. (2010) *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*, Wiley-VCH, Weinheim, p. 576.

Jacob, W., Möller, W., Jacob, W., Muller, W., Plasmaphysik, M., Association, E. T. O. M., Garching, D.(2003). **On the structure of thin hydrocarbon films** *On the structure of thin hydrocarbon films*, 1771, 63-66.

Jin, X., Zhang, Y., Chen, L., Yu, J., & Xue, W. (2018). **Preparation and tribological behaviors of DLC/spinel composite film on 304 stainless steel formed by cathodic plasma electrolytic oxidation.** *Surface and Coatings Technology*, 338, 38-44.

Lieberman, M. A., Lichtenberg, A. J. (2005). **Principles of plasma discharges and materials processing.** *John Wiley & Sons*. 53, 1689-1699.

Liu, E., & Li, L. (2005). **Residual stresses of diamond and diamond like carbon films.** *Journal of Applied Physics*, 98, 1-5.

Lobo, A. O., Martin, A. A., Antunes, E. F., Trava-Airoldi, V. J., & Corat, E. J. (2008). **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24, 98-103.

Mamun, M. A. A., Furuta, H., & Hatta, A. (2018). **Pulsed DC plasma CVD system for the deposition of DLC films.** *Materials Today Communications*, 14, 40-46.

Mesquita, R. A., & Barbosa, C. A. (2005). Uma avaliação das propriedades de desgaste e tenacidade em aços para trabalho a frio. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, 2, 12-18.

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

Pang, H., Wang, X., Zhang, G., Chen, H., Lv, G., & Yang, S. (2010). **Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy.** *Applied Surface Science*, 256, 6403-6407.

Pierson, H. (1987). CVD/PVD coatings. *ASM Handbook*. Metals Park, 13, 456-458.

Safaie, P., Eshaghi, A., & Bakhshi, S. R. (2016). **Structure and mechanical properties of oxygen doped diamond-like carbon thin films.** *Diamond and Related Materials*, 70, 91-97.

Silva, A. L. Da C. E., & Mei, P. R. *Aços e ligas especiais*. 3ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.

Silva, M. V., Stainer, D., Al-Qureshi, H. A., Hotza, D. (2014). **Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão.** *Cerâmica*, v. 60, n. 355, 323-331.

Schmellenmeier, H. Z. (1956). **Carbon layers with diamond structure.** *Phys. Chem*, 205, 349-360.

Sohbatzadeh, F., Safari, R., Etaati, G. R., Asadi, E., Mirzanejad, S., Hosseinejad, M. T., & Bagheri, H. (2016). **Characterization of diamond-like carbon thin film synthesized by RF atmospheric pressure plasma Ar/CH<sub>4</sub>jet.** *Superlattices and Microstructures*, 89, 231-241.

Sousa, R. R. M. (2006). **Nitreção 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.

Sousa, R. R. M. (2007). **Nitreção em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitreção em plasma de tensão contínua.** Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UFRN-Natal.

Sousa, R. R. M., Mendes, M. L. M., Valadão, E. M., Sá Brandim, A., Oliveira, M. D., & Junior, C. A. (2010). **Aço ferramenta para trabalho a frio AISI D6 tratado termicamente e nitretado em plasma com gaiola catódica.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 27, 223-227.

Tatsch, P. J. (2017). **Deposição de Filmes Finos.** *Proceedings of the 6th International Conference on Smart Cities and Green ICT Systems*. 180-187.

Usman, A., Rafique, M. S., Shaukat, S. F., Siraj, K., Ashfaq, A., Anjum, S., & Sattar, A. (2016). **Impact of Argon gas on optical and electrical properties of Carbon thin films.** *Physica B: Condensed Matter*, 503, 157-161.

Vourlias, G., Chaliampalias, D., Zorba, T. T., Pavlidou, E., Psyllaki, P., Paraskevopoulos, K. M., Stergioudis, G., & Chrissafis, K. (2011). **A combined study of the oxidation mechanism and resistance of AISI D6 steel exposed at high temperature environments.** *Applied Surface Science*, 257, 6687-6698.

Rawal, I., Panwar, S., Tripathi, R. K., Srivastava, A. K., Kumar, M., & Chockalingam, S. (2015). **Structural and nanomechanical properties of nanocrystalline carbon thin films for photodetection.** *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 33, 031-0501.

Souza, E. E. S., Santos, A.F.T.O., Gonzaga, I.M.D., Alves, N.R., Costa, L.P., Silva, L.S.R., Eguiluz, K.I.B., Salazar-Banda, G.R., & Cavalcanti, E.B. (2015). **Ruthenium-tin oxides-coated graphite felt: Enhanced active area and improved efficiency for the electrochemical generation of hydrogen peroxide.** *Ceramics International*, 41, 10293-10297.

Fransen, M.J., Te Nijenhuis, J., Vasterink, J.H.A., Stolk, R.L., & Schermer, J.J. (2003). Analysis of the surface morphology of cvd-grown Diamond films with x-ray diffraction. International Centre for Diffraction Data, *Advances in X-ray Analysis*, 46, 1097-0002.

Sharda, T., Rahaman, M.M., Nukaya, Y., Soga, T., Jimbo, T., & Umeno, M. (2001). **Structural and optical properties of diamond and nano-diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition.** *Diamond and Related Materials*, 10, 561-567.

Reyes, J.M., Arceo, L.G., Vazquez, L.R., Guerrero, R.M., Partida, N.R., González, E.P., Febles, V.G., & López, J.O. (2012). **Microstructural Characterization of Large Area C60 Films Obtained by Conventional Microwave Oven Irradiation.** *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, 213-218.

Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials.* Springer Science & Business Media.

Weissmantel, C., Reisse, G., Erlen, H. J., Henny, F., Bewilogua, K., Ebersbach, U., & Schürer, C. (1979). **Preparation of hard coatings by ion beam methods.** *Thin Solid Films*, 63, 315-325.

Zhang, S., Wu, W., Xiao, X., Zhou, J., Ren, F., & Jiang, C. (2011). **Preparation and characterization of spindle-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mesoporous nanoparticles.** *Nanoscale research letters*, 6, 89.