



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.11.04.03-TDI

## DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DLC NO INTERIOR DE TUBOS VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA COM CAMPO MAGNÉTICO

Samantha de Fátima Magalhães Mariano

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 29 de agosto de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3PE5922>>

INPE  
São José dos Campos  
2017

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

E-mail: pubtc@inpe.br

## **COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):**

### **Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

### **Membros:**

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.11.04.03-TDI

## DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DLC NO INTERIOR DE TUBOS VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA COM CAMPO MAGNÉTICO

Samantha de Fátima Magalhães Mariano

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 29 de agosto de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3PE5922>>

INPE  
São José dos Campos  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Mariano, Samantha de Fátima Magalhães.

M337d Deposição de filmes de DLC no interior de tubos via implantação iônica por imersão em plasma com campo magnético / Samantha de Fátima Magalhães Mariano. – São José dos Campos : INPE, 2017.

xxx + 162 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.11.04.03-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

Orientadores : Drs. Mario Ueda, e Rogério de Moraes Oliveira.

1. 3IP&D. 2. DLC. 3. Campo Magnético. 4. Catodo oco.  
5. Tubo metálico. I.Título.

CDU 620.1:621.3.013

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Samantha de Fátima Magalhães Mariano**

Título: "DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DLC NO INTERIOR DE TUBOS VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA COM CAMPO MAGNÉTICO"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Mario Ueda



---

*Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP*

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



---

*Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP*

Dr. Luiz Ângelo Berni



---

*Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP*

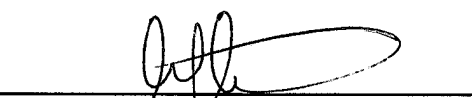
Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi



---

*Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP*

Dra. Maria Margareth da Silva



---

*Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP*

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov



---

*Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP*

**Este trabalho foi aprovado por:**

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 29 de agosto de 2017



*“A fê é um modo de já possuir aquilo  
que se espera, é um meio de conhecer  
realidades que não se veem”.*

*Hebreus 11, 1.*





*Para Samuel, meu amor, meu riso,  
minha inspiração.*



## AGRADECIMENTOS

*Ao meu orientador Dr. Mario Ueda, por suas contribuições que propiciaram a construção desta tese. Pelo aprendizado cotidiano, pela partilha de conhecimento e vivência acadêmica.*

*Ao meu orientador Dr. Rogério de Moraes Oliveira, por suas contribuições técnicas e visão crítica com abordagem de engenharia, que auxiliaram no amadurecimento desta pesquisa.*

*Ao Dr. Elver Juan de Díos Mitma Pillaca pelo auxílio na operação do sistema 3IP-LAP.*

*À Dra. Nazir Monteiro dos Santos pelo auxílio na interpretação dos resultados de XPS, pelas discussões e aprendizado constante.*

*À equipe do laboratório de mecânica do LABAP, pelo suporte técnico nos desenhos e na confecção das amostras, tubos e acessórios para a câmara.*

*Aos alunos e pesquisadores do LABAS e do LABAP, pelo auxílio na operação dos equipamentos e na interpretação dos resultados.*

*Às colegas Fernanda, Carla e Raquel, pelo companheirismo, carinho e respeito que me auxiliaram em todos os aspectos.*

*Ao pesquisador colaborador do IEAV, Dr. Getúlio de Vasconcelos, pela realização dos ensaios de nanoindentação e de resistência ao riscamento.*

*Aos docentes do curso de CMS do INPE pelo conhecimento compartilhado.*

*À coordenação do curso de ETE/CMS pela disponibilização parcial de recursos financeiros que permitiram minha participação em congressos internacionais.*

*Ao CNPq e à CAPES pelo financiamento concedido.*

*Ao INPE pela disponibilização de toda a infraestrutura existente.*

*Gratidão, em especial, aos meus principais apoiadores: meu esposo Renato, meus pais Luiz e Benê, e meus irmãos Jéssica, Gabriel e Mariana. Pelo amor sem medidas.*

*A Deus, toda honra, louvor e glória a Ti, Senhor!*

## RESUMO

Nesta tese é apresentado um estudo sobre a deposição de filmes de carbono amorfo tipo diamante (a-C:H ou *DLC*, do inglês *Diamond-Like Carbon*) no interior de tubos de aço inoxidável austenítico ABNT 304. Os filmes de DLC foram depositados usando um sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D) na presença de campo magnético (CM). As deposições foram monitoradas utilizando-se amostras tubulares de aço inoxidável, com 150 mm de comprimento e 2 mm de espessura. Os casos experimentais foram agrupados de acordo com o diâmetro externo dos tubos, sendo T1=110 mm, T2=40 mm e T3=20 mm, respectivamente. Inicialmente, a ruptura e a manutenção da descarga foram analisadas detalhadamente na presença de campos elétrico e magnético cruzados (*ExB*), em condições de plasmas diversos com diferentes gases de trabalho (argônio, nitrogênio, metano e acetileno). Deste modo, os parâmetros experimentais foram otimizados para se gerar uma descarga luminescente do tipo catodo oco, no interior dos tubos, com o auxílio de campo magnético no confinamento do plasma. Após esta etapa de avaliação, foram realizados experimentos iniciais para depositar o filme de DLC no interior dos tubos, com o uso de pastilhas de aço inoxidável e lâminas de silício para monitorar o crescimento do filme. Posteriormente, foram propostos alguns ajustes na configuração experimental com o objetivo de melhorar a formação da descarga e promover condições otimizadas para o crescimento do filme de DLC no interior dos tubos. Os resultados experimentais confirmaram a ação positiva do mecanismo *ExB* na melhoria do confinamento do plasma e na estabilidade das descargas de catodo oco que foram produzidas. Os filmes de DLC foram analisados quanto à sua microestrutura, morfologia, propriedades químicas, mecânicas, de corrosão e tribológicas. Foi possível depositar filmes de DLC na superfície interna de tubos de aço inoxidável austenítico ABNT 304 com boa adesão e boa resistência ao desgaste e à corrosão. Estas propriedades são particularmente interessantes para o revestimento de superfícies internas de tubulações utilizadas no setor aeroespacial e, também, em diversos segmentos da indústria.

Palavras-chave: 3IP&D. DLC. Campo magnético. Catodo oco. Tubo metálico.



# DEPOSITION OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS INSIDE TUBES USING PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION WITH MAGNETIC FIELD

## *ABSTRACT*

The aim of this work is to study the deposition of diamond-like amorphous carbon films (a-C:H) inside AISI 304 stainless steel austenitic tubes with the aid of magnetic field. DLC films were deposited inside tubes by using Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIII&D) technique. PIII&D processes were investigated by using tubular steel samples as substrates (150 mm length and 2 mm thickness). The experimental cases were classified according to the tube outer diameters, as T1=110 mm, T2=40 mm and T3=20 mm, respectively. Firstly, the discharges breakdown and their stability conditions were analyzed in detail under the effect of ( $ExB$ ) crossed fields. Discharges of different working gases were studied, such as argon, nitrogen, methane and acetylene. In this way, the experimental parameters were optimized so that a glow discharge of a hollow cathode type (with wall confinement) could be generated inside the tubes, by using the magnetic field for additional plasma confinement. Then, the first DLC deposition experiments were performed to coat the inner of the substrate tubes. Steel and silicon samples were used to monitor the growing of the as-deposited DLC films there. Later, the configuration for tube assembly was adjusted, from sitting on insulator to suspended position, and the discharge formation was enhanced. As a result, improvements on the deposition conditions inside tubes were obtained. The experimental results show the positive influence of  $ExB$  mechanism on the improvement of plasma confinement and also on the established hollow cathode discharges. The so obtained DLC films were analyzed as regards to their microstructure, morphology, chemical and mechanical properties, corrosion and wear resistances. The inner surfaces of steel tubes were properly coated with DLC films, which in turn can act as good protection layers against corrosion and wear. Such properties are especially interesting for inner surface coating of aerospace fuel tubes and also of other industrial components with concave geometry.

Key words: PIII&D. DLC. Magnetic field. Hollow cathode. Metallic tube.





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Representação esquemática de uma cavidade cilíndrica de raio $r_t$ . Inicialmente, o substrato está uniformemente preenchido com plasma de densidade $n_0$ . Em $t=0$ o substrato é polarizado com um pulso negativo $\Phi_t$ .	9
Figura 2.2 - Modelo da estrutura de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). No detalhe é mostrado um aglomerado de anéis de grafite. ....	19
Figura 2.3 - Representação das hibridizações $sp^3$ , $sp^2$ e $sp^1$ do carbono. ....	20
Figura 2.4 - Diagrama de fases ternário do sistema C, H. ....	22
Figura 2.5 - Processos decorrentes da aplicação do pulso de alta tensão no substrato.....	24
Figura 2.6 - Processos do mecanismo de crescimento dos filmes a-C:H. ....	27
Figura 2.7 - Processo de subimplantação de um íon de carbono (à esquerda) e de uma espécie diatômica (à direita): penetração direta; penetração indireta ou por colisão com recuo dos átomos da superfície e relaxação da região densificada. ....	28
Figura 2.8 - Processo de densificação por subimplantação. ....	29
Figura 2.9 - Comparação do espectro Raman de diferentes materiais carbonosos. ....	30
Figura 2.10 - Evolução da configuração $sp^2$ nos três estágios da trajetória de amorfização. ....	32
Figura 2.11 - Representação esquemática de uma curva $I_xV$ característica de um sistema de catodo oco. ....	34
Figura 2.12 - Representação esquemática do plasma em uma descarga de catodo oco antes de entrar no modo quase ressonante. ....	35
Figura 2.13 - (a) Arranjo de bobinas para produzir campo magnético; (b) Distribuição axial do campo magnético. ....	39
Figura 3.1 - Fotografia do sistema 3IP-LAP com bobinas magnéticas. ....	44
Figura 3.2 - Fluxograma com as etapas do desenvolvimento da pesquisa. ....	47

Figura 3.3 - Esquema do sistema 3IP-LAP com o passador de alta tensão posicionado na parte posterior da câmara. ....	48
Figura 3.4 - Distribuição da componente Bz do CM produzido no interior da câmara de vácuo.....	49
Figura 3.5 - Fotografia frontal da montagem do tubo (T2) no interior da câmara durante tratamento com plasma de nitrogênio.....	50
Figura 3.6 - Esquema do sistema 3IP-LAP com o passador de alta tensão posicionado na parte superior da câmara. ....	53
Figura 3.7 - Fotografia frontal do tubo (T2) no interior da câmara usando a nova configuração para montagem de tubos 2; a) detalhe para as pastilhas de aço e silício intercaladas no interior do tubo, durante experimento com plasma de argônio (vista frontal); b) posicionamento das amostras, enumeradas de 1 a 8 no interior do tubo (vista lateral).....	54
Figura 3.8 - Exemplo de trilha de riscamento no modo progressivo.....	57
Figura 3.9 - Fotografia do tribômetro UMT (à esquerda), localizado no Laboratório de Tribologia do grupo DIMARE e do equipamento <i>Micro Scratch Tester</i> (à direita), localizado no IEAv. ....	58
Figura 3.10 - Esquema simplificado do tribômetro do tipo pino sobre disco. ....	60
Figura 3.11 - Fotografia do equipamento <i>Calowear</i> localizado no IEAv. ....	63
Figura 3.12 - Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão conforme a norma ASTM G3-89. ....	67
Figura 4.1 - Corrente total em função da pressão do gás acetileno para o tubo T1 e tubo T2 sem CM (0 G). ....	70
Figura 4.2 - Perfil de corrente total em função da intensidade de campo magnético para o tubo T1 usando plasma de nitrogênio (a) e acetileno (b). Detalhe para a vista frontal indicada no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T1.....	73
Figura 4.3 - Perfil de corrente total em função da intensidade de campo magnético para o tubo T2 usando plasma de nitrogênio (a), metano (b) e acetileno (c). Detalhe para a vista frontal indicada no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T2. ....	75

Figura 4.4 - Perfil de corrente total em função da intensidade de campo magnético para o tubo T3 usando plasma de acetileno (a) e em função da pressão de trabalho para 65 G (b). Detalhe para a vista frontal indicada no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T3. ....	78
Figura 4.5 - Carga crítica obtida por ensaio de resistência ao risco para o filme de DLC depositado no tubo T1: força normal e coeficiente de atrito em função do tempo de riscamento. ....	83
Figura 4.6 - Difratoograma da superfície do aço ABNT 304 revestida com filme de DLC no tubo T1 e no tubo T2 comparado a uma amostra de aço sem filme. ....	84
Figura 4.7 - Carga crítica obtida por ensaio de resistência ao risco para o filme de DLC depositado no tubo T2: força normal e coeficiente de atrito em função do tempo de riscamento. ....	85
Figura 4.8 - Espectro Raman dos filmes de DLC depositados no interior dos tubos na Fase 2. ....	86
Figura 4.9 - Espectro XPS estendido para os filmes de DLC depositados na Fase 2. ....	88
Figura 4.10 - Espectro XPS da região C 1s para os filmes de DLC depositados na Fase 2. ....	89
Figura 4.11 - Espectro XPS deconvoluído da região C 1s para os filmes de DLC depositados na Fase 2. ....	90
Figura 4.12 - Coeficiente de atrito de uma amostra de aço inoxidável de referência e de filme de DLC depositado em plasmas confinados magneticamente após ensaio de pino sobre disco, sob carga de 5 N. Micrografia obtida por MEV da trilha de uma amostra de referência (a) e do filme de DLC depositado no tubo T1, usando 22 G (b).....	94
Figura 4.13 - Curvas IxV obtidas para a descarga de argônio (a), nitrogênio (b), metano (c) e acetileno (d) no tubo T1, em função da intensidade de campo magnético. Em detalhe é indicada a vista frontal no tubo em perspectiva,	

mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T1 (c e d) e as fotografias obtidas do plasma são apresentadas na parte inferior...	96
Figura 4.14 - Formato de onda do pulso de corrente total (abaixo) e alta tensão aplicado no tubo T2 com plasma de argônio (a) sem campo magnético (0 G) e (b) com campo magnético a 90 G (b). O fator de escala para a tensão e corrente é de 1 kV/V e 10 A/V, respectivamente.....	100
Figura 4.15 - Curvas IxV obtidas para a descarga de argônio (a), nitrogênio (b), metano (c) e acetileno (d) no tubo T2, em função da intensidade de campo magnético. Em detalhe é indicada a vista frontal no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T2 e à direita as fotografias correspondentes a cada plasma.....	101
Figura 4.16 - Condição de confinamento do plasma de nitrogênio observada para o tubo T3, com campo magnético de 65 G.....	105
Figura 4.17 - Curvas IxV obtidas para a descarga de argônio (a), metano (b) e acetileno (c) no tubo T3, em função da intensidade de campo magnético. Em detalhe é indicada a vista frontal no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T3 e à direita as fotografias correspondentes a cada plasma. ....	106
Figura 4.18 - Espectros Raman dos filmes de a-C:H depositados sem CM (0 G) e com CM (22 G) em função da posição no interior do tubo T1. As linhas pontilhadas representam as deconvoluções das bandas D e G. ....	112
Figura 4.19 - Razão $I_D/I_G$ dos filmes de a-C:H depositados sem CM (0 G) e com CM (22 G) em função da posição no interior do tubo T1. ....	114
Figura 4.20 - Posição da banda G e largura a meia altura (FWHM) da banda G dos filmes de a-C:H depositados sem CM (0 G) e com CM (22 G) em função da posição no interior do tubo T1. ....	115
Figura 4.21 - Variação da dispersão do pico G, da posição de G para 514 nm (VIS) e da posição de G para 325 nm (UV) em função da posição do filme de DLC no interior do tubo T1, depositado sem CM (0 G) e com CM (22 G). ....	117

Fig. 4.22 - Morfologia dos filmes de DLC depositados sobre amostras de aço no interior do tubo T1: a) experimento sem CM (0 G) aumento de 1000 X; b) experimento com CM (22 G) aumento de 500 X. ....	118
Fig. 4.23 - Imagens 3D de topo obtidas por perfilometria óptica das superfícies dos filmes de DLC depositados sobre lâmina de silício no caso a) sem CM (0 G) e b) com CM (22 G). ....	119
Figura 4.24 - Variação da rugosidade aritmética (Ra) do filme de DLC em função da posição da amostra de silício no interior do tubo T1, depositado sem CM (0 G) e com CM (22 G). ....	120
Figura 4.25 - Micrografias da seção transversal das lâminas de silício para análise da espessura dos filmes de DLC depositados a) sem CM (0 G) e b) com CM (22 G) com aumento de 50000x. ....	121
Figura 4.26 - Espessura do filme de DLC em função da posição da amostra de silício no interior do tubo T1, (a) depositado sem CM (0 G) e (b) com CM (22 G). ....	122
Figura 4.27 - Curva de carregamento e descarregamento para um filme de DLC de 1800 nm e 823 nm de espessura, depositado no tubo T1 sem CM (0 G) e com CM (22 G), respectivamente. ....	124
Figura 4.28 - Perfil do coeficiente de atrito obtido após ensaio pino sobre disco, sob carga de 5 N, para os filmes de DLC depositados sem CM e com CM (22 G), para o caso do tubo T1. ....	125
Figura 4.29 - Pista de desgaste dos filmes de DLC depositados sem CM (a) e com CM (b), caso do tubo T1. Aumento de 500 X. A seta indica a direção do movimento. ....	126
Figura 4.30 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC depositado no tubo T1, sem CM; (b) imagem 3D do perfil da trilha. ....	127
Figura 4.31 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC depositado no tubo T1, com CM; (b) imagem 3D do perfil da trilha. ....	127
Figura 4.32 - Micrografia óptica da trilha do ensaio de riscamento no filme de DLC depositado sem CM (0 G). ....	128

Figura 4.33 - Micrografia óptica da trilha do ensaio de riscamento no filme de DLC depositado com CM (22 G).....	128
Figura 4.34 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras de aço 304 revestidas com filme de DLC depositado no tubo T1 sem CM (0 G) e com CM (22 G).....	129
Figura 4.35 - Espectro Raman obtido para filme de DLC depositado em amostra de silício no interior do tubo T2. ....	130
Figura 4.36 - Micrografias da seção transversal de lâmina de silício recoberta com filme de DLC depositado no interior do tubo T2, no modo elétrons secundários (a), e no modo retro espalhado (b).....	131
Figura 4.37 - Plasma de argônio confinado no interior do tubo T3 a 65 G (a); plasma de metano ejetado por uma das extremidades do tubo T3 observado pela janela lateral da câmara (b) e plasma de acetileno no término do experimento (c). ....	132
Figura A.1 - Projeto do porta-amostras para fixação das pastilhas de aço no interior do tubo.....	151
Figura A.2 - Projeto da argola usada no tubo T1 (tubo Ø110 mm). ....	152
Figura A.3 - Projeto da argola usada no tubo T2 (tubo Ø40 mm). ....	152
Figura A.4 - Projeto da argola usada no tubo T3 (tubo Ø20 mm). ....	153

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Publicações relacionadas à deposição de filmes de DLC em tubos usando 3IP&D. As dimensões dos tubos são informadas na tabela, sendo o diâmetro indicado por $\varnothing$ e o comprimento dado por L. ....	12
Tabela 2.2 - Comparação das propriedades do carbono amorfo (ta-C e a-C:H) com o diamante e a grafite.....	21
Tabela 4.1 - Resumo dos efeitos do campo magnético na formação da descarga e na corrente total para a Fase 1.....	80
Tabela 4.2 - Condições experimentais para deposição de DLC no interior dos tubos, na Fase 2.....	81
Tabela 4.3 - Posição, largura a meia altura e razão entre as intensidades das bandas D e G dos espectros dos filmes depositados nos tubos T1, T2 e T3 na Fase 2. ....	86
Tabela 4.4 - Ligações químicas, energias de ligação e proporções relativas derivadas dos componentes do pico C1s dos filmes de DLC depositados nos tubos T1, T2 e T3 na Fase 2. ....	91
Tabela 4.5 - Condições experimentais para deposição de DLC no interior dos tubos, na Fase 4.....	110
Tabela 4.6 - Posição, largura e intensidade das bandas D e G dos espectros dos filmes depositados no tubo T1 sem CM (0 G) e com CM (22 G). ....	113





## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP ou PIII	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP&D ou PIII&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
3IP-CE	Sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma para Componentes Espaciais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CM	Campo Magnético
CMS	Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DC	<i>Direct current</i>
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
DLC	<i>Diamond-like Carbon</i>
DLCH	<i>Hydrogenated diamond-like carbon</i>
DRX	Difratometria de Raios X
ETE	Engenharia e Tecnologia Espaciais
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> ou largura a meia altura
GLCH	<i>Hydrogenated graphite-like carbon</i>
H.V.	<i>High voltage</i> ou alta tensão
IEAV	Instituto de Estudos Avançados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
JCPDS	<i>Joint committee on powder diffraction standards</i>
LABAP	Laboratório Associado de Plasma

LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EC	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MO	Micro-ondas
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PACVD	<i>Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition</i>
PLCH	Hidrogenated <i>polymer-like carbon</i>
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
Ra	<i>Arithmetic Roughness</i>
RF	Rádio Frequência
UV	Ultra-violeta
VIS	Relativo ao espectro visível
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ou Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$2\theta$	Ângulo entre o feixe de raios X incidente e o detector
$a$	Raio da coluna de plasma
$B$	Campo magnético
$b$	Raio do cilindro
$B_H$	Campo magnético crítico ou <i>Cutoff</i>
$d$	Comprimento de sobreposição da bainha
$D$	Distância entre os eletrodos
$\text{Disp}(G)$	Dispersão da banda G
$d_s$	Espessura da bainha
$e$	Carga do elétron
$E$	Módulo de Elasticidade
$ExB$	Campos elétrico e magnético cruzados
$H$	Dureza
$I_D$	Intensidade da banda D
$I_G$	Intensidade da banda G
$j$	Densidade de corrente
$L$	Comprimento do tubo
$m$	Massa do elétron
$n_0$	Densidade do plasma
$\emptyset$	Diâmetro do tubo
$\emptyset_{\text{int}}$	Diâmetro interno do tubo
$\text{Pos}(G)$	Posição da banda G
$r_L$	Raio de Larmor
$s$	Espessura da bainha
$sp^1$	Hibridização $sp^1$

$sp^2$	Hibridização $sp^2$
$sp^3$	Hibridização $sp^3$
T1	Tubo 1 com 110 mm de diâmetro
T2	Tubo 2 com 40 mm de diâmetro
T3	Tubo 3 com 20 mm de diâmetro
V	Potencial aplicado no cilindro
$v_{\text{ExB}}$	Velocidade de deriva
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo
$\lambda_D$	Comprimento de Debye
$\pi$	Ligação paralela
$\sigma$	Ligação simples
$\Phi_t$	Potencial aplicado no tubo

# SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo do trabalho .....	3
1.1.1. Objetivos específicos .....	3
1.2. Estrutura da pesquisa .....	3
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	5
2.1. Estado da arte: tecnologias de plasma para modificação da superfície interna de tubos .....	5
2.2. Filmes de DLC: classificação, estrutura e deposição .....	18
2.2.1. Deposição de DLC por 3IP&D .....	23
2.2.2. Mecanismos de crescimento dos filmes de DLC .....	26
2.2.3. Caracterização de filmes de a-C:H por Espectroscopia Raman.....	30
2.3. Propriedades dos filmes de DLC com potencial para revestir tubos .....	32
2.4. Descarga de catodo oco.....	34
2.4.1. O efeito do campo magnético .....	36
3 METODOLOGIA DA PESQUISA .....	43
3.1. Sistema 3IP-LAP com bobinas magnéticas.....	43
3.2. Delineamento experimental.....	45
3.3. Experimentos com a configuração inicial dos tubos .....	47
3.3.1. Fase 1: Caracterização da descarga de catodo oco .....	50
3.3.2. Fase 2: Experimentos de deposição de DLC .....	51
3.4. Experimentos com a nova configuração de montagem dos tubos .....	52
3.4.1. Fase 3: Caraterização da descarga de catodo oco.....	55
3.4.2. Fase 4: Experimentos de deposição de DLC .....	55
3.5. Caracterização e ensaio dos filmes .....	56
3.5.1. Avaliação da força de adesão por resistência ao riscamento .....	56
3.5.2. Coeficiente de atrito e resistência ao desgaste .....	59
3.5.3. Indentação instrumentada .....	62

3.5.3.1. Medida de espessura por calota esférica .....	63
3.5.4. Espessura .....	63
3.5.5. Estrutura molecular .....	64
3.5.6. Estrutura química .....	64
3.5.7. Formação de novas fases.....	65
3.5.8. Grau de desordem .....	65
3.5.9. Morfologia da superfície dos filmes .....	66
3.5.10. Rugosidade .....	66
3.5.11. Resistência à corrosão.....	67
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO NA DEPOSIÇÃO E NAS PROPRIEDADES DOS FILMES .....	69
4.1. Estudo das condições de formação da descarga em tubos sob efeito <i>ExB</i> na Fase 1 .....	69
4.1.1. Caso sem campo magnético (modo de descarga padrão).....	69
4.1.2. Caso com campo magnético em tubo T1 .....	72
4.1.3. Caso com campo magnético em tubo T2 .....	74
4.1.4. Caso com campo magnético em tubo T3 .....	77
4.2. Deposição de filme de DLC no interior dos tubos na Fase 2.....	81
4.2.1. Estrutura química e molecular.....	85
4.2.2. Resistência ao desgaste .....	92
4.3. Obtenção de melhores resultados de deposição de DLC após otimização final de 3IP&D na presença de campo magnético .....	94
4.3.1. Otimização das condições de formação da descarga em tubos sob efeito de <i>ExB</i> na Fase 3.....	95
4.3.1.1. Caso do tubo T1 .....	95
4.3.1.2. Caso do tubo T2 .....	100
4.3.1.3. Caso do tubo T3 .....	105
4.3.2. Análise das deposições de DLC no interior de tubos (Fase 4) sob as condições otimizadas na Fase 3 .....	110
4.3.2.1. Casos sem campo magnético e com campo magnético no tubo T1 .....	111

4.3.2.2. Caso com campo magnético no tubo T2 .....	130
4.3.2.3. Caso do tubo T3 .....	132
5 CONCLUSÃO .....	135
6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	141
APÊNDICE A - ACESSÓRIOS PARA FIXAÇÃO DO SUBSTRATO .....	151
APÊNDICE B - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	155
ANEXO A - PREMIAÇÃO .....	159
ANEXO B - ESTÁGIO DE DOCÊNCIA.....	161





## 1 INTRODUÇÃO

Os filmes de carbono amorfo tipo diamante (a-C:H), do inglês *Diamond-like Carbon* (DLC), atuam como excelentes revestimentos em aplicações tecnológicas que se utilizam de suas propriedades mecânicas, químicas, ópticas, etc. [1, 2]. Há uma crescente busca em diversos ramos da indústria e tecnologia por filmes multifuncionais que atuem em ambientes agressivos para minimizar, principalmente, condições de corrosão, atrito e formas mais severas de desgaste. Os filmes de DLC apresentam algumas características importantes: possuem elevada resistência à corrosão em meio salino e também em alguns meios ácidos; sua resistência ao desgaste pode superar a de um metal como o aço em cerca de 100 vezes; sua rugosidade pode ser baixíssima, e o coeficiente de atrito inferior a 0,3, a ponto de ser classificado como um lubrificante sólido e ganhar destaque pelo seu excelente desempenho em diversas situações práticas. A dureza de um filme de DLC pode chegar a 30 GPa, bem alta se comparada a outros filmes finos conhecidos, considerando-se uma escala que vai até o limite do diamante de 100 GPa.

Existe ainda outro apelo tecnológico importante e recente que é a necessidade de se desenvolver novas técnicas de modificação de superfícies, voltadas para a produção de filmes e revestimentos para a superfície interna de tubulações metálicas. Neste sentido, os filmes de DLC têm recebido bastante destaque no meio acadêmico e científico devido às propriedades supracitadas.

Algumas aplicações muito específicas, no entanto, demandam tecnologias de altíssima complexidade para modificar a superfície interna de tubulações metálicas, o interior de cavidades e de componentes cilíndricos, como é o caso do setor aeroespacial, de petróleo e gás, etc. Nestas áreas, as possibilidades de uso efetivo de filmes como DLC são bastante amplas, haja vista a grande utilização contemporânea de tubulações de ligas metálicas em segmentos diversos da indústria. No setor de gás e petróleo, os tubos de condução para transporte de fluidos sofrem desgaste excessivo em sua superfície interna devido ao acúmulo de

material orgânico dentro deles. O desgaste da superfície externa, por outro lado, é acelerado por fatores do ambiente de instalação [3-5]. No outro extremo, as tubulações milimétricas que compõem os sistemas de propulsão e de controle térmico de satélites devem resistir à corrosão interna provocada pelo transporte de combustível e pelos fluidos refrigerantes, respectivamente [6, 7].

Nos casos supracitados, a durabilidade e o desempenho das superfícies são fatores críticos que podem ser otimizados com o emprego de filmes protetivos. O uso de um revestimento certamente implica na redução dos custos operacionais envolvidos na manutenção destas tubulações, geralmente, expostas a ambientes agressivos, o que exigiria reparo periódico.

Diante deste contexto, aumentou muito o número de publicações que abordam a deposição de filmes de DLC no interior de tubos, recentemente. É válido destacar aqui a dificuldade em se obter filmes em grande escala que reproduzam com exatidão o mesmo desempenho desejado ao de uma aplicação *in situ*. Este é um dos desafios técnicos dos tratamentos de tubos metálicos por deposição baseados na tecnologia de plasma, principalmente, naqueles que combinam Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP, do inglês *Plasma Immersion Ion Implantation - PIII*) e Deposição (3IP&D ou *PIII&D*)

O diferencial desta tese é a combinação do processo 3IP&D com campo magnético para a deposição de filmes finos, objetivando: i) melhorar o confinamento do plasma em substratos tubulares e, ii) utilizar o campo magnético para uma boa manutenção da descarga, minimizando as oscilações da descarga que são frequentes neste tipo de tratamento em tubos.

Por fim, mas não menos importante, também será investigado o desempenho dos filmes de DLC depositados no interior dos tubos de diferentes dimensões. Esta pesquisa é motivada pelo recente avanço nos estudos de tratamentos 3IP e 3IP&D no interior de tubos, principalmente, quanto à deposição de filmes de DLC tendo em vista as áreas de aplicação aeroespacial, petróleo e gás.

## **1.1. Objetivo do trabalho**

O objetivo principal deste trabalho é estudar a deposição de filmes de DLC via processo de 3IP&D, na presença de campo magnético, no interior de tubos de aço inoxidável ABNT 304.

### **1.1.1. Objetivos específicos**

A relação entre a qualidade dos filmes de DLC depositados e a deriva do tipo  $E \times B$  de campos cruzados, durante a deposição, foi investigada. Para tanto, é importante observar em quais condições o uso de campo magnético (CM) melhora o confinamento do plasma dentro dos tubos. Dessa forma, é interessante desdobrar o objetivo primário desta pesquisa, como a seguir:

- a) Observar em que condições o uso de CM afeta a formação da descarga;
- b) Definir a faixa de intensidade de CM ideal para cada substrato tubular;
- c) Avaliar a aderência dos filmes de DLC depositados na superfície das amostras de aço inoxidável colocadas no interior dos tubos;
- d) Verificar a uniformidade dos filmes que revestem a superfície interna dos tubos, quanto a sua espessura e presença de defeitos;
- e) Avaliar as características químicas e estruturais dos filmes de DLC;
- f) Avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes de DLC;
- g) Verificar se existe correlação entre a qualidade dos filmes e a intensidade de CM que foi aplicada durante a deposição.

## **1.2. Estrutura da pesquisa**

O referencial teórico deste trabalho consiste nos tratamentos 3IP&D que utilizam substratos com geometria cilíndrica e, nas propriedades dos filmes de DLC que são

interessantes para o revestimento interno de tubos, como será exposto no capítulo seguinte. Este trabalho está organizado em seis capítulos.

No Capítulo 1 é apresentado o panorama do tema de pesquisa discutido nesta tese de doutorado, com destaque para suas contribuições científicas e tecnológicas.

O estado da arte do tema abordado na tese é apresentado no Capítulo 2 e aqui se discute sobre os tratamentos de tubos utilizando a tecnologia de plasma, principalmente, os casos de deposição de DLC. Além disso, são destacadas as características fundamentais das descargas de catodo oco, bem como o efeito pendular e também os tipos de interação com campo magnético que já foram descritos na literatura. Também, neste segundo capítulo, são discutidos os mecanismos de crescimento de filmes de DLC, com atenção especial aos processos de deposição por 3IP&D, destacando-se as propriedades que representam potencial de aplicação como revestimento em tubulações.

Em seguida, no Capítulo 3, é descrito o método particular de 3IP&D combinado com campo magnético, empregado nesta tese. Este capítulo está dividido em três partes: i) preparação, limpeza e identificação das amostras de estudo em grupos; ii) ajuste dos parâmetros experimentais para a formação e manutenção da descarga usando CM; iii) análise das propriedades dos filmes de DLC.

No Capítulo 4 são discutidos os efeitos da presença de campo magnético na formação das descargas de diferentes plasmas e, também, nas propriedades do filme de DLC, ressaltando, em particular, a faixa de operação ótima para cada dimensão de tubo.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões extraídas a partir da observação das descargas de catodo oco e da avaliação experimental do processo de deposição de DLC com campo magnético. Finalmente, no Capítulo 6, são sugeridas etapas adicionais de investigação que podem contribuir para esta linha de pesquisa.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, são apresentados os históricos e os fundamentos da pesquisa que foram essenciais para o desenvolvimento da tese.

Inicialmente, serão revisados alguns trabalhos de deposição de filmes de DLC usando a tecnologia de plasma, ressaltando suas vantagens e limitações. Em seguida, será dada atenção especial àquelas propriedades dos filmes de DLC que reforçam seu potencial para uso como revestimento de tubulações.

### 2.1. Estado da arte: tecnologias de plasma para modificação da superfície interna de tubos

Duas premissas históricas contribuíram para a compreensão que se tem hoje da tecnologia de plasma: o avanço no modo de produção de descargas elétricas e a construção do conceito de interação íon-matéria que se desenvolveu ao longo do século XX [8].

O conceito básico da técnica 3IP consiste na exposição de um substrato condutor, que é polarizado a tensões relativamente altas, por meio de imersão em um plasma gasoso. A técnica foi inicialmente concebida para contornar o problema de linha de visão da implantação por feixe de íons. A tensão que se aplica é, geralmente, pulsada para: reduzir os arcos elétricos no substrato; limitar a espessura da bainha; além de permitir o replechimento de íons na região próxima ao substrato no tempo do pulso desligado [8, 9].

Com a aplicação de um pulso de alta tensão negativa é formada imediatamente uma região com alta densidade de carga espacial positiva, denominada bainha matriz de íons, na região adjacente à superfície do substrato, seguindo seu formato. A partir deste momento, é criada a condição ideal para se modificar a superfície de um material, já que os íons energéticos do plasma são acelerados em direção ao substrato. Estes provocam mudanças na sua estrutura cristalina, seja na forma de distorções na rede, formação de novas fases ou em forma de solução sólida,

depósito de novas espécies, etc. Essa variedade de modificações superficiais irá alterar fisicamente a resposta do material em condições variadas de uso, que podem ser solicitações mecânicas, químicas, elétricas e ópticas, por exemplo.

O que se destaca como principal fator competitivo da técnica de 3IP, é que esta viabiliza a melhoria de propriedades superficiais sem que haja alterações dimensionais no material modificado. Além disso, uma vez que o plasma é formado, e o tratamento tenha sido concluído, não há geração de qualquer tipo de resíduo tóxico, que ofereça risco ao operador e ao meio ambiente [8, 10].

Ademais, a versatilidade desta técnica permite ainda combiná-la com a deposição de filmes finos, tornando-se uma alternativa de tratamento superficial bastante competitiva diante das opções comercialmente disponíveis e empregadas pela indústria, dentre elas: anodização, cromagem, eletrodeposição e pulverização térmica [11-13].

Por convenção da área, a sigla 3IP&D, advinda do inglês *PIII&D* caracteriza todos os processos híbridos que incluem a implantação e a formação de filmes finos, enquanto o termo 3IP, entretanto, classifica os processos de imersão em plasma nos quais ocorre apenas a implantação. O processo 3IP&D possibilita a modificação de toda a área superficial imersa no plasma, incluindo geometrias irregulares, e substratos como cavidades e tubos [10]. O termo 3IP&D se refere a todos os tratamentos executados neste trabalho.

O processo de deposição proposto neste trabalho utiliza campo magnético para confinar o plasma e, também, possibilita o crescimento de filmes de DLC diretamente em substratos metálicos. Neste estudo, será usada uma etapa de pré-implantação para reforçar o ancoramento do filme. Com isso, dispensa-se o uso de uma intercamada de silício, que é geralmente obtida a partir do silano ( $\text{SiH}_4$ ), um gás tóxico e altamente inflamável que oferece alto risco ao operador.

Dentre os aspectos negativos do 3IP, tem-se uma distribuição não homogênea da energia dos íons (não são monoenergéticos), dificuldade no monitoramento preciso

da dose retida, emissão de elétrons secundários, implantação iônica de elementos multiespécies, inclusive de contaminantes, e emissão de raios X para energias acima de 30 kV [10]. Por outro lado, o emprego recente do processo 3IP em tubos tem mostrado ser vantajoso na medida em que os elétrons secundários são confinados pelas paredes do tubo e passam a contribuir para o aumento da densidade de plasma e corrente de implantação [14].

O Grupo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) do Laboratório Associado de Plasma (LABAP), localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), atua com implantação iônica e deposição de filmes finos por imersão em plasma desde 1995, principalmente, no tratamento de ligas metálicas para aplicações industriais, aeronáuticas e espaciais. Desde então, os trabalhos do grupo tiveram como foco principal a abordagem do processo 3IP em plasma de nitrogênio para a obtenção de melhorias nas propriedades superficiais (ex.: aumento da dureza, resistência à corrosão e ao desgaste) de diversas ligas metálicas, como o aço inoxidável 304, alumínio, titânio, aço 1070, NiTi e nióbio [15-20]. Tratamentos em materiais poliméricos, cerâmicos e compósitos também já foram realizados [21-23]. A maioria destas aplicações possui direcionamento para o contexto aeroespacial. Outros trabalhos de destaque também foram realizados utilizando um sistema de alta temperatura para a formação de camadas implantadas de até 20  $\mu\text{m}$  [17, 24] e também para a produção de óxido de zinco para o desenvolvimento de sensores de gases tóxicos [25].

A partir de 2011, iniciaram-se os estudos de 3IP com a configuração de garrafa magnética, que permite o confinamento do plasma pelo efeito dos campos elétricos e magnéticos cruzados ( $E \times B$ ) [26]. Após a observação das condições favoráveis das descargas utilizando a geometria de garrafa magnética, esta passou a ser incorporada nos tratamentos 3IP em amostras planas realizados no laboratório. Com isso, foi possível verificar o efeito dos campos cruzados ( $E \times B$ ) nas propriedades superficiais do silício e em ligas de aço inoxidável [27, 28]. Com os tratamentos de 3IP de nitrogênio em substratos planos, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, sendo observados os benefícios que poderiam advir desta

configuração para o tratamento de substratos com geometria cilíndrica. Paralelamente, o grupo também obteve novos resultados de tratamentos em tubos, utilizando um sistema denominado 3IP-CE voltado para o tratamento de componentes espaciais no modo lote [14] e, mais recentemente, foi realizado um estudo sobre diferentes configurações para o tratamento de tubos [29]. Desde 2013, a pesquisa envolvendo a implantação de nitrogênio e a deposição de filmes de DLC utilizando confinamento magnético vem sendo realizada paralelamente com outros projetos do grupo.

Neste contexto, três pontos críticos merecem destaque ao se tratar da formação de plasma no interior de tubos: i) manutenção e estabilidade da descarga em tubos com alto fator de proporção; ii) trajetória dos elétrons (efeito de catodo oco e *sputtering*); iii) expansão das bainhas [10].

Neste ponto da tese, é válido destacar a importância de se entender primeiro as propriedades da bainha matriz de íons para, então, se compreender os processos 3IP em tubos. Nos processos 3IP&D a bainha é transiente e se expande de acordo com os pulsos de tensão de longa duração, que são característicos do tratamento, podendo atingir um estado estacionário descrito pela Lei de Child-Langmuir. Sendo assim, para o caso de substratos planares, a espessura da bainha ( $s$ ) é dada por [10]:

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{De} \left( \frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad (2.1)$$

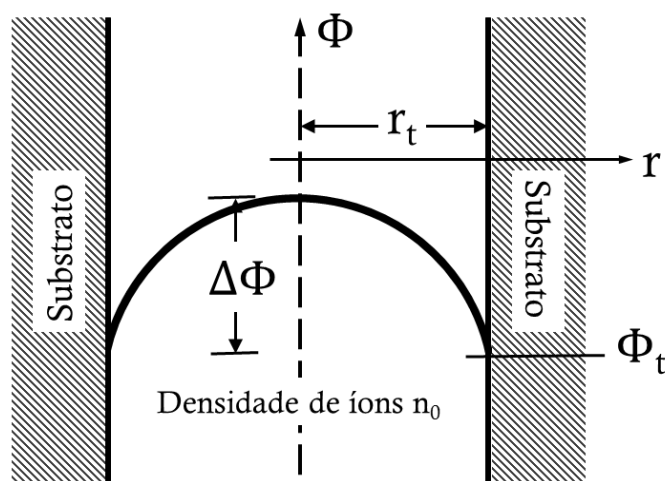
Sendo  $V_0$  a tensão negativa aplicada ao substrato,  $T_e$  a temperatura dos elétrons dada em V,  $\lambda_{De}$  é o comprimento de Debye dos elétrons.

Sheridan apresentou um modelo teórico para descrever a estrutura da bainha matriz de íons formada no interior de uma cavidade cilíndrica. O cálculo proposto considera pulsos rápidos e de curta duração, o que significa que o substrato está sendo polarizado rapidamente ( $t=0$ ) [30]. Duas soluções foram examinadas pelo



autor, dependendo da condição de haver ou não a sobreposição de bainhas no centro da cavidade, que está ilustrada na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Representação esquemática de uma cavidade cilíndrica de raio  $r_t$ . Inicialmente, o substrato está uniformemente preenchido com plasma de densidade  $n_0$ . Em  $t=0$  o substrato é polarizado com um pulso negativo  $\Phi_t$ .



Fonte: Adaptada de [30]

Desta relação examinada por Sheridan, foi extraído o parâmetro de sobreposição da bainha, dado pelo comprimento  $d$ :

$$d = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0 |\Phi_t|}{en_0}} \quad (2.2)$$

Sendo  $\Phi_t$  o potencial do pulso 3IP aplicado no tubo,  $\varepsilon_0$  a permissividade no vácuo,  $e$  a carga do elétron e  $n_0$  a densidade de plasma.

É importante ressaltar que a equação 2.2 não equivale à espessura da bainha para tubos, apenas indica a máxima espessura possível para a bainha matriz de íons, para condições específicas de densidade de plasma formado no interior de uma dada cavidade cilíndrica. Também indica o máximo raio de um cilindro para o qual a condição de sobreposição das bainhas é observada. O parâmetro  $d$  corresponde a

$\sqrt{2}$  vezes a espessura da bainha matriz de íons para o caso de geometria planar, formada instantaneamente no tempo  $t=0$ , que é dada pela equação [10] a seguir:

$$s_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0|\phi_t|}{en_0}} \quad (2.3)$$

Além disso, Sheridan calculou a evolução temporal do potencial, da densidade e velocidade de íons, considerando um pulso de tensão com tempo de subida zero ( $t=0$ ) aplicado em um tubo pequeno ( $r \leq s$ ). Neste caso, não há propagação da bainha e a energia efetivamente aproveitada na implantação é bem inferior ao do potencial aplicado [31]. Por outro lado, para um pulso com tempo de subida finito, Sheridan observou que a máxima energia de impacto dos íons decresce com o aumento da largura de pulso [32].

Sendo assim, há duas situações possíveis: i) caso sem sobreposição de bainha ( $r > d$ ): uma região de carga neutra é formada em torno do eixo do tubo, a bainha é conforme e adjacente à superfície do substrato e se propaga conforme a duração do pulso. Com o aumento da cavidade ( $r \gg d$ ), a tendência é a bainha se aproximar da solução para o caso planar. Neste caso, a espessura da bainha diminui com o aumento do raio da cavidade cilíndrica [30]; ii) caso com sobreposição de bainha ( $r < d$ ): para os casos em que não há propagação de bainha, considerando pulsos muito rápidos ( $t=0$ ), as bainhas de lados opostos se sobrepõem, e os elétrons são expelidos para o exterior do tubo. Quando o raio do tubo é menor que o comprimento de sobreposição da matriz de íons, a bainha não é completamente conforme com o substrato, e os íons impactam na superfície exibindo uma trajetória em ângulo rasante, desfavorecendo a implantação [33]. A energia máxima usada efetivamente na implantação é de cerca de 37% do potencial aplicado [31, 32]. A queda de potencial entre as paredes do tubo e o centro da cavidade exibe um perfil parabólico [30, 31] dado por:

$$\Delta\phi = \left(\frac{r}{d}\right)^2 \phi_t \quad (2.4)$$

Sendo  $r$  o raio do tubo,  $d$  o comprimento de sobreposição da bainha e  $\Phi_i$  a tensão aplicada no tubo.

A partir do cálculo de “ $d$ ” é possível prever as duas possíveis condições descritas pelo modelo de Sheridan. Supõe-se um caso típico de laboratório empregado nesta tese, para um pulso de 5 kV, uma boa estimativa para o raio de sobreposição da matriz de íons corresponde a aproximadamente  $d=3,33 \text{ mm}^1$ , considerando uma densidade de plasma de aproximadamente  $n_0=10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Portanto, a condição de  $r>d$  é satisfeita para tubos com diâmetros maiores que 6,66 mm, o que significa que grande parte da energia fornecida pelo pulso de alta tensão é aproveitada pelos íons durante a implantação, nestes casos.

Neste sentido, Zeng demonstrou que a energia dos íons que impactam na superfície interna do tubo é reduzida pela sobreposição das bainhas, podendo ser recuperada com o uso de um eletrodo auxiliar aterrado ( $V=0$ ), posicionado longitudinalmente no eixo do tubo [34]. Neste caso, o raio do eletrodo foi normalizado e obteve-se uma relação entre 0,1 a 0,3 do raio do tubo, a fim de maximizar a energia de impacto dos íons. Com o eletrodo auxiliar, o campo elétrico se intensifica no interior do tubo, acelerando os íons e tornando-os mais energéticos [34, 35]. Por outro lado, o eletrodo causa uma não uniformidade na dose retida no interior do tubo. A dose de íons é maior próximo às extremidades do tubo, caracterizando o efeito de borda [36]. Para minimizar este tipo de problema, Liu *et al.* empregaram

---

<sup>1</sup> Considerando a permissividade no vácuo  $\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$  e a carga do elétron  $e=1,6 \times 10^{-19}\text{C}$ . Para o potencial aplicado no tubo  $\Phi_i=5000 \text{ V}$  e fazendo  $n_0=10^{11} \text{ cm}^{-3} = 10^{17}\text{m}^{-3}$ , substitui-se estes valores na equação 2.1, obtendo-se:

$$d = \left( \frac{4 \cdot 8,85 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{N} \cdot \text{m}^2} \cdot 5000 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{C}}}{1,6 \times 10^{-19} \text{C} \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 3,33 \text{ mm ou } 0,33 \text{ cm}$$

uma estrutura de grades entre o tubo e um eletrodo auxiliar coaxial a fim de melhorar a uniformidade da implantação [37].

Ao se tratar da deposição de filmes no interior de tubos (âmbito principal desta tese), a lista de trabalhos presentes na literatura é bastante extensa e, na maior parte dos casos, objetiva resolver dois problemas principais: a não homogeneidade dos filmes e a deposição em tubos com alto fator de proporção (longos e milimétricos, o que resulta da razão entre o comprimento e o raio do tubo). Sob esta perspectiva, é importante destacar as principais dificuldades, as limitações e as possíveis soluções utilizando a técnica 3IP&D que têm sido apresentadas por diversos grupos de pesquisa ao longo dos últimos anos. A Tabela 2.1 apresenta as principais publicações de deposição de filme de DLC em tubos por 3IP&D.

Tabela 2.1 - Publicações relacionadas à deposição de filmes de DLC em tubos usando 3IP&D. As dimensões dos tubos são informadas na tabela, sendo o diâmetro indicado por  $\varnothing$  e o comprimento dado por L.

<b>Precursores DLC</b>	<b>Dimensões do tubo</b>	<b>Substrato</b>	<b>Observações</b>	<b>Ref (ano)</b>
DLC (N <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	$\varnothing_{\text{int}}=35$ mm; L=1 m	Si (100); Aço inoxidável 304	Descarga de micro-ondas de 2,45 GHz; 1 kG; 0,4 Pa; 15/20 kV – movimento da bobina no eixo do tubo	[38] (1999)
DLC (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	$\varnothing_{\text{int}}=0,5$ mm e 0,9 mm; L = 15 mm	Aço inoxidável 304	Micro-ondas de 2,45 GHz e 60 W; 1 kG; 0,4 Pa; 10 kV - deposição localizada	[39] (2003)
DLC e SiC (Ar + SiH <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub> ou C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	$\varnothing=1,9-2,5$ cm; L =71 cm	Aço inoxidável, alumínio	Descarga de catodo oco, 7 kV, 2 kHz, 20 $\mu$ s – melhora a produção de plasma com o uso dos ímãs	[40] (2004)
DLC (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	$\varnothing_{\text{int}}=4,2$ cm; L = 4,0 cm	Aço de rolamento GCr15	Descarga luminescente, 20-30 kV; 0,6 Pa; 60 $\mu$ s; 50-350 Hz	[41] (2006)

(Continua)

Tabela 2.1 - Continuação

Precursores DLC	Dimensões do tubo	Substrato	Observações	Ref (ano)
DLC (CH <sub>4</sub> /Ar)	Ø <sub>int</sub> =10 mm; L =100 mm	Aço inoxidável 304	Descarga luminescente; 400 V; 40 Pa; eletrodo de tungstênio de 30 µm	[42] (2007)
DLC-Si (SiC+ Si <sub>x</sub> C+ DLC+Si <sub>y</sub> C <sub>x</sub> , x>y+DLC)	Ø=3,8 cm; L =30 cm	Aço inoxidável 304	Descarga de catodo oco; não há informações sobre os parâmetros da descarga	[43] (2007)
DLC (SiC + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Ø= 50 mm; L = 1,3 m	Aço inoxidável 304 e 316	Descarga de catodo oco; não há informações sobre os parâmetros da descarga	[44] (2008)
DLC (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Ø=60 mm; L =100 mm	Aço inoxidável martensítico 2Cr13	Descarga luminescente; 20-30 kV e 0,6 Pa; 2-4 kV e 2 Pa	[45] (2008)
DLC (Ar + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Ø <sub>int</sub> = 20-40 mm; L = 140 mm	Aço inoxidável	Descarga de catodo oco excitada por RF de 200 W; 2 kV; 0,8 Pa	[46] (2010)
DLC (Ar + CH <sub>4</sub> )	Ø= 10 mm; L = 60 mm	Aço inoxidável 304	Descarga luminescente; 10-40 Pa; Não informa o valor da tensão.	[47] (2010)
DLC (Si + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Ø= 58 mm; L =110 mm Ø= 25 mm; L =300-400 mm; Ø= 150 mm; L =2 m	Aço inoxidável 304 Aço carbono 1018	Descarga de catodo oco; deposição de malha por descarga de catodo oco	[48] (2010)
DLC (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Ø= 4 mm e L = 100 mm; Ø= 5 mm e L = 150 mm; Ø= 9 mm e L = 200 mm	Si (100), aço inoxidável 304	Descarga de catodo oco; 18 kV e 6 Pa	[49] (2011)

(Continua)

Tabela 2.1 - Conclusão

<b>Precursores DLC</b>	<b>Dimensões do tubo</b>	<b>Substrato</b>	<b>Observações</b>	<b>Ref (ano)</b>
DLC Ar + H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + (Ar+CH <sub>4</sub> +TMS)	Ø <sub>int</sub> =4,4 mm; L = 50 mm	Aço inoxidável 316	Descarga excitada por micro-ondas 2,45 GHz; 27 Pa	[50] (2013)
DLC (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Ø <sub>int</sub> = 20 mm; L = 100 mm e 200 mm	Si (100), Aço inoxidável 304	Descarga luminescente de baixa energia, 5 kV, 25 Pa	[51] (2014)

Fonte: Produção do autor.

Os processamentos 3IP&D listados na Tabela 2.1 incluem diferentes métodos de produção de plasma: por descarga DC, catodo oco, fonte de excitação por Rádio Frequência (RF) e Micro-Ondas (MO). Recentemente, muitas das aplicações industriais de DLC têm sido em tubulações extensas (de até 30 m) utilizadas para extração de petróleo nas bacias de pré-sal [48]. Em outro extremo, a deposição de DLC também é satisfatória em tubos milimétricos [39]. Estes resultados reforçam o potencial de uso de DLC para aplicações mais específicas, como na indústria química, biomédica e de alimentos. Uma coluna extra, incluindo as dimensões dos tubos usados nos tratamentos, foi adicionada à Tabela 2.1 no intuito de enfatizar a deposição em tubos com dimensões variadas e, em alguns casos, similares às usadas nesta tese, de 20 a 110 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento.

Um sistema bastante complexo foi proposto para depositar DLC em substratos de aço inoxidável 304 de 1 m de comprimento e 35 mm de diâmetro. Neste sistema, uma antena de micro-ondas foi instalada dentro do tubo, e um conjunto de bobinas em seu exterior. A uniformidade na deposição foi garantida com a movimentação da bobina ao longo do eixo da câmara [38]. Posteriormente, o mesmo sistema foi adaptado para depositar DLC com boa uniformidade em tubos milimétricos (0,5 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento), utilizando apenas o precursor acetileno. É um método apropriado para o tratamento de tubos longos e com

diâmetro pequeno. A principal limitação a ser destacada neste caso é que o tratamento fica restrito a pequenas seções do tubo devido à formação do plasma, localizado apenas na posição da bobina [39]. Entretanto, por varredura, todo o tubo pode ser tratado com boa uniformidade.

Wei (2010) demonstrou a produção de plasmas mais densos com o uso de campo magnético [40]. Utilizando três sistemas 3IP&D distintos: o primeiro em que os filmes de DLC foram depositados por meio de descarga luminescente do tipo catodo oco (30 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro), a 4 kV, utilizando  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ . A deposição simultânea em tubos com alto fator de proporção é a principal vantagem destacada pelo autor. No segundo sistema, um conjunto de ímãs foi arranjado em volta do tubo para concentrar o plasma formado, com a injeção de gás direcionada para o substrato. Apesar do uso de ímãs, a deposição apresentou o problema de não uniformidade para o qual um mecanismo de rotação foi proposto, o que é inadequado para o tratamento de tubos ferromagnéticos. Outra proposta é a instalação de ímãs dentro do tubo, porém torna-se uma alternativa inviável devido às dimensões do tubo [40].

Os trabalhos selecionados na Tabela 2.1 diferem entre si em três aspectos: pelo modo de produção da descarga, complexidade do sistema de deposição (sistemas mais simples ou mais robustos) e facilidade de instalação; sendo que estas características podem limitar as dimensões do tubo tratável ou tornar o processo economicamente inviável. Wang *et al.* (2006) mostraram que é possível depositar DLC no interior de tubos pequenos (5 cm diâmetro e 4 cm de comprimento) usando pulsos de alta energia da ordem de 20-30 kV, bastando apenas selecionar a pressão de trabalho mais apropriada. Neste trabalho, filmes de DLC foram obtidos por descarga luminescente em um tubo de aço inoxidável 304 de 10 mm de diâmetro, utilizando um fio de tungstênio como anodo e o tubo como catodo, numa faixa de pressão de 10-40 Pa [42].

Diferentemente, alguns autores conseguiram produzir uma descarga de catodo oco utilizando o próprio tubo como câmara de vácuo. Os filmes de DLC foram

depositados em tubos de aço inox de 1,3 m de comprimento e 50 mm de diâmetro após um processo de nitretação [43, 44]. Não foram publicadas informações sobre os parâmetros da descarga.

Wang *et al.* (2008) utilizaram um processo duplo combinando pulsos de alta tensão (20-30 kV) para implantação de carbono e, posteriormente, pulsos de baixa tensão (2-4 kV) para deposição de filme de DLC por meio de 3IP&D, a fim de garantir uma melhor adesão do filme no interior de tubos metálicos (60 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento). Segundo os autores, pulsos com alta intensidade na implantação e deposição melhoram a resistência ao desgaste dos filmes [45].

Para depositar DLC em tubos de pequeno diâmetro (de 20-40 mm), Tian *et al.* propuseram um método de deposição por descarga de catodo oco, no qual um bocal é inserido na extremidade do tubo e conectado à fonte RF. A uniformidade, no entanto, depende da velocidade de rotação de um motor que movimenta o tubo [46].

Em outros trabalhos, é possível identificar condições de descarga diferenciadas para a deposição de DLC: baixa pressão para o gás de trabalho com pulsos de alta tensão (6 Pa/18 kV) ou pressões de trabalho mais altas combinadas com pulsos de tensões relativamente mais baixos (25 Pa/5 kV) aplicados ao substrato. De fato, o regime de operação do 3IP&D em substratos tubulares exige condições muito específicas para a formação da descarga: em pressões de trabalho mais altas a deposição é favorecida pela diminuição do livre caminho médio; além disso, pressões de operação elevadas limitam o valor máximo do pulso de alta tensão devido à maior frequência de arcos elétricos. Por outro lado, ao operar com baixa pressão do gás de trabalho, a condição de descarga é mais facilmente controlada e pulsos com tensão mais alta podem ser aplicados ao substrato [48, 49, 51].

Em geral, quanto menor o diâmetro do tubo, maior é a pressão necessária para formar o plasma. Wei (2010) enfatiza que é preciso 'migrar' para o modo de descarga por catodo oco que opera em pressões mais altas, produzindo alta corrente



[48]. Para tubos com diâmetro menor, é quase impossível gerar descarga luminescente de baixa pressão no interior do tubo, o que é caracterizada por baixa corrente de descarga. Quando a pressão é alta e, uma vez que a ruptura da descarga ocorre, uma alta corrente é obtida. Se a descarga é muito intensa, após a ruptura a tensão não permanece constante. Ela diminui conforme a corrente aumenta, o que caracteriza a descarga de catodo oco. Por outro lado, se o diâmetro do tubo é maior, por exemplo acima de 75 mm, a descarga luminescente de baixa pressão pode ser obtida. Em pressões elevadas, a descarga irá migrar para o modo de descarga por catodo oco [48].

Outras variações do método 3IP&D convencional também têm sido apresentadas. Kousaka *et al.* [50] realizaram a deposição de DLC por meio de aplicação simultânea de micro-ondas e pulsos negativos no tubo, obtendo-se uma coluna de alta densidade de plasma. As micro-ondas introduzidas na câmara se propagam como ondas de superfície ao longo da interface entre a coluna de plasma e a bainha (matriz de íons) circundada pela superfície interna do tubo [50].

Como visto nas publicações listadas, dentro do contexto da tecnologia de plasma, é importante estudar novos meios para se obter o confinamento e a produção de plasmas mais densos. Tais pesquisas, que se utilizam de plasmas estáveis e de alta densidade que são confinados magneticamente, contribuem, por sua vez, para a deposição de filmes finos no interior de tubos metálicos. Outras perspectivas advindas deste tipo de pesquisa são a aplicação do processamento 3IP&D em lotes de peças, para tratar vários substratos simultaneamente, e favorecer a modificação de tubulações extensas, como as usadas na indústria [14, 48].

Como foi ressaltado anteriormente, nos últimos anos tem havido um intenso esforço científico direcionado para a solução dos problemas práticos relacionados à modificação da superfície interna de tubos. Em trabalhos do nosso grupo de pesquisa, foi possível tratar o interior de tubos de aço inoxidável por 3IP de nitrogênio, utilizando campos elétrico e magnético cruzados ( $ExB$ ) [52]. Neste sistema, ocorre o aprisionamento dos elétrons nas linhas de campo cruzadas, e eles

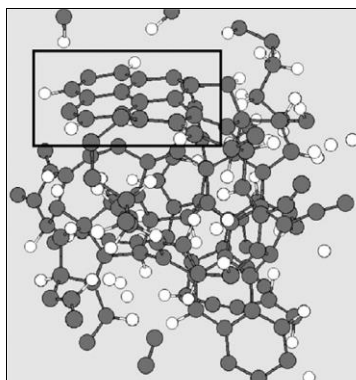
se movimentam com uma velocidade (de deriva), dada por  $v_{ExB}=ExB/B^2$ , intensificando a ionização do gás de trabalho. Com o aumento da densidade de plasma, proporcionada nesta configuração  $ExB$ , também foi possível melhorar a deposição de DLC em substratos planos [53]. Entretanto, a contribuição do campo magnético ainda não foi investigada para depositar filmes de DLC no interior de tubos, utilizando o mesmo tipo de configuração.

Inicialmente, pretende-se explorar as características dos filmes de DLC depositados em menor escala. O tamanho das amostras que serão revestidas com filme de DLC é limitado pela câmara de tratamento, como seria o caso de se utilizar estes filmes para revestir componentes e/ou dispositivos tubulares específicos de aplicações industriais. Logicamente, é interessante explorar também a deposição em larga escala (escalonamento do tratamento 3IP em tubos), o que ilustraria bem a aplicação do filme de DLC em tubulações extensas de uso industrial. É válido ressaltar que a aplicação em larga escala foge ao escopo deste trabalho, no entanto, a partir desta pesquisa será possível identificar as vantagens de se empregar o campo magnético para realizar deposições localizadas, o que de fato representa um destaque na área de 3IP.

## **2.2. Filmes de DLC: classificação, estrutura e deposição**

Nos filmes de DLC os átomos de carbono se arranjam em uma estrutura amorfa, apresentando uma quantidade significativa de sítios C-C  $sp^3$  e, eventualmente de sítios C-C  $sp^2$  e hidrogênio [1]. Dentre suas propriedades de destaque, estão: inércia química, baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e resistência ao desgaste, transparência óptica no infravermelho e baixa condutividade elétrica. Os filmes de DLC são divididos em dois grupos principais: os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H, ta-C:H) e os filmes de carbono amorfo não hidrogenado (a-C, ta-C). Na Figura 2.2 é mostrado um exemplo da estrutura de um filme a-C:H com 30% at. de hidrogênio. Algumas de suas propriedades podem ser estimadas em função da razão  $sp^3/sp^2$  apresentada pelo filme.

Figura 2.2 - Modelo da estrutura de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). No detalhe é mostrado um aglomerado de anéis de grafite.



Fonte: [2]

Em 1953, os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) foram descritos pela primeira vez por Schmellenmeier [54]. A deposição foi realizada por PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) utilizando descarga luminescente e o gás acetileno como precursor. Porém, foi cerca de 20 anos mais tarde que, pela primeira vez, um filme duro de carbono amorfo não hidrogenado (ta-C) foi sintetizado via deposição por feixe de íons por Aisenberg e Chabot (1971) [55].

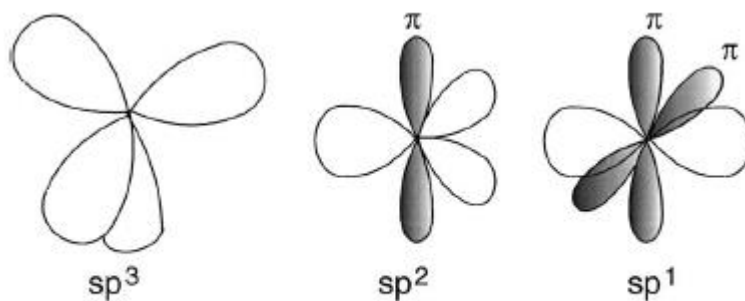
Dentre os principais métodos de deposição de DLC, destacam-se os métodos a seguir, seja para atender a uma demanda industrial ou visando à produção científica: PACVD (por descarga DC e RF), *Magnetron Sputtering*, evaporação por arco catódico, deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) e 3IP&D. O que estas técnicas têm em comum é a produção de filmes a partir de íons hidrocarbonetos que possuem energia média de cerca de 100 eV. Durante o crescimento do filme, o impacto destes íons induz a um processo físico responsável pela formação das ligações  $sp^3$ , como será explicado nos tópicos a seguir.

A escolha do gás precursor afeta diretamente as propriedades dos filmes a-C:H. A taxa de deposição aumenta quase que exponencialmente com a diminuição da energia de ionização. As propriedades do filme dependem da energia do íon por

átomo de carbono. O teor máximo de ligações  $sp^3$  corresponde a uma energia do íon de 100 eV por átomo de C [1].

Devido ao fenômeno chamado de hibridização, o átomo de carbono apresenta-se na natureza numa variedade de estruturas cristalinas e desordenadas, na forma de estruturas atômicas hibridizadas do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , representadas na Figura 2.3. Em extremos opostos, a grafite e o diamante exibem propriedades que são justificadas pela natureza de suas ligações. No estado fundamental, o átomo de carbono apresenta apenas dois orbitais semipreenchidos. Porém, com a interpenetração de orbitais, é possível realizar um número maior de ligações, aumentando sua estabilidade.

Figura 2.3 - Representação das hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  do carbono.



Fonte: [1].

Na configuração  $sp^3$ , predominante no diamante, um átomo de carbono apresenta quatro orbitais semipreenchidos, os quais se ligam fortemente através de uma ligação simples ( $\sigma$ ) com um átomo adjacente. Neste tipo de hibridização, o ângulo das ligações ( $109^{\circ}28'$ ) forma uma geometria tetraédrica.

Na configuração  $sp^2$ , característica da grafite, um átomo de carbono apresenta três orbitais  $sp^2$  semipreenchidos, sendo que cada um deles realiza uma ligação simples ( $\sigma$ ), e um orbital  $p$  puro responsável pela ligação mais fraca ( $\pi$ ) com um orbital  $p$  vizinho. Neste arranjo, os átomos apresentam geometria trigonal plana ( $120^{\circ}$ ).

Por último, na configuração  $sp^1$ , há dois orbitais  $sp$  semipreenchidos que realizam ligações simples ( $\sigma$ ) direcionadas ao longo do eixo  $x$ , e dois orbitais  $p$  puro responsáveis pelas ligações mais fracas ( $\pi$ ) nos planos  $y$  e  $z$ . A geometria das ligações é linear ( $180^\circ$ ) [1].

Os filmes de DLC apresentam diferentes proporções de ligações C-C  $sp^3$ , C-C  $sp^2$  e de hidrogênio, permitindo aplicações que requerem: alta dureza, baixo coeficiente de atrito, revestimentos protetores contra à corrosão e ao desgaste. Na Tabela 2.2 são comparadas algumas propriedades dos filmes de DLC com o diamante e a grafite.

Tabela 2.2 - Comparação das propriedades do carbono amorfo (ta-C e a-C:H) com o diamante e a grafite.

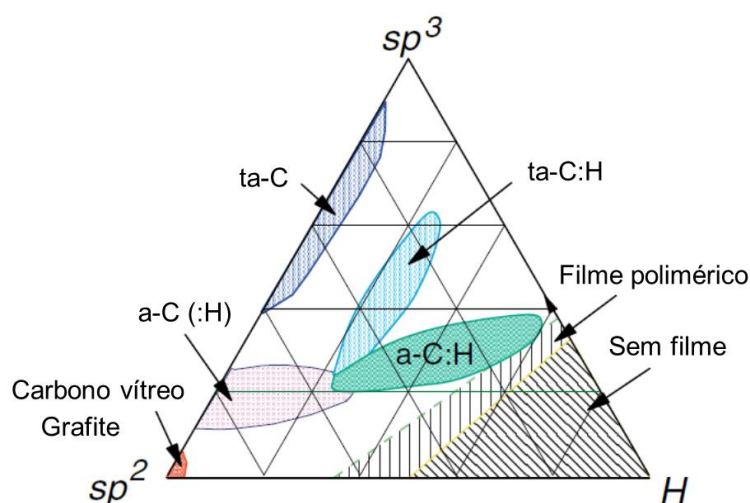
	Diamante	ta-C	a-C:H	Grafite
Sistema cristalino	Cúbico	Amorfo	Amorfo	Hexagonal
Densidade de massa ( $g/cm^3$ )	3,51	2,5-3,3	1,5-2,4	2,26
Teor de ligações $sp^3$ (%)	100	50-90	20-60	0
Hidrogenação (%at.)	0	~1	10-50	0
Dureza (GPa)	100	50-80	10-45	<5
Coeficiente de atrito em ambiente úmido	0,1	0,05-0,25	0,02-0,3	0,1-0,2
Coeficiente de atrito em ambiente seco	0,1	0,6	0,02-0,2	>0,6
Band gap (eV)	5,5	1-2,5	1-4	-0,04
Resistividade elétrica ( $\Omega cm$ )	$10^{18}$	$10^6$ - $10^{10}$	$10^4$ - $10^{12}$	$10^{-6}$ - $10^{-2}$
Estabilidade térmica no ar ( $^\circ C$ )	800	400-600	300-350	>500

Fonte: Adaptada de [2].

A composição dos filmes de DLC é representada por um diagrama de fases ternário, apresentado pela primeira vez por Jacob e Moller (1993) [56] em função

de três fases: ligações C-C  $sp^3$ , C-C  $sp^2$  e %at. de hidrogênio [57, 58]. No diagrama da Figura 2.4 é possível identificar as seguintes composições: i) no topo do triângulo encontra-se o diamante; ii) no vértice inferior esquerdo está a grafite e o carbono vítreo; iii) no canto inferior direito está a região com ligações C-C que não podem formar filmes, apenas moléculas; esta região é definida pelos polímeros polietileno e poliacetileno; iv) no centro do diagrama localizam-se os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), que são sintetizados por plasma a partir da decomposição de um gás hidrocarboneto e representa a categoria de filmes produzidos nesta tese.

Figura 2.4 - Diagrama de fases ternário do sistema C, H.



Fonte: Adaptada de [57].

Os filmes de a-C:H podem ser ainda classificados em quatro tipos, de acordo com o grau de hidrogenação: i) filmes a-C:H com alto teor de hidrogênio (40-60 %at.) apresentam até 70% de ligações  $sp^3$ , a maioria terminadas em hidrogênio, caracterizando um material macio de baixa densidade, denominado *polymer-like* a-C:H (PLCH); ii) filmes a-C:H com teor intermediário de hidrogênio (20-40 %at.) possuem mais ligações  $sp^3$  que no caso anterior, então possuem propriedades mecânicas melhoradas, são classificados como *diamond-like* a-C:H (DLCH); iii) filmes de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado ta-C:H possuem até 70% de ligações  $sp^3$  e 25-30 %at. de hidrogênio. São mais densos e se aproximam mais da

estrutura do diamante, possuem mais ligações  $sp^3$ , logo maior dureza; iv) filmes a-C:H com baixo teor de hidrogênio (inferior a 20% at.) apresentam uma quantidade elevada de ligações C-C  $sp^2$ , são denominados *graphite-like* a-C:H (GLCH) [58].

### 2.2.1. Deposição de DLC por 3IP&D

A crescente demanda por aplicações de filmes finos passou a exigir um melhor controle da estrutura e da interface deles, a fim de assegurar seu bom desempenho. Ao longo dos anos, a deposição energética foi ganhando força dentro do contexto da tecnologia de plasma. Basicamente, quando os íons ou átomos formadores de um filme excedem a energia de deslocamento, isto faz com que eles penetrem ou descansam sobre a superfície. O crescimento do filme pode, portanto, ocorrer na região subjacente à superfície ou sobre a superfície, o que envolve os processos de implantação ultrarrasa, também chamada de subimplantação, que será descrita na próxima seção.

Quando bem controlada, a energia dos íons incidentes permite um melhor ajuste das propriedades do filme. O nível de energia dos íons incidentes pode influenciar a tensão do material, produzindo filmes com defeitos, duros e com alta tensão compressiva. Em contrapartida, o problema de delaminação dos filmes, quando ocasionado devido à tensão, pode ser minimizado com a formação de ligações químicas na interface filme-substrato, contribuindo para a melhoria da adesão. Neste sentido, nos processos de deposição utilizando plasmas altamente ionizados, a qualidade dos filmes é fortemente influenciada pela energia das espécies que chegam ao substrato. Sob este ponto de vista, para a deposição de filmes de DLC é necessário prover uma atmosfera com íons energéticos que serão responsáveis pela formação de fase e da estrutura dos filmes.

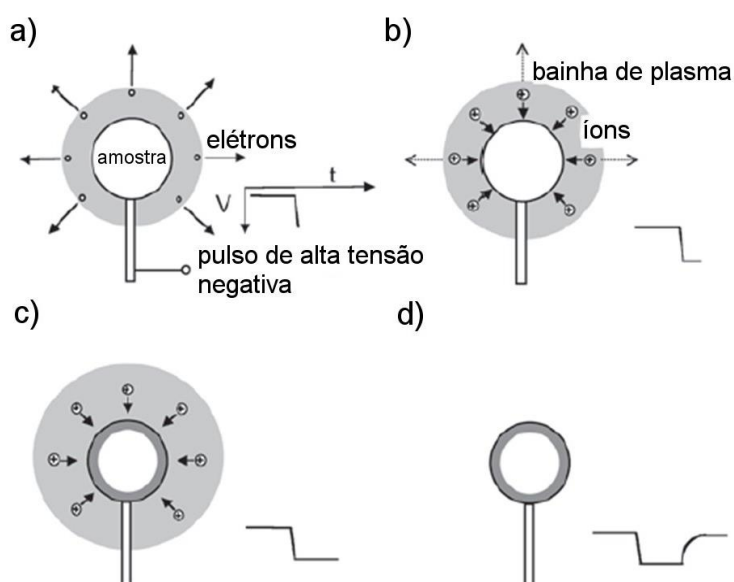
Essa condição é certamente favorecida pela técnica 3IP, descrita em detalhes na seção 2.1. A deposição de DLC por 3IP&D pode ser descrita como a seguir: necessita de uma câmara de vácuo, um sistema de injeção para o gás de trabalho,

uma fonte de plasma, e um passador que faz a conexão com o pulso de alta tensão (H.V.) que será aplicado ao substrato.

Os íons do plasma são acelerados pelo campo elétrico em direção ao substrato, assim que o pulso de alta tensão é aplicado nele. A implantação é multidirecional e perpendicular à superfície do substrato. Com o plasma formado a partir de gases hidrocarbonetos, dois modos do processo 3IP agem de maneira combinada: a implantação de carbono e a deposição de DLC, o que dependerá dos parâmetros do processo. Como resultado, tem-se a formação de uma camada de transição entre o substrato e o filme [59]. Este método de deposição será explicado detalhadamente no Capítulo 3 desta tese.

Na Figura 2.5 é esquematizado o que ocorre no substrato durante a aplicação do pulso de alta tensão.

Figura 2.5 - Processos decorrentes da aplicação do pulso de alta tensão no substrato.



Fonte: Adaptada de [59].

A amostra é polarizada negativamente (algumas dezenas de kV). Os elétrons do plasma, que se movem mais rapidamente que os íons, são repelidos pelo campo elétrico (a,b). Os íons do plasma são deixados para trás, formando a bainha matriz



de íons (é a bainha formada com a aplicação de alta tensão). Dentro da bainha, os íons são acelerados e implantados na amostra (b,c). A bainha se expande de acordo com a duração do pulso. Depois, o pulso é desligado (d). O plasma ao redor da amostra se regenera [59].

Resumidamente, durante a aplicação do pulso de alta tensão, os íons do plasma são acelerados em direção ao substrato e impactam na sua superfície com alta energia cinética, sendo então implantados na amostra. Quando o pulso é desligado, uma fina camada é depositada. Este processo é repetido durante todo o tempo de tratamento. É válido ressaltar que o ciclo de trabalho típico em processos de 3IP&D é de cerca de 2%, assim, na maior parte do tempo de tratamento, o processo de deposição é privilegiado em comparação com a implantação.

Na deposição por 3IP, o pulso de alta tensão é que confere a máxima energia cinética aos íons do plasma. É por isso que as propriedades dos filmes de DLC formados via 3IP&D são diferentes dos filmes depositados por outros métodos, como PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) ou por *sputtering*. Além disso, o processo 3IP&D promove adicionalmente a deposição atômica com o pulso desligado, o que significa, portanto, que as espécies de carbono com energia cinética muito mais baixa também se depositam [59, 60].

A estrutura molecular do gás de trabalho também influencia nas propriedades do filme. Por exemplo, o tolueno, que apresenta sete átomos de carbono, resultará numa taxa de crescimento do filme muito maior, quando comparado ao metano, que apresenta apenas um átomo de carbono. Outro fator é a razão entre a implantação e a deposição de carbono. Considerando uma mesma tensão de polarização, a energia média por átomo de carbono é muito menor para o tolueno comparado ao metano. Sendo assim, o tolueno formará um filme, enquanto que o metano produzirá maior energia por átomo de carbono, o que significa que formará uma camada de carbono implantada [60].

Por envolver deposição energética, fica evidente que a tensão de polarização tem forte influência na energia dos íons incidentes e, conseqüentemente, no controle da estrutura e das propriedades do filme.

### **2.2.2. Mecanismos de crescimento dos filmes de DLC**

Na seção anterior, foi visto que a deposição de filmes de DLC hidrogenados (a-C:H) ocorre via deposição a plasma, utilizando um gás hidrocarboneto. A escolha do gás precursor, juntamente com a tensão de polarização, é determinante para a estrutura do filme.

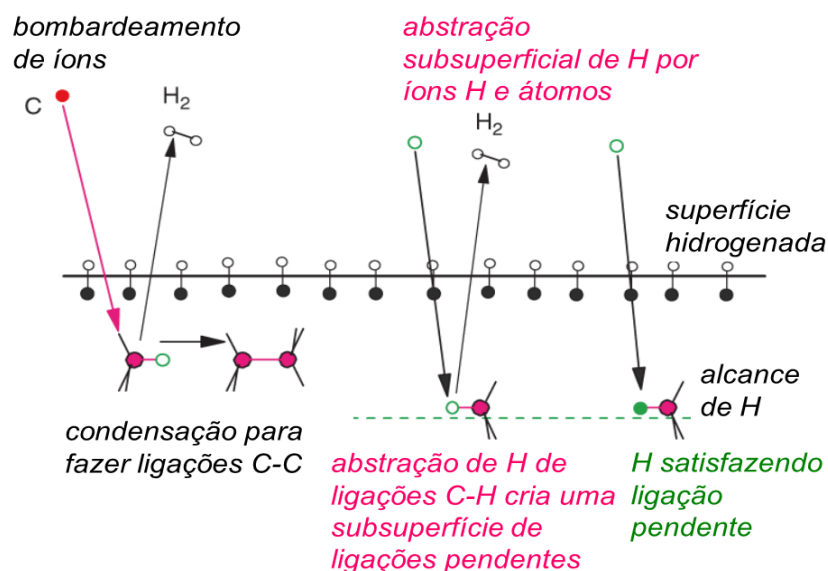
Basicamente, o processo de deposição consiste de três etapas principais: formação de íons  $C_xH_y$  presentes no plasma, interação destes íons com o filme em crescimento e reações dentro do sólido [1]. O plasma possui íons, radicais e moléculas não dissociadas do gás, cada qual com diferentes coeficientes de adesão.

Nos filmes de carbono amorfo não hidrogenados (a-C), a formação de ligações  $sp^3$  é atribuída a um processo de subimplantação, dependente da energia do íon [61]. De maneira grosseira, nesse processo, o íon de carbono possui energia suficiente para penetrar no filme e causar o crescimento na subsuperfície, provocando uma densificação local. O teor máximo de ligações  $sp^3$  é correspondente à energia de 100 eV apresentada por cada íon de carbono incidente. Íons com energias inferiores aderirão à superfície, formando ligações  $sp^2$ . Íons com energia excedente também resultarão em uma quantidade inferior de ligações  $sp^3$ . O excesso de energia causa a relaxação atômica. Os radicais neutros que não possuem energia suficiente para penetrar o filme contribuem para a formação de camada adsorvida [1, 62, 63].

Para os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H e ta-C:H), ocorre um processo similar. O mecanismo de crescimento dos filmes é ainda mais complexo, já que o bombardeamento dos íons de carbono provocará a perda de hidrogênio, devido ao deslocamento de H das ligações C-H para formar moléculas de  $H_2$ . Na Figura 2.6 é esquematizado um modelo completo de crescimento para os filmes de DLC hidrogenados (a-C:H). Este modelo considera, além do mecanismo de

subimplantação iônica, os processos que envolvem espécies neutras e dehidrogenação [1].

Figura 2.6 - Processos do mecanismo de crescimento dos filmes a-C:H.

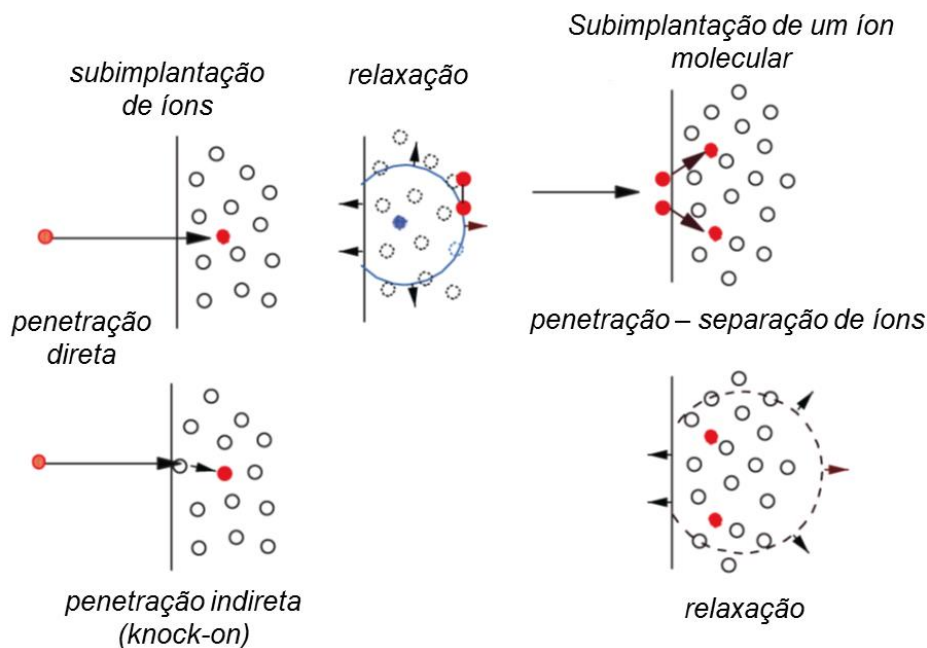


Fonte: Adaptada de [63].

O mecanismo de subimplantação consiste no bombardeamento dos íons do plasma na superfície do substrato. Lifshitz propôs um modelo de implantação de baixa energia, denominado de subimplantação, que é descrito em função do nível de energia do íon incidente, no qual o íon pode penetrar a superfície e ocupar um sítio intersticial da subsuperfície [61]. Neste modelo o deslocamento preferencial de sítios  $sp^2$  provoca uma acumulação de sítios  $sp^3$ . Posteriormente, o modelo foi aprimorado por Robertson [1, 62] que assume que a subimplantação provoca o reajuste das ligações atômicas, sendo também responsável pela densificação do filme.

Resumidamente, o modelo de subimplantação baseia-se em três processos, ilustrados na Figura 2.7: penetração direta, penetração indireta ou por colisão com recuo dos átomos da superfície e relaxação da região densificada.

Figura 2.7 - Processo de subimplantação de um íon de carbono (à esquerda) e de uma espécie diatômica (à direita): penetração direta; penetração indireta ou por colisão com recuo dos átomos da superfície e relaxação da região densificada.

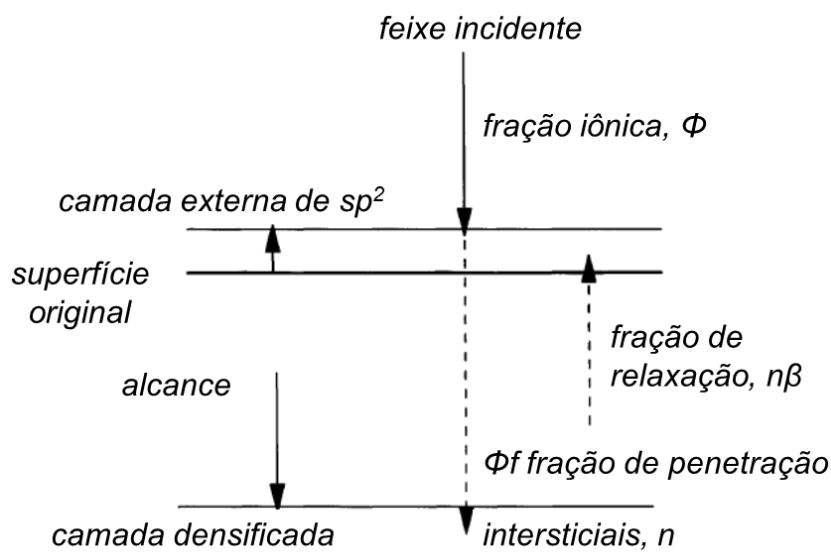


Fonte: Adaptada de [63].

A energia do íon incidente implica no rearranjo das ligações na superfície, resultando em alterações nas hibridizações atômicas, o que determina se a ligação C-C será do tipo  $sp^3$  ou  $sp^2$ . Logo, durante o bombardeamento iônico na superfície do filme em crescimento, a densidade local será modificada em hibridizações  $sp^2$ , caso a densidade seja baixa ou em hibridizações  $sp^3$ , se a densidade é alta [1, 61].

Com o aumento da energia do íon, cresce também seu alcance de penetração na superfície do material. Porém, parte da energia do íon é dissipada nos deslocamentos atômicos e, por último, na forma de ondas de calor propagadas pela rede cristalina. O processo de densificação por subimplantação está esquematizado na Figura 2.8 para o caso de incidência de um feixe iônico. Parte dos íons incidentes penetra o filme contribuindo para sua densificação. O restante dos íons fica na superfície e contribui para o crescimento da espessura do filme.

Figura 2.8 - Processo de densificação por subimplantação.



Fonte: Adaptada de [1].

Se o íon incidente penetra na primeira camada atômica do filme e preenche um interstício, a densidade irá aumentar. Os íons com energia mais baixa permanecem na superfície, formando ligações  $sp^2$ . Íons com energia mais alta possuem maior alcance de penetração, contribuindo para o aumento da densidade em camadas mais profundas. Apenas uma fração de energia é usada pelo íon para penetrar a superfície. Parte da energia é dissipada rapidamente na forma de um pico térmico. No modelo de camada adsorvida os radicais são inicialmente absorvidos pela superfície formando uma camada. De acordo com Jacob (1993) e Moller (1998) os radicais neutros resultantes das reações de dissociação e ionização do plasma são absorvidos na superfície do filme em crescimento. O coeficiente de adesão de cada espécie neutra é que determinará sua contribuição para a formação do filme [64, 65].

Essas espécies neutras podem reagir com a superfície do filme a-C:H que é coberta de ligações C-H. A reação com o filme só ocorre se existir uma ligação pendente na superfície, a qual será criada em função da remoção de um átomo de hidrogênio de uma ligação C-H da superfície, como representado na Figura 2.6. Diferentemente

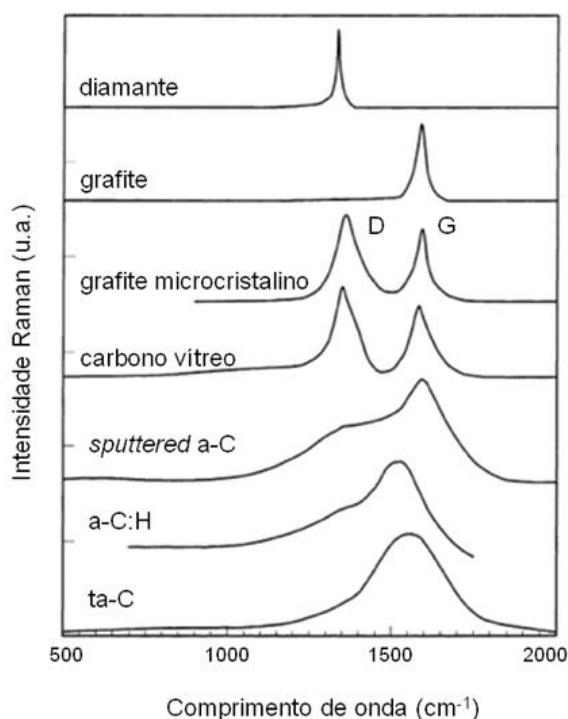
dos íons que possuem energia suficiente para penetrar no filme, as espécies neutras reagem apenas na superfície [1].

### 2.2.3. Caracterização de filmes de a-C:H por Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica óptica e não destrutiva amplamente utilizada no estudo de materiais carbonosos. Um feixe intenso de luz monocromática incide na direção normal à superfície da amostra. Os fótons do laser interagem com o material e perdem certa quantidade de energia aos fonons, isto é, às vibrações dos átomos da rede. A energia perdida é indicada por um deslocamento na frequência dos fótons, que é chamada de espalhamento *Stokes* [10].

Na Figura 2.9 estão os espectros Raman dos materiais carbonosos, que apresentam picos característicos na região entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível e no infravermelho.

Figura 2.9 - Comparação do espectro Raman de diferentes materiais carbonosos.



Fonte: Adaptada de [1].

Nos filmes de DLC, a banda G ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída à estrutura grafitica e à presença dos microdomínios  $sp^2$  no filme, enquanto a banda D ( $1360 \text{ cm}^{-1}$ ), referente à desordem, está relacionada à deformação dos anéis aromáticos na fase grafitica, indicando um filme amorfo [58, 66]. Alguns parâmetros sobre a estrutura do filme podem ser extraídos a partir da deconvolução de um espectro Raman: a razão  $I_D/I_G$ , a largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) da banda G (associada à desordem estrutural).

Uma análise complementar possível de ser feita, é a estimativa do teor de hidrogênio em filmes de DLC para valores menores que 45% e com espectros medidos em 514,5 nm, já que quanto maior o grau de hidrogenação do filme um aumento exponencial é observado na fotoluminescência. Para filmes altamente hidrogenados (>45%) a fotoluminescência encobre o sinal do espectro Raman visível, impossibilitando a identificação da intensidade da banda G, sendo necessário, então, o uso de laser ultra-violeta (UV), com comprimento de onda de 244 nm, de modo que o efeito da fotoluminescência seja eliminado [58].

A razão entre a inclinação  $m$  da reta em relação à linha de base do espectro Raman e a intensidade do pico da banda G (em  $\mu\text{m}$ ) pode ser utilizada para determinar empiricamente o teor de hidrogênio ligado, válido para filmes com  $H > 20 \text{ at.}\%$ :

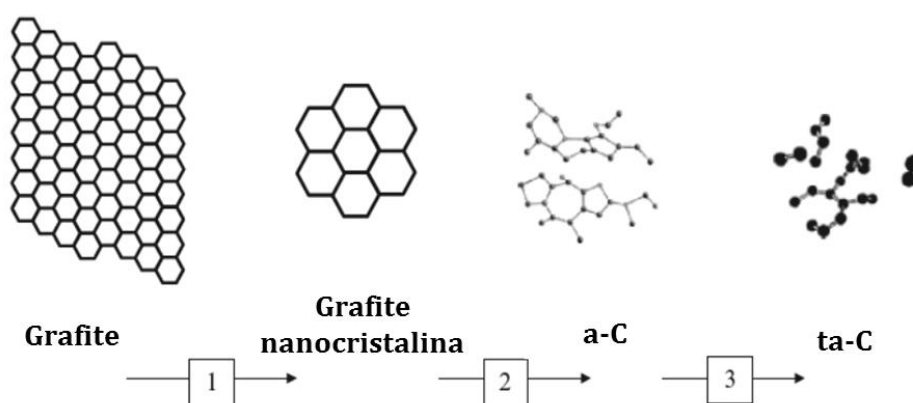
$$H[\%at.] = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad (2.5)$$

A evolução dos espectros Raman de filmes de carbono amorfo forma uma trajetória de amorfização, a partir da qual é possível identificar os fatores que controlam a posição, a intensidade e as larguras das bandas [67].

A direção indicada pela trajetória de amorfização (Figura 2.10) tem como ponto de partida a estrutura ordenada da grafite para a grafite nanocristalina, para o carbono amorfo e, por último, os filmes de carbono tetraédrico (ta-C) que exibem alto teor de ligações  $sp^3$ . Seguindo essa trajetória, primeiro os grupos  $sp^2$  se tornam menores, depois desordenados e, finalmente, apresentam sua configuração modificada de

anéis para cadeias. É por esta razão que esta classificação leva em consideração a organização estrutural das ligações de carbono. Em outras palavras, o filme que acompanha a trajetória de amorfização tenderá a apresentar alto grau de desordem. No sentido oposto, seguindo a trajetória de ordenamento, o filme tenderá a apresentar uma estrutura mais ordenada como a da grafite. Se a desordem aumenta, o tamanho dos aglomerados de sítios  $sp^2$  decresce na mesma proporção [58, 66, 67].

Figura 2.10 - Evolução da configuração  $sp^2$  nos três estágios da trajetória de amorfização.



Fonte: Adaptada de [67].

### 2.3. Propriedades dos filmes de DLC com potencial para revestir tubos

Como foi visto anteriormente, além de possuir uma estrutura amorfa e ser quimicamente inerte, o DLC possui algumas características peculiares, como: elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, elevada resistência ao desgaste e à corrosão, hidrofobicidade e baixa rugosidade [1, 63].

Inserida no âmbito desta tese, a corrosão é um dos problemas mais frequentes nos dutos de petróleo, que ocorre tanto em sua superfície interna quanto externa. Na superfície externa, é acelerada pela exposição atmosférica ou pelo ambiente de instalação. Para minimizar a corrosão interna, os revestimentos devem possuir as seguintes finalidades: serem anticorrosivos, para evitar a contaminação do fluido de



transporte; antiabrasivos, para resistir ao acúmulo de resíduos orgânicos; ou refratários, para promover o isolamento térmico interno [68-69].

Os revestimentos internos atualmente disponíveis no mercado são baseados em materiais poliméricos, como resinas e elastômeros, superfícies galvanizadas ou de concreto. No entanto, filmes poliméricos apresentam baixa durabilidade. Dentro deste contexto, os inibidores de corrosão são o principal método de prevenção empregados para atuar no retardamento da formação e no acúmulo de material inorgânico, que é um problema bastante frequente em dutos de petróleo [3, 4]. O uso de revestimentos torna-se inviável empregando as técnicas recentes devido à dificuldade em se depositar camadas protetivas na superfície interna de tubos ou em componentes com superfície complexa. Por isso, os processos 3IP&D em tubos são bastante promissores já que possibilitam minimizar algumas formas de corrosão a que estão sujeitas estas superfícies em ambientes agressivos.

Neste contexto, os filmes de DLC também podem ser aplicados como revestimento protetivo devido a sua interessante combinação de estrutura amorfa e inércia química, aliada as suas boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [4, 5]. Os filmes de DLC preparados por 3IP&D possuem baixo coeficiente de atrito e são naturalmente hidrofóbicos, prevenindo a formação de material orgânico [4].

O desempenho do revestimento está associado às propriedades mecânicas do material e à integridade do sistema filme-substrato. Sendo assim, o filme deve ser bem aderente e apresentar espessura adequada para cobrir qualquer irregularidade do substrato. Sua superfície deve ser contínua, livre de defeitos e homogênea, a fim de minimizar o surgimento de corrosão localizada por pites na superfície metálica do tubo.

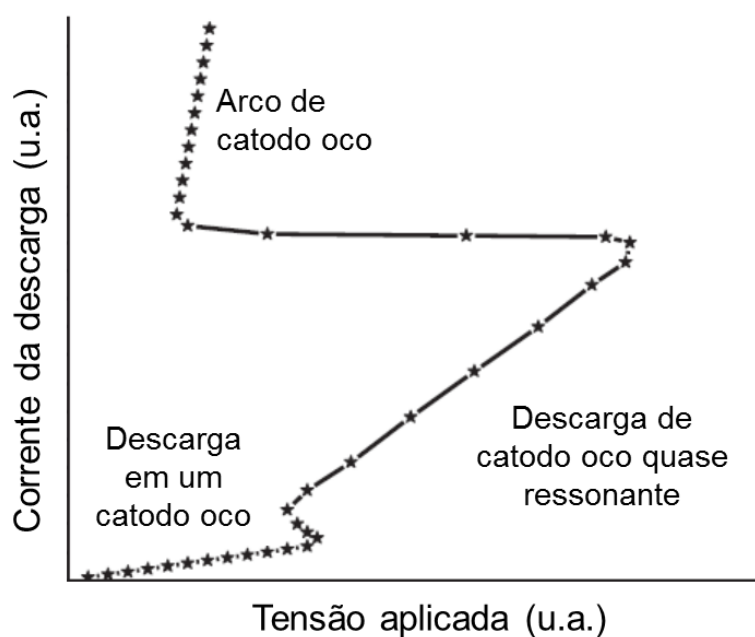
O mecanismo de desgaste presente nos filmes de ta-C e a-C:H ocorre por fricção, e é do tipo adesivo via camadas de transferência. Há transformação do filme de a-C:H em uma camada C:H. O desgaste ocorre por adesão, abrasão ou do tipo corrosivo e oxidativo. Para cargas baixas, há apenas um contato elástico com a

superfície, e não há formação de sulco ou ranhura, ou seja, não há desgaste. Sob cargas moderadas, uma trilha de desgaste é formada por deformação plástica ou abrasão. Cargas mais elevadas podem levar ao surgimento de trincas na trilha, causadas por deformação permanente [1].

#### 2.4. Descarga de catodo oco

A definição de catodo oco aplica-se para qualquer tipo de descarga na qual o plasma fica delimitado pelas paredes de um eletrodo cilíndrico. Três tipos de descargas podem ser observados: i) descarga convencional de alta tensão com baixa corrente, baixa densidade de plasma; ii) descarga quase ressonante de alta corrente, que é a descarga no modo catodo oco e iii) arco de catodo oco que é caracterizada por baixa tensão e alta corrente. A curva  $I \times V$  característica de uma descarga de catodo oco está representada na Figura 2.11. A corrente da descarga depende da tensão aplicada a uma dada pressão do gás de trabalho e também da geometria do catodo.

Figura 2.11 - Representação esquemática de uma curva  $I \times V$  característica de um sistema de catodo oco.

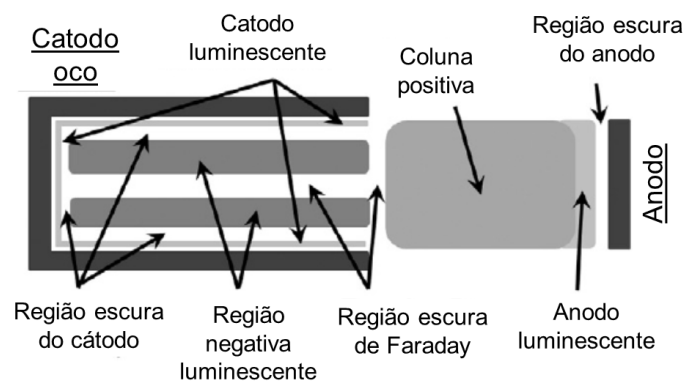


Fonte: Adaptada de [70].

O efeito de catodo oco pode ser descrito por eventos de expansão da região negativa luminescente da descarga. Ao mesmo tempo em que há um aumento no brilho da descarga e um aumento correspondente na densidade de plasma. Geralmente, ocorre um aumento exponencial da corrente da descarga. A transição do modo de descarga convencional para o modo do tipo catodo oco pode ser atribuída ao aumento na espessura da bainha que, por sua vez, produz um aumento na energia média dos elétrons e, portanto, uma expansão na largura da região negativa luminescente. A abordagem clássica atribui este fenômeno ao movimento pendular de alta energia dos elétrons que são refletidos pelas bainhas adjacentes à superfície do catodo. Nesta geometria, o aprisionamento dos elétrons resulta numa densidade de plasma mais elevada, da ordem de  $10^{11}$ - $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  [70].

Na Figura 2.12 é mostrado um esquema da estrutura da descarga de catodo oco. A cavidade de descarga consiste de uma região luminescente negativa separada de superfícies opostas do catodo por duas regiões escuras. Na parte central e na extremidade do cilindro localiza-se a região escura de Faraday. O restante da estrutura é formado pela coluna positiva, o anodo luminescente, e existe também uma região escura entre o anodo e a saída do sistema. Os elétrons conseguem escapar do plasma apenas na direção do eixo do catodo. É por esta razão que a perda de elétrons é menor do que numa descarga de placas paralelas, o que, em parte, explicaria a obtenção de altas densidades de plasma [70].

Figura 2.12 - Representação esquemática do plasma em uma descarga de catodo oco antes de entrar no modo quase ressonante.



Fonte: Adaptada de [70].

No movimento similar ao de um pêndulo, os elétrons emitidos da cavidade da superfície são acelerados em direção à região luminescente negativa, penetram a região escura oposta, retornam e entram novamente na região negativa luminescente. Este movimento de vai e vem dos elétrons eleva a taxa de ionização do gás e contribui substancialmente para o aumento da densidade de plasma dentro da cavidade. A corrente gerada pela descarga é cerca de uma a duas ordens de magnitude maior do que a que é gerada por eletrodos de placas paralelas, considerando as mesmas condições de tensão e pressão [71, 72].

#### 2.4.1. O efeito do campo magnético

Na literatura são encontrados vários trabalhos que associam o aumento da densidade de plasma e da corrente da descarga com o uso de campo magnético [73-77]. Porém, nestes trabalhos não é claramente relatado como o campo magnético atua no aumento da ionização. Com a aplicação de um campo magnético transversal ao campo elétrico ( $E \times B$ ), há um aumento na trajetória dos elétrons porque ela passa a ser helicoidal, e essa mudança contribui para aumentar a probabilidade de ionização, através do aumento da frequência de colisões. Além disso, existe um fenômeno observado nestes tipos de descarga associado a um determinado valor de intensidade de CM acima do qual há uma saturação dos seus efeitos na descarga.

Pavelescu *et al.* (1983) derivaram o CM crítico que corresponde à maior distância percorrida pelos elétrons, e equivalente à espessura da bainha. Pela equação foi provado que o valor crítico do CM, dado por  $B_{critico}$ , aumenta com a tensão, conforme é mostrado na equação 2.6:

$$B_{critico} = \frac{1}{d_s} \left( \frac{mV}{e} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Sendo  $V$  o potencial aplicado ao anodo da descarga,  $d_s$  a espessura da bainha,  $m$  e  $e$  a massa e a carga do elétron, respectivamente. Os autores ressaltam que numa descarga luminescente, o efeito do CM consiste em curvar a trajetória das partículas

carregadas que não estão na direção do campo, estendendo seu percurso e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade de colisão com os átomos do gás. Dessa forma, é favorecida a ionização e a excitação dos átomos neutros. Para catodos planares, a aplicação de um CM perpendicular ao campo elétrico resulta na redução da espessura da bainha sempre que o CM excede um determinado valor crítico, o que leva à redução considerável na tensão da descarga. Conforme o campo aumenta, há uma redução na distância percorrida pelos elétrons, levando a uma redução correspondente da região da bainha [74].

Ngo e Schoenbach (1990) investigaram a influência de um CM externo axial no desenvolvimento da descarga de catodo oco. A descarga é composta por duas regiões: a pré-descarga com um pulso de baixa corrente, sucedida de uma região de descarga principal, caracterizada por corrente mais elevada. Segundo a perspectiva dos autores, a ação de campos cruzados ( $E \times B$ ) na cavidade oca do catodo modifica a órbita dos elétrons, impedindo-os de alcançar o centro [72].

Tal condição de supressão observada na descarga significa que os elétrons são magnetizados. A maior frequência de colisão na região entre a coluna do plasma e a parede do catodo é a frequência de Larmor. Os autores estimaram um valor quantitativo para avaliar a intensidade mínima do CM necessária para suprimir a descarga a uma determinada tensão [72]:

$$B_{\text{crítico}} = (8mV/e)^{1/2} / [b(1 - (a^2/b^2))] \quad (2.7)$$

Sendo  $m$  e  $e$  a massa e a carga do elétron, respectivamente;  $V$  o potencial aplicado no cilindro,  $b$  o raio do cilindro e  $a$  corresponde ao raio da coluna de plasma. Se a intensidade de CM exceder um determinado valor crítico, os elétrons não alcançarão o centro da coluna de plasma. Portanto, se a intensidade de CM é suficientemente alta, tal que  $B$  seja maior que um  $B_{\text{crítico}}$  ( $B > B_c$ ) não ocorrerá a transição do modo de baixa corrente para o modo de descarga de alta corrente [72].

Esse fenômeno de saturação na descarga é atribuído a um mecanismo de isolamento magnético, característico de descargas de catodo oco. Denominado de

efeito *Cutoff*, é um mecanismo que inibe o fluxo de elétrons através da distância anodo-catodo. O elétron que é emitido da superfície do catodo seria impedido de alcançar o anodo se o campo magnético de intensidade  $B$  estiver acima de um valor limiar  $B_H$  ( $B > B_H$ ):

$$B_H = \sqrt{\frac{2mV}{eD^2} + \left(\frac{mu_0}{eD}\right)^2} \quad (2.8)$$

Sendo  $V$  a tensão aplicada no anodo,  $D$  a distância entre os eletrodos,  $e$  a carga do elétron,  $m$  a massa do elétron. Qualquer CM transversal acima de  $B_H$  provoca uma saturação no valor de corrente [75].

Utilizando a abordagem acima para os tipos de descarga observados nesta tese, pode-se fazer uma aproximação da equação 2.8 na qual o CM limiar, correspondente a  $B_H$  é inversamente proporcional ao diâmetro dos tubos, que neste caso delimita a parede do catodo. Esta informação será essencial para a compreensão das descargas dos diferentes plasmas usados nesta tese, como será discutido no Capítulo 4.

Uma abordagem recente se utiliza de um campo magnético externo como alternativa para maximizar a dose de íons de nitrogênio implantados na superfície interna de tubos de aço inox. Nos processos 3IP com descarga luminescente, para o tratamento de superfícies planas, já foi provado o aumento na dose implantada devido à formação de campos cruzados  $E \times B$ <sup>2</sup> [27, 28]. A geometria de garrafa magnética é responsável por proporcionar a formação de linhas de campo magnético na direção transversal ao campo elétrico produzido na descarga [26].

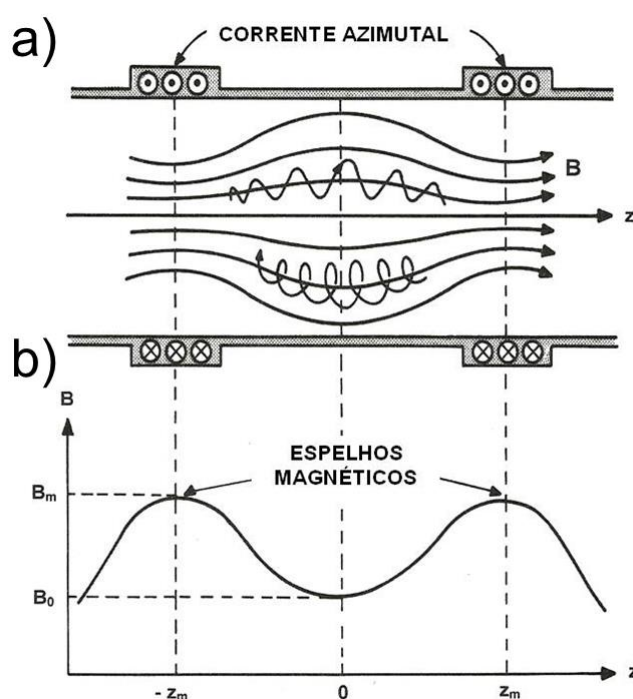
---

<sup>2</sup> A velocidade de deriva do centro guia  $v_{cg}$  é perpendicular ao vetor campo elétrico  $E$  e ao vetor campo magnético  $B$ , sendo definida por:

$$v_{\perp cg} = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2}$$

Nesta configuração, ilustrada na Figura 2.13, a intensidade de CM é modificada devido à convergência proporcionada pelas linhas de campo. No esquema apresentado na Figura 2.13, os espelhos magnéticos ocasionam o confinamento das partículas carregadas (íons e elétrons) no plasma, sendo estas refletidas nesta região entre eles, formando uma região de aprisionamento denominada de garrafa magnética.

Figura 2.13 - (a) Arranjo de bobinas para produzir campo magnético; (b) Distribuição axial do campo magnético.



Fonte: Adaptada de [78].

Dentre os efeitos observados, que foram causados com o uso deste tipo de configuração, pode-se destacar o *sputtering* na superfície interna do tubo que foi realçado pelo bombardeamento intenso de íons de nitrogênio, associado a um aumento considerável na corrente total. Como consequência deste bombardeamento intenso de íons de nitrogênio, ocasionando aumento na temperatura do tubo, foi possível prever o aumento na difusão térmica do nitrogênio implantado [52].

Os autores também ressaltam que um dos efeitos da presença de campos cruzados  $E \times B$  é favorecer a formação da descarga do tipo catodo oco utilizando pulsos de tensão mais baixa, o que permite estender a faixa de operação do tratamento 3IP em tubos.

O mecanismo de formação da descarga no interior do tubo é explicado pelo efeito de deriva  $E \times B$ . Com o aumento do CM, há um aumento nas colisões entre os elétrons do plasma e as espécies neutras. Com isto, o processo de ionização do gás é favorecido, e melhora também o confinamento do plasma dentro do tubo. No entanto, possivelmente, os elétrons mais energéticos podem escapar do confinamento magnético na direção axial, seguindo as linhas de campo. Estes por sua vez, contribuem também para a ionização do gás e para a formação de plasma no exterior do tubo [79].

Uma aproximação extraída de [77] relaciona a espessura da bainha com a lei de *Child-Langmuir* para os íons:

$$l \approx 1,5 \times 10^{-3} \left( \frac{m_e}{M_i} \right)^{1/4} \cdot \frac{U_d^{3/4}}{j_i^{1/2}} \quad (2.9)$$

Sendo  $m_e$  a massa do elétron,  $M_i$  a massa do íon,  $U_d$  a tensão aplicada e  $j_i$  a densidade de corrente. Com essa aproximação é possível calcular a densidade de plasma de uma condição típica para a descarga de catodo oco, relacionando a equação 2.9 com a equação 2.3, apresentada na seção 2.1, que descreve a espessura de uma bainha matriz de íons.

Considerando uma condição de descarga observada nesta tese, na qual o plasma de argônio forma-se preferencialmente dentro do tubo T2 sujeito a 4 kV, supõe-se que não há corrente sendo drenada pela sua superfície externa. Assumindo que a corrente produzida pela descarga seja de aproximadamente 4,5 A, a densidade de



corrente equivale a  $j = 24 \text{ mA/cm}^2$ . Calculando (2.9), obtém-se a espessura da bainha <sup>3</sup>  $l = 3 \text{ mm}$  e substituindo em (2.3), tem-se a densidade de plasma <sup>4</sup>:

$$n_b = \frac{2\varepsilon_0 V_0}{e s^2} = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \quad (2.10)$$

---

<sup>3</sup> Para o tubo T2= 4 cm de diâmetro e L=15 cm de comprimento, tem-se a área superficial interna  $A_{int} = 2\pi rL = 188,5 \text{ cm}^2$ . Sendo a massa do elétron  $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , e a massa do íon de argônio  $M_i = 39,94 \text{ uma} = 6,63 \times 10^{-26} \text{ kg}$ , tem-se:

$$l \approx 1,5 \times 10^{-3} \left( \frac{9,31 \times 10^{-31} \text{ Kg}}{6,63 \times 10^{-26} \text{ Kg}} \right)^{1/4} \cdot \frac{(4000 \text{ V})^{3/4}}{(240 \text{ A/m}^2)^{1/2}} \approx 3 \text{ mm}$$

<sup>4</sup> Sendo a permissividade elétrica no vácuo  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ , a carga do elétron  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ , obtemos:

$$n_b = \frac{2 \cdot 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m} \cdot 4000 \text{ V}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot (0,003)^2} = 5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3} = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$



### 3 METODOLOGIA DA PESQUISA

Nesta tese, será desenvolvida uma pesquisa experimental a partir da qual será possível validar um processo diferenciado de 3IP&D usando campo magnético, para deposição de filmes de DLC em tubos de aço inoxidável austenítico ABNT304. O processo de deposição será investigado em três etapas: i) estudo da descarga com gases precursores de DLC; ii) experimentos de deposição do filme em substratos tubulares e iii) verificação das propriedades dos filmes. Com esta investigação, será possível evidenciar os efeitos causados nas características e propriedades dos filmes decorrentes da presença de campo magnético durante o processo de deposição. Além disso, será possível definir as condições nas quais o uso de campo magnético pode melhorar o processo de deposição, através da manutenção de descargas estáveis e, também, da melhoria no confinamento do plasma dentro dos tubos. Portanto, nesta tese serão abordados dois aspectos principais:

- a) Observação da descarga de plasma luminescente ou de catodo oco em tubos metálicos na presença de campo magnético, o que é um diferencial dentre os processos 3IP&D empregados atualmente;
- b) Caracterização da superfície interna dos tubos recoberta com DLC, sob a condição anteriormente descrita, o que reforça a relevância deste trabalho para diversas aplicações aeroespaciais e industriais.

A seguir, será descrito o sistema experimental utilizado para desenvolver a tese.

#### 3.1. Sistema 3IP-LAP com bobinas magnéticas

O sistema 3IP&D usado neste trabalho está localizado no Laboratório Associado de Plasma (LABAP) do INPE e está esquematizado na Figura 3.1. Este sistema consiste de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável com um volume interno de 20 l (260 mm de diâmetro e 380 mm de comprimento).

A câmara possui um visor de vidro lateral e um frontal, que permitem a observação da formação da descarga durante os tratamentos. Para injetar o gás de trabalho são utilizadas válvulas agulha de alta precisão da Edwards LV10K. O sistema não possui fluxímetro, por isso a injeção dos gases é controlada até se atingir a pressão de trabalho desejada. A pressão total do sistema é monitorada por um modelo de sensor conjugado PKR251 da ALCATEL, o qual integra dois tipos de sensores em um corpo: Pirani e Catodo Frio. Os sensores de vácuo são conectados às unidades de controle modelo ACS1000 que exibem os dados medidos.

O bombeamento primário do sistema é realizado por uma bomba mecânica Edwards® E2M8 de dois estágios que, a partir da pressão atmosférica, atinge rapidamente a pressão da ordem de  $10^{-1}$  mbar no interior da câmara. A região de alto vácuo da ordem de  $4 \times 10^{-5}$  mbar é obtida por uma bomba difusora, conectada diretamente à câmara, após 3 horas de bombeamento.

Figura 3.1 - Fotografia do sistema 3IP-LAP com bobinas magnéticas.



Fonte: Produção do autor.

Para a realização deste trabalho, dois pares de bobinas magnéticas foram instalados na parte externa da câmara a fim de se produzir a configuração de garrafa magnética desejada para o confinamento do plasma. Dessa forma, uma região com alta densidade de plasma é concentrada no interior da câmara devido à distribuição adequada das linhas de campo magnético. A descrição pormenorizada da configuração e da montagem das bobinas está disponível nas publicações de Pillaca *et al.* [26-28]. Com este arranjo, a máxima intensidade de campo magnético produzido no centro e eixo da câmara foi de 110 G. As medições foram realizadas por Pillaca *et al.* [28].

Um pulsador RUP-4 (30 kV/ 1kHz/ 1 ms) integra o sistema fornecendo pulsos de alta tensão negativa ao substrato, por meio de um passador de alta tensão cujo posicionamento será detalhado nas próximas seções. A descarga é gerada e mantida pelos pulsos de alta tensão aplicados nos substratos tubulares, dispensando-se o uso de fonte adicional de plasma.

### **3.2. Delineamento experimental**

Como parte da abordagem desta tese de doutorado, foi estudado um procedimento específico para a deposição de filmes de DLC usando campos elétricos e magnéticos cruzados ( $ExB$ ). Os resultados obtidos serão comparados para cada grupo de substratos e, quando possível, para cada caso, algumas propriedades dos filmes de DLC também serão destacadas.

Foram realizados experimentos utilizando tubos redondos de aço inoxidável austenítico ABNT 304 (com costura) como amostras. Os tubos foram agrupados de acordo com seu diâmetro externo: T1 (110 mm), T2 (40 mm) e T3 (20 mm). O comprimento e a espessura da parede dos tubos foram fixados em 150 mm e 2 mm, respectivamente.

A liga de aço inoxidável austenítico ABNT 304 foi escolhida como material do substrato já que apresenta uma combinação de propriedades que são interessantes para a indústria e, principalmente, por estar presente no segmento de tubulações

utilizadas pelo setor aeroespacial. Soma-se a isso, a experiência adquirida por nosso grupo de pesquisa no que se refere à implantação iônica em ligas metálicas, principalmente em aço inoxidável [14, 15, 28, 29, 52, 53, 79].

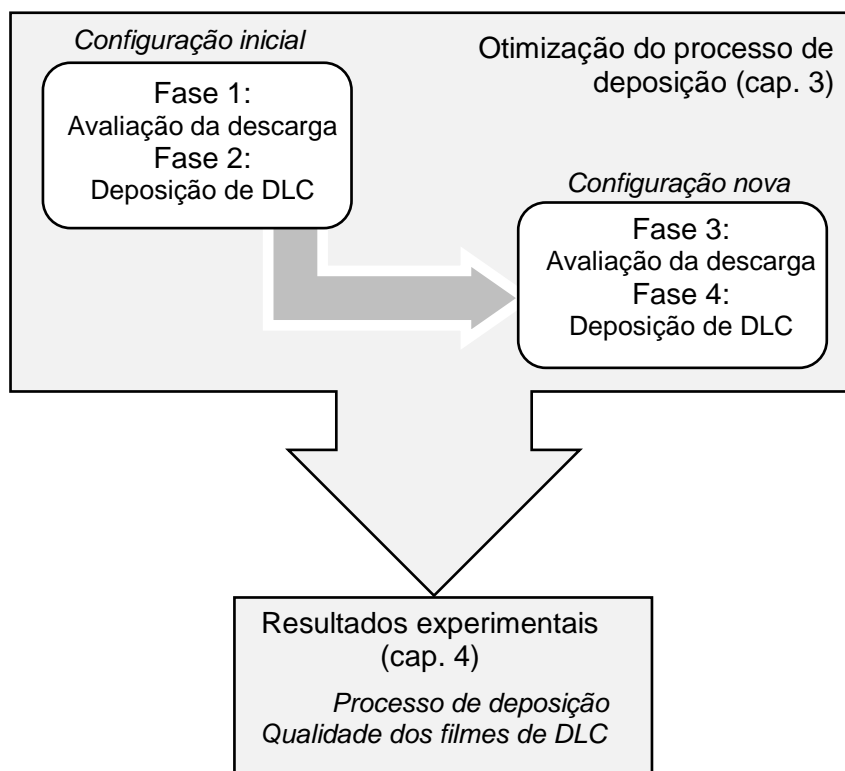
O acabamento de superfície dos tubos foi mantido como recebido após a usinagem (rugosidade aritmética média, Ra, em torno de 344 nm), apresentando a superfície lisa, livre de rebarbas. Os tubos foram lavados com detergente neutro e em banho ultrassônico de álcool isopropílico por 15 minutos.

Em etapas posteriores, que serão descritas nas próximas seções, foram fixadas (quando possível) pastilhas polidas de aço inoxidável ABNT 304 na superfície interna dos tubos, a fim de se analisar a qualidade dos filmes e do processo de deposição naquela região. Portanto, as pastilhas foram posicionadas na parte inferior e central da superfície interna dos tubos. Para tais etapas, a preparação metalográfica das pastilhas foi feita usando lixas d'água de carbetto de silício (#320, #400, #500, #600, #1200 e #2000), e polimento com pasta diamantada (3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m), nesta sequência, seguida de limpeza com banho ultrassônico em álcool isopropílico por 15 minutos. Ao se utilizar as pastilhas polidas (Ra $\approx$ 16 nm) como corpos-de-prova, pretendeu-se avaliar as propriedades do filme de DLC livre das irregularidades próprias do substrato e para possibilitar a maioria das análises padrão de filmes de DLC que seriam impossíveis em amostras curvas dos tubos.

A intensidade de campo magnético aplicada nos experimentos foi classificada de acordo com a faixa possível de operação fornecida pelo sistema 3IP-LAP, em: baixa (0 G - 40 G), moderada (41 G - 70 G) e alta (71 G - 110 G).

Na próxima seção, serão apresentados os dois tipos de configurações que foram utilizados neste trabalho. A sequência das atividades realizadas está esquematizada na Figura 3.2. É importante destacar que ao longo desta tese foi proposta uma nova configuração para reposicionar o substrato dentro da câmara, obtendo-se assim, para as mesmas etapas avaliadas na Fase 1 e 2, condições de descarga e formação de plasma otimizadas, correspondente à Fase 3 e 4.

Figura 3.2 - Fluxograma com as etapas do desenvolvimento da pesquisa.



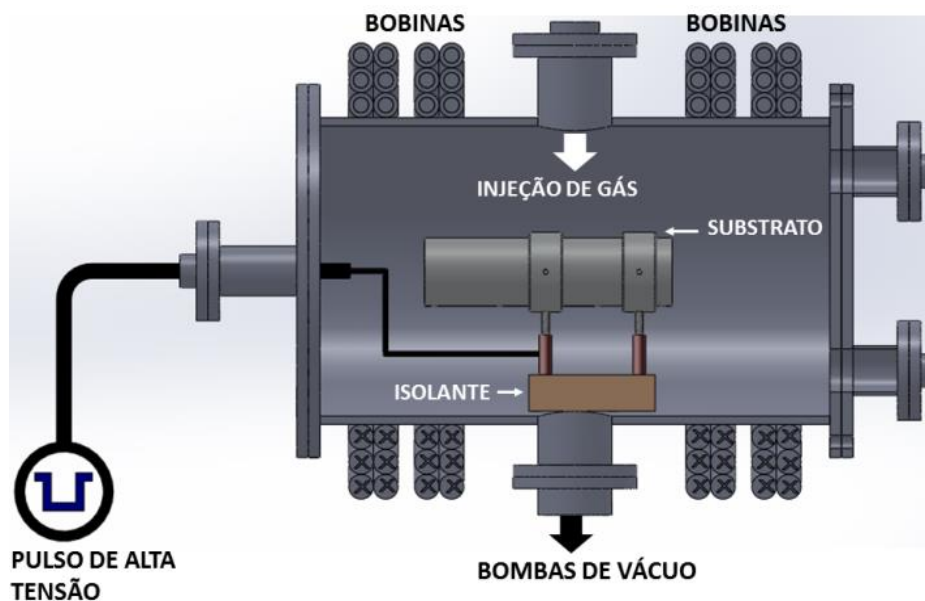
Fonte: Produção do autor.

Para ambas as configurações, o estudo foi realizado em duas fases: i) formação do plasma e avaliação dos parâmetros de ruptura da descarga na presença de campo magnético; ii) experimentos de deposição de DLC usando pastilhas de aço inox 304 no interior dos tubos, em cada grupo de amostras. As etapas de caracterização deste processo de deposição com campo magnético, bem como os ensaios realizados nos filmes de DLC serão descritos no fim deste capítulo. A seguir, no Capítulo 4, serão apresentados os melhores resultados de deposição de DLC em tubos após as otimizações realizadas nas Fases de 1 a 4.

### 3.3. Experimentos com a configuração inicial dos tubos

Nos experimentos iniciais, os substratos tubulares foram conectados ao pulsador RUP-4 através de um passador de alta tensão, localizado na parte posterior da câmara, como esquematizado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Esquema do sistema 3IP-LAP com o passador de alta tensão posicionado na parte posterior da câmara.



Fonte: Produção do autor.

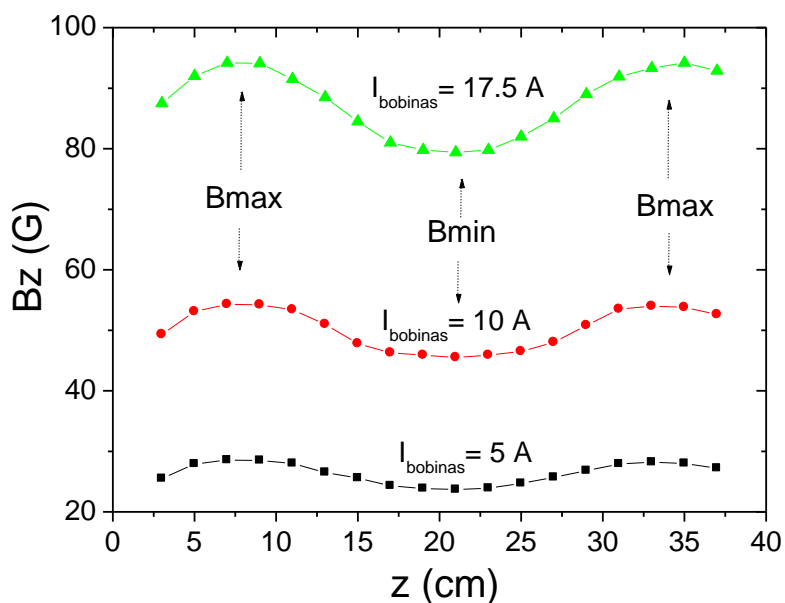
A máxima intensidade de campo magnético produzido no centro da câmara foi de 110 G, utilizando este sistema. O CM produzido no interior da câmara de vácuo foi mapeado na direção axial usando um gaussímetro modelo Walker MG3D [28]. A posição da ponta corresponde ao centro da câmara onde o CM possui o valor mínimo. Na Figura 3.4 é mostrada a distribuição da componente  $B_z$  do CM produzido no interior da câmara de vácuo.

Sendo assim, o substrato foi cuidadosamente posicionado no centro da câmara para que o efeito da configuração de garrafa magnética, promovida pelas bobinas, pudesse ser aproveitado.

Para tanto, uma estrutura em aço inoxidável foi usada para fixar o tubo no interior da câmara. Esta estrutura foi isolada com cerâmicas do tipo Macor® e alumina sinterizada, como é mostrado na Figura 3.5, com o objetivo de manter o isolamento elétrico entre o tubo, que recebe pulsos de alta tensão, e a parede da câmara que está aterrada.



Figura 3.4 - Distribuição da componente Bz do CM produzido no interior da câmara de vácuo.

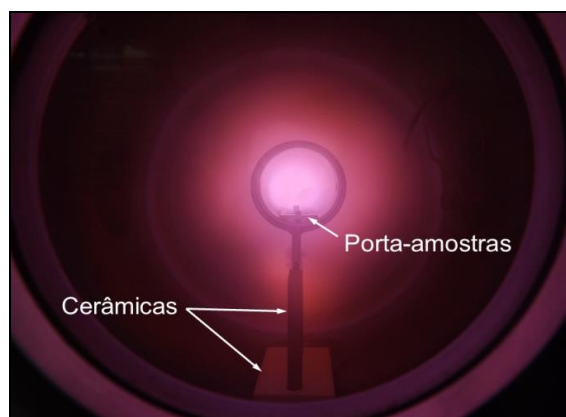


Fonte: Produção do autor.

O gás de trabalho foi injetado pela entrada superior da câmara. As pastilhas polidas de aço inoxidável 304, como descrito na seção 3.2, foram fixadas no interior do tubo, utilizando um porta-amostras de aço inoxidável (Figura A.1 do Apêndice A), como indicado na Figura 3.5.

No caso do tubo T2, também foram realizados experimentos com o uso de um eletrodo auxiliar. Foi usado um eletrodo de aço inoxidável cilíndrico com 4 mm de diâmetro e 185 mm de comprimento. O aterramento do eletrodo foi realizado por meio da conexão de uma de suas extremidades com a parede da câmara de vácuo, que é aterrada.

Figura 3.5 - Fotografia frontal da montagem do tubo (T2) no interior da câmara durante tratamento com plasma de nitrogênio.



Fonte: Produção do autor.

### 3.3.1. Fase 1: Caracterização da descarga de catodo oco

Inicialmente, a ruptura da descarga foi avaliada para cada grupo de substratos tubulares, em etapas distintas. Para tanto, os seguintes parâmetros foram ajustados: o pulso de alta tensão, a pressão do gás de trabalho e a intensidade de campo magnético. Neste trabalho, a descarga de plasma é formada unicamente com a aplicação de pulsos de alta tensão negativa nos substratos. Nenhuma fonte adicional de plasma foi utilizada no decorrer do trabalho.

Os formatos de onda gerados para a tensão e a corrente da descarga foram registrados por um osciloscópio digital modelo TDS360 da Tektronix. Em todos os experimentos, observou-se cuidadosamente a formação da coluna de plasma no interior dos tubos enquanto se acompanhava os formatos de ondas de tensão e de corrente. Com o auxílio de uma câmera fotográfica, foram registradas fotografias através do visor frontal da câmara de vácuo, para melhor visualização da descarga de catodo oco. As imagens obtidas foram comparadas em diferentes condições de operação, conforme o grupo de amostras, e serão apresentadas no próximo capítulo.

Nesta etapa experimental, os pulsos de alta tensão negativa variaram entre 3,5 e 7,5 kV, largura de pulso de 20  $\mu$ s e frequência de 500 Hz, e a pressão de trabalho variou de 2 Pa a 5 Pa. Os únicos parâmetros alterados foram o gás de trabalho e a intensidade de campo magnético.

Dessa maneira, foram observadas as principais características da descarga, utilizando plasmas de gases diferentes (argônio, nitrogênio, metano e acetileno): efeito na corrente total, estabilidade, brilho localizado ou não, e a faixa de intensidade de campo magnético ideal para depositar o filme de DLC. Em todos os experimentos foi importante assegurar a concentração de plasma predominantemente no interior do tubo, de maneira que a maior parte da energia aplicada fosse aproveitada para tratar sua superfície interna. Isto foi possível de ser realizado por meio de observação direta da descarga associada ao registro da corrente total.

### **3.3.2. Fase 2: Experimentos de deposição de DLC**

Após a fase de avaliação da descarga, os parâmetros de deposição foram definidos por meio do ajuste de corrente nas bobinas, necessária para produzir uma determinada intensidade de campo magnético. A sequência adotada para depositar o filme de DLC consistiu em três partes: limpeza (argônio), pré-implantação (nitrogênio ou metano) e deposição (acetileno) [59]. Inicialmente, em todos os grupos experimentais, a limpeza dos substratos foi realizada com 3IP de argônio. A etapa de pré-implantação foi realizada com plasma de nitrogênio e/ou metano, de acordo com as condições que foram observadas para se obter a estabilidade da descarga, avaliada na fase anterior. Os parâmetros de deposição que resultaram do estudo feito na Fase 1, na seção 3.3.1, estão detalhados no Capítulo 4.

Para o terceiro grupo experimental, com tubo T3, a deposição ocorreu em uma pressão de trabalho cerca de dez vezes maior que nos demais grupos. Nesta faixa de pressão foi possível obter condições apropriadas para a formação da descarga, conforme relatado por outros autores [51]. Neste caso, foram fixadas amostras de

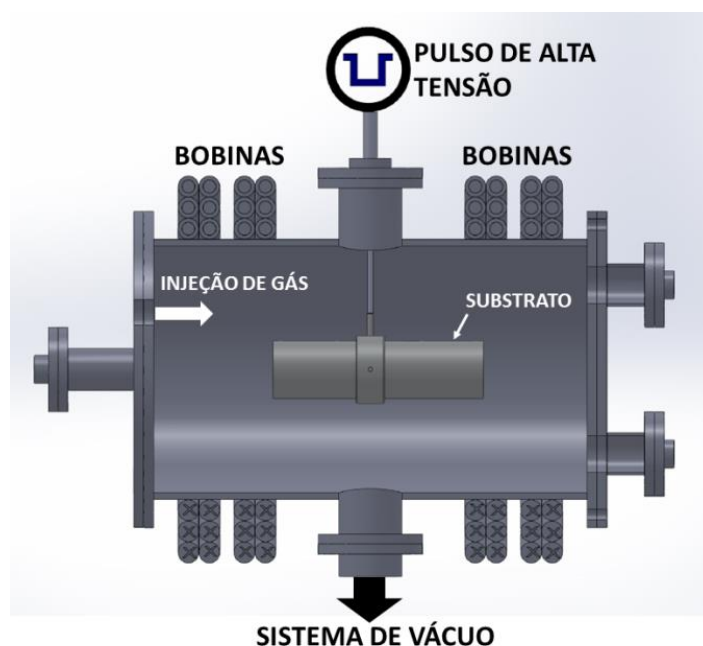
silício do tipo p (1 0 0) (4 mm x 15 mm) no interior do tubo, devido à dificuldade para inserir pastilhas de aço.

### **3.4. Experimentos com a nova configuração de montagem dos tubos**

Como será discutido no Capítulo 4, a ocorrência de arcos elétricos foi bastante frequente no decorrer dos experimentos em que se utilizou a configuração inicial de montagem dos tubos. Em virtude disto, em alguns casos experimentais, não foi possível observar se de fato a presença de campo magnético resultaria em efeitos benéficos ou não para a formação da descarga de cátodo oco. Como os arcos elétricos ocorreram, principalmente, na junção entre a estrutura metálica em contato com as partes cerâmicas do isolante (seção 3.3), uma nova configuração foi proposta para posicionar o substrato no interior da câmara.

Nesta nova montagem, o passador de alta tensão foi posicionado na parte superior da câmara, como esquematizado na Figura 3.6. De tal modo, foi possível suspender o substrato por meio de um anel de aço inoxidável parafusado na superfície externa do tubo. Os projetos técnicos das argolas usadas para fixar cada grupo de tubos podem ser vistos na Figura A.2, Figura A.3 e Figura A.4 do Apêndice A desta tese.

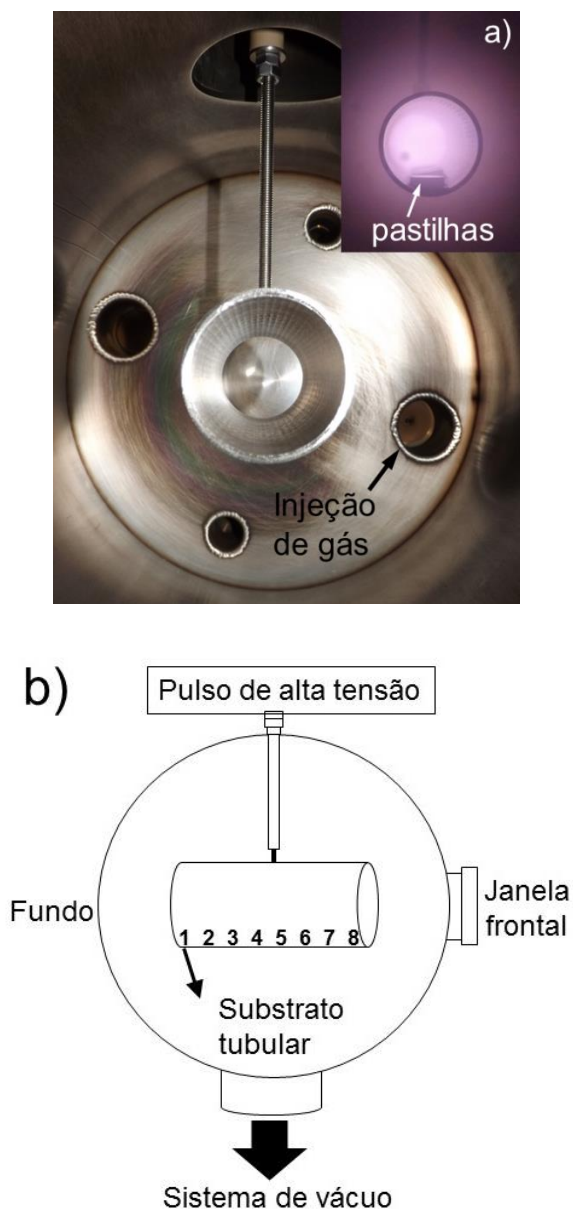
Figura 3.6 - Esquema do sistema 3IP-LAP com o passador de alta tensão posicionado na parte superior da câmara.



Fonte: Produção do autor.

Nesta configuração, a injeção do gás de trabalho também foi alterada, passando a ser feita por uma entrada localizada na parte posterior da câmara (Figura 3.7). Outra modificação foi com relação à fixação das pastilhas polidas no interior do tubo. As pastilhas polidas de aço inoxidável 304 foram intercaladas com amostras de silício tipo p, clivadas em 15 mm x 15 mm, e fixadas na parede interna e inferior do tubo utilizando uma fita condutora de carbono (Figura 3.7a). Dessa maneira, foi possível eliminar a área superficial do porta-amostras usado na configuração inicial da Fase 1.

Figura 3.7 - Fotografia frontal do tubo (T2) no interior da câmara usando a nova configuração para montagem de tubos 2; a) detalhe para as pastilhas de aço e silício intercaladas no interior do tubo, durante experimento com plasma de argônio (vista frontal); b) posicionamento das amostras, enumeradas de 1 a 8 no interior do tubo (vista lateral).



Fonte: Produção do autor.

As amostras de silício foram fixadas nas posições: #1, #3, #6 e #8. Enquanto que as pastilhas polidas de aço nas posições: #2, #4, #5 e #7, como esquematizado na Figura 3.7b.

### **3.4.1. Fase 3: Caracterização da descarga de catodo oco**

Nesta fase do trabalho foi visto que a modificação no arranjo do tubo no interior da câmara e sua conexão com o passador de alta tensão estabilizou as descargas, minimizando a ocorrência de arcos elétricos no substrato. Diversos experimentos foram realizados com o objetivo de verificar mais claramente o efeito do campo magnético na formação da descarga de diferentes plasmas (Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) no interior dos tubos (T1, T2 e T3). Nestes experimentos, para cada grupo de amostras tubulares, os valores de tensão nas bobinas foram variados gradualmente, a fim de se gerar valores incrementais de campo magnético (0 G; 22,5 G; 45 G; 65 G e 90 G). A pressão dos respectivos gases de trabalho foi estabelecida baseando-se nos resultados coletados em experimentos anteriores, da Fase 1 (seção 3.3) desta tese.

As fotografias da coluna de plasma formada dentro dos tubos foram coletadas para cada aumento incremental do CM. O valor da corrente total também foi registrado para cada caso. Sendo assim, a condição ótima de operação de 3IP&D com campo magnético foi definida experimentalmente. Tal condição deve atender a dois critérios: confinar o plasma no interior dos tubos e promover a deposição dos filmes de DLC, objeto de estudo deste trabalho. Para cada grupo de substratos tubulares, os resultados experimentais serão apresentados e discutidos no Capítulo 4.

### **3.4.2. Fase 4: Experimentos de deposição de DLC**

A intensidade de campo magnético aplicada durante os experimentos de deposição foi definida, para cada gás de trabalho, a partir dos dados coletados nos experimentos anteriores da Fase 3 e conforme a sequência descrita na seção 3.3.2. Nesta etapa, foi possível comparar o processo de deposição convencional, no modo padrão de descarga, isto é, sem campo magnético (0 G) com os processos realizados com campo magnético. Para alguns casos experimentais, e em determinados grupos de amostras, não foi possível estabelecer este tipo de comparação porque o filme de DLC não foi depositado com aderência satisfatória, como será discutido adiante.

### **3.5. Caracterização e ensaio dos filmes**

A superfície dos filmes de DLC, que foram depositados sobre as amostras de aço e de silício dispostas no interior dos tubos (conforme descrito na seção 3.4), foi analisada quanto as suas propriedades e à homogeneidade do processo 3IP&D.

Os métodos para caracterizar os filmes de DLC foram selecionados baseando-se em critérios de avaliação encontrados na literatura e, em padrões estabelecidos pelas normas ASTM (*American Society for Testing Materials*). Ambos podem ser facilmente conferidos nas publicações citadas que compõem o Capítulo 2 deste trabalho. Deve-se ressaltar a dificuldade em se escolher ensaios compatíveis com as situações reais de uso de tubulações metálicas presentes na indústria aeroespacial, assim como a reprodução em laboratório das principais variáveis durante o ensaio.

A seguir, são apresentados os métodos de ensaios e as técnicas que foram empregadas neste trabalho para analisar os filmes obtidos durante a otimização do processo de deposição. Pretende-se aqui apresentar ao leitor um contexto de aplicação dos filmes, em função das suas propriedades e das características do processo e, em virtude dos principais métodos de análise que têm sido empregados no meio científico para se estudar revestimentos internos em tubos. É importante considerar a infraestrutura existente no Laboratório Associado de Plasma (LABAP) e Laboratório Associado de Sensores (LABAS), onde foi desenvolvida esta tese.

Os detalhes pormenorizados dos sistemas de análises usados, junto com a descrição dos equipamentos e dos parâmetros dos ensaios, também serão apresentados.

#### **3.5.1. Avaliação da força de adesão por resistência ao riscamento**

O sistema filme-substrato pode ser avaliado em termos de adesão, atrito e força por meio de ensaios de resistência ao riscamento. Este é um método semi-quantitativo com o qual se avalia a aderência de filmes finos utilizando-se uma ponta de diamante de geometria definida (Rockwell C com raio da ponta de 200  $\mu\text{m}$ ) que risca a superfície da amostra com uma velocidade constante, uma dada força

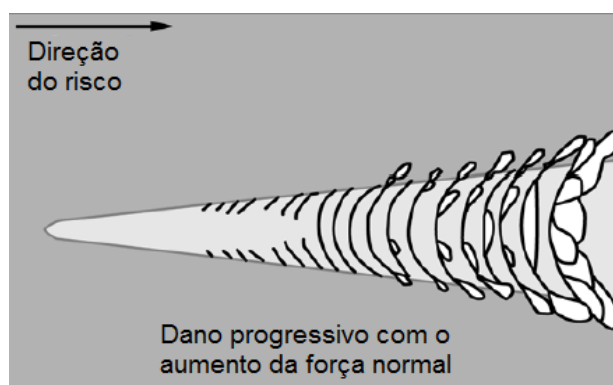


normal e um deslocamento definido. O ensaio ocorre no modo de carga constante ou carga progressiva [80].

Sob determinados níveis de tensão, o riscamento produz deformações e/ou falhas no filme, danos que podem evoluir para o surgimento de trincas e culminar no descolamento completo do filme (delaminação). Cada tipo de deformação produzida no filme é associada a uma determinada tensão, denominada carga crítica, que é a força normal exercida na ponta de diamante. Os diversos modos de falha que são produzidos podem ser monitorados durante ou após o ensaio através de um microscópio óptico ou microscopia eletrônica de varredura.

A informação básica fornecida pelo ensaio é a resistência ao riscamento de um determinado sistema filme-substrato. Esta é considerada uma medida quantitativa em função da carga normal aplicada e não representa, dessa forma, a tensão de coesão que provém da ligação entre o filme e o substrato. A resistência ao riscamento é representada, portanto, pela carga crítica que é a tensão máxima suportada pelo filme sem que ocorra seu rompimento. Os filmes de DLC exibem falhas progressivas de acordo com os níveis de deformação provocados no substrato [81] (Figura 3.8). A análise qualitativa da adesão é obtida com a observação direta da trilha produzida na superfície do filme e sua descrição de acordo com a descrição típica dos modos de falha de filmes com dureza elevada. Por isso, é considerado um ensaio semi-quantitativo.

Figura 3.8 - Exemplo de trilha de riscamento no modo progressivo.

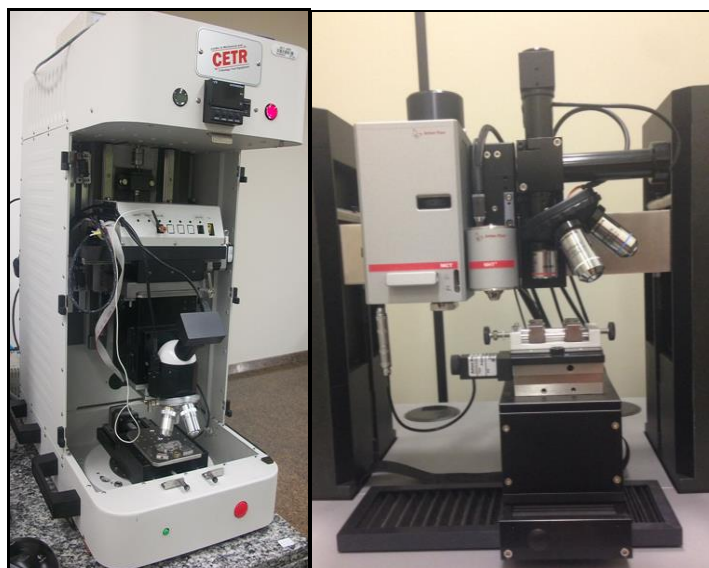


Fonte: Adaptada de [80]

Durante o ensaio, um sensor de emissão acústica auxilia na identificação dos diferentes níveis de falha produzidos no filme, sendo usado como complemento à observação das variações no coeficiente de atrito e da força tangencial.

Nesta tese, foram utilizados dois equipamentos (Figura 3.9): o primeiro localizado no Laboratório de Tribologia do LABAS, o tribômetro UMT da CETR (*Center for Tribology*), usado para testar os filmes depositados na Fase 2; o segundo equipamento, localizado no Instituto de Estudos Avançados (IEAv/DCTA), o *Micro Scratch Tester (MST)* da *Anton Paar*, utilizado para testar os filmes depositados na Fase 4.

Figura 3.9 - Fotografia do tribômetro UMT (à esquerda), localizado no Laboratório de Tribologia do grupo DIMARE e do equipamento *Micro Scratch Tester* (à direita), localizado no IEAv.



Fonte: Produção do autor.

Para os filmes depositados na Fase 2, duas pastilhas de aço recobertas com filme de DLC, uma do tubo T1 e outra do tubo T2, foram testadas, a fim de se avaliar a aderência e resistência ao risco dos filmes sobre o substrato de aço inserido no interior dos tubos. Os filmes das amostras do tubo T3 não foram ensaiados porque foram depositados sobre lâminas de silício e não de aço, conforme descrito na seção 3.3.2. O teste foi realizado usando uma ponta de diamante do tipo Rockwell C com

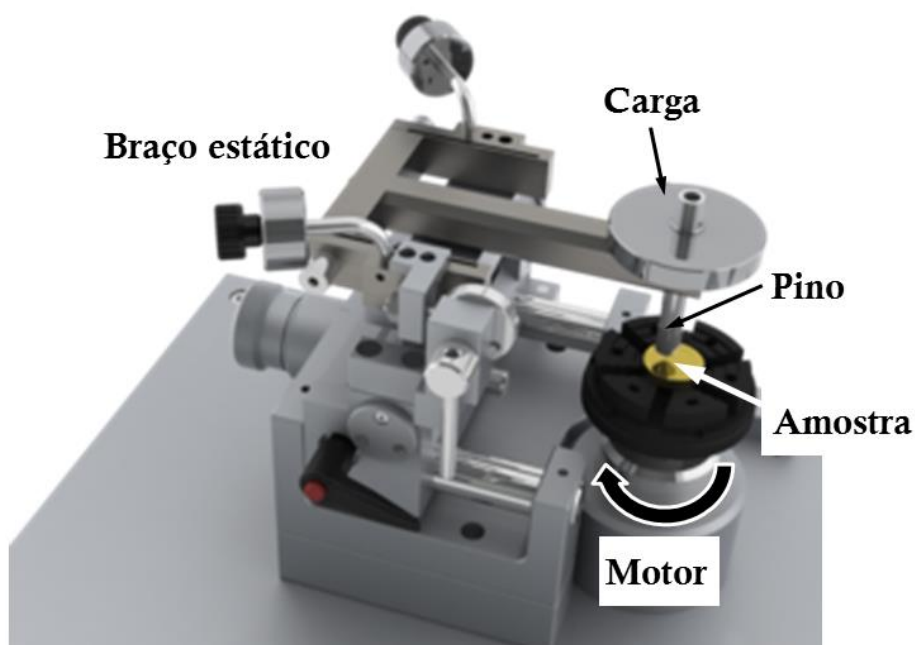
raio da ponta de 200  $\mu\text{m}$ . A carga foi aumentada progressivamente até 15 N com velocidade de 10 mm/s, tempo de 51 segundos e 5 mm de deslocamento. As trilhas foram visualizadas por um Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL modelo JSM-S310).

Para os filmes depositados na Fase 4, quatro pastilhas de aço recobertas com filme de DLC do tubo T1 foram testadas, com o objetivo de se comparar a aderência dos filmes na ausência e na presença de campo magnético. As pastilhas de aço selecionadas para o ensaio foram as localizadas nas posições #4 e #5 no interior do tubo, conforme descrito na seção 3.4, sendo duas recobertas com filme de DLC na ausência de campo magnético e nas outras duas a deposição ocorreu na presença de campo magnético. Estas amostras foram testadas com o equipamento *Micro Scratch Tester (MST)*, da *Anton Paar*. As imagens das trilhas produzidas pelo riscamento foram observadas por um microscópio óptico (Nikon Eclipse L150). Foi utilizado um indentador de diamante, do tipo Rockwell, e raio de ponta de 100  $\mu\text{m}$ . O ensaio foi progressivo com carga inicial de 30 mN e carga final de 2000 mN, velocidade de 5 mm/min e deslocamento de 3 mm.

### **3.5.2. Coeficiente de atrito e resistência ao desgaste**

O coeficiente de atrito dos filmes de DLC depositados no interior dos tubos T1 e T2 foram medidos por meio de ensaios de desgaste do tipo pino sobre disco. Os ensaios foram realizados com o tribômetro da *CSM Instruments*, localizado no Laboratório Associado de Plasma, esquematizado na Figura 3.10. O coeficiente de atrito de um sistema de par tribológico (esfera-disco) é fornecido graficamente em função do tempo total, número de revoluções ou da distância percorrida.

Figura 3.10 - Esquema simplificado do tribômetro do tipo pino sobre disco.



Fonte: Adaptada de [82]

Para os filmes depositados na Fase 2, os parâmetros de entrada foram pré-ajustados com base em experiências anteriores de nosso grupo de pesquisa [53]: esfera de alumina com 3 mm de diâmetro, velocidade linear de 5 cm/s, carga de 5 N, frequência de aquisição de 5 Hz. O raio da pista de desgaste foi ajustado em 3 mm e o ensaio programado para 5000 revoluções, o que corresponde à distância linear de cerca de 100 m. O ambiente foi mantido a uma temperatura de  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa em torno de 65%, valores registrados por um termo higrômetro da *Oregon-Scientific*. Após os ensaios, as trilhas de desgaste foram observadas por MEV e/ou perfilometria óptica. Além da medição do coeficiente de atrito, o objetivo principal dos ensaios foi avaliar a resistência ao desgaste dos filmes de DLC. Para tanto, é necessário averiguar a dimensão da pista desgastada no filme e se houve ou não a formação de um canal, correspondente à remoção do filme e à revelação do substrato de aço inoxidável. Por isso, a perfilometria óptica é indicada em complemento às micrografias obtidas por MEV, já que neste tipo de caracterização é possível gerar o perfil tridimensional da região de análise, facilitando a observação do canal formado na superfície. Nos casos em que houve desgaste do

substrato de aço sem revestimento, a trilha formada possui largura superior a 300  $\mu\text{m}$ , que é o limite de varredura do perfilômetro óptico. Por esta razão, a análise foi feita por MEV.

Já nos filmes depositados na Fase 4 desta tese, objetivou-se um estudo comparativo entre os experimentos realizados na ausência e na presença de campo magnético durante a deposição. Isto foi possível com os filmes depositados no tubo do T1. Na superfície de cada amostra de filme das posições #4 e #5, os ensaios foram realizados em triplicata para uma pista de desgaste de 3 mm de diâmetro e esfera de alumina. Os demais parâmetros foram mantidos como nos filmes ensaiados da Fase 2.

Após cada ensaio, a superfície da esfera, observada com um estereoscópio, permaneceu nitidamente intacta, ou seja, não houve desgaste significativo da esfera. O desgaste ocorreu preferencialmente nos filmes de DLC, sob as condições apresentadas.

As trilhas de desgaste foram analisadas de duas maneiras distintas. Inicialmente, com o uso do MEV, observou-se o interior da trilha na tentativa de identificar o tipo de desgaste resultante do ensaio do respectivo par tribológico. No entanto, o MEV não permite visualizar o perfil tridimensional da pista desgastada, sendo impraticável inferir se houve mesmo a remoção de material do substrato, isto é, se houve a formação de um canal na amostra ensaiada. Nestes casos, as amostras foram analisadas também por perfilometria óptica, utilizando um perfilômetro da marca Veeco®, modelo NT9100. Quando possível, os perfis de pelo menos duas regiões representativas da trilha foram adquiridos, conforme indicado pela norma ASTM G99 [83]. Nos casos de desgaste excessivo do material do substrato, a trilha foi tão larga que excedeu o limite de varredura do instrumento, limitado em 301  $\mu\text{m}$ , sendo útil, portanto, os resultados de observação com o MEV.

### 3.5.3. Indentação instrumentada

A dureza dos filmes de DLC depositados na Fase 4 desta tese foi medida para a amostra do tubo T1, utilizando um equipamento de indentação instrumentada, o *Nano Indentation Tester (NHT2)* da *Anton Paar*, localizado no IEAv. Tais amostras foram selecionadas para o ensaio com o intuito de se comparar a dureza em condições de deposição do filme de DLC sem e com o campo magnético, como foi possível de se realizar com o tubo T1.

Recomenda-se que a profundidade máxima de indentação não ultrapasse 10% da espessura do filme, minimizando, desta maneira, possíveis interferências do substrato durante a medição [84, 85]. Sendo assim, fez-se necessário a medição da espessura do filme de DLC depositado sobre as pastilhas de aço. Para obter tal informação, as pastilhas de aço foram previamente submetidas a um ensaio do tipo Calota esférica.

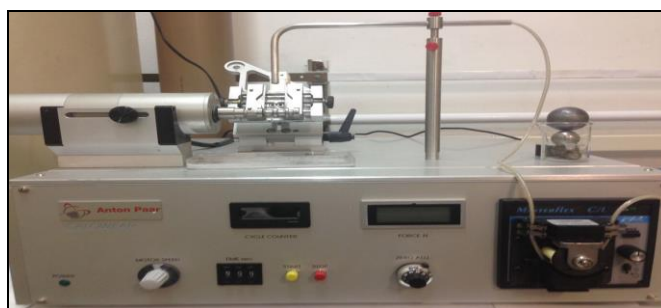
As análises foram feitas em quatro amostras do tubo T1, sendo duas revestidas com filme de DLC depositado sem campo magnético e outras duas com filme cuja deposição ocorreu com o uso de campo magnético. Foram escolhidas as amostras localizadas nas posições #4 e #5 do tubo, onde se esperava que a deposição fosse maior.

Os valores de dureza foram obtidos utilizando-se uma ponta de diamante do tipo Berkovich (piramidal de base triangular) e calculados pelo método de Oliver & Pharr [84, 85]. Foram feitos 10 carregamentos em regiões diferentes da superfície do filme, a partir das quais foi possível calcular a média estatística dos valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) dos filmes. Nas amostras de filme depositado sem campo magnetico foi aplicada uma carga máxima de 1 mN, taxa de carregamento e descarregamento de 2 mN/min e tempo de permanência de 10 s por indentação. No caso dos filmes de DLC depositados com o uso de campo de magnético, a carga máxima foi de 0,5 mN, com taxa de carregamento e descarregamento de 1 mN/min e 10 s de permanência.

### 3.5.3.1. Medida de espessura por calota esférica

As amostras foram polidas no equipamento *Calowear (CAW)* da *Anton Paar* (Figura 3.11), com esfera de aço de 18 mm de diâmetro e suspensão de diamante de 1/4  $\mu\text{m}$  durante 30 s até se remover o filme nesta região.

Figura 3.11 - Fotografia do equipamento *Calowear* localizado no IEAv.



Fonte: Produção do autor.

### 3.5.4. Espessura

A espessura dos filmes de DLC depositados na Fase 4 foi monitorada através da análise das seções transversais das amostras de silício localizadas nas posições #1, #3, #6 e #8 no interior do tubo T1 e do tubo T2. As imagens foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC), utilizando um microscópio da marca *Tescan*, modelo MIRA3, localizado no LABAS.

Com a medição das espessuras é possível prever a homogeneidade da deposição ao longo da superfície interna do tubo. A análise da seção transversal das amostras permite observar também se há presença de defeitos na estrutura do filme e, em alguns casos, qual o tipo de crescimento do filme de DLC.

As amostras foram cuidadosamente clivadas, evitando-se o rompimento do filme nas suas bordas. Por se tratar de um filme fino, faz-se necessário o uso da microscopia de alta resolução. As imagens das seções transversais das amostras foram geradas no modo elétrons secundários, com um aumento de 50000x e

energia de 20 kV. Neste modo de análise, a caracterização foi feita por diferença de topografia. O programa utilizado possibilita também a aquisição de imagens no modo retro espalhado o que permite a aquisição de imagens por contraste de fase devido a diferença de peso atômico dos materiais. Este modo foi usado para facilitar a visualização da camada de nitrogênio nas amostras em que houve pré-implantação seguida da deposição do filme de DLC.

### **3.5.5. Estrutura molecular**

Os filmes de DLC depositados na Fase 2 deste trabalho tiveram suas superfícies analisadas quimicamente por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) utilizando um Espectro microscópio de Superfícies (*Kratos Axis UltraDLD Electron Spectrometer*), localizado no LABAS.

A análise XPS foi realizada em ambiente de ultra alto vácuo a  $1,7 \times 10^{-8}$  Pa, empregando-se radiação monocromática  $K\alpha$  de alumínio como fonte excitadora de Raios x, com potência de 200 W (tensão de aceleração de 20 kV e emissão de 10 mA). O ajuste dos picos fotoelétricos foi feito usando-se o programa *CasaXPS* versão 2.3.16 com curvas e subtração de *background* pelo método de Shirley e rotina de mínimos quadrados. A energia de resolução experimental do analisador foi menor que 0,5 eV e os espectros de longa varredura foram adquiridos usando-se uma energia de passagem para o analisador de 160 eV.

Os espectros do nível do núcleo em alta resolução das regiões C 1s, N 1s, O 1s e Si 2p foram obtidos no modo de energia do analisador constante com energia de passe de 40 eV e passo de 0.1 eV. A energia de ligação dos elementos químicos foi corrigida para eliminar possíveis efeitos de carregamento, usando o carbono (pico fotoelétrico C 1s) como referência em 284,8 eV.

### **3.5.6. Estrutura química**

A estrutura química dos filmes de DLC depositados na Fase 2 foi analisada por Espectroscopia Raman, usando um equipamento da *Renishaw® 2000* com laser de



argônio Ar<sup>+</sup> ( $\lambda=514.5$  nm), para os tubos T1, T2 e T3. Para os filmes depositados na Fase 4, foi utilizado um espectrômetro *Horiba Scientific (LabRam HR Evolution)* com o *software Labspec6*. Para os dois espectrômetros, o sistema foi calibrado com o pico de diamante ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) como referência. Os ajustes nos espectros foram feitos com duas funções gaussianas, e a deconvolução obtida usando os *softwares Fityk 0.9.7* e *SciDavis 0.2.4*. A posição e a largura das bandas, além das intensidades das bandas D e G foram usadas para determinar a razão  $I_D/I_G$ . Os teores de hidrogênio, quando aplicável, foram calculados de acordo com o método de Casiraghi *et al.* [58] apresentado no Capítulo 2.

### **3.5.7. Formação de novas fases**

Nos experimentos iniciais da Fase 2 deste trabalho, a etapa de pré-implantação com nitrogênio resultou na formação de novas fases no substrato de aço inoxidável. Nos tubos em que houve o tratamento prévio com plasma de nitrogênio, as amostras foram analisadas por Difractometria de Raios X (DRX), após a deposição dos filmes de DLC. Os espectros foram adquiridos com um difratômetro *Panalytical X'pert Powder*, na configuração Bragg Brentano, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406$  Å). Os parâmetros ajustados foram:  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $100^\circ$ , 10 s de integração e  $0,02^\circ$  de passo. Para a identificação dos picos, os espectros foram comparados com fichas padrões *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)* e também com dados publicados na literatura.

### **3.5.8. Grau de desordem**

Com a otimização realizada nas deposições da Fase 4, objetivou-se a acompanhar o efeito do campo magnético no grau de desordem dos filmes de DLC. Nesta fase, foi possível calcular o grau de desordem dos filmes por meio da interpretação da posição da banda G utilizando espectros obtidos com dois comprimentos de onda distintos. A banda G está sempre presente para qualquer energia de excitação e é o melhor pico definido. É essencial derivar a máxima quantidade de informações deste pico sozinho antes de analisar em detalhes os outros picos. Vale ressaltar que

a redução do comprimento de onda de excitação do laser, no sentido do infravermelho para a região do ultra-violeta, desloca a posição do pico G para maiores comprimentos de onda. A dispersão do pico G é definida como a taxa de mudança da posição do pico G como função do comprimento de onda de excitação [58, 63], que pode ser definida como:

$$Disp(G) \left( \frac{cm^{-1}}{nm} \right) = \frac{Pos(G)@325 - Pos(G)@514}{(514 - 325)nm} \quad (3.1)$$

Onde o comprimento de onda  $Pos(G)@$  indica a posição do pico G medido em um determinado comprimento de onda.

A dispersão aumenta com a desordem do filme. As análises foram feitas no visível (514 nm) e ultra-violeta (325 nm), com 4 acumulações de 20 s, na faixa de 800  $cm^{-1}$  a 2000  $cm^{-1}$ . Foram analisados os filmes depositados nas amostras de silício, correspondentes às seguintes posições dentro do tubo: #1, #3, #6 e #8. Para cada comprimento de onda, cinco espectros foram adquiridos na superfície de cada amostra para calcular a média e o desvio padrão da posição da banda G. Os ajustes foram realizados utilizando duas gaussianas por meio do programa *Fityk*.

### 3.5.9. Morfologia da superfície dos filmes

Quando aplicável, a superfície dos filmes foi analisada por MEV a fim de se observar sua morfologia, presença de defeitos decorrentes do processo de deposição ou irregularidades provenientes do substrato.

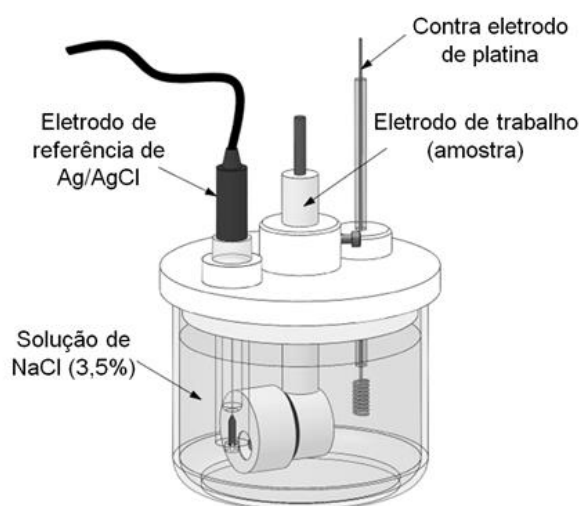
### 3.5.10. Rugosidade

Os filmes que foram depositados na Fase 4 desta tese tiveram sua rugosidade analisada por perfilometria óptica. As análises foram feitas nas amostras de silício revestidas com o filme de DLC, no modo *PSI*, área de varredura de 229  $\mu m$  x 301  $\mu m$ .

### 3.5.11. Resistência à corrosão

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados em algumas amostras, a fim de se avaliar a proteção do filme de DLC contra a corrosão em meio salino. Um esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão está representado na Figura 3.12, em conformidade com a norma ASTM G3-89 [86].

Figura 3.12 - Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão conforme a norma ASTM G3-89.



Fonte: Produção do autor.

A célula é composta por um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de trabalho imersos em solução salina (3,5%p. NaCl), à temperatura ambiente e sem agitação.

Para os filmes de DLC, a velocidade de varredura foi de 10 mV/s e a faixa de potencial de -2 V a 2 V. Estes parâmetros foram selecionados baseando-se em publicações recentes [87]. Para a amostra de referência o potencial variou de -1 V a 1 V. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com o potenciostato *Autolab* modelo *PGSTAT 02N* que está localizado no LABAP. As amostras são alojadas no eletrodo de trabalho, sendo que uma área de 0,091 cm<sup>2</sup> fica em contato

com a solução. O eletrodo de trabalho fica em repouso na solução por 5 segundos antes do início do ensaio.

## **4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO NA DEPOSIÇÃO E NAS PROPRIEDADES DOS FILMES**

A seguir serão discutidos os resultados que foram obtidos nas Fases de 1 a 4, cujas montagens e condições de operações foram descritas no capítulo anterior, como parte da otimização dos processos 3IP&D com CM. Este capítulo foi publicado parcialmente em Mariano et *al.* [88], cujo enfoque foi o desenvolvimento das Fases 1 e 2.

### **4.1. Estudo das condições de formação da descarga em tubos sob efeito $E \times B$ na Fase 1**

Nesta etapa do estudo pretendeu-se levantar o maior número possível de informações sobre o confinamento do plasma dentro dos tubos, para que então as condições de formação da descarga fossem otimizadas. É por isso que a condição ótima levou em consideração a variação do campo magnético aplicado durante os experimentos de deposição de DLC no interior dos tubos. Em contrapartida, o uso de campos elétrico e magnético cruzados também pode ser útil na deposição de filmes finos na superfície externa do tubo, necessitando maior investigação, o que foge ao escopo desta pesquisa.

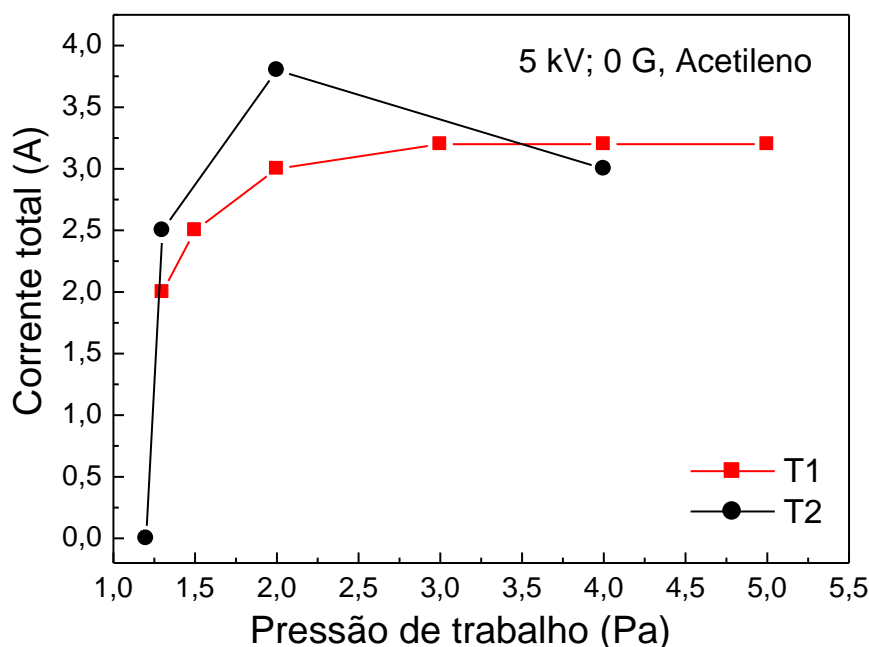
#### **4.1.1. Caso sem campo magnético (modo de descarga padrão)**

Numa descarga 3IP&D convencional, quando o campo magnético está ausente (0 G), é bastante difícil atingir o nível de excitação das moléculas do gás para acender a descarga e ocorrer a ruptura do plasma. Esta será classificada como condição padrão em toda a discussão da tese. É por isso que as informações coletadas nesta etapa experimental serão apresentadas em função do campo magnético, a fim de entender como a ruptura da descarga é afetada.

Antes, foram realizados alguns testes para ajustar a pressão de trabalho. Nos testes tomou-se como base os resultados anteriores que foram obtidos utilizando o mesmo sistema 3IP-LAP com campo magnético para deposição de filmes de DLC em

amostras planas [53]. Na Figura 4.1 são mostrados os valores de corrente total em função da pressão do gás de trabalho, para os tubos T1 e T2. É importante ressaltar que, como a tensão é pulsada, o valor registrado para a corrente equivale ao pico máximo de corrente observado na região de patamar da sua forma de onda.

Figura 4.1 - Corrente total em função da pressão do gás acetileno para o tubo T1 e tubo T2 sem CM (0 G).



Fonte: Produção do autor.

A variação da pressão de trabalho também exerce influência no confinamento do plasma. Para se obter uma pressão de trabalho otimizada deve-se considerar o limite operacional do sistema de bombeamento, que é composto por uma bomba difusora e uma bomba mecânica.

A pressão de trabalho classificada como ótima foi aquela na qual se observou o maior valor de corrente total com o plasma aceso dentro do tubo, correspondendo à condição propícia para a deposição no interior dos tubos. Tal condição deve apresentar: manutenção de descarga estável dentro do tubo, corrente de implantação elevada e ausência de arcos elétricos. Assim que esta condição foi observada para um determinado valor de pressão do gás de trabalho; o campo

magnético foi aumentado até que se observasse a formação de uma coluna de plasma bem estável e confinada dentro dos tubos.

Para o tubo T1, a descarga com plasma de acetileno a 0 G começa a ficar estável a partir de 2 Pa (Figura 4.1). A partir deste ponto observou-se uma coluna de plasma bastante intensa dentro do tubo. Para o tubo T2, em cerca de 2 Pa, em aproximadamente 30% da largura de pulso é atingido o pico máximo no valor de corrente. Porém, nesta condição padrão de descarga (0 G) o plasma permanece bastante instável, acende e apaga por diversas vezes, justificando o uso de campo magnético para se estabilizar.

Nas descargas de catodo oco, em que o plasma preenche todo o volume interno do tubo formando uma espécie de coluna, é comum que a corrente de implantação seja absorvida, em sua maior parte, pela área superficial da parede interna do tubo. Por isso, observaram-se cuidadosamente os seguintes aspectos da descarga: perfil da corrente gerada, presença de oscilação, forma do brilho (se é intenso e concentrado ou se é difuso, espalhando-se para o exterior do tubo). As anotações foram feitas por observação direta, durante o experimento, e registradas com o auxílio de fotografias.

As características da descarga de plasma com o uso de campo magnético foram registradas para cada grupo experimental. Os tubos usados nestes tratamentos ilustram como na prática ocorre a deposição em componentes cilíndricos e em peças com geometria definida, apesar das amostras tubulares serem limitadas pelas dimensões da câmara.

Com o pulso de alta tensão sendo aplicado ao substrato, ocorre a ruptura da descarga após alguns instantes e ela se estabiliza dentro do tubo. Atingida esta condição favorável de plasma estável, registrou-se imediatamente o perfil da corrente total de implantação. A densidade de corrente total equivale à soma da densidade de corrente devido aos elétrons secundários e à densidade de corrente dos íons ( $j_{total} = j_{sec} + j_{ion}$ ).

A seguir serão apresentados os perfis das máximas intensidades de corrente registradas para cada gás de trabalho usado nos três grupos de amostras tubulares. As fotografias das descargas foram acrescentadas para auxiliar na interpretação destas informações.

#### **4.1.2. Caso com campo magnético em tubo T1**

Na Figura 4.2 é apresentado o perfil da corrente total obtida *versus* campo magnético, para o tubo T1. A partir da otimização da pressão para o tubo T1, foi verificado que a condição de estabilidade da descarga com plasma de nitrogênio e aumento do brilho da coluna de plasma dentro do tubo foram obtidos para pressões de trabalho acima de 4 Pa.

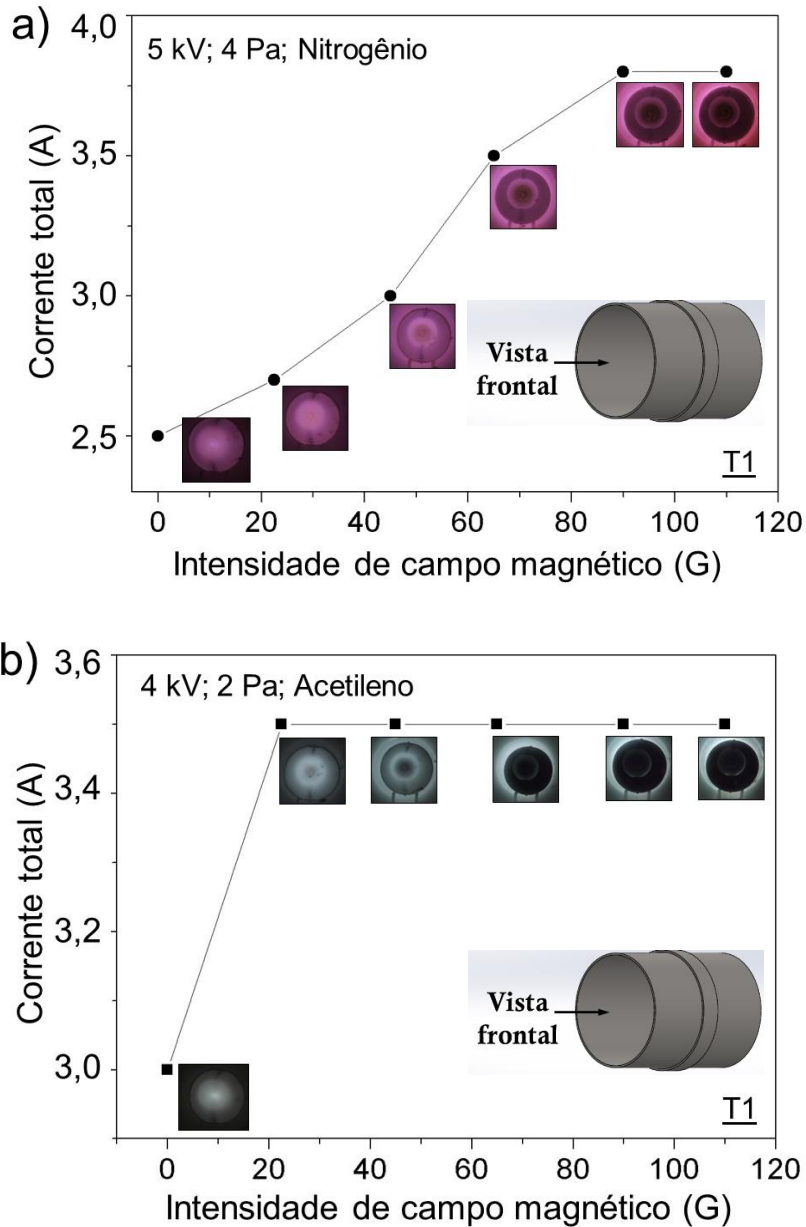
Nas imagens obtidas, observa-se que, em alguns casos, as paredes do tubo delimitam a região de confinamento do plasma, dada pelo círculo mais externo. No centro de algumas imagens obtidas, é possível observar, também em formato circular, a cerâmica que é usada para isolar o passador de alta tensão, o que pode atrapalhar na interpretação das imagens do plasma dentro do tubo. Os plasmas produzidos durante todo o experimento foram bastante estáveis. A partir das imagens, é possível afirmar que o campo magnético de menor intensidade confinou melhor o plasma de nitrogênio e de acetileno no interior do tubo (Figura 4.2a e b).

No modo padrão de descarga com plasma de nitrogênio foi gerada uma corrente de pico de aproximadamente 2,5 A, como é mostrado na Figura 4.2a. Com a aplicação de campo magnético, na faixa de 20-40 G, o plasma de nitrogênio ficou mais estável e com brilho bem mais intenso dentro do tubo. Com o aumento gradual do campo magnético (de 60 G a 100 G), a corrente atingiu seu pico em aproximadamente 3,8 A, porém, o plasma se espalhou para fora do tubo, preenchendo todo o volume da câmara de tratamento. Acima de 45 G, o brilho do plasma dentro do tubo foi diminuindo até se apagar completamente em 110 G. A sequência de imagens mostra que o incremento no valor de intensidade do campo magnético modificou o confinamento do plasma. Quando o confinamento dentro



do tubo é perdido, e o plasma passa a se acender também no exterior do tubo, é provável que o modo de descarga tenha se modificado.

Figura 4.2 - Perfil de corrente total em função da intensidade de campo magnético para o tubo T1 usando plasma de nitrogênio (a) e acetileno (b). Detalhe para a vista frontal indicada no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T1.



Fonte: Produção do autor.

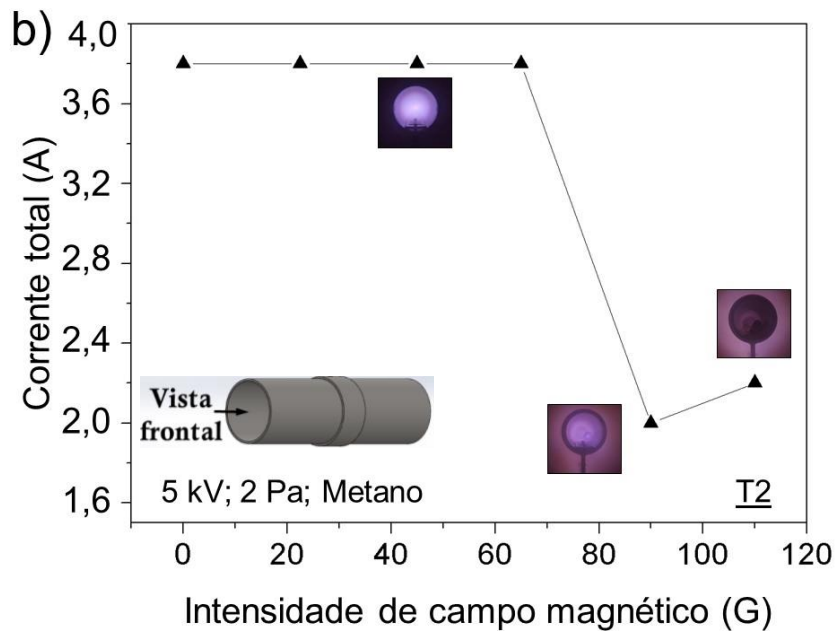
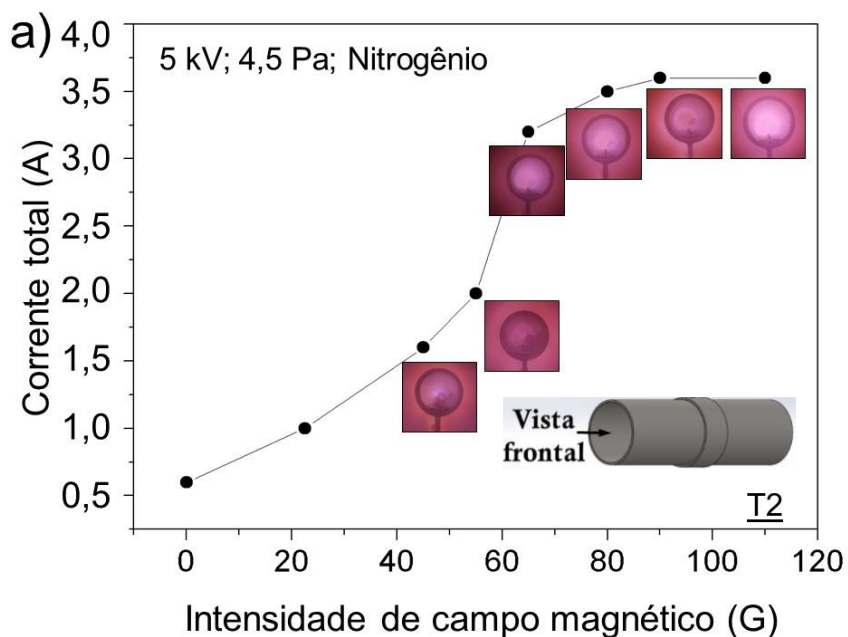
Com o plasma de acetileno um efeito similar, do tipo *blackout*, também foi observado e ocorreu na faixa de 45-110 G, como é possível se notar na Figura 4.2b. Com os experimentos de otimização da pressão, foi verificado que abaixo de 2 Pa, o plasma de acetileno é muito instável no modo de descarga padrão, a qual resultou num valor de corrente de 3 A. Com a presença do campo magnético, houve um aumento imediato no valor da corrente total, e foi possível estabilizar a descarga até o término do experimento a 110 G. Sendo assim, a faixa de 20-45 G pode ser considerada um intervalo ótimo de campo magnético por apresentar uma boa condição de confinamento, o que é interessante para se depositar o filme de DLC no interior do tubo. O valor médio de corrente registrado para as descargas de nitrogênio e acetileno foi de 3 A e 3,5 A, respectivamente.

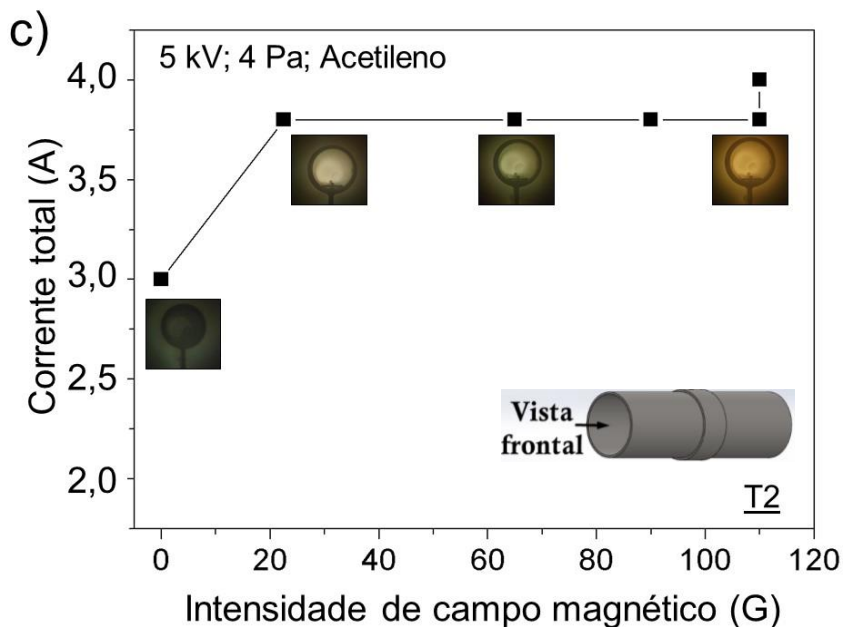
#### **4.1.3. Caso com campo magnético em tubo T2**

A descarga com plasma de nitrogênio no tubo T2 foi otimizada em torno de 4,5 Pa na condição de descarga padrão (0 G). A partir dessa condição, um campo magnético de intensidade moderada (acima de 65 G) foi aplicado a fim de gerar incremento na corrente produzida pela descarga, conforme é mostrado na Figura 4.3.

O plasma de nitrogênio que é produzido com campo magnético apresenta como principal característica ser autossustentado e localizado, ao contrário do que se observou no modo de descarga padrão (0 G). No intervalo de 45-55 G, a maior parte da corrente foi drenada pela parede externa do tubo: nas fotografias da Figura 4.3a é possível visualizar um plasma tênue dentro do tubo, enquanto que o brilho do plasma é predominante do lado externo ao tubo.

Figura 4.3 - Perfil de corrente total em função da intensidade de campo magnético para o tubo T2 usando plasma de nitrogênio (a), metano (b) e acetileno (c). Detalhe para a vista frontal indicada no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T2.





Fonte: Produção do autor.

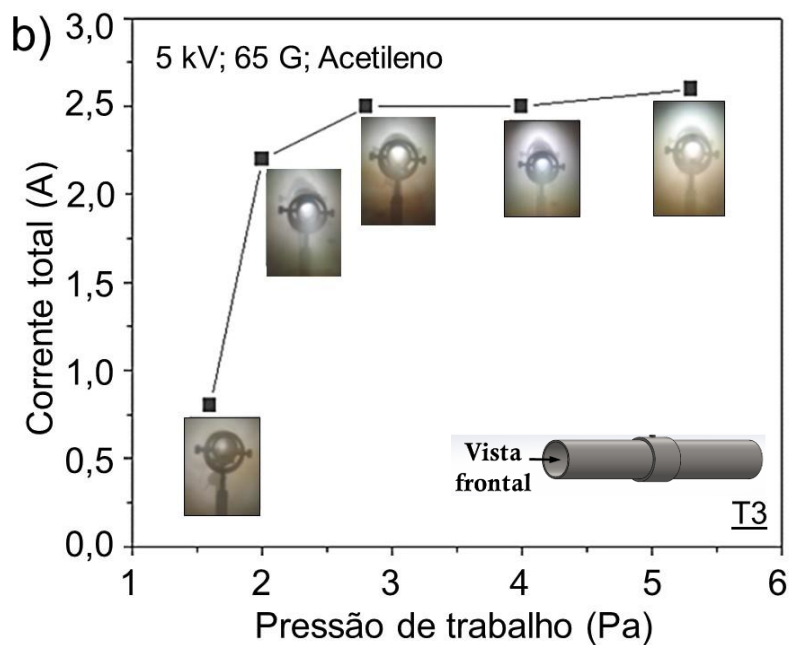
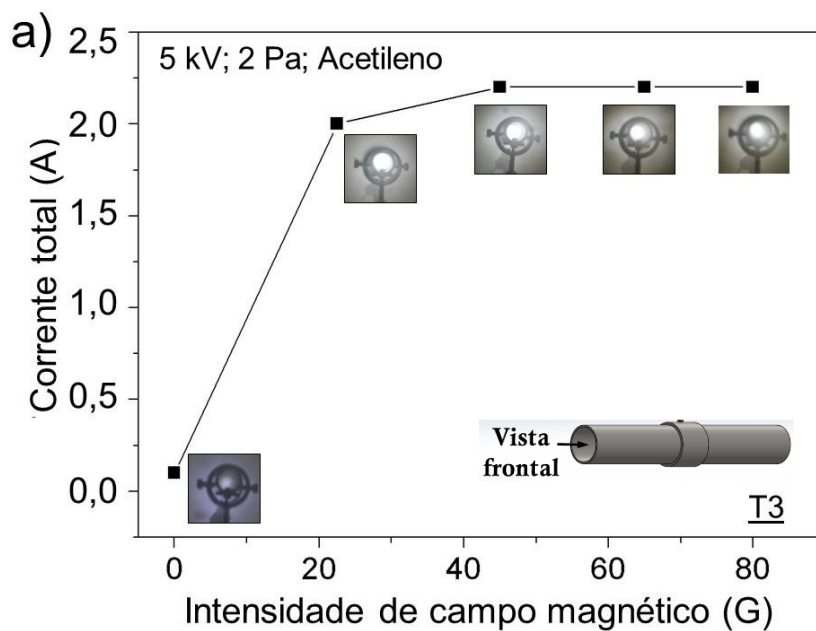
A descarga com plasma de metano, por sua vez, apresentou um perfil de corrente bem distinto dos demais. Com relação aos experimentos de otimização da pressão, a estabilidade da descarga com plasma de metano foi verificada apenas em faixas de pressão de trabalho inferiores a 2 Pa. Com o aumento da pressão do gás a oscilação no brilho do plasma também aumentou bastante. É por esta razão que o aumento nos valores de corrente da descarga, provocados pelos incrementos de CM, foram observados apenas na condição de 2 Pa, como consta no gráfico da Figura 4.3b. Houve um decréscimo no valor da corrente total e a descarga foi bastante instável. Isto dificultou o registro das fotografias, principalmente, nas condições correspondentes ao início do gráfico (ver o intervalo de 0-65 G, na Figura 4.3b), apesar do valor de corrente elevado. A corrente teve quase nenhuma mudança com o aumento do campo magnético. No término do experimento, o plasma externo ao tubo drenou grande parte da corrente ( $\sim 2$  A). A 110 G o plasma extinguiu-se completamente no interior do tubo. Para viabilizar a deposição de DLC utilizando o gás metano, apesar do alto nível de instabilidade que foi apresentado, seria interessante aplicar campo magnético de menor intensidade, o que é suficiente para causar o confinamento do plasma.

No modo de descarga padrão (0 G), a emissão de luz do plasma de acetileno oscilou bastante (Figura 4.3c). Com o uso de campo magnético a 22,5 G, a corrente cresceu ligeiramente, e manteve a descarga estável até 110 G. Com campo magnético moderado, no intervalo de 22,5-65 G, o plasma ficou bem concentrado no interior do tubo.

#### **4.1.4. Caso com campo magnético em tubo T3**

Na Figura 4.4, pode-se observar que o plasma de acetileno apresentou características peculiares com o confinamento magnético do tubo T3. Durante os experimentos de otimização da pressão, foi visto que o aumento da pressão de trabalho exerce pouca influência na formação das descargas no tubo T3. Em torno de 2 Pa e na condição sem CM a corrente é praticamente desprezível. Então, optou-se pela observação da descarga de acetileno sob influência de CM nesta faixa de pressão. A corrente gerada na descarga padrão (0 G) foi baixíssima, aproximadamente 0,1 A, correspondente ao primeiro ponto do gráfico (Figura 4.4a). Logo em seguida, com o campo magnético aplicado da ordem de 20 G, a corrente subiu bruscamente, atingindo 2 A. Acima de 20 G, não houve alteração significativa nas condições de formação da descarga sob influência de campos cruzados. Este comportamento pode ser atribuído ao curto caminho livre médio dos íons que não têm sua trajetória alterada sob efeito  $ExB$ . Por isso, nenhuma mudança é observada no valor da corrente total, embora o campo magnético tenha sido aumentado até 80 G (Figura 4.4a). Outra característica distinta é que o efeito do campo magnético não fica evidente com o aumento da pressão de trabalho, como é mostrado no gráfico da Figura 4.4b. Um campo magnético de alta intensidade, fixo em 65 G, pouco afetou no aumento da corrente total conforme a pressão do gás acetileno subiu até cerca de 5 Pa.

Figura 4.4 - Perfil de corrente total em função da intensidade de campo magnético para o tubo T3 usando plasma de acetileno (a) e em função da pressão de trabalho para 65 G (b). Detalhe para a vista frontal indicada no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T3.



Fonte: Produção do autor.

Considerando-se as limitações do sistema operante 3IP-LAP, não foi possível subir o pulso de alta tensão para observar seu efeito no valor da corrente total. Sendo assim, os experimentos foram operados numa faixa de até 5 kV. Sabendo que o campo magnético não teria favorecido as deposições em pressões de até 6 Pa (alguns experimentos mal sucedidos não estão descritos nesta tese), foi testada uma segunda condição de deposição utilizando o gás acetileno. Nesta condição, operou-se em pressões cerca de dez vezes superiores às condições já descritas [51]. Para tanto, foi necessário seguir o bombeamento utilizando apenas a bomba mecânica, e uma pressão de operação entre 20 e 30 Pa foi atingida. Neste caso, a corrente total obtida foi de aproximadamente 4 A. O mesmo comportamento foi observado com o gás nitrogênio.

Nos gráficos anteriores, foi visto que existe um valor limiar de intensidade de campo magnético nas descargas observadas. Acima do valor limiar o confinamento do plasma no interior dos tubos é perdido. Esta característica é comum em descargas de catodo oco, como abordado no Capítulo 2 desta tese. Oks *et al.* (2004) afirmam que a influência positiva na descarga causada pelo campo magnético está presente quando o raio de Larmor dos elétrons é menor que a espessura da bainha [77]. Esta relação explica porque certa intensidade de campo magnético é suficiente para produzir a coluna de plasma, distribuída por todo o volume interno do tubo. Qualquer incremento no campo, isto é, qualquer excedente no valor de *Cutoff* causaria a formação do plasma no exterior do tubo.

Na Tabela 4.1 é apresentado um resumo das características da descarga que foram avaliadas nesta primeira etapa.

Tabela 4.1 - Resumo dos efeitos do campo magnético na formação da descarga e na corrente total para a Fase 1.

Amostra	Gás	Pulso (kV)/ Pressão (Pa)	Observações	Intensidade de $B$
Tubo T1 (110 mm)	N <sub>2</sub>	5 / 5	A corrente ↑ com o ↑ de $B$	Baixa
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4 / 2	O plasma fica melhor confinado com baixa intensidade de $B$	Baixa
Tubo T2 (40 mm)	N <sub>2</sub>	5 / 5	Com alta intensidade de $B$ a corrente ↑	Moderada
	CH <sub>4</sub>	5 / 2	Na faixa de $B$ moderado a corrente é pouco afetada	Moderada
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5 / 4	O $B$ melhora significativamente a estabilidade do plasma, principalmente com alta intensidade	Alta
Tubo T3 (20 mm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5 / 2	O plasma é oscilante em baixa pressão. O efeito de $B$ é mais evidente nesta condição	Nenhuma/ Baixa
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5 / 25	A descarga se estabiliza em pressões mais altas, porém não se observa influência de $B$	Nenhuma

Fonte: Produção do autor.

No tubo T1, campos de baixa intensidade exercem um bom confinamento do plasma. No tubo T2, fica evidente como a ação do campo magnético é positiva para estabilizar a descarga de plasma de acetileno, principalmente com campo de forte intensidade. No tubo T3, não ficou evidente a ação do campo magnético, o qual teve pouca ou quase nenhuma influência na corrente da descarga.

O valor máximo de campo magnético produzido pelo sistema 3IP-LAP é de até 110 G. Acima deste valor, surgem problemas de superaquecimento nos fios devido à geração de alta corrente nas bobinas. No entanto, como foi ressaltado anteriormente, o confinamento magnético é interrompido em determinados valores



de campo, que é o valor limiar, cessando a descarga dentro do tubo. É por isso que a produção de campos mais fortes não implica necessariamente numa melhor produção de plasma.

#### 4.2. Deposição de filme de DLC no interior dos tubos na Fase 2

Concluída a avaliação das descargas na etapa anterior, foram selecionados os melhores parâmetros experimentais para realizar a deposição do filme de DLC. Depois, foi dada sequência ao estudo realizando-se um conjunto de experimentos até se obter as condições otimizadas de deposição. Foi dada atenção especial ao brilho da descarga, controlada de maneira a manter a luz do plasma mais intensa dentro do tubo, para que a deposição fosse predominante na sua superfície interna. Os parâmetros otimizados foram: a intensidade do pulso de alta tensão negativa e o intervalo de campo magnético apropriado para cada grupo de tubos. Na Tabela 4.2 é apresentado um resumo dos experimentos de deposição de DLC no interior de cada substrato tubular.

Tabela 4.2 - Condições experimentais para deposição de DLC no interior dos tubos, na Fase 2.

Tubo	Etapa	Pressão de trabalho (Pa)	Tempo (min)	H. V. (kV)	Intensidade de campo magnético (G)
T1	Ar	3,0	15	4,0	45
	N <sub>2</sub>	4,5	90	5-7,5	22
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,5	30	5,0	22
T2	Ar	2,3	15	5,0	45
	N <sub>2</sub>	2,4	60	5,0	65
	CH <sub>4</sub>	1,4	20	7,0	65
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,0	20	4,0	55
T3	Ar	23	15	3,5	0
	CH <sub>4</sub>	30	30	4,5	0
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	30	30	5,0	0

Fonte: Produção do autor.

Aqui serão apresentados e discutidos apenas os experimentos nos quais o interior do tubo foi efetivamente recoberto, sendo então possível a análise da superfície dos filmes de DLC. Nesta etapa do trabalho, as pastilhas de aço recobertas com o filme

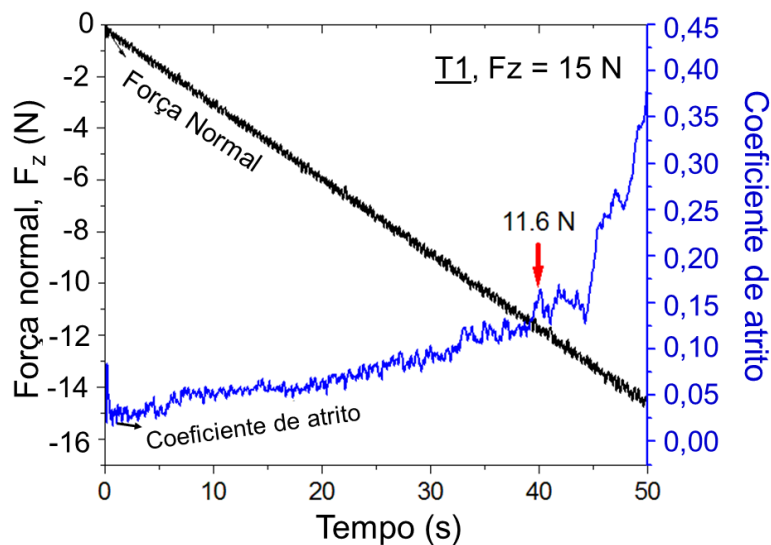
de DLC foram analisadas e suas características foram relacionadas com a intensidade de campo magnético usado durante a deposição.

O método de deposição de DLC compreende três principais etapas: limpeza da superfície metálica com bombardeamento de plasma de argônio, útil para a remoção de óxidos presentes na superfície do substrato e das amostras de aço; pré-implantação com plasma de metano ou de nitrogênio para criar camadas de ancoramento e melhorar a adesão do filme, e então, deposição efetiva utilizando plasma de acetileno [59, 60]. É por isso que, em alguns casos, a descarga de nitrogênio também foi avaliada. A camada de nitrogênio implantada previamente promove a redução da tensão residual do filme de DLC. Este efeito é atribuído à formação de uma intercamada gradativa entre o filme e o substrato, que atua como ligante e melhora a adesão. A ativação da superfície do substrato, que é feita durante a implantação iônica, também contribui para melhorar a adesão do filme.

Para se otimizar a deposição no tubo T1, a etapa de pré-implantação com plasma de nitrogênio foi estendida para 90 min e, neste caso, o pulso de alta tensão foi aumentado para 7,5 kV. Como resultado, a corrente no substrato foi aumentada, favorecendo a difusão do nitrogênio. Na parede do tubo foi registrada uma temperatura de até 315 °C (monitorada por um pirômetro óptico com faixa de aquisição acima de 250 °C). Na etapa de deposição com plasma de acetileno, o pirômetro não acusou temperaturas acima de 250 °C (o limite mínimo de medida deste dispositivo), conclui-se então que a temperatura na parede do tubo foi inferior a 250 °C. Após estas alterações, a aderência do filme melhorou visivelmente quando comparado a um caso de deposição utilizando 5 kV.

Na Figura 4.5 a seguir é mostrada a carga crítica para o filme de DLC depositado no tubo T1, obtido após ensaio de resistência ao risco.

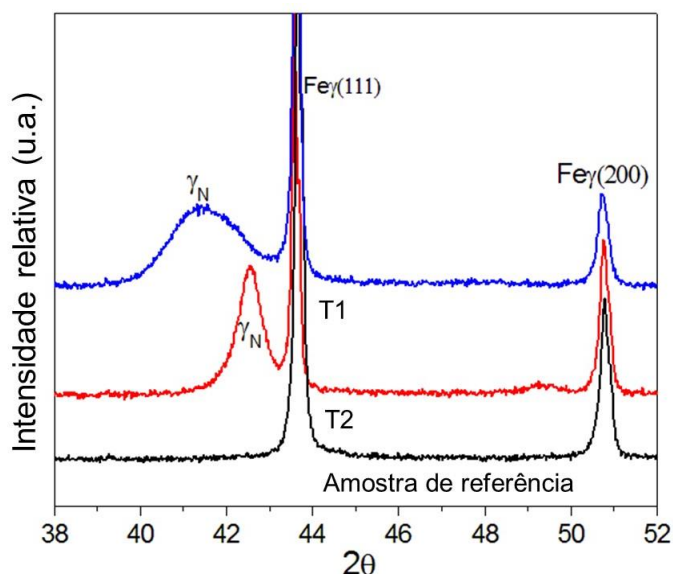
Figura 4.5 - Carga crítica obtida por ensaio de resistência ao risco para o filme de DLC depositado no tubo T1: força normal e coeficiente de atrito em função do tempo de riscamento.



Fonte: Produção do autor.

Com pulsos de tensões mais baixos, os filmes apresentaram um aspecto de esfoliação, provavelmente, devido à alta tensão residual. Portanto, não foi possível fazer o ensaio de resistência ao riscamento. Depois, com o aumento do pulso de alta tensão para 7,5 kV e do tempo de tratamento, os filmes ficaram bem aderidos, recobrando completamente toda a superfície do substrato. O aumento do pulso de alta tensão favoreceu, por ativação térmica, a formação de uma camada de nitrogênio, como é mostrado no difratograma obtido por DRX da amostra de aço inoxidável revestido com DLC no tubo T1 da Figura 4.6.

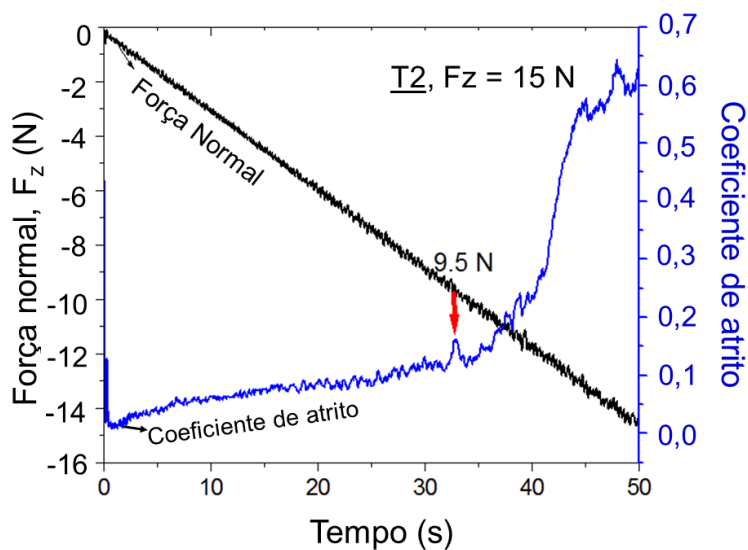
Figura 4.6 - Difratoograma da superfície do aço ABNT 304 revestida com filme de DLC no tubo T1 e no tubo T2 comparado a uma amostra de aço sem filme.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.6 é ainda apresentado o difratograma de uma amostra revestida com DLC no tubo T2, com forte presença de uma camada de austenita expandida, identificada na região de  $2\theta=42,5^\circ$ . Para este caso de deposição, foi utilizado um eletrodo de aço inoxidável 304 (2 mm de diâmetro) no eixo central do tubo, ao longo de sua extensão. O eletrodo é usado geralmente com o objetivo de se aproveitar grande parte da energia fornecida pelo pulso de alta tensão, aumentando a energia de implantação dos íons que impactam na parede interna do tubo [34]. No Capítulo 3 foram descritas as condições de avaliação das descargas na presença de campo magnético. A utilização do eletrodo foi uma etapa posterior no sentido de otimizar a descarga, durante os experimentos de deposição apresentados neste Capítulo 4. A carga crítica obtida após teste de riscamento é mostrada na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Carga crítica obtida por ensaio de resistência ao risco para o filme de DLC depositado no tubo T2: força normal e coeficiente de atrito em função do tempo de riscamento.



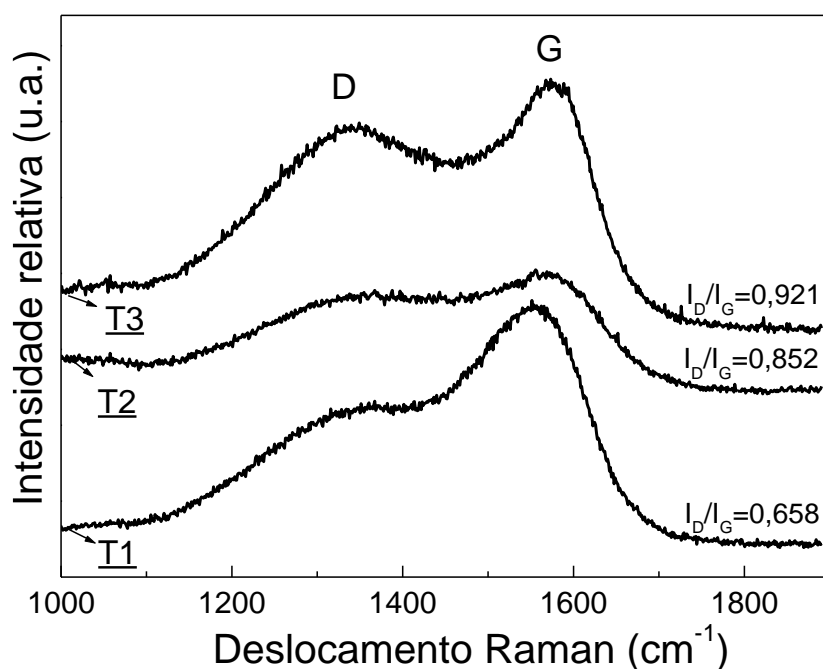
Fonte: Produção do autor.

Com o eletrodo, houve uma mudança notável na adesão do filme. Após o término do experimento de deposição no tubo T2, nenhuma esfoliação ou deslocamento foram observados na superfície do filme de DLC.

#### 4.2.1. Estrutura química e molecular

Para prosseguir com os estudos dos filmes de DLC depositados nesta Fase 2, foram realizadas análises de sua estrutura química e molecular. Uma amostra representativa de cada grupo de tubos foi selecionada para ser analisada. A estrutura das ligações de carbono foi verificada por Espectroscopia de Espalhamento Raman. Na Figura 4.8 é apresentado um espectro típico dos filmes de DLC depositados no interior dos tubos. Na Tabela 4.3 são mostrados os resultados obtidos com os ajustes dos espectros. As intensidades das bandas D e G foram usadas para o cálculo da razão  $I_D/I_G$ .

Figura 4.8 - Espectro Raman dos filmes de DLC depositados no interior dos tubos na Fase 2.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.3 - Posição, largura a meia altura e razão entre as intensidades das bandas D e G dos espectros dos filmes depositados nos tubos T1, T2 e T3 na Fase 2.

Exp.	Posição banda D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM banda D (cm <sup>-1</sup> )	Posição banda G (cm <sup>-1</sup> )	FWHM banda G (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
T1	1367,8	294,6	1554,7	141,4	0,658
T2	1373,3	241,3	1571,3	137	0,852
T3	1363,1	278,8	1576	117	0,921

Fonte: Produção do autor.

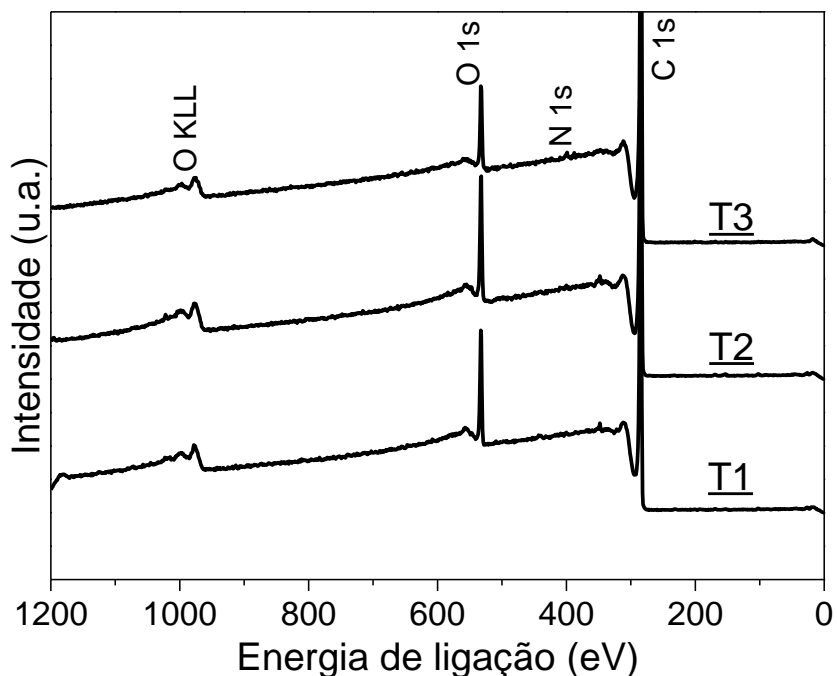
Os filmes de DLC que foram depositados usando plasmas magneticamente confinados, nos tubos T1 e T2, apresentam estruturas aparentemente distintas com relação à intensidade e à largura a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum, FWHM*) da banda D. Como é mostrado na Figura 4.8, no tubo T2 a intensidade da banda D foi bastante reduzida, quando comparada aos demais espectros obtidos. Na Tabela 4.3 pode-se observar que, para o caso do tubo T2, a posição da banda G

foi deslocada para maiores comprimentos de onda ( $1571,3 \text{ cm}^{-1}$ ) quando comparado à posição da banda G do tubo T1 ( $1554,7 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, para os filmes do tubo T3, depositados no modo de descarga padrão (0 G), é possível observar um deslocamento na posição da banda G para comprimentos de onda maiores ( $1576 \text{ cm}^{-1}$ ). Outra característica importante é a presença de dois picos bem definidos no espectro Raman dos filmes do tubo T3, indicando uma estrutura grafítica. Tal condição provocou o estreitamento da banda G ( $\text{FWHM} = 117 \text{ cm}^{-1}$ ) e um ligeiro aumento na razão de intensidades das bandas D e G,  $I_D/I_G$  (0,921). Provavelmente, a pressão muito alta do gás acetileno que foi usada para elevar a densidade de plasma no tubo T3, pode ter contribuído para esta modificação na estrutura do filme devido ao aumento da temperatura do substrato.

Diferentemente, para o tubo T1, a presença de campo magnético deslocou a banda G para comprimentos de onda menores. Neste caso, foi observada uma banda G mais larga ( $\text{FWHM} = 141,4 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma redução na razão  $I_D/I_G$  (0,658). A diminuição na razão  $I_D/I_G$  indica um desordenamento na estrutura da ligação, com fases de ligação  $sp^2$  organizadas principalmente em cadeias [58]. O teor de ligações  $sp^3/sp^2$  no filme é geralmente correlacionado com a razão  $I_D/I_G$ : conforme a razão  $I_D/I_G$  diminui, a dureza do filme aumenta devido a uma maior quantidade de ligações  $sp^3$  no filme [1, 58]. Comparando os dados na Tabela 4.3, em resumo, na Fase 2 deste trabalho, a posição da banda G foi deslocada para menores comprimentos de onda conforme o diâmetro do tubo aumentou (tubo T3 → tubo T2 → tubo T1), enquanto que a largura a meia altura FWHM (G) aumentou e a razão  $I_D/I_G$  diminuiu. Isto significa que nos filmes de DLC depositados usando plasma confinado por campo magnético, caso dos tubos T1 e T2, pode-se esperar uma quantidade maior de ligações do tipo  $sp^3$ . Os valores calculados para a razão  $I_D/I_G$  são menores que os valores relatados em outros trabalhos [51] para filmes que foram depositados usando 3IP&D convencional, sem campo magnético. Os valores calculados sugerem que na Fase 2 foram depositados filmes mais desordenados com o uso do campo magnético.

Na Figura 4.9 é apresentado o espectro XPS estendido para os filmes de DLC depositados em cada grupo de tubos.

Figura 4.9 - Espectro XPS estendido para os filmes de DLC depositados na Fase 2.



Fonte: Produção do autor.

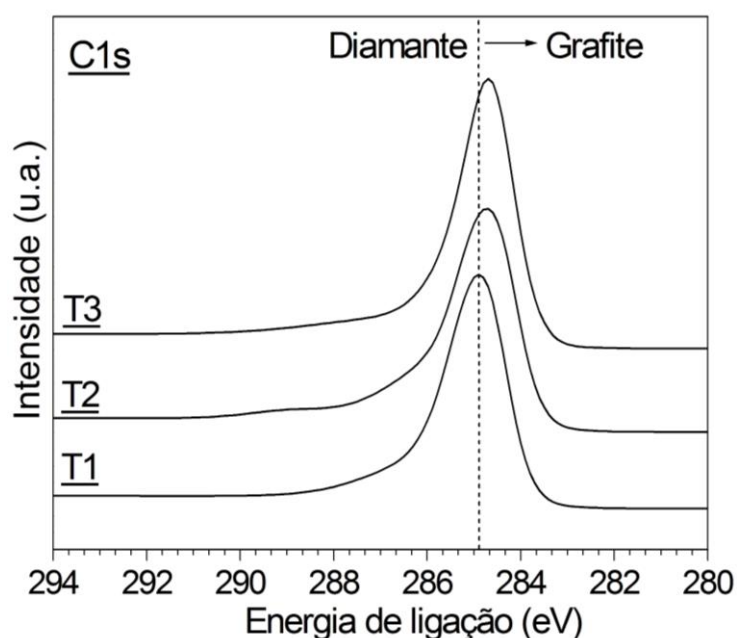
No espectro estendido da Figura 4.9 foram observadas contribuições devido ao carbono (284,8 eV), nitrogênio (399,8 eV) e oxigênio (532,8 eV). Pode-se ver que os filmes de DLC depositados no interior dos tubos foram compostos principalmente de carbono e oxigênio. A presença de oxigênio pode ser atribuída à contaminantes residuais adsorvidos nas paredes da câmara ou provenientes do sistema de alimentação do gás que não é completamente à prova de água (tubulação polimérica). O pico N 1s é atribuído principalmente ao nitrogênio adsorvido na superfície do filme. Nos filmes de DLC do tubo T3, foi medida uma baixa concentração de oxigênio (6,9 %at.), comparada a 10,2 %at. e 10,4 % at. dos filmes obtidos nos tubos T1 e T2, respectivamente. A concentração atômica de carbono foi quase a mesma para os tubos T1 e T2 (89,8 %at. e 89,6 %at., respectivamente), enquanto que para o tubo T3 houve uma ligeira mudança, para cerca de 92,4 %at.



A presença de carbono nas amostras do tubo T3 foi favorecida principalmente pela alta pressão de trabalho durante a deposição.

Na Figura 4.10 é apresentado o espectro de alta resolução da região C1s para um filme de DLC típico da Fase 2, depositado pelos experimentos descritos na Tabela 4.1.

Figura 4.10 - Espectro XPS da região C 1s para os filmes de DLC depositados na Fase 2.

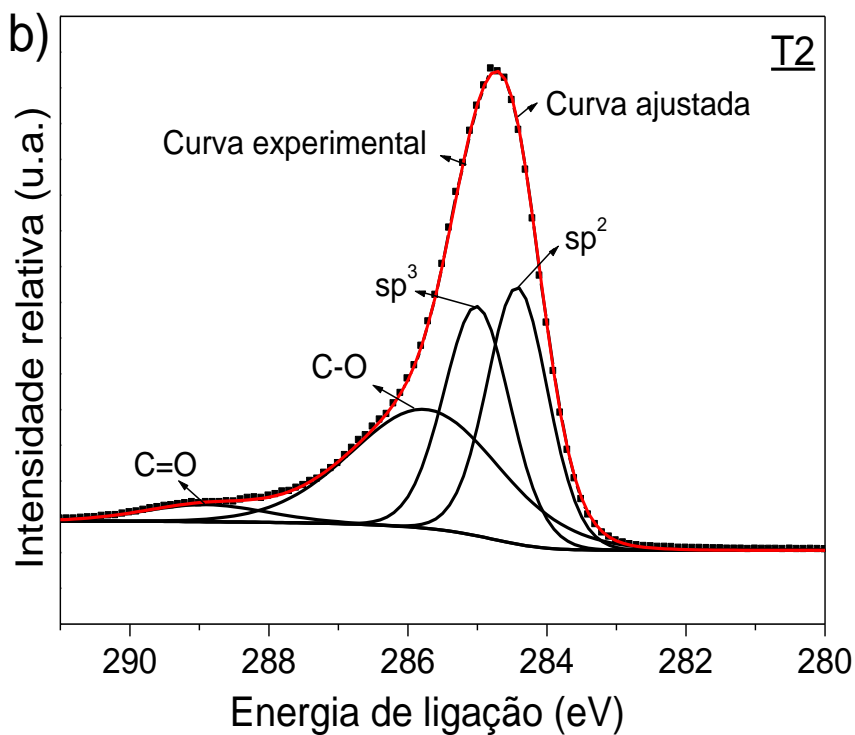
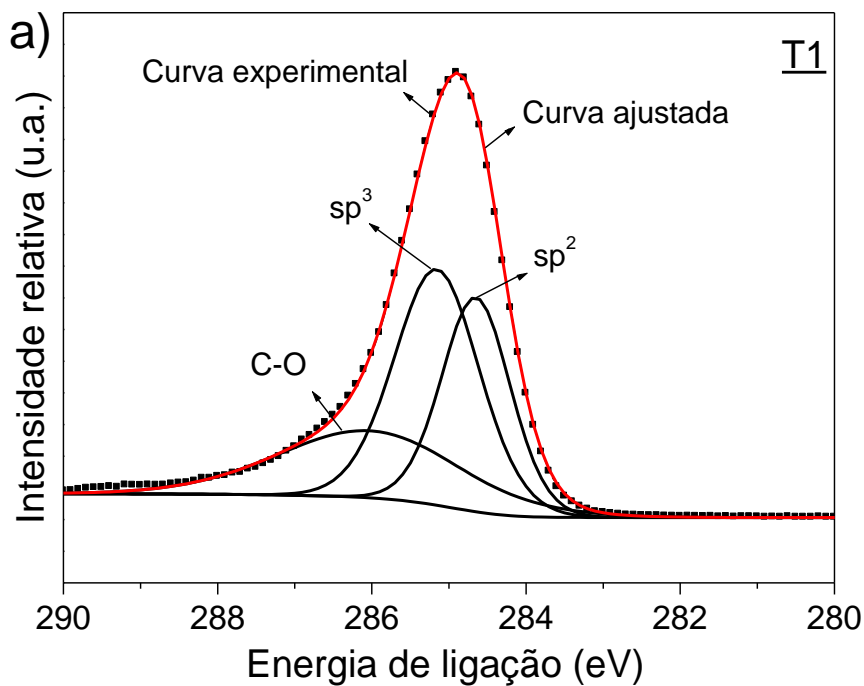


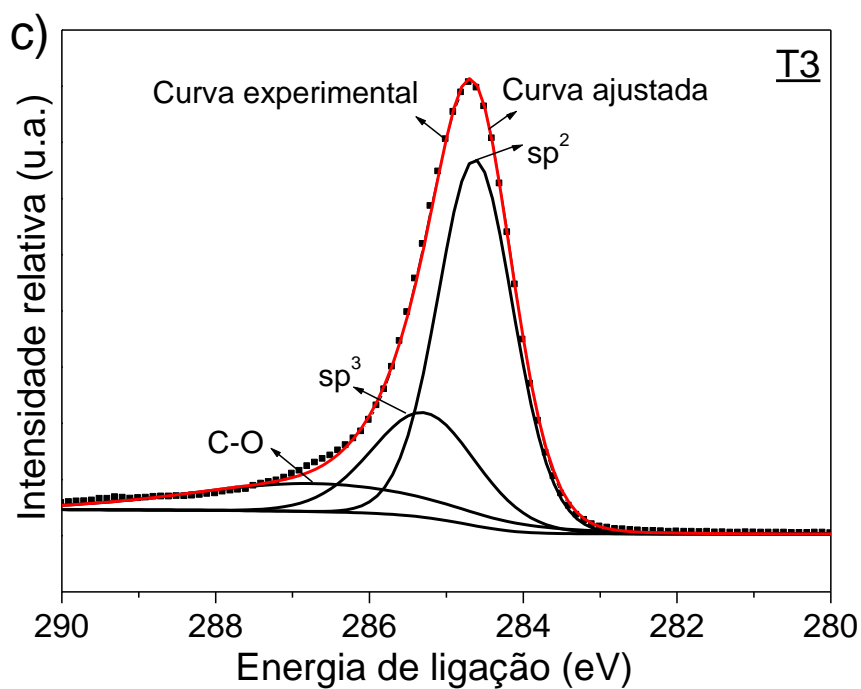
Fonte: Produção do autor.

No tubo T3, houve um deslocamento de aproximadamente 0,2 eV para menores energias de ligação, indicando a formação de um filme grafítico, o que corrobora as informações obtidas com espectroscopia Raman.

O espectro XPS deconvoluído da região C 1s dos filmes de DLC é apresentado na Figura 4.11. Na Tabela 4.4 são apresentadas as ligações/hibridizações, energias de ligação e respectivas proporções detectadas pela análise XPS na superfície dos filmes de DLC.

Figura 4.11 - Espectro XPS deconvoluído da região C 1s para os filmes de DLC depositados na Fase 2.





Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.4 - Ligações químicas, energias de ligação e proporções relativas derivadas dos componentes do pico C1s dos filmes de DLC depositados nos tubos T1, T2 e T3 na Fase 2.

Exp.	Ligações químicas	Energia de ligação (eV)	Proporção (%)
T1	C-O	286,0	26,2
	C-C sp <sup>3</sup>	285,2	43
	C-C sp <sup>2</sup>	284,7	31,3
T2	C-O	285,7	35
	O-C=O	288,9	4,1
	C-C sp <sup>3</sup>	285	30
	C-C sp <sup>2</sup>	284,4	31
T3	C-O	286,7	16
	C-C sp <sup>3</sup>	285,3	24
	C-C sp <sup>2</sup>	284,8	61

Fonte: Produção do autor.

Nas curvas deconvoluídas da Figura 4.11 e pelos dados apresentados na Tabela 4.4 observa-se que a porcentagem de ligações C-O foi maior nos filmes de DLC cuja deposição ocorreu com plasmas confinados com campo magnético, apresentando 26 %at. e 35 %at. nos tubos T1 e T2, respectivamente, enquanto que no tubo T3 foi de 16% at. Na Figura 4.11a, o componente com maior energia de ligação (286,0 eV) é característico de ligações C-O (26,2 %at.) e os outros dois picos indicam os grupos de carbono  $sp^3$  (285,2 eV) e  $sp^2$  (284,7 eV). Além disso, no tubo T2 existe uma banda adicional atribuída ao grupo carboxílico O-C=O (288,9 eV), como é indicada na Figura 4.11b e na Tabela 4.4. A razão  $sp^3/sp^2$  dos filmes de DLC pode ser determinada a partir das intensidades relativas da curva ajustada do espectro C 1s [89, 90].

A partir do espectro de alta resolução da região C 1s, apresentado na Figura 4.11, o teor de carbono  $sp^3$  mais alto (aproximadamente 43 %at.) foi medido para o filme de DLC depositado no tubo T1. A razão  $sp^3/sp^2$  no tubo T1 e T2 foi de 1,12 e 0,93, respectivamente. Por outro lado, no tubo T3 obteve-se uma razão  $sp^3/sp^2$  de 0,33, e teor de carbono  $sp^2$  mais elevado (61 %at.), como mostrado na Figura 4.11c, caracterizando um filme de DLC com estrutura grafitica.

As informações obtidas a partir da análise XPS estão em concordância com a caracterização por Espectroscopia Raman. Alguns autores associaram um aumento na razão  $I_D/I_G$  (como discutido anteriormente) à presença de grafite nanocristalino nos filmes de DLC [49]. É provável que isto tenha sido causado pelo aumento da temperatura do substrato, devido à pressão de trabalho mais elevada o que favoreceu uma intensa ionização para a formação da descarga.

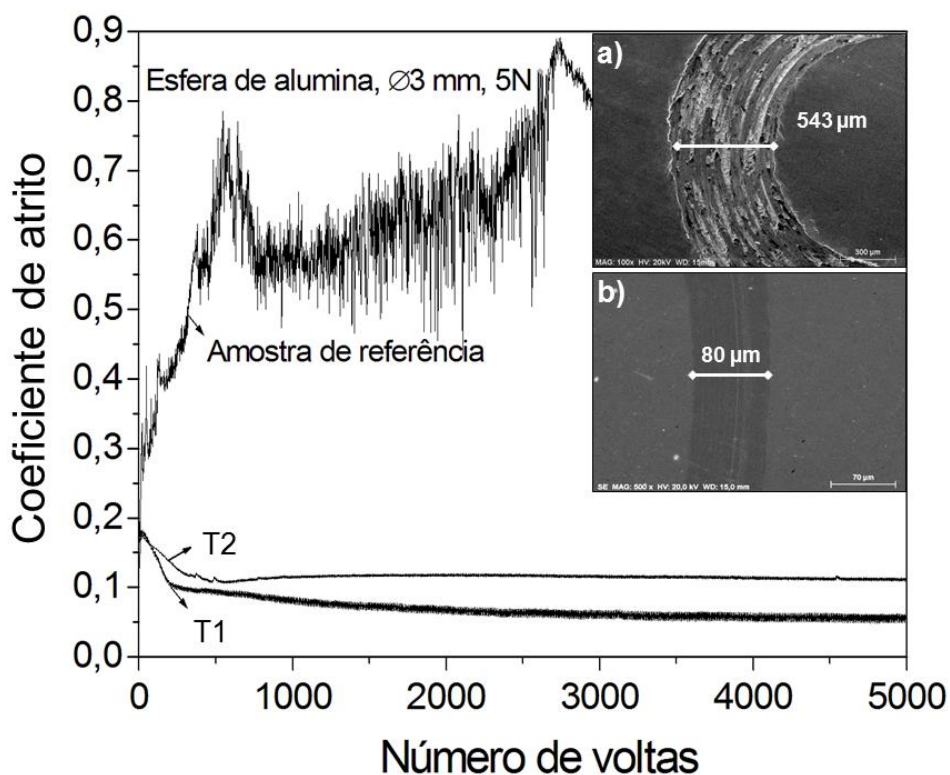
#### **4.2.2. Resistência ao desgaste**

Na Figura 4.12 são apresentados os perfis de coeficiente de atrito dos filmes de DLC depositados nos tubos T1 e T2. Para o filme depositado no tubo T1, o coeficiente de atrito médio foi de 0,07, enquanto que o filme do tubo T2 apresentou um valor médio em torno de 0,12. Esta diferença no valor do atrito para ambos os

grupos de tubos pode ser explicada pelo efeito de grafitização na superfície dos filmes. No entanto, caracterizações adicionais seriam necessárias para complementar a análise Raman e fornecer mais informações sobre a formação de uma camada de grafite durante o ensaio. Outras propriedades tais como rugosidade e dureza também afetam o coeficiente de atrito [91].

Após os testes, não foi observado nenhum desgaste significativo na superfície dos filmes e da esfera de alumina. Considerado um lubrificante sólido, o filme de DLC é conhecido por exibir baixos valores de coeficiente de atrito comparado a uma amostra de aço não revestida (média de 0,75) [1, 2]. Recentemente, outros autores reportaram o valor de 0,1 para o coeficiente de atrito obtido com carga de 2 N para filmes de DLC depositados no interior de tubos usando 3IP [51]. Neste trabalho, foi observado um ligeiro desgaste do tipo adesivo na superfície dos filmes, como é mostrado nas imagens por MEV da trilha de desgaste. Não foi observado remoção de material do substrato. A superfície da amostra de aço permanece revestida mesmo após o término do ensaio. A profundidade da trilha de desgaste de aproximadamente 250 nm, medida por perfilometria óptica, é inferior à espessura de 1  $\mu\text{m}$  do filme (estimada por MEV). Ou seja, o substrato continua bem protegido após o ensaio de desgaste ter sido finalizado. Não foi possível calcular a taxa de desgaste para estes casos, já que não houve formação de canal devido à remoção de material na superfície desgastada. Por outro lado, para uma amostra padrão (sem filme) é possível visualizar certo grau de deformação plástica. Neste caso, verificou-se pela comparação das amostras padrão e tratada que houve uma redução de cerca de sete vezes para a largura da trilha medida no filme de DLC.

Figura 4.12 - Coeficiente de atrito de uma amostra de aço inoxidável de referência e de filme de DLC depositado em plasmas confinados magneticamente após ensaio de pino sobre disco, sob carga de 5 N. Micrografia obtida por MEV da trilha de uma amostra de referência (a) e do filme de DLC depositado no tubo T1, usando 22 G (b).



Fonte: Produção do autor.

#### 4.3. Obtenção de melhores resultados de deposição de DLC após otimização final de 3IP&D na presença de campo magnético

Como parte da otimização do processo 3IP&D com CM para obtenção de filmes de DLC, serão apresentados os estudos realizados utilizando-se a nova configuração de montagem dos tubos. De maneira geral, foram obtidas condições de descargas bem estáveis.

### **4.3.1. Otimização das condições de formação da descarga em tubos sob efeito de $E \times B$ na Fase 3**

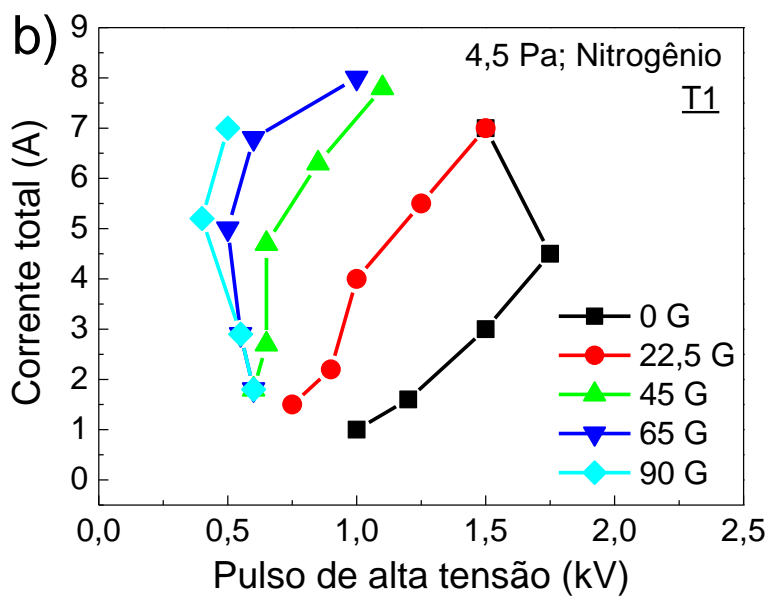
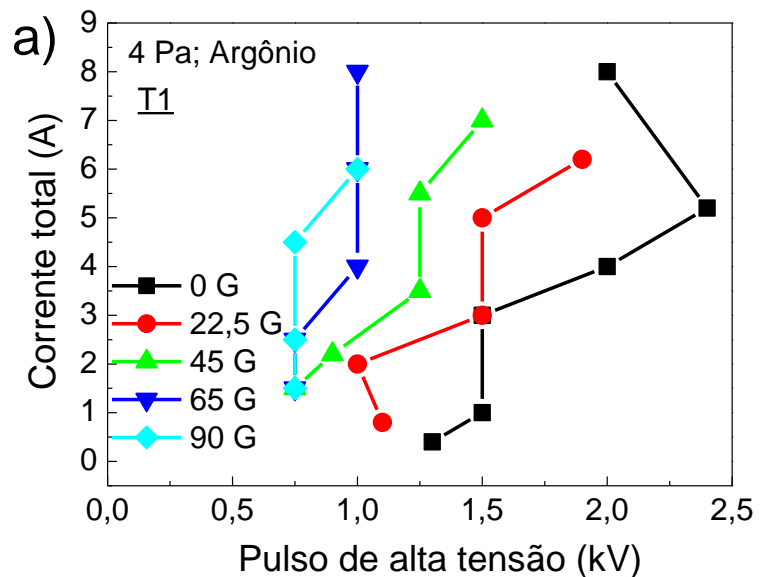
As curvas  $I \times V$  características das descargas foram obtidas em função do diâmetro dos tubos e da intensidade de CM aplicada usando os gases de trabalho argônio, nitrogênio, metano e acetileno.

#### **4.3.1.1. Caso do tubo T1**

Na Figura 4.13a, b, c e d, são mostradas as curvas  $I \times V$  características das descargas obtidas com os plasmas de argônio, nitrogênio, metano e acetileno no tubo T1 (11 cm de diâmetro), respectivamente. As descargas foram obtidas para pressões de trabalho entre 4 a 4,5 Pa e em função da variação da intensidade de campo magnético. Para facilitar a visualização dos perfis  $I \times V$  das descargas citadas, foram usadas escalas iguais em todos os gráficos.

Pela Figura 4.13 nota-se que para o mesmo valor de corrente, a tensão da descarga depende do gás de trabalho. Porém o formato da curva  $I \times V$  é semelhante em todos os casos, indicando uma tendência crescente nos valores de corrente, da direita para a esquerda no gráfico, conforme é mostrado um aumento na intensidade de campo magnético aplicado (de 0 G a 90 G). Como foi discutido no Capítulo 2, a presença de campo magnético reduz a tensão da descarga de catodo oco.

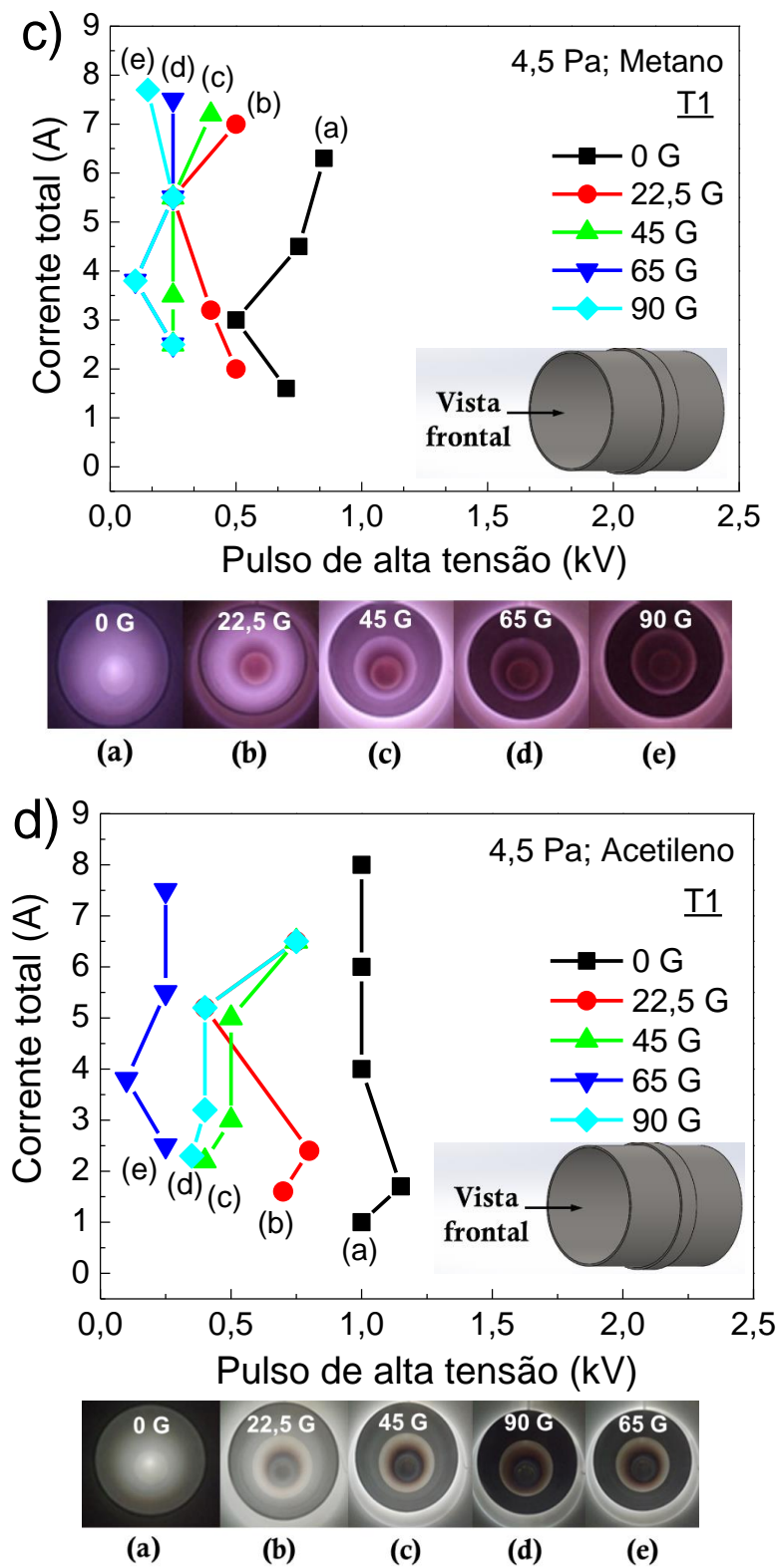
Figura 4.13 - Curvas IxV obtidas para a descarga de argônio (a), nitrogênio (b), metano (c) e acetileno (d) no tubo T1, em função da intensidade de campo magnético. Em detalhe é indicada a vista frontal no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T1 (c e d) e as fotografias obtidas do plasma são apresentadas na parte inferior.



(Continua)



Figura 4.13 - Conclusão



Fonte: Produção do autor.

Com o plasma de argônio, as descargas no tubo T1 foram estáveis e livres de oscilações nas emissões de luz. Acima de 90 G, a corrente total é muito alta e ultrapassa o fundo de escala do pulsador (o que pode danificar esta fonte). Com uma pressão de trabalho em aproximadamente 4 Pa (0,03 Torr, p.d=0,33 Torr.cm) o valor da corrente é ligeiramente maior se comparado a uma pressão de 2 Pa (0,015 Torr, p.d=0,165 Torr.cm).

Para CM acima de 65 G, a curva indica um aumento crescente no valor da corrente produzida pela descarga. O plasma observado durante o experimento esteve melhor confinado dentro do tubo para uma intensidade de campo de 90 G.

Nas descargas com o plasma de nitrogênio (Figura 4.13b) as correntes produzidas provocaram sobrecarga no pulsador RUP-4 do sistema 3IP-LAP. Uma característica observada nesta descarga é que acima de 22,5 G o plasma é difuso e se espalha para fora do tubo. O aumento na luminosidade do plasma é acompanhado pelo crescimento da corrente produzida pela descarga, com o aumento do CM aplicado. Por outro lado, sem a influência de campo magnético (0 G), o plasma de nitrogênio se mantém concentrado no interior do tubo, independente da tensão. A melhor condição de confinamento do plasma dentro do tubo foi observada com baixa intensidade de CM, por volta de 22 G no centro da câmara. Para um valor fixo em 1 kV, a corrente total cresce com o aumento da intensidade de CM.

A descarga com plasma de metano (Figura 4.13c) apresenta um padrão de confinamento do plasma que se altera com a aplicação de CM. A variação na luminosidade do plasma pode ser observada nas imagens adquiridas das descargas de catodo oco em função da intensidade de CM e que complementam a Figura 4.13c. Acima de 22,5 G o plasma é difuso, e se espalha para o exterior do tubo, independente da tensão aplicada. Esse espalhamento na emissão de luz do plasma para fora do tubo contribui para o aumento no valor da corrente total, como é mostrado no detalhe inferior da Figura 4.13c. Conforme se aumenta a intensidade de CM, perde-se o confinamento do plasma dentro do tubo, até que o plasma se

apaga completamente. Este efeito indica uma contribuição dos campos cruzados  $E \times B$  para o aumento da ionização fora do tubo [79]. A influência do CM é mais significativa para o confinamento do plasma em intensidades mais baixas, em torno de 22,5 G. Em todos os casos, no entanto, a presença de CM reduz a tensão de ruptura da descarga a 4,5 Pa (0,033 Torr; p.d=0,36 Torr cm).

Como foi abordado no início desta tese, o mecanismo que extingue o plasma no interior do tubo a uma determinada intensidade de CM, chamado de efeito *Cutoff* é um fenômeno característico de descargas de catodo oco [72, 75]. No caso da curva apresentada na Figura 4.13d, a descarga de catodo oco com plasma de acetileno exibe um comportamento similar ao da descarga com plasma de metano, como é possível de se observar pelas imagens obtidas do plasma (parte inferior). Como apresentado no Capítulo 2, o valor de CM responsável por extinguir o plasma dentro do tubo, também chamado de CM crítico, é dado em função da geometria do tubo (equação 2.3 da seção 2.4.1). Utilizando a equação 2.3 extraída de [72], para o tubo T1 deste experimento, o efeito *Cutoff* é observado a aproximadamente 27 G <sup>5</sup>. O valor calculado é uma boa aproximação do que aconteceu para os plasmas de metano e acetileno aqui obtidos na presença de CM, para uma tensão de cerca de 500 V, já que as imagens dos plasmas indicam uma perda de confinamento acima de 22,5 G. O plasma de acetileno apresenta padrão de confinamento bastante semelhante ao do plasma de metano. O efeito do CM é mais evidente com intensidade mais baixa, já que o efeito de confinamento é perdido acima de 22,5 G. Esta perda no confinamento contribui para o aumento da intensidade luminosa do plasma no exterior do tubo, produzindo altas correntes.

---

<sup>5</sup> Considerando que não há formação da coluna de plasma, logo  $a=0$ . Tem-se que:

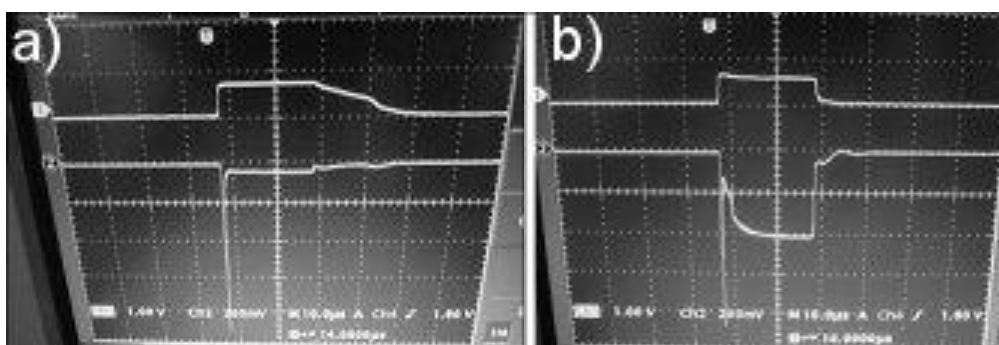
$B_{crítico} = (8mV/e)^{1/2} / (D/2)$ , sendo D o diâmetro do tubo em m.

$$B_{crítico} = \left( \frac{8 \cdot 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 500 \text{ V}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C}} \right)^{1/2} \cdot \frac{2}{0,11 \text{ m}} = 2,74 \times 10^{-3} \text{ T} \approx 27 \text{ G}$$

#### 4.3.1.2. Caso do tubo T2

Para a caracterização da descarga do tubo T2, manteve-se a pressão de trabalho que foi usada no caso do tubo T1, em aproximadamente 4 Pa. A pressão de trabalho acima de 4 Pa é ideal para se operar a descarga de argônio. Porém, na condição sem campo magnético (0 G), uma queda sutil na pressão de trabalho faz a descarga se apagar completamente. Na Figura 4.14a está ilustrado o perfil de corrente que foi adquirido numa pressão de trabalho de 3,8 Pa. Nesta condição, fica evidente o papel do CM na descarga. Assim que o CM está presente, a descarga se acende no interior do tubo, e uma condição ótima é mantida por alguns minutos. Como consequência da presença do CM, tem-se a mudança no formato da curva de corrente da descarga característica (Figura 4.14b). A presença de CM provoca o preenchimento do formato de onda da corrente durante a maior parte do pulso, como é possível notar na Figura 4.14b. Essa alteração é característica da descarga influenciada por CM e indica um melhor aproveitamento do pulso de alta tensão nesta condição de operação.

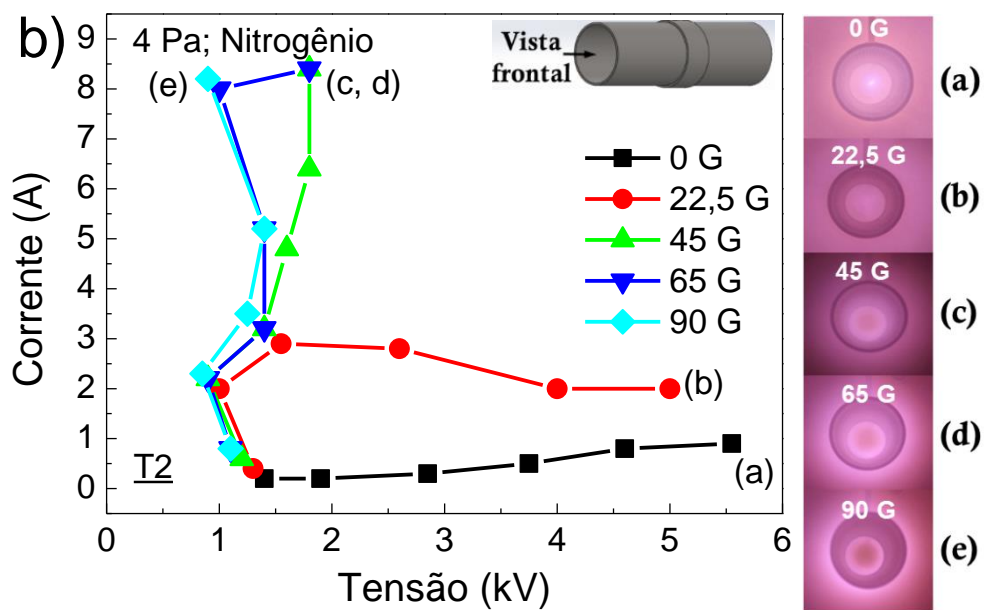
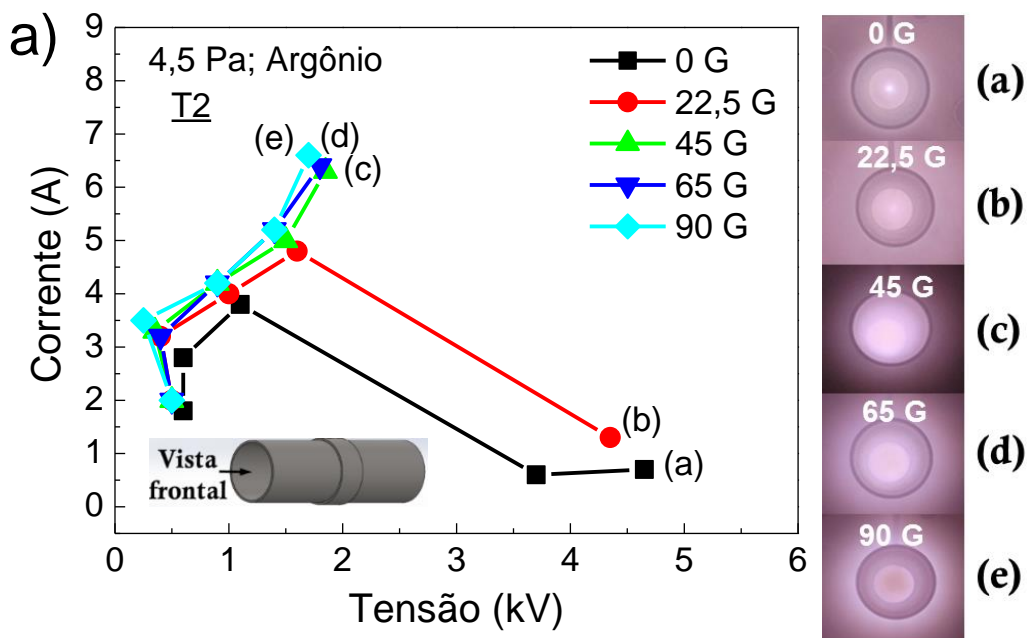
Figura 4.14 - Formato de onda do pulso de corrente total (abaixo) e alta tensão aplicado no tubo T2 com plasma de argônio (a) sem campo magnético (0 G) e (b) com campo magnético a 90 G (b). O fator de escala para a tensão e corrente é de 1 kV/V e 10 A/V, respectivamente.



Fonte: Produção do autor.

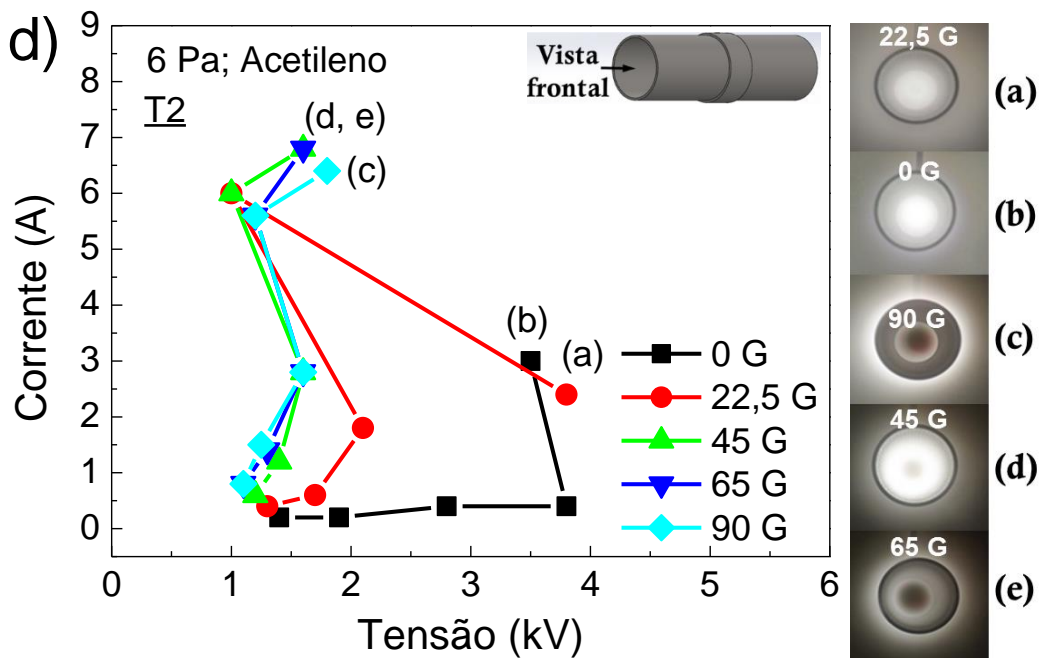
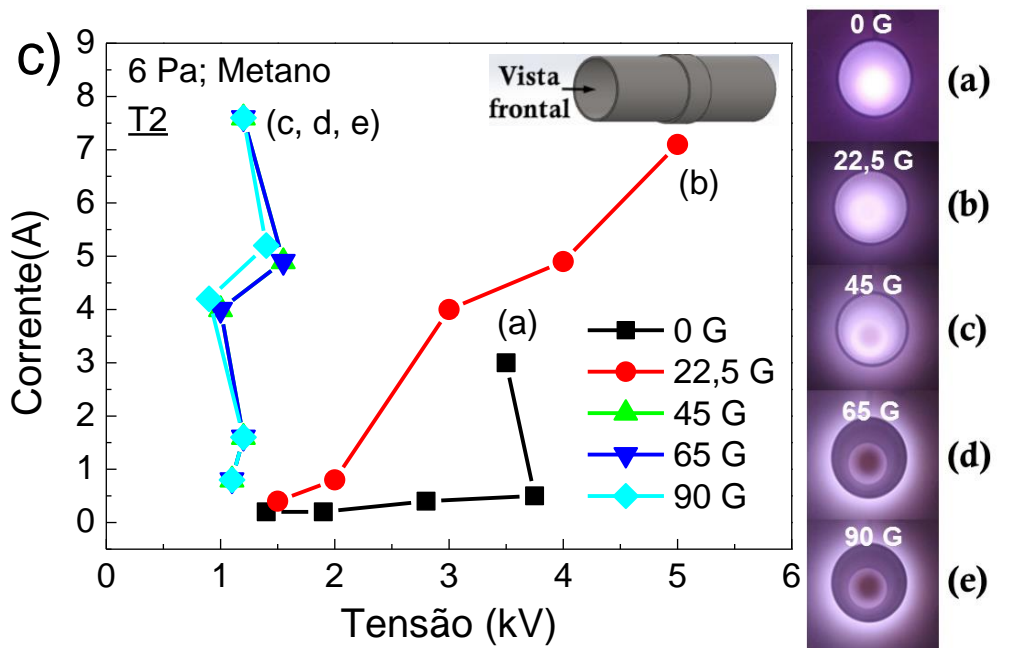
As curvas  $I \times V$  obtidas para as descargas produzidas no tubo T2 são mostradas na Figura 4.15.

Figura 4.15 - Curvas IxV obtidas para a descarga de argônio (a), nitrogênio (b), metano (c) e acetileno (d) no tubo T2, em função da intensidade de campo magnético. Em detalhe é indicada a vista frontal no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T2 e à direita as fotografias correspondentes a cada plasma.



(Continua)

Figura 4.15 - Conclusão



Fonte: Produção do autor.

No tubo T2 com 4 cm de diâmetro, a formação das descargas do tipo catodo oco com plasmas de argônio, nitrogênio, metano e acetileno foram favorecidas para CM acima de 22,5 G. O modo de descarga de catodo oco não foi observada no

caso sem CM e para CM de baixa intensidade (22,5 G) para os gases argônio e nitrogênio.

Na condição sem campo magnético (0 G), logo no início da descarga com plasma de argônio (Figura 4.15a) há uma queda brusca no valor da corrente total, acompanhada de uma diminuição acentuada na emissão de luz dentro do tubo. Esta mesma condição se repete para campos de baixa intensidade (22,5 G), onde também foi observada uma queda no valor da corrente acompanhada de uma diminuição no brilho da coluna de plasma dentro do tubo. Para intensidades mais altas de CM, entre 45 G e 65 G, a corrente da descarga varia linearmente com o CM. Nestas mesmas condições, o plasma permanece bem confinado no interior do tubo, durante toda a descarga, apresentando uma corrente de até 6,5 A. Com campos ainda mais fortes (em torno de 90 G) há uma diminuição considerável no brilho da coluna de plasma, independente da tensão aplicada. A maior parte da corrente total é atribuída ao brilho do plasma formado no exterior do tubo.

Com plasma de nitrogênio (Figura 4.15b), no caso sem CM e aplicando-se 22,5 G, após o início da descarga, quase não há variação na corrente. Na condição sem campo magnético (0 G) a corrente é muito baixa, caracterizando uma descarga luminescente de baixa corrente no interior do tubo. Para campos de baixa intensidade (22,5 G), após alguns instantes a corrente cai e o confinamento do plasma no interior do tubo é perdido. Para 45 G, há um crescimento linear no valor da corrente e a coluna de plasma permanece concentrada dentro do tubo. Já na faixa de 65 G, ocorre efeito similar de crescimento no valor da corrente, porém o plasma também se espalha para o exterior do tubo. Embora o crescimento da corrente total seja linear em 90 G, observa-se que há perda de confinamento da coluna de plasma de nitrogênio, dentro do tubo.

Para as descargas de metano (Figura 4.15c) são produzidas correntes muito baixas quando operadas sem ação de campo magnético (0 G). Descargas com correntes mais altas (até 7,5 A) são produzidas com campos de alta intensidade (90 G). Porém, nesta condição, as descargas são instáveis e as oscilações do plasma são

bastante frequentes. Com CM de 22,5 G o crescimento da corrente total é aproximadamente linear. O confinamento do plasma no interior do tubo melhora nitidamente com a presença de CM, o que se verifica pelo aumento do brilho da coluna de plasma dentro do tubo, e correntes mais altas são obtidas. Com 45 G e 65 G as curvas se sobrepõem. Com campos mais fortes (65 G e 90 G) o brilho do plasma observado é difuso, espalhando-se para o exterior do tubo.

Para as descargas de acetileno, o perfil de corrente produzida em função do CM é mostrado na Figura 4.15d. Na ausência de campo magnético (0 G), a corrente produzida pela descarga é muito baixa, e a descarga é bastante instável. A aplicação de CM durante o experimento melhora nitidamente a estabilidade da descarga, intensificando o brilho da coluna de plasma dentro do tubo. O melhor padrão de emissão de luz do plasma confinado dentro do tubo é obtido com 45 G. Com 65 G, o crescimento da corrente é aproximadamente linear; o confinamento é perdido e há uma tendência do plasma em se espalhar para fora do tubo. Para 90 G, um efeito similar é observado no padrão de emissão de luz do plasma de acetileno.

Para as tensões em torno de 1 kV, como as tensões das descargas que foram produzidas nos experimentos com o tubo T2, o efeito *Cutoff* não foi observado. Aplicando as informações na equação 2.3, o CM crítico para causar o efeito de saturação na descarga seria observado em aproximadamente 107 G<sup>6</sup>. Este valor é um pouco acima do limite de operação do nosso sistema. Em aproximadamente 90 G ainda há um plasma de brilho bem tênue no interior do tubo T2.

---

<sup>6</sup> Tem-se que:

$$B_{\text{crítico}} = (8mV/e)^{1/2}/(D/2), \text{ sendo } D \text{ o diâmetro do tubo em m.}$$

$$B_{\text{crítico}} = \left( \frac{8 \cdot 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 1000 \text{ V}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C}} \right)^{1/2} \cdot \frac{2}{0,04 \text{ m}} = 0,010 \text{ T} \approx 107 \text{ G}$$



#### 4.3.1.3. Caso do tubo T3

A formação da descarga em tubos menores requer que a pressão do gás de trabalho seja maior que a convencional. Nos experimentos com o gás nitrogênio, não foi possível obter a curva IxV característica da descarga de catodo oco. Os dados não foram coletados porque o gás nitrogênio exige pressões de trabalho ainda mais elevadas, acima de 9 Pa ( $p.d > 0,14 \text{ Torr.cm}$ ) para que se estabeleça a condição de confinamento da coluna de plasma no interior do tubo. Devido ao limite de bombeamento das bombas mecânica e difusora em operação no sistema 3IP-LAP, é inviável trabalhar acima dessa faixa de pressão.

A única condição de confinamento registrada durante o experimento correspondeu ao padrão de descarga mostrado na Figura 4.16. Com uma pressão de trabalho entre 9-10 Pa, e aplicando-se 65 G de intensidade de campo magnético, foi produzida uma descarga com pulsos de 1,4 kV e corrente de 7,2 A. Abaixo deste valor de tensão, não houve produção da descarga de nitrogênio no interior do tubo T3.

Figura 4.16 - Condição de confinamento do plasma de nitrogênio observada para o tubo T3, com campo magnético de 65 G.

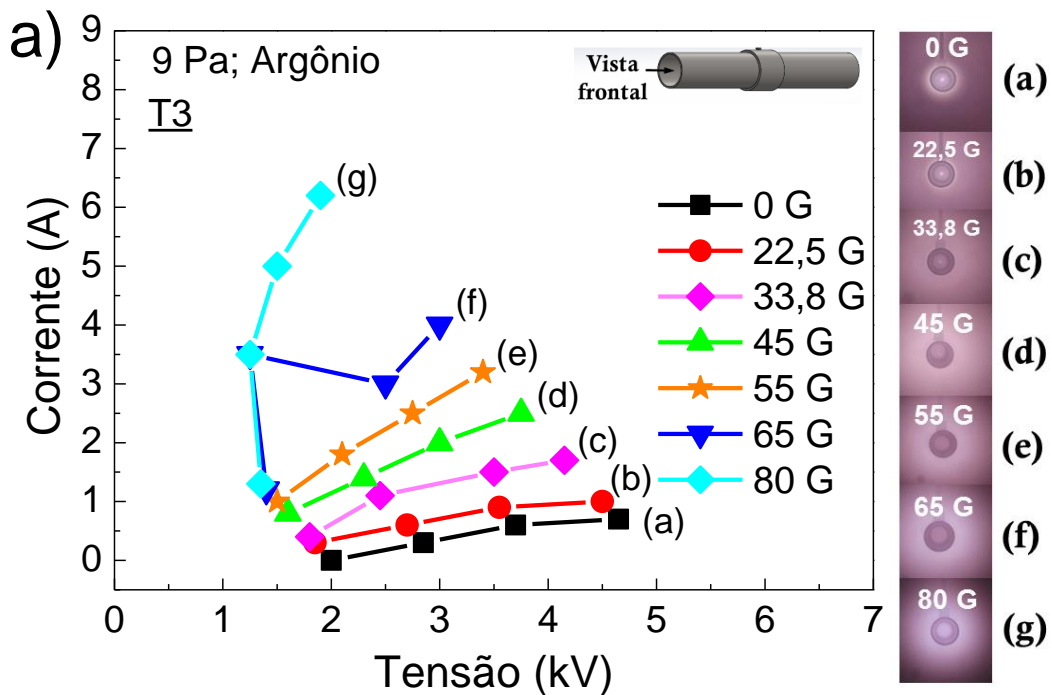


Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.17 é apresentada a curva IxV obtida para o tubo T3 (2 cm de diâmetro), para os gases argônio, metano e acetileno. A partir deste ponto do trabalho, foi usada uma nova fonte para as bobinas do sistema 3IP-LAP. Nesta

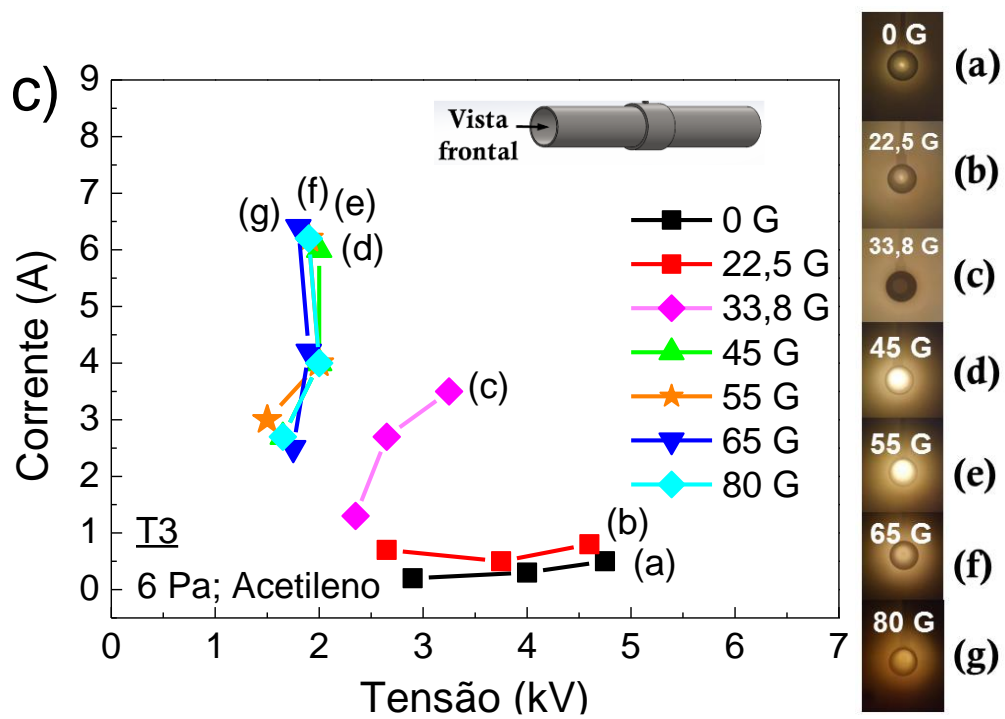
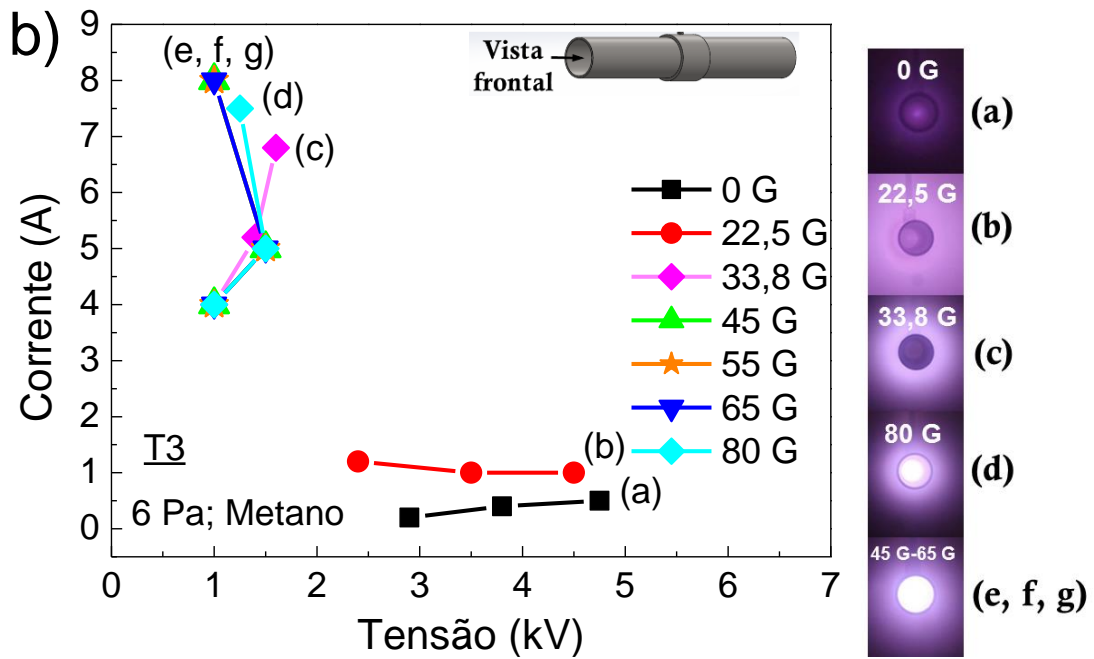
fonte, a tensão é gerada por meio do ajuste de corrente. É por isso que mais valores incrementais de campo magnético (0 G; 22,5 G; 33,8 G; 45 G; 55 G; 65 G e 80 G) serão apresentados no decorrer da discussão do tubo T3.

Figura 4.17 - Curvas IxV obtidas para a descarga de argônio (a), metano (b) e acetileno (c) no tubo T3, em função da intensidade de campo magnético. Em detalhe é indicada a vista frontal no tubo em perspectiva, mostrando o sentido de observação do plasma no interior do tubo T3 e à direita as fotografias correspondentes a cada plasma.



(Continua)

Figura 4.17 - Conclusão



Fonte: Produção do autor.

Nas descargas de argônio no tubo T3 (Figura 4.17a) a 9 Pa (0,07 Torr; p.d= 0,14 Torr.cm) o modo de descarga do tipo catodo oco é observado para campos mais fortes, acima de 80 G. Nesta condição, o brilho da coluna de plasma é bem tênue. Para as demais curvas, não se observa a formação da coluna de plasma no interior do tubo. Essa condição é observada entre 0 G e 65 G.

Na Figura 4.17b, as correntes produzidas pela descarga de metano no tubo T3 sem CM (0 G) e CM fraco (22,5 G) apresentaram corrente muito baixa e aproximadamente constante. Esse comportamento caracteriza o modo de descarga convencional, do tipo luminescente, no interior da cavidade cilíndrica formada a 6 Pa (p.d=0,09 Torr.cm). Comparada às curvas características do plasma de argônio, há uma mudança nítida no modo de descarga com plasma de metano para CM acima de 22,5 G. A curva indica uma tendência de aumento crescente nos valores de corrente da descarga com o aumento da intensidade de CM. À direita do gráfico é mostrado o confinamento magnético do plasma de metano no tubo T3. O que se pode destacar é a melhora significativa no confinamento do plasma a partir de 45 G, como é mostrado nas imagens laterais (d) e (e, f, g). Esse aumento acentuado nos valores de corrente produzida é nitidamente atribuído à formação da descarga do tipo catodo oco no interior do tubo T3.

Na Figura 4.17c são mostradas as curvas IxV para as descargas com plasma de acetileno. Neste caso, quando campos de baixa intensidade são aplicados (0-33,8 G), o efeito na formação da coluna de plasma é quase imperceptível. No entanto, o aumento na corrente observado na faixa de 33,8 G, indicada em (c) pode ser atribuído à formação do plasma no exterior do tubo, como é mostrado pela emissão de luz nesta imagem. A principal mudança acontece por volta de 45 G, onde o plasma de acetileno é visivelmente confinado dentro do tubo, como se observa na imagem em (d) acompanhado de aumento no valor da corrente. As curvas de corrente para 45 G, 55 G, 65 G e 80 G praticamente se sobrepõem, resultando também em um padrão de confinamento semelhante, como são mostrados pelo padrão de emissão de luz do plasma nas imagens de (d) a (g). As fotografias nas imagens (f) e (g) foram obtidas no término do experimento, quando a deposição de

carbono já era acentuada, o que interfere na visualização correta da cor verdadeira do brilho do plasma.

No caso do tubo T3, não foi registrado o efeito de saturação na descarga em decorrência da aplicação de CM. Para o tubo T3, o efeito *Cutoff* ocorreria em torno de 302 G <sup>7</sup>, o que não pode ser observado nesta tese, dada as limitações do nosso sistema de bobinas.

De maneira geral, em todos os experimentos acima descritos foi visto que o plasma exhibe diferentes padrões de confinamento sob efeito de  $E \times B$  utilizando uma mesma geometria tubular (para um mesmo tubo T1, T2 ou T3). Porém, com nítidas diferenças conforme o tipo do gás de trabalho. É possível que isso aconteça devido às diferenças na energia de ionização para os respectivos gases de trabalho. Além disso, há o deslocamento da curva  $I \times V$  obedecendo a relação de Paschen (p.d), considerando o tipo de gás, a geometria do tubo e a pressão de operação do experimento. Sendo assim, para um mesmo cenário produzido por uma dada intensidade de campo magnético  $B$  os eventos de ionização dependerão, logicamente, desta relação, como foi mostrado pelas curvas discutidas.

O efeito de catodo oco pode ser considerado como uma configuração não magnética na qual os elétrons sofrem múltiplas reflexões na bainha, levando ao consumo efetivo da energia dos elétrons via ionização [77]. A principal contribuição do CM para a descarga ocorre em pressões de trabalho mais baixas, nas quais o efeito pendular, responsável pela descarga de catodo oco, não é tão evidente. Isso acontece porque em pressões muito baixas o caminho livre médio (distância média percorrida por um átomo ou íon entre colisões) é muito grande, logo as colisões são muito improváveis. De maneira similar ao que acontece com o

---

<sup>7</sup> Tem-se que:

$$B_{\text{crítico}} = \left( \frac{8 \cdot 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2000 \text{ V}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C}} \right)^{1/2} \cdot \frac{2}{0,02 \text{ m}} = 0,03 \text{ T} \approx 302 \text{ G}$$

efeito pendular, a configuração de garrafa magnética produz uma região dentro do tubo em que os elétrons ficam presos. Essa região é dada pela diferença de potencial elétrico dentro do tubo, propiciando o movimento oscilatório, nos quais os elétrons são refletidos entre as paredes do tubo.

#### 4.3.2. Análise das deposições de DLC no interior de tubos (Fase 4) sob as condições otimizadas na Fase 3

As informações que serão apresentadas nesta seção sobre a estrutura química, uniformidade e propriedades de superfície dos filmes de DLC fornecem indicativos para caracterizar este método diferenciado de deposição em tubos usando CM. Na Tabela 4.5 a seguir, estão descritos os parâmetros dos experimentos de deposição realizados nos três grupos de amostras tubulares: tubos T1, T2 e T3. Os parâmetros foram extraídos das curvas IxV características das descargas sob efeito de  $ExB$  e dos padrões de confinamento apresentados para cada gás de trabalho na Fase 3 da seção anterior. A tensão das descargas variou entre 1,5 kV a 2 kV.

Tabela 4.5 - Condições experimentais para deposição de DLC no interior dos tubos, na Fase 4.

Tubo	Etapa	Pressão de trabalho (Pa)	Tempo (min)	Intensidade de campo magnético (G)
T1	Ar	4,0	15	0
	N <sub>2</sub>	4,5	60	0
	CH <sub>4</sub>	4,5	30	0
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,5	30	0
T1	Ar	4,5	15	22,5
	N <sub>2</sub>	4,5	60	22,5
	CH <sub>4</sub>	4,5	30	22,5
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,5	30	22,5
T2	Ar	4,5	20	45,0
	N <sub>2</sub>	4,0	60	45,0
	CH <sub>4</sub>	6,0	20	45,0
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6,0	20	45,0
T3	Ar	7,0	20	65,0
	CH <sub>4</sub>	7,0	20	50,0
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7,0	20	55,0

Fonte: Produção do autor.

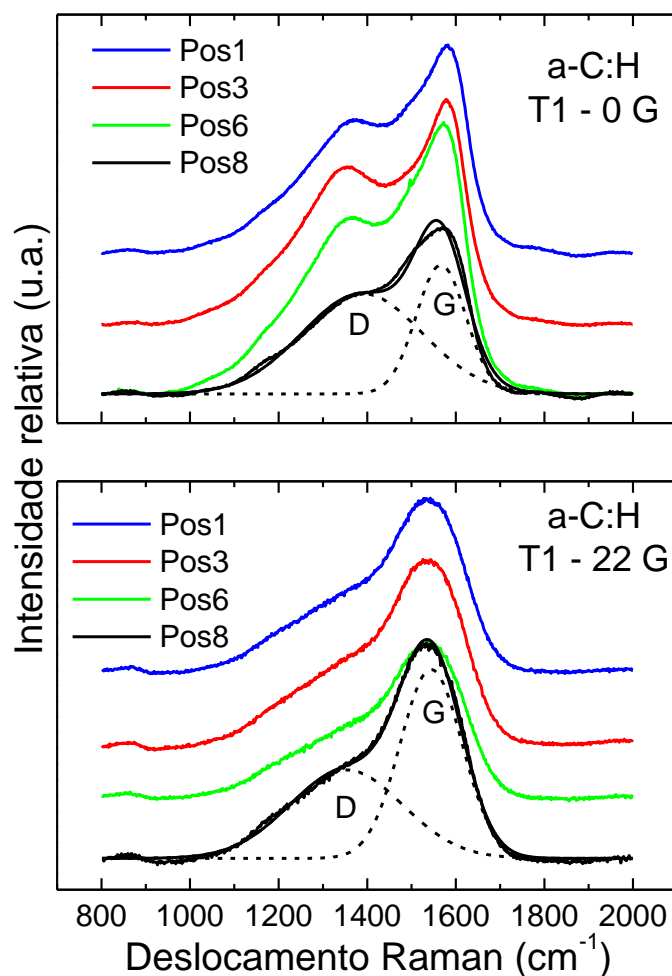
A eficiência do uso de CM no processo de deposição de filmes de DLC necessita ser comprovada através da comparação do processo 3IP&D sem CM e com CM. É válido ressaltar neste ponto da tese que apenas para o tubo T1 foram obtidas condições de descarga favoráveis para se operar sem CM. No caso do tubo T2, um ligeiro decréscimo na pressão de trabalho perturbava o sistema, não sendo possível, portanto, realizar a deposição sem CM. Isso, de fato, reforça a necessidade de se operar o processo 3IP&D com CM a fim de se obter condições mais estáveis, livres de oscilações e interferências na descarga, como os arcos elétricos que foram frequentes na maioria dos experimentos.

#### **4.3.2.1. Casos sem campo magnético e com campo magnético no tubo T1**

Para o tubo T1 as descargas com plasmas de argônio, nitrogênio, metano e acetileno ficaram estáveis durante todo o experimento de deposição. Após os experimentos, foi verificado que os filmes de DLC foram depositados uniformemente nas condições sem CM (0 G) e com CM (22,5 G). Os filmes apresentaram superfície uniforme tanto nas amostras de aço polidas e nas lâminas de silício, quanto na superfície interna do próprio tubo.

Os filmes de DLC hidrogenados (a-C:H) que foram depositados no caso do tubo T1 apresentaram dois picos característicos no espectro visível (514 nm), a banda D centrada em torno de  $1360\text{ cm}^{-1}$  e a banda G em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  [1, 89]. Os espectros Raman dos filmes de DLC obtidos são apresentados na Figura 4.18.

Figura 4.18 - Espectros Raman dos filmes de a-C:H depositados sem CM (0 G) e com CM (22 G) em função da posição no interior do tubo T1. As linhas pontilhadas representam as deconvoluções das bandas D e G.



Fonte: Produção do autor.

De maneira geral, na Figura 4.18 observa-se que a intensidade da banda D é nitidamente reduzida quando se aplica CM durante a deposição.

Os resultados dos ajustes obtidos para os espectros dos filmes de DLC depositados sem CM (0 G) e com CM (22 G) são apresentados na Tabela 4.6.



Tabela 4.6 - Posição, largura e intensidade das bandas D e G dos espectros dos filmes depositados no tubo T1 sem CM (0 G) e com CM (22 G).

<b>Deposição sem CM (0 G)</b>						
Posição dentro do tubo	Posição banda D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM banda D (cm <sup>-1</sup> )	Posição banda G (cm <sup>-1</sup> )	FWHM banda G (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	%H
Pos-1	1381,743	336,011	1564,948	127,577	0,769	27,4±0,28
Pos-3	1375,701	335,317	1565,999	125,021	0,878	*
Pos-6	1382,596	345,672	1571,323	114,814	0,910	*
Pos-8	1374,266	322,960	1556,844	140,662	0,689	28,4±2,94
<b>Deposição com CM (22 G)</b>						
Posição dentro do tubo	Posição banda D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM banda D (cm <sup>-1</sup> )	Posição banda G (cm <sup>-1</sup> )	FWHM banda G (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	%H
Pos-1	1367,770	318,834	1562,624	133,282	0,845	21,05±8,62
Pos-3	1355,586	301,953	1545,415	167,393	0,502	*
Pos-6	1356,297	302,399	1546,651	169,026	0,498	*
Pos-8	1353,134	299,365	1544,404	163,315	0,475	*

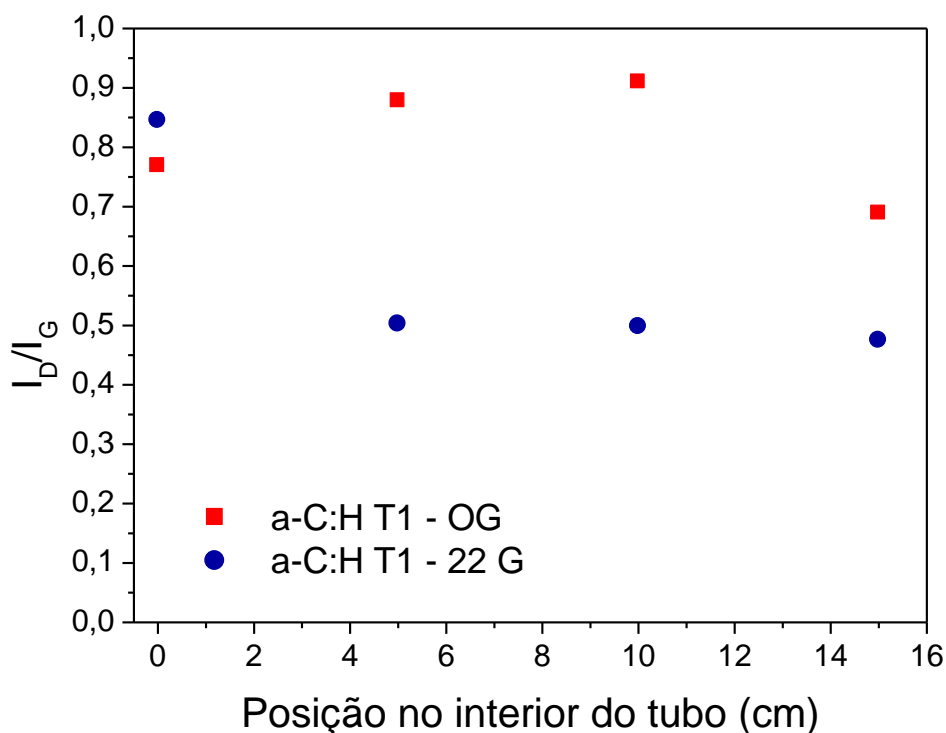
Fonte: Produção do autor.

Com relação à hidrogenação, na Tabela 4.4 foi acrescentada uma coluna com os valores de teor de hidrogênio presente nos filmes de DLC, que foram calculados utilizando-se a equação 2.1. Como discutido no Capítulo 2, os cálculos só podem ser validados para resultados acima de 20 %at. H. As células indicadas com um (\*) correspondem aos valores calculados que são inferiores a 20 %at. H. No entanto, é possível notar que houve uma pequena redução na hidrogenação do filme de DLC depositado na amostra de posição #1, localizada na extremidade ao fundo (0 cm) do tubo T1, no caso com CM.

Como é mostrado na Tabela 4.6, houve uma redução considerável no valor da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> calculada para os filmes de DLC do segundo experimento (22 G). A variação na razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> é apresentada na Figura 4.19. Acompanhando a disposição das amostras no interior do tubo T1, a razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> foi reduzida de 0,845 para o

filme depositado na extremidade ao fundo do tubo (Pos#1= 0 cm), para 0,475, valor calculado para a amostra posicionada na parte da frente do tubo (Pos#8=15 cm). Este resultado é atribuído à desordem na estrutura das ligações de C-C, e pode ser usado como um indicativo de melhoria na dureza superficial dos filmes [58].

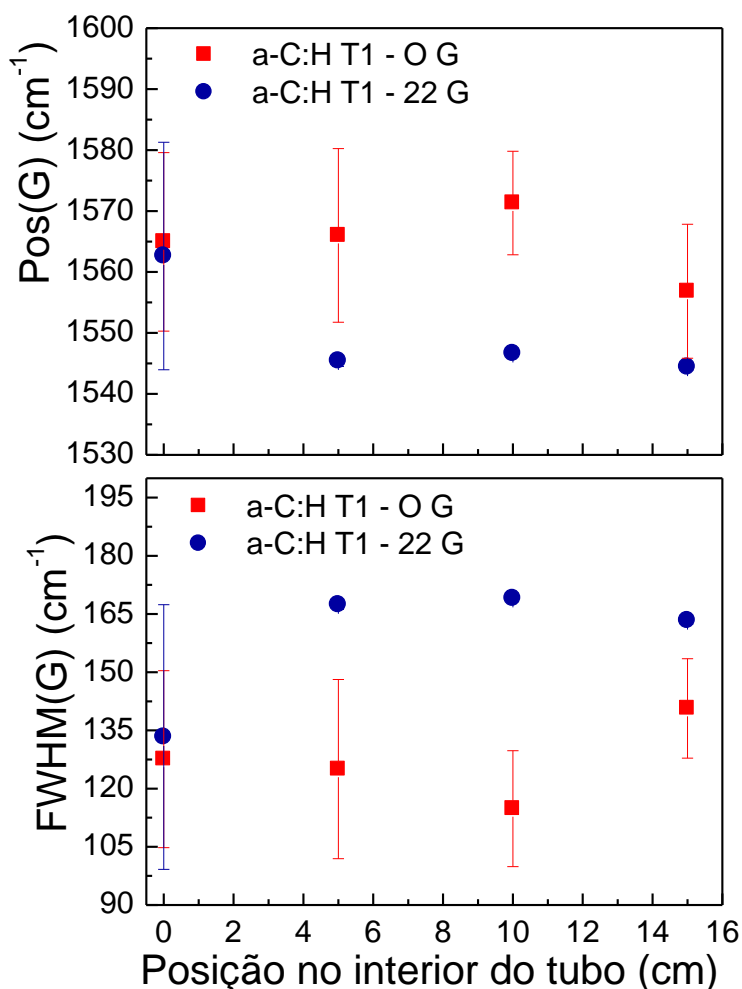
Figura 4.19 - Razão  $I_D/I_G$  dos filmes de a-C:H depositados sem CM (0 G) e com CM (22 G) em função da posição no interior do tubo T1.



Fonte: Produção do autor.

Além disso, no caso de deposição com CM a posição da banda G é deslocada para menores comprimentos de onda em comparação aos filmes de DLC depositados sem CM (0 G). Essas variações, na posição da banda G e também da sua largura (FWHM), são mostradas na Figura 4.20.

Figura 4.20 - Posição da banda G e largura a meia altura (FWHM) da banda G dos filmes de a-C:H depositados sem CM (0 G) e com CM (22 G) em função da posição no interior do tubo T1.



Fonte: Produção do autor.

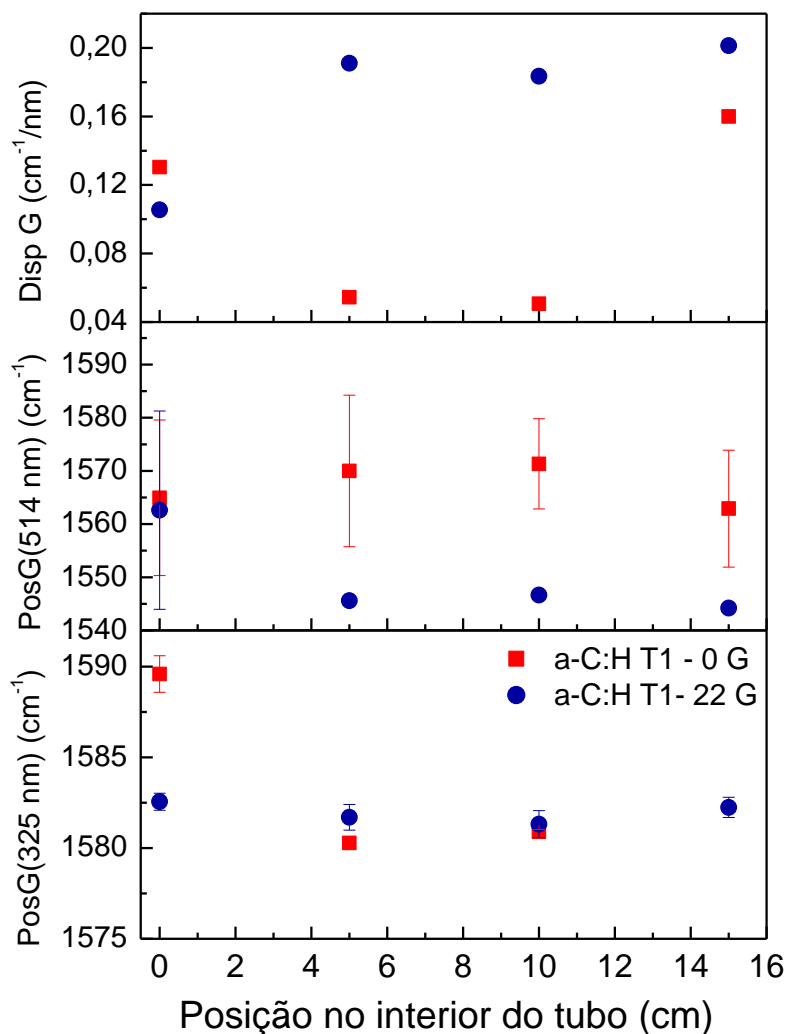
Com o uso de CM a posição da banda G é deslocada para menores comprimentos de onda, acompanhada de uma redução na razão  $I_D/I_G$ . Além disso, há um alargamento da banda G, o que indica desordem estrutural dos filmes. Esse deslocamento da banda G para frequências menores é um indicativo do aumento do teor de ligações do tipo  $sp^3$  nos filmes de a-C:H [1, 58]. Dessa maneira, a ionização favorecida pelo processo de deposição 3IP&D com CM pode estar contribuindo para o aumento do teor de ligações C-C na configuração  $sp^3$ .

Dois parâmetros associados à medida de desordem em um filme de carbono são a largura da banda G ( $FWHM$ ) e a dispersão da banda G ( $DISP_G$ ). A largura  $FWHM$  é sensível à desordem estrutural, proveniente do ângulo entre as ligações e o comprimento de suas distorções. Já a  $DISP_G$  mede a desordem topológica, relacionada ao tamanho e distribuição do formato dos aglomerados de  $sp^2$  [58, 67].

Nos filmes de carbono não hidrogenados (a-C), ambos os parâmetros aumentam com o aumento da desordem no filme. Esta, por sua vez, está relacionada a uma maior concentração de ligações  $sp^3$ , densidade e propriedades mecânicas [58], o que também é válido para os filmes com teor de hidrogênio entre 20-30%at., como os filmes depositados nesta tese por 3IP&D.

Na Figura 4.21 é comparado o espectro Raman no UV usando um laser de 325 nm e com o espectro no VIS (514 nm), para os filmes a-C:H depositados no tubo T1, além de ser apresentada a variação de dispersão da banda G utilizando estes dois comprimentos de onda. Com a redução da energia de excitação do laser de 514 nm para 325 nm, a posição da banda G é deslocada para maiores comprimentos de onda. Essa dispersão na posição da banda G evidencia o aumento do grau de desordem dos filmes [58, 63]. Filmes mais desordenados apresentam uma maior dispersão da banda G, o que significa que o grau de dispersão é proporcional ao grau de desordem [58, 66, 67]. Na Figura 4.21, a dispersão da banda G, calculada utilizando a equação 3.3, é apresentada em função da posição do filme no interior do tubo T1.

Figura 4.21 - Variação da dispersão do pico G, da posição de G para 514 nm (VIS) e da posição de G para 325 nm (UV) em função da posição do filme de DLC no interior do tubo T1, depositado sem CM (0 G) e com CM (22 G).



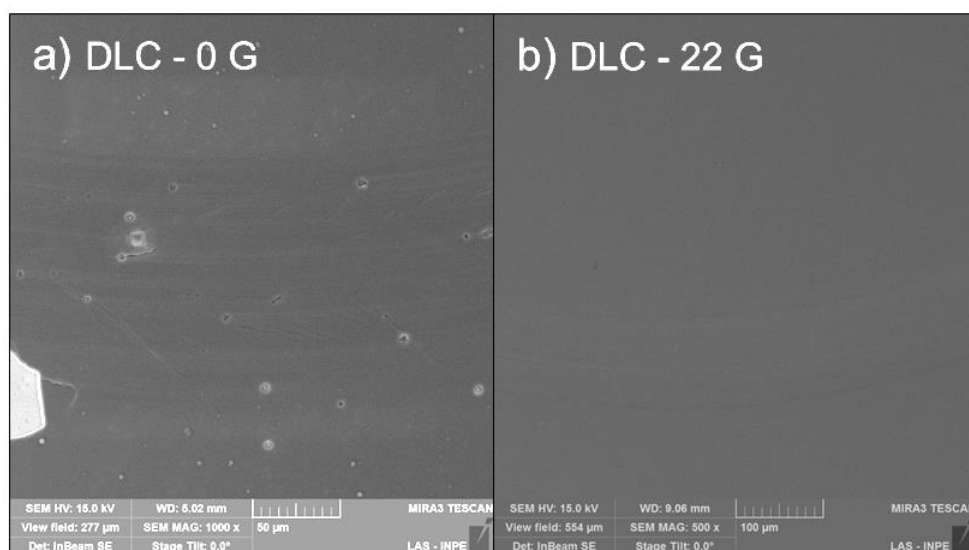
Fonte: Produção do autor.

A posição da banda G aumenta com a redução da energia de excitação do laser de 514 nm para 325 nm. Para o experimento realizado sem CM (0 G), as amostras localizadas nas bordas do tubo (Pos#1= 0 cm e Pos#8= 15 cm) apresentam filmes mais desordenados que as do centro. No segundo experimento a 22 G, o CM presente durante a deposição promoveu o crescimento de filmes com maior grau de desordem que no caso anterior. Neste caso, o grau de desordem pode ser considerado semelhante, independentemente da localização do filme no interior do tubo.

Como foi visto no Capítulo 2, o efeito de borda é um problema bastante comum nos tratamentos 3IP em tubos [36]. Os elétrons mais energéticos podem escapar da região de confinamento produzida pela geometria de garrafa magnética, movimentando-se na direção axial para o exterior do tubo. Esses elétrons seguem uma trajetória dada pelas linhas de campo e contribuem para a ionização do gás, o que explicaria a formação de plasma fora do tubo [26, 52, 79]

Na Figura 4.22, são mostradas as morfologias típicas dos filmes de DLC, para os casos: a) sem CM (0G) e b) com CM (22 G). As imagens são de filmes de DLC depositados sobre o aço e foram obtidas por MEV.

Fig. 4.22 - Morfologia dos filmes de DLC depositados sobre amostras de aço no interior do tubo T1: a) experimento sem CM (0 G) aumento de 1000 X; b) experimento com CM (22 G) aumento de 500 X.



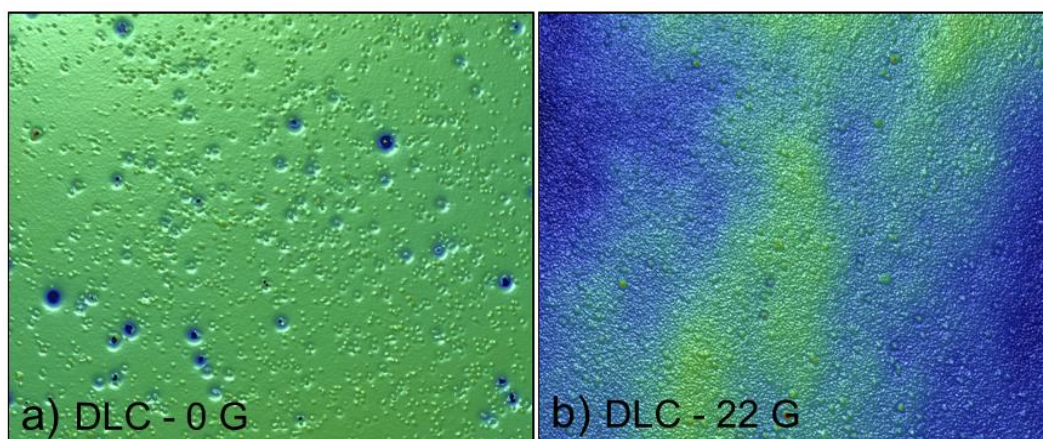
Fonte: Produção do autor.

A partir das micrografias obtidas por MEV, na Figura 4.22a, pode-se observar a presença de defeitos na superfície do filme de DLC, na forma de pequenos poros distribuídos pela superfície do filme, no caso sem CM. Esse tipo de defeito foi observado na superfície de todas as amostras com filme de DLC depositado utilizando o modo de descarga padrão (0 G). Por outro lado, quando a deposição

foi realizada com CM os filmes de DLC obtidos apresentaram uma superfície totalmente limpa, livre de defeitos aparentes (Figura 4.22b).

Essa diferença na rugosidade é mais perceptível ao se analisar a superfície dos filmes de DLC depositados sobre as amostras de silício. Na Figura 4.23 é mostrada a imagem 3D de topo da superfície típica dos filmes de DLC. Para tanto, já que o filme de DLC reproduz a rugosidade do substrato, foram selecionados os filmes depositados sobre as amostras de silício que já possuem rugosidade baixa. Com isso, foi possível analisar o efeito direto do CM no próprio filme, minimizando as influências de irregularidades ocasionais que são comuns nos processos de preparação metalográfica dos substratos de aço.

Fig. 4.23 - Imagens 3D de topo obtidas por perfilometria óptica das superfícies dos filmes de DLC depositados sobre lâmina de silício no caso a) sem CM (0 G) e b) com CM (22 G).



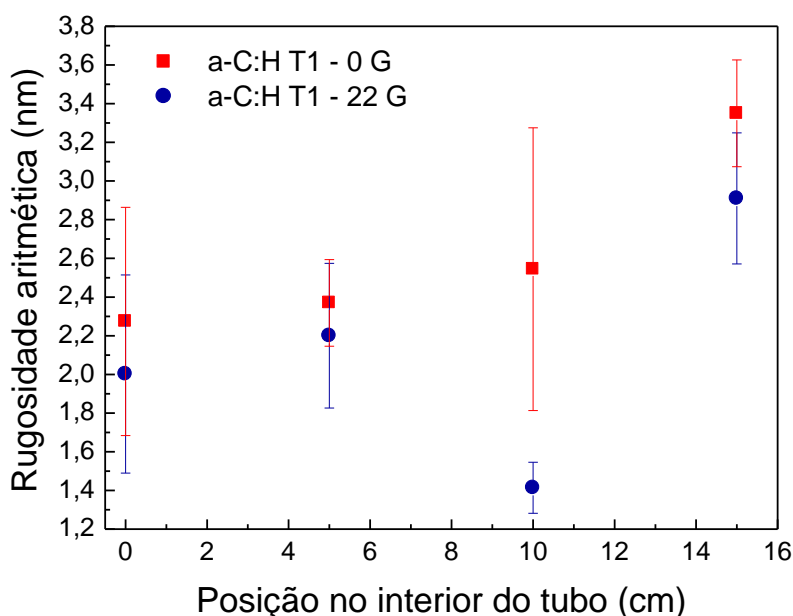
Fonte: Produção do autor.

Analisando a Figura 4.23 fica evidente que o uso de CM durante o processo 3IP&D reduziu significativamente a presença de defeitos na superfície dos filmes. Uma modificação importante está relacionada à rugosidade total  $R_T$  dos filmes. Embora, nas imagens acima, o valor de rugosidade aritmética  $R_a$  seja semelhante, a principal característica modificada com o uso de CM foi a rugosidade total  $R_T$ . A rugosidade  $R_T$  relaciona a distância vertical máxima entre os picos e vales da superfície em análise. Na Figura 4.23a, o filme apresentou uma rugosidade  $R_T$  igual

a 242 nm, enquanto que para o filme de DLC representado na Figura 4.23b obteve-se uma rugosidade  $R_T$  igual a 38 nm. Essa característica exibida pelos filmes depositados sem CM (0 G), quanto a medidas de  $R_T$ , reforça a presença de defeitos na forma de poros distribuídos pela superfície do DLC, tanto nas amostras de aço analisadas por MEV, na Figura 4.22, quanto nas amostras de silício.

Os valores de rugosidade aritmética  $R_a$  foram medidos por perfilometria óptica em todas as amostras de silício com filme de DLC em uma área de  $229 \mu\text{m} \times 301 \mu\text{m}$ . Os valores de rugosidade  $R_a$  para os dois casos experimentais são comparados na Figura 4.24.

Figura 4.24 - Variação da rugosidade aritmética ( $R_a$ ) do filme de DLC em função da posição da amostra de silício no interior do tubo T1, depositado sem CM (0 G) e com CM (22 G).



Fonte: Produção do autor.

Em ambos os experimentos, os filmes apresentaram características similares, independentemente da posição no interior do tubo, exceto na posição #6, correspondente à 10 cm no interior do tubo. Os valores de rugosidade das amostras confirmam essa característica na morfologia dos filmes de DLC que foram obtidos.

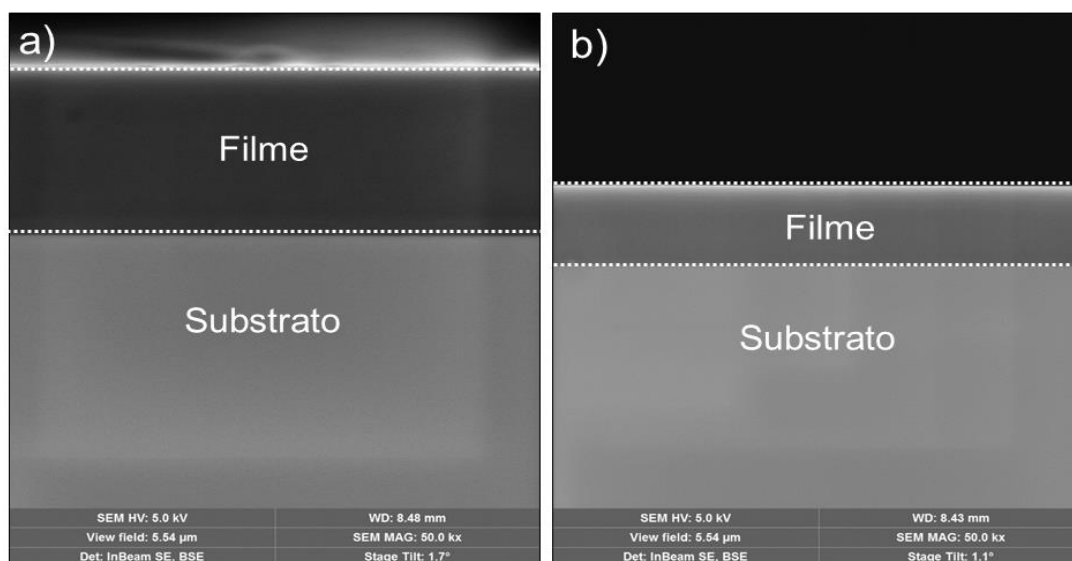


Considerando a mesma posição no interior do tubo, os filmes de DLC depositados por 3IP&D com CM apresentaram valores inferiores de rugosidade.

Nos processos de 3IP de nitrogênio empregado em tubos de aço inoxidável, é comum obter o aumento da rugosidade causada pelo bombardeamento intenso de íons em sua superfície [52]. Nos processos de deposição aqui discutidos, diferentemente, foi observada uma redução na rugosidade dos filmes de DLC depositados com CM no interior do tubo, quando comparado ao filme depositado sem CM.

Na Figura 4.25 são apresentadas as micrografias das seções transversais dos filmes de DLC depositados sobre as lâminas de silício no tubo T1 para o caso sem CM (0 G) e com CM (22 G), respectivamente. As imagens foram adquiridas por MEV por emissão de campo. Em ambos os casos experimentais, não foram observados defeitos aparentes na estrutura transversal dos filmes de DLC e estes estão bem aderidos ao substrato de silício.

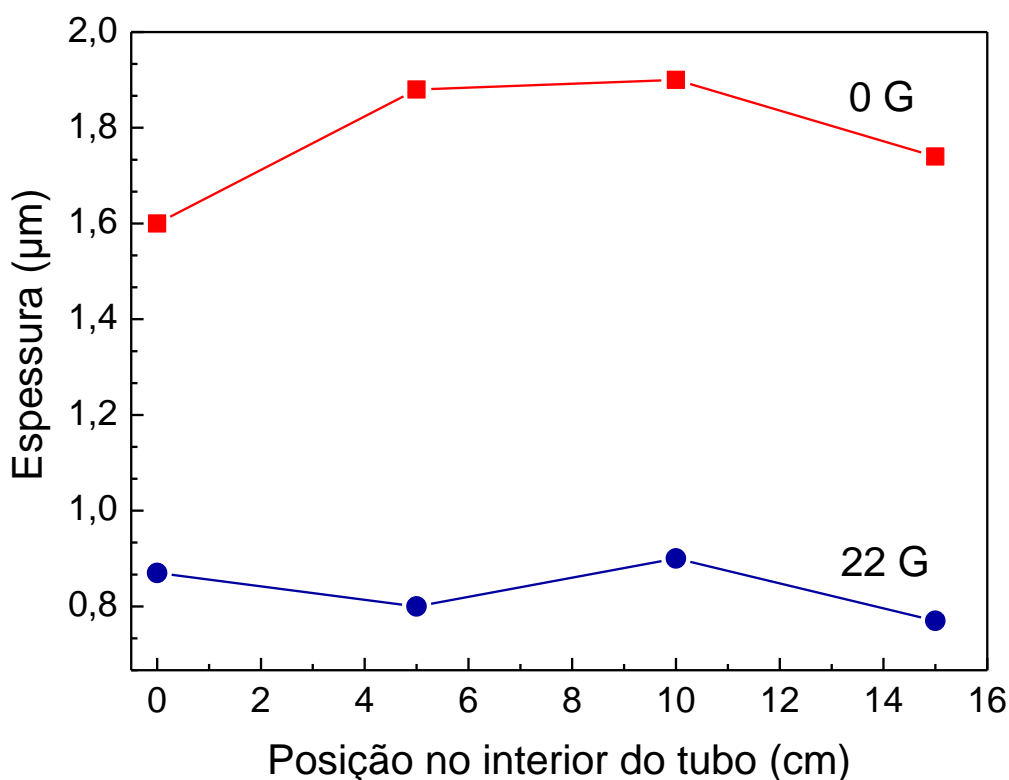
Figura 4.25 - Micrografias da seção transversal das lâminas de silício para análise da espessura dos filmes de DLC depositados a) sem CM (0 G) e b) com CM (22 G) com aumento de 50000x.



Fonte: Produção do autor.

Ao contrário do que se esperava, os filmes depositados com CM apresentaram espessura menor. Na Figura 4.26 é mostrada a distribuição de espessura dos filmes de DLC, obtidos com 30 minutos de deposição, em função da posição no interior do tubo.

Figura 4.26 - Espessura do filme de DLC em função da posição da amostra de silício no interior do tubo T1, (a) depositado sem CM (0 G) e (b) com CM (22 G).



Fonte: Produção do autor.

No caso experimental sem CM, houve uma diminuição da espessura em direção às bordas do tubo (Pos#1=0 cm e Pos#8=15 cm). A razão  $n$  entre a espessura mínima e a máxima ( $n=d_{\min}/d_{\max}$ ) pode fornecer uma boa estimativa da uniformidade na deposição [46]. Para o tubo T1 o valor estimado para o experimento sem CM (0 G) foi  $n=0,84$  e, para o experimento com CM (22 G) foi  $n=0,86$ . Apesar dos valores de uniformidade serem próximos, a expectativa era que filmes mais espessos fossem depositados com o CM, como ocorre na deposição em amostras planas [53]. Essa discrepância pode estar associada ao fato de que os efeitos de *sputtering* ficam ainda

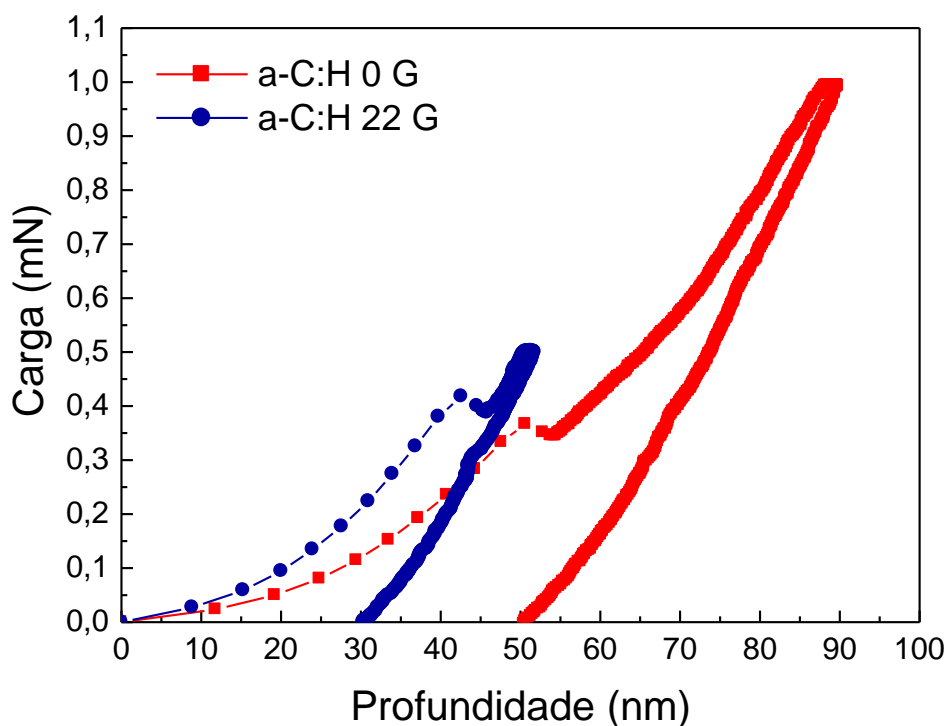
mais evidentes na presença de campos  $ExB$ . É possível que a taxa de *sputtering* aumente devido a ação do CM transversal [76] resultando em filmes mais finos [93]. Filmes de DLC com fator de uniformidade  $n=0,55$  foram depositados em tubo de aço inox de 20 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, utilizando descarga luminescente de baixa energia [51]. Um valor de  $n=0,44$  também foi estimado para filmes de DLC depositados no interior de tubo de aço inox de 4,4 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento com descarga excitada por micro-ondas. Em ambos os trabalhos, foi utilizada uma pressão em torno de 25 Pa, correspondendo a uma condição de deposição com pressão do gás de trabalho bem acima ao que foi utilizado no caso do tubo T1 desta tese. Neste presente caso, a aplicação de 22 G durante a deposição não implica necessariamente em uma maior densidade de plasma quando comparado ao caso de 0 G, como foi observado pelas imagens obtidas do plasma. Nas imagens, para uma mesma tensão é possível verificar um brilho mais intenso do plasma na condição sem CM, o que é insuficiente para prever a densidade do plasma. Porém, a densidade do plasma produzido nesta condição de 22 G pode estar relacionada à obtenção de filmes mais finos.

Os valores de dureza e módulo de elasticidade foram obtidos para duas amostras de aço com DLC localizadas mais próximas do centro do tubo, utilizando o método de Oliver e Pharr [84, 85]. Na Figura 4.27 é mostrada a curva de carregamento para os filmes obtidos sem CM e com CM sobre o substrato de aço inoxidável.

As curvas apresentadas na Figura 4.27 são representativas das amostras de aço posicionadas no centro do tubo T1, sendo que foi selecionada uma curva dentre as dez indentações que foram feitas em cada amostra de filme. Para cada curva é indicada a espessura do filme de DLC depositado sobre a amostra de aço inox. A espessura do filme foi calculada utilizando-se o método de calota esférica. Para o caso de deposição sem CM, a espessura obtida para o filme foi de aproximadamente 1800 nm, enquanto que a espessura medida no filme depositado com CM foi de 823 nm. Uma carga máxima de 1 mN foi aplicado nos filmes depositados sem CM, e 0,5 mN foi aplicado nos filmes que apresentaram menor espessura, depositados com CM. A profundidade de penetração do indentador

correspondente ao pico de carregamento varia de 52-90 nm, menor que 10% da espessura de ambos os filmes. Nos filmes depositados sem CM, os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) no pico de carregamento de 1 mN correspondem a 6,5 GPa e 82 GPa, respectivamente. Quanto aos filmes de DLC depositados com CM, estes apresentaram 10,8 GPa de dureza e módulo de elasticidade de 81 GPa no pico de carregamento de 0,5 mN. Estes valores representam a média calculada com base num ensaio de dez indentações na superfície do filme.

Figura 4.27 - Curva de carregamento e descarregamento para um filme de DLC de 1800 nm e 823 nm de espessura, depositado no tubo T1 sem CM (0 G) e com CM (22 G), respectivamente.



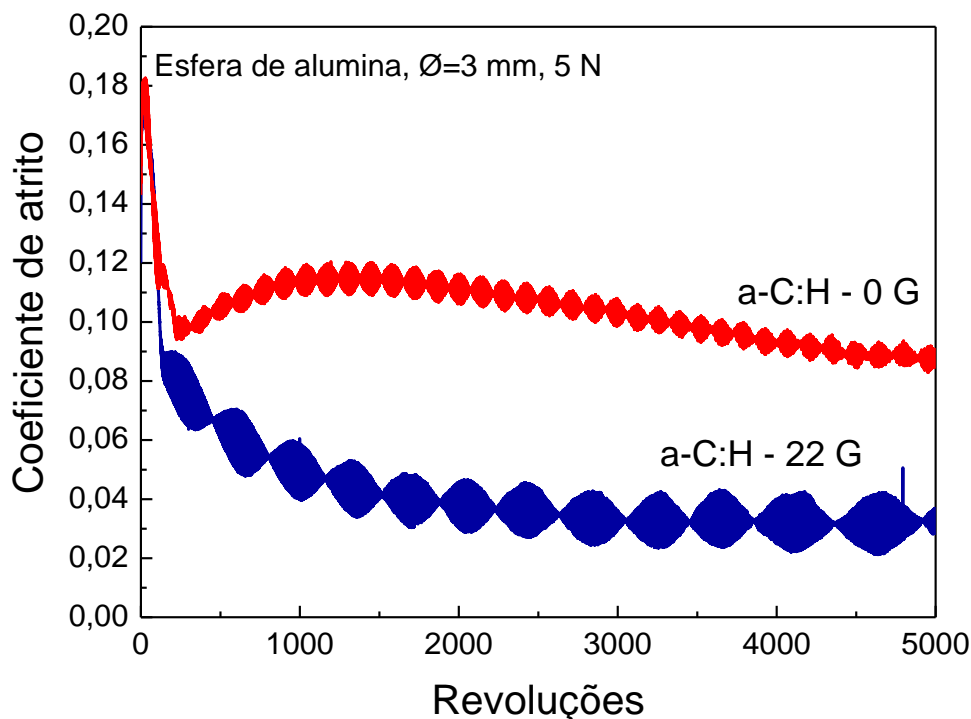
Fonte: Produção do autor.

Uma importante informação que descreve a resistência de um material a deformação plástica é a razão  $H/E$  [63, 94]. A probabilidade de deformação plástica é reduzida em materiais com alta dureza e baixo módulo de elasticidade. Um alto valor da razão  $H/E$  significa que o filme de DLC é relativamente

resistente à deformação, apresentando um certo grau de recuperação elástica, sendo um parâmetro importante também para a avaliação da resistência ao desgaste de um filme protetivo [94]. A razão H/E foi de 0,08 para o filme de DLC depositado sem CM e de 0,1 para o filme depositado com CM. Os resultados do ensaio de nanoindentação estão em concordância com as análises da estrutura do filme, realizadas por espectroscopia Raman.

A presença de CM também altera o coeficiente de atrito dos filmes. Os resultados dos ensaios de pino sobre disco para os filmes de DLC depositados no tubo T1 são apresentados na Figura 4.28. Para o filme de DLC depositado sem CM o coeficiente de atrito médio foi de 0,10. Com a aplicação de CM o filme de DLC teve o coeficiente de atrito médio reduzido para 0,03.

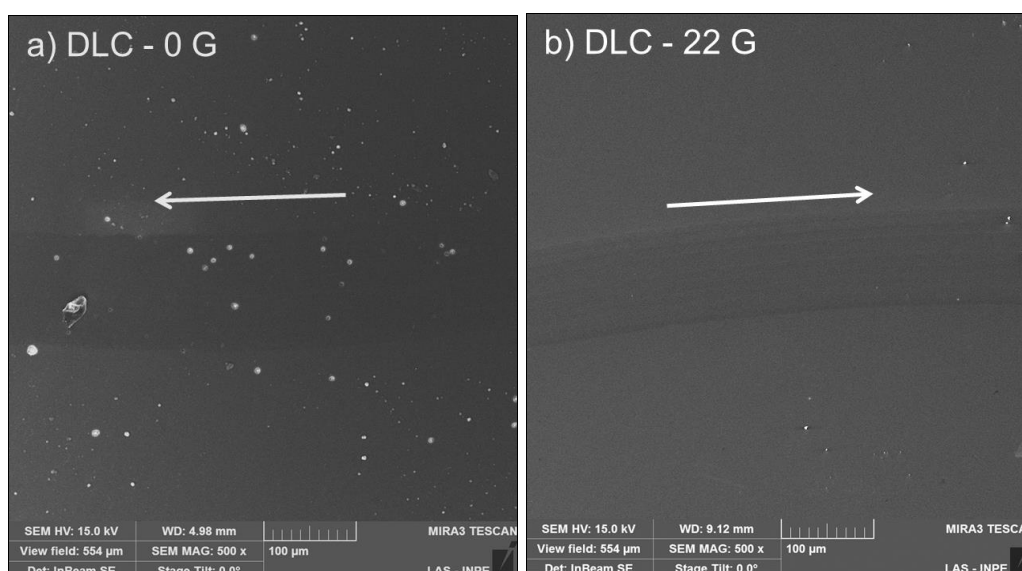
Figura 4.28 - Perfil do coeficiente de atrito obtido após ensaio pino sobre disco, sob carga de 5 N, para os filmes de DLC depositados sem CM e com CM (22 G), para o caso do tubo T1.



Fonte: Produção do autor.

Os ensaios foram realizados em triplicata. Para todos os casos ensaiados, não houve desgaste aparente na esfera de alumina. O que se observou foi a presença de resíduos do próprio filme de DLC na superfície da esfera. As larguras das pistas de desgaste foram analisadas por MEV e as imagens são apresentadas na Figura 4.29.

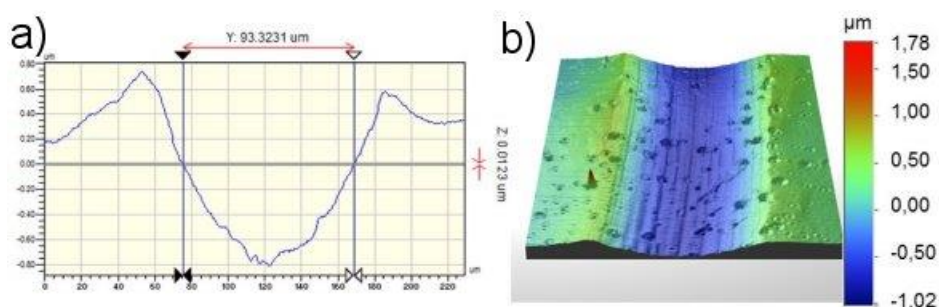
Figura 4.29 - Pista de desgaste dos filmes de DLC depositados sem CM (a) e com CM (b), caso do tubo T1. Aumento de 500 X. A seta indica a direção do movimento.



Fonte: Produção do autor.

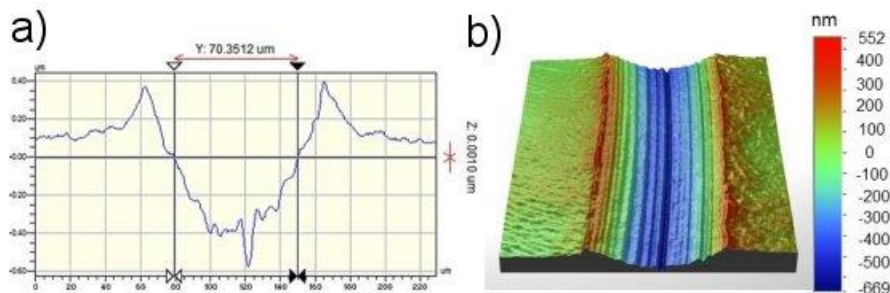
Pelas micrografias apresentadas na Figura 4.29 é possível verificar que não houve desgaste significativo no filme a ponto de provocar a exposição do substrato. As trilhas são quase imperceptíveis nas micrografias apresentadas. Os perfis das pistas de desgaste das respectivas amostras de filme, adquiridas por perfilometria óptica, são apresentados na Figura 4.30 e 4.31.

Figura 4.30 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC depositado no tubo T1, sem CM; (b) imagem 3D do perfil da trilha.



Fonte: Produção do autor.

Figura 4.31 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC depositado no tubo T1, com CM; (b) imagem 3D do perfil da trilha.



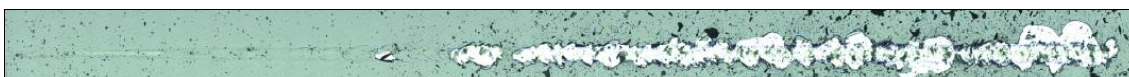
Fonte: Produção do autor.

De acordo com a norma ASTM G99, para pistas de desgaste muito rasas e onde não se observa desgaste significativo no filme o cálculo do volume desgastado torna-se impraticável, já que não há formação de canal [83]. Por outro lado, o valor da largura da pista de desgaste pode fornecer um indicativo da resistência ao desgaste dos filmes. Para o filme de DLC depositado sem CM, o valor médio da largura da trilha de desgaste foi de 92  $\mu\text{m}$ , enquanto que para o caso com CM o filme apresentou uma pista de desgaste com 72  $\mu\text{m}$  de largura. Neste caso, também é possível associar a resistência ao desgaste destes filmes por meio da razão H/E obtida com os resultados de nanoindentação que foram apresentados anteriormente. Uma boa medida de resistência ao desgaste nestes casos é dada pela interpretação da razão entre a dureza e módulo de elasticidade do material. O que pode ser confirmado com os perfis da pista de desgaste. Neste caso, o filme de DLC

obtido com CM apresentou uma razão H/E de 0,1, ligeiramente maior que no caso do filme obtido sem CM, que apresentou uma razão H/E de 0,08.

Na Figura 4.32 são mostradas as micrografias das trilhas do ensaio de resistência ao riscamento obtidas para os filmes depositados no tubo T1 sem CM.

Figura 4.32 - Micrografia óptica da trilha do ensaio de riscamento no filme de DLC depositado sem CM (0 G).



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.32, são observados os modos de falha típicos dos filmes de DLC obtidos sem o uso de CM. Nos primeiros sinais de deformação do filme, a aproximadamente 119 mN (Lc1) formam-se trincas de tensão em forma de arco e o início do craquelamento do filme em 536 mN (Lc2). A exposição inicial do substrato ocorre em aproximadamente 705 mN, seguida da delaminação completa do filme em torno de 828 mN. O modo de falha predominante é do tipo *Wedging Spallation*, caracterizada pela presença de trincas regularmente espaçadas e de formato circular que se estendem pelas bordas da trilha, ocasionando o destacamento do filme [80].

Para o caso dos filmes de DLC depositados com CM, a trilha típica obtida no ensaio de resistência ao risco é apresentada na Figura 4.33.

Figura 4.33 - Micrografia óptica da trilha do ensaio de riscamento no filme de DLC depositado com CM (22 G)..



Fonte: Produção do autor.

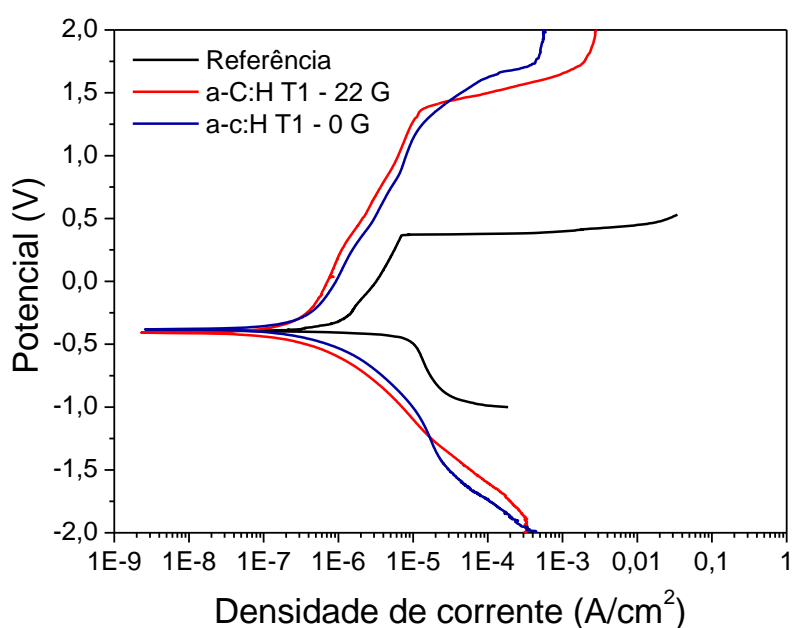
Na Figura 4.33 pode-se observar que o avanço do risco não provoca destacamento do filme no entorno da trilha. O primeiro ponto de exposição do substrato ocorre



em torno de 420 mN (Lc1) e a delaminação completa do filme em 650 mN. Os dados obtidos por ensaio de resistência ao riscamento são insuficientes para prever sobre a influência do CM na qualidade dos filmes.

A resistência a corrosão dos filmes foi avaliada por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica. Os resultados são apresentados na Figura 4.34.

Figura 4.34 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras de aço 304 revestidas com filme de DLC depositado no tubo T1 sem CM (0 G) e com CM (22 G).



Fonte: Produção do autor.

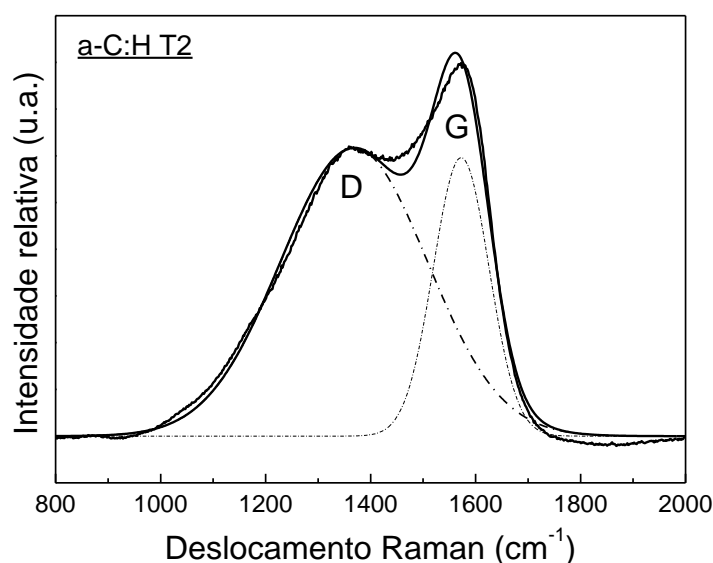
Os substratos com filmes de DLC depositados no tubo T1 apresentaram uma ligeira melhora na resistência à corrosão. O potencial de corrosão do substrato sem revestimento é similar àqueles dos filmes obtidos com CM, em torno de -0,4 V. Porém, a densidade de corrente de corrosão é praticamente a mesma para ambos os filmes. Enquanto que houve um deslocamento da curva para menores densidades de corrente de corrosão para os filmes obtidos com CM. A densidade de corrente de corrosão para os filmes de DLC (0 G e 22 G) é aproximadamente 7 vezes menor do que a da amostra de aço padrão, que apresentou uma densidade de corrente de

aproximadamente  $4 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. Tal comportamento indica uma maior resistência à corrosão do aço contendo o filme de DLC depositado.

#### 4.3.2.2. Caso com campo magnético no tubo T2

Para o tubo T2, o experimento de deposição foi realizado apenas aplicando-se CM. Neste caso, em diversas condições estudadas na etapa de caracterização da descarga e, também, durante o experimento de deposição não foi possível ajustar todos os parâmetros experimentais de maneira a se realizar o processo 3IP&D sem CM. Visivelmente, após o experimento os filmes não exibiram boa adesão no substrato de aço, o que impossibilitou a realização dos demais ensaios de caracterização. Entretanto, a deposição de DLC nas lâminas de silício foi efetiva o que permitiu a caracterização de sua estrutura química. Sendo assim, na Figura 4.35 a seguir é mostrado o espectro Raman obtido para o filme de DLC depositado nas amostras de silício no interior do tubo T2. O espectro se assemelha ao dos filmes de DLC depositados na Fase 2 desta tese, na qual puderam ser caracterizados filmes de DLC de natureza grafítica.

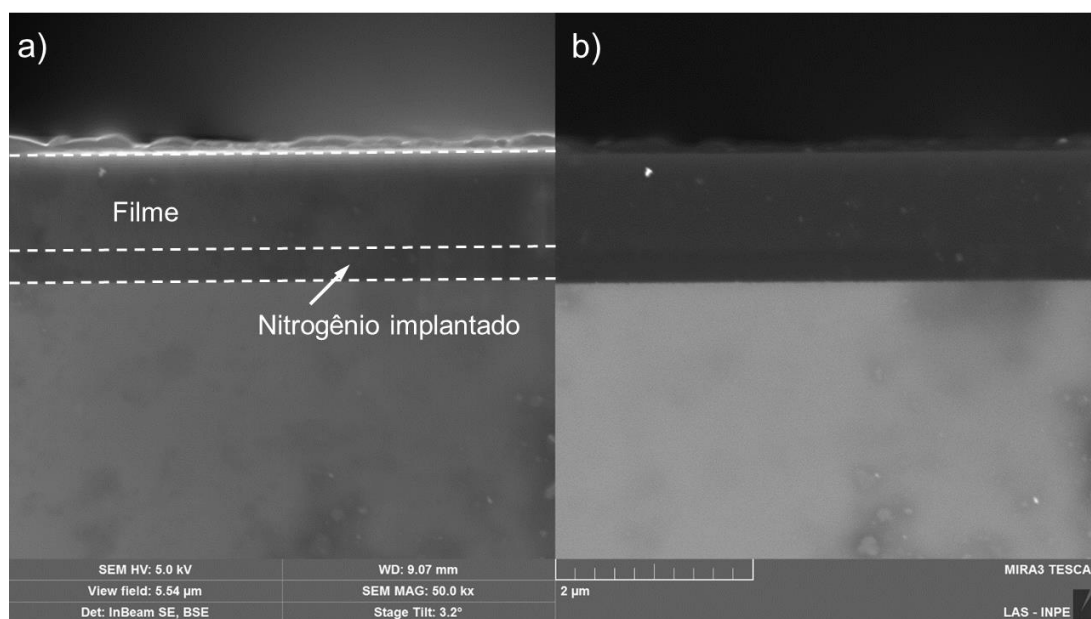
Figura 4.35 - Espectro Raman obtido para filme de DLC depositado em amostra de silício no interior do tubo T2.



Fonte: Produção do autor.

Os filmes de DLC depositados sobre as amostras de silício apresentaram espessura de aproximadamente 1300 nm, medida por MEV por emissão de campo, com uma ampliação de 50000 vezes. Neste caso, foram usados dois modos de análise diferentes para possibilitar a visualização da pré camada de nitrogênio, anterior ao filme, conforme é apresentada na Figura 4.36. No modo de elétrons secundários, o filme foi caracterizado por topografia, enquanto que no modo retro espalhado, houve a visualização por contraste devido à diferença de peso atômico.

Figura 4.36 - Micrografias da seção transversal de lâmina de silício recoberta com filme de DLC depositado no interior do tubo T2, no modo elétrons secundários (a), e no modo retro espalhado (b).



Fonte: Produção do autor.

É válido salientar mais uma vez, que em muitos casos práticos já discutidos na literatura, fez-se necessário o uso de um eletrodo auxiliar na descarga, conforme a configuração apresentada por Zeng [34] para se aumentar a energia de implantação no interior do tubo. Na Fase 2 desta tese, foi possível verificar que a deposição é mais efetiva com o uso de um eletrodo aterrado e posicionado no centro do tubo, resultando em filmes bem aderidos no substrato de aço inoxidável.

#### 4.3.2.3. Caso do tubo T3

Nesta etapa do trabalho, com o tubo de menor diâmetro foi possível detectar um dos principais problemas práticos quanto à deposição em tubos. A melhor condição de confinamento avaliada na Fase 3 foi obtida a 65 G com plasma de argônio e 55 G com o plasma de metano e acetileno, reproduzida durante o experimento e mostrada na Figura 4.38a. Desta vez, a sequência adotada para se depositar os filmes foi escolhida baseando-se em resultados recentes publicados por Baba *et al.* [51] em tubos de dimensões semelhantes ao caso do tubo T3. Na Figura 4.37b, é mostrado o jato de plasma de metano que sai pela extremidade do tubo, visto pela janela lateral da câmara de vácuo.

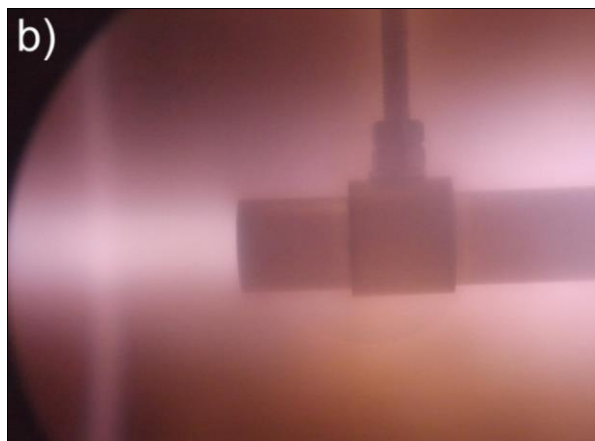
Quando se completou o término do experimento com o plasma de acetileno, foi depositada uma fina camada com aspecto de pó no interior do tubo (Figura 4.37c). Não houve formação de filme de DLC.

Figura 4.37 - Plasma de argônio confinado no interior do tubo T3 a 65 G (a); plasma de metano ejetado por uma das extremidades do tubo T3 observado pela janela lateral da câmara (b) e plasma de acetileno no término do experimento (c).



(Continua)

Figura 4.37 - Conclusão



Fonte: Produção do autor.

Apesar da dimensão “d” de sobreposição da bainha, calculada no Capítulo 2, ter apresentado o valor de 3 mm, que é inferior ao raio de 10 mm do tubo T3, neste caso, não foi obtida uma condição favorável à deposição do filme de DLC. A teoria de Sheridan não leva em consideração a influência do campo magnético na descarga. Por outro lado, é possível inferir algum problema relacionado à tensão residual dos filmes [92], provocado pela elevação de temperatura na superfície dos substratos de aço devido à produção de descargas de plasmas mais densos no interior do tubo T3.

.

.

## 5 CONCLUSÃO

O processo 3IP&D com campo magnético foi empregado nesta tese para depositar filmes de DLC hidrogenados (a-C:H) na superfície interna de tubos de aço inoxidável 304. Foram estudadas as condições mais favoráveis à deposição do filme com o uso de campo magnético durante o processo 3IP&D de diferentes plasmas (argônio, nitrogênio, metano e acetileno). Para tanto, a intensidade de campo magnético teve que ser variada em função dos três diâmetros de tubos que foram estudados (T1= 110 mm, T2= 40 mm e T3= 20 mm). Foi visto que o confinamento magnético de diferentes plasmas obtidos é alterado em função da razão entre o diâmetro e o comprimento dos tubos. Foi observada a transição no modo de descarga luminescente, que é uma descarga convencional formada dentro da cavidade cilíndrica, para a descarga do tipo catodo oco, caracterizada por correntes mais elevadas. Além disso, foi mostrado como o campo magnético produz saturação na corrente da descarga de catodo oco que é formada dentro dos tubos (efeito *Cutoff*).

Diversas condições físicas relatadas na literatura que impossibilitam o tratamento 3IP em tubos, puderam ser detectadas neste trabalho, embora aqui tenha sido aplicado campo magnético. Em alguns casos experimentais, o confinamento magnético, promovido pelo arranjo das bobinas do sistema 3IP-LAP, estabilizou as descargas produzidas no interior dos substratos tubulares, o que de fato permitiu estender as possibilidades para o tratamento da superfície interna dos tubos. Picos de corrente ocasionadas por arcos elétricos, e que eram frequentes, puderam ser minimizados devido à utilização de uma nova configuração adotada para a montagem dos tubos. O uso do campo magnético durante a deposição produziu efeitos positivos na estrutura química dos filmes de DLC obtidos.

Algumas considerações importantes merecem ser destacadas: para o caso do tubo T1 foi possível comparar condições de deposição distintas para verificar a efetividade do processo 3IP&D com CM. Para esse diâmetro de tubo, o CM mostrou-se benéfico, resultando em efeitos positivos para a estrutura do filme de

DLC. O aumento do grau de desordem calculado para os filmes depositados com 22 G está diretamente relacionado com a presença de hibridização  $sp^3$  no filme. As caracterizações adicionais comprovaram (embora não tenham sido realizadas análises sistemáticas) um ligeiro aumento na dureza e na resistência ao desgaste (dada pela razão H/E), e diminuição do coeficiente de atrito nos filmes depositados com CM (na Fase 4), empregando a descarga na configuração otimizada. Na Fase 2, os resultados apresentados também reforçaram o efeito positivo do uso de CM durante a deposição dos filmes de DLC e, principalmente, em algumas características dos filmes obtidos, tais como: aumento no teor de ligações  $sp^3$  e deposição de filmes de DLC com baixo coeficiente de atrito e boa resistência ao desgaste.

O aumento da taxa de deposição parece estar associado com o aumento da densidade de plasma. Nas imagens das descargas de nitrogênio, metano e acetileno, a emissão de luz do plasma confinado no tubo T1 sugere um confinamento menos efetivo dentro do tubo com a aplicação de 22 G, quando comparado à condição proporcionada sem o uso de campo magnético. Mesmo assim, foi possível verificar duas condições diferenciadas de deposição e estabelecer um comparativo entre o processo utilizando o modo padrão de descarga (0 G) e a descarga influenciada pelo campo magnético. No caso de 22 G, foram obtidos filmes mais finos, o que não significa que o CM tenha reduzido a taxa de deposição, porque o objetivo destes dois experimentos foi apenas variar ou não o uso de CM. Experimentos adicionais são necessários para afirmar o efeito quantitativo do CM na taxa de deposição do filme.

Nos tratamentos das Fases 2 e 4, foi observado um problema prático que ocorre na deposição, quando o uso de um eletrodo auxiliar torna-se necessário. Na Fase 2, foram obtidos filmes de DLC bem aderidos no substrato de aço com o uso de um eletrodo auxiliar no tubo T2. Os experimentos foram feitos aplicando-se 55 G com o plasma de acetileno. Na Fase 4, foi observado que o uso de CM proporcionou a manutenção de descargas bem mais estáveis, resultando na diminuição de oscilações e interferências adversas.



O caso do menor tubo testado, o tubo T3, exemplifica um dos desafios para o 3IP&D em tubos. Não foi possível verificar a mudança no confinamento do plasma utilizando a atual configuração das bobinas do sistema 3IP-LAP. O efeito *Cutoff* abordado no Capítulo 2 não foi observado nesta dimensão de tubo. Na Fase 2, vimos que o CM exerce pouca influência na corrente total produzida pelas descargas no tubo T3. Além das restrições apontadas por Sheridan e observadas em nossos experimentos, outros problemas relacionados às propriedades intrínsecas dos filmes, como a tensão residual, por exemplo, não foram discutidos nesta tese. Para esta dimensão de tubo, e utilizando a estrutura existente no laboratório (câmara, sistema de vácuo e instrumentos de medição disponíveis) não foi possível verificar satisfatoriamente os efeitos que o CM poderia provocar nas descargas produzidas no tubo T3.

Como resultado adicional, pode-se dizer que este estudo realizado a partir da caracterização das descargas com plasmas de argônio, nitrogênio, metano e acetileno, com presença ou não de campo magnético, permitiu evidenciar condições com o efeito *Cutoff*. Isso poderá auxiliar na estimativa da densidade de plasma em situações nas quais o uso de uma sonda torna-se impraticável dentro dos tubos.



## **6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS**

Realizar experimentos adicionais em tubos milimétricos utilizando o pulsador RUP-6 instalado recentemente e em operação no laboratório;

Otimizar as propriedades de superfície dos filmes de DLC, estendendo-se o tempo de tratamento a fim de se depositar filmes mais espessos;

Caracterizar diretamente as superfícies internas dos tubos sem usar amostras;

Avaliar se o acabamento de superfície com polimento influencia na adesão dos filmes;

Explorar a possibilidade de se realizar deposições localizadas com o uso de confinamento magnético local;

Verificar a melhora na deposição de DLC com o uso de anteparo em uma das extremidades do tubo;

Estudar o plasma que é ejetado para fora do tubo, por uma das extremidades dele e relacionar as suas propriedades com aquelas do plasma no interior do tubo.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R**, v. 37, p. 129–281, 2002.
2. BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films - from first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, p. 214–225, 2014.
3. ILMAN, M.N.; KUSMONO. Analysis of internal corrosion in subsea oil pipeline. **Case Studies in Engineering Failure Analysis**, v. 2, p. 1–8, 2014.
4. WANG, Z.M.; ZHANG, J. ; HAN, X.; LI, Q.F.; WANG, Z.L.; WEI, R. Corrosion and salt scale resistance of multilayered diamond-like carbon film in CO<sub>2</sub> saturated solutions. **Corrosion Science**, v. 86, p. 261–267, 2014.
5. WEI, R. Developments of new technologies and practical applications of plasma immersion ion deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2869–2874, 2010.
6. L.M. CALLE. Corrosion control in space launch vehicles. in: S. BENEVIDES (Ed.). **Corrosion control in the aerospace industry**. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2009. cap. 1, 1-14.
7. BERTOLDO JUNIOR, J. ; VLASSOV, V.V.; GENARO, G.; GUEDES, U.T.V. Dynamic test method to determine the capillary limit of axially grooved heat pipes. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 60, p. 290–298, 2015.
8. ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 156, p. 3-12, 2002.
9. CONRAD, J. R. ; RADTKE, J. L. ; DODD, R. A. ; WORZALA, F. J.; TRAN, N. C. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics**, v. 62, p. 4591, 1987.
10. ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.
11. YANG, W.; Li, Q.; XIAO, Q.; LIANG, J. Improvement of corrosion protective performance of organic coating on low carbon steel by PEO pretreatment. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 260-266, 2015.
12. ZAVAREH, M. A.; SARHAN, A. A. D. M.; ZAVAREH, P. A.; BASIRUN, W. J. Electrochemical corrosion behavior of carbon steel pipes coated with protective ceramic layer using plasma and HVOF thermal spray techniques for oil and gas. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3397-3406, 2016.

13. WANG, W.; WANG, Q.; WANG, C.; YI, J. Experimental studies of crevice corrosion for buried pipeline with disbonded coatings under cathodic protection. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 29, p. 163-169, 2014.
14. UEDA, M.; SILVA, A. R.; PILLACA, E. J. D. M.; MARIANO, S. F. M.; OLIVEIRA, R. M.; ROSSI, J. O.; LEPIENSKI, C. M.; PICHON, L. New method of plasma immersion ion implantation and also deposition of industrial components using tubular fixture and plasma generated inside the tube by high voltage pulses. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, p. 013902, 2016
15. UEDA, M.; BERNI, L. A.; CASTRO, R. M.; BELOTO, A. F.; ABRAMOF, E.; ROSSI, J. O.; BARROSO, J. J.; LEPIENSKI, C. M. Surface improvements of industrial components treated by plasma immersion ion implantation (PIII): results and prospects. **Surface and Coatings Technology**, v. 156, p. 71-76, 2002.
16. MELLO, C. B.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; GARCIA, J. A. Corrosion effects of plasma immersion ion implantation-enhanced Cr deposition on SAE 1070 carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. S151-S156, 2011.
17. OLIVEIRA, R. M.; MELLO, C. B.; SILVA, G.; GONÇALVES, J. A. N.; UEDA, M. Improved properties of Ti6Al4V by means of nitrogen-hydrogen high temperature plasma based ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. S111-S114, 2011.
18. OLIVEIRA, R. M.; OLIVEIRA, A.C.; CARRERI, F. C.; GOMES, G. F.; UEDA, M.; SILVA, M. M. N. F.; PICHON, L.; TÓTH, A. Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 382-388, 2013.
19. OLIVEIRA, R. M.; FERNANDES, B. B.; CARRERI, F. C.; GONÇALVES, J.A.N.; UEDA, M.; SILVA, M. M. N. F.; SILVA, M. M.; PICHON, L.; CAMARGO, E. N.; OTUBO, J. Surface modification of NiTi by plasma based ion implantation for application in harsh environments. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 763-768, 2012.
20. OLIVEIRA, R. M.; HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, MATHEUS M. N. F.; PICHON, L.; SANTOS, N. M. Evaluation of the resistance to oxidation of niobium treated by high temperature nitrogen Plasma Based Ion Implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 110-116, 2017.
21. SILVA, A. R.; ROSSI, J. O.; NETO, L. P. S.; UEDA, M. Adherence enhancement of metallic film on PZT-type ceramic using nitrogen plasma implantation. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 42, p. 3173-3179, 2014.

22. SILVA JUNIOR, A. R. **Implantação iônica por imersão em plasma de aço inox, PZT e polímeros para aplicação espacial**. 2016. 194 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2016. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MA734E>> Acesso em: 10 jul. 2017.
23. SANTOS, A. L. **Estudo da modificação superficial de fibras de carbono por meio de tratamentos a plasma para o aumento da adesão na interface de compósitos de fibra de carbono/PPS**. 2015. 155 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP), Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/123292>> Acesso em: 10 jul. 2017.
24. OLIVEIRA, R.M.; GONÇALVES, J. A. N.; UEDA, M.; ROSSI, J.O.; RIZZO, P.N. A new high-temperature plasma immersion ion implantation system with electron heating. **Surface and Coatings Technology**, p. 3009-3012, 2010.
25. VIEIRA, M. S. **Desenvolvimento de sensores de gases tóxicos com filme de ZnO usando o método de implantação iônica por imersão em plasma e deposição**. 2015. 143 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JHCNUE>> Acesso em: 10 jul. 2017.
26. PILLACA, E.J.D.M.; UEDA, M.; KOSTOV, K.G. Investigation of plasma immersion ion implantation process in magnetic mirror geometry. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, p. 3049–3055, 2011.
27. PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; KOSTOV, K. G.; REUTHER, H. Study of plasma immersion ion implantation into silicon substrate using magnetic mirror geometry. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 9564, 2012.
28. PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; REUTHER, H.; LEPIENSKI, C. M. Study of the effects of plasma immersion ion implantation on austenitic stainless steel using ExB fields. **Surface and Coatings Technology**, v. 246, p. 1, 2014.
29. UEDA, M.; SILVA, C.; SANTOS, N. M.; SOUZA, G. B. Plasma immersion ion implantation (and deposition) inside metallic tubes of different dimension and configurations. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 409, p. 202-208, 2017.
30. SHERIDAN, T. E. Ion-matrix sheath in a cylindrical bore. **Journal of Applied Physics**, v. 74, p. 4903-4906, 1993.

31. SHERIDAN, T. E. Pulsed Sheath dynamics in a small cylindrical bore. **Physics of Plasmas**, v. 1, p. 3485-3489, 1994.
32. SHERIDAN, T. E. Transient sheath in a cylindrical bore for finite-rise-time voltage pulses. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, p. 204-208, 1996.
33. SHERIDAN, T. E. The ion-matrix sheath around a round hole. **Plasma Sources Science Technology**, v. 4, p. 527-533, 1995.
34. ZENG, X.; TANG, B.; CHU, P. K. Improving the plasma immersion ion implantation impact energy inside a cylindrical bore by using an auxiliary electrode. **Applied Physics Letter**, v. 69, p. 3815-3817, 1996.
35. ZENG, X. C.; LIU, A. G.; KWOK, T. K.; CHU, P. K.; TANG, B. Y. Pulsed sheath dynamics in a small cylindrical bore with an auxiliary electrode for plasma immersion ion implantation. **Physics of Plasmas**, v. 4, n. 12, p. 4431-4434, 1997.
36. KWOK, D. T.; ZENG, X.; CHEN, Q.; CHU, P. K. Effects of tube length and radius for inner surface plasma immersion ion implantation using an auxiliary electrode. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 27, p. 225-238, 1999.
37. LIU, B.; LIU, C.; CHENG, D.; ZHANG, G.; HE, R.; YANG, S. A new method for inner surface modification by plasma source ion implantation (PSII). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 184, p. 644-648, 2001.
38. BABA, K.; HATADA, R. Ion implantation into the interior surface of a steel tube by plasma source ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 148, p. 69-73, 1999.
39. BABA, K.; HATADA, R. Deposition of diamond-like carbon films on inner wall of sub- millimeter diameter steel tube by plasma source ion implantation, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 206, p.704–707, 2003.
40. WEI, R.; RINCON, C.; BOOKER, T. L.; ARPS, J. H. Magnetic field enhanced plasma (MFEP) deposition of inner surfaces of tubes. **Surface and Coatings Technology**, v. 188-189, p. 691-696, 2004.
41. WANG, Y.; WANG, L.; YU, Y.; MU, K.; WANG, X. DLC film fabrication on the inner surface of a cylinder by carbon ion implantation. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 34, p. 1116-1120, 2006.
42. WENG, X.; YIN, L.; WANG, D. A direct current glow discharge plasma source for inner surface modification of metallic tube. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 263, p. 535-537, 2007.



43. CASSERLY, T.; BOINAPALLY, K.; OPPUS, M.; UPADHYAYA, D.; BOARDMAN, B.; TUDHOPE, A. Investigation of DLC-Si Film Deposited Inside a 304SS Pipe Using a Novel Hollow Cathode Plasma Immersion Ion Processing Method. In: The Society of Vacuum Coaters Annual Technical Conference, 50., 2007, Louisville, KY, **Proceedings...** Louisville: Society of Vacuum Coaters, Inc., 2007, p. 59-62.
44. LUSK, D.; GORE, M.; BOARDMAN, W.; CASSERLY, T.; BOINAPALLY, K.; OPPUS, M.; UPADHYAYA, D.; TUDHOPE, A.; GUPTA, M.; CAO, Y.; LAPP, S. Thick DLC films deposited by PECVD on the internal surface of cylindrical substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p.1613-1621, 2008.
45. WANG, L.; HUANG, L.; WANG, Y.; XIE, Z.; WANG, X. Duplex diamond-like carbon film fabricated on 2Cr13 martensite stainless steel using inner surface ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 3391-3395, 2008.
46. TIAN, X.B.; JIANG, H.F.; GONG, C.Z.; YANG, S.Q.; FU, R.K.Y.; CHU, P.K. DLC deposition inside tubes using hollow cathode discharge plasma immersion ion implantation and deposition, **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2909–2912, 2010.
47. WEN, X. Q.; WANG, J. Deposition of diamond-like carbon films on the inner surface of narrow stainless steel tubes. **Vacuum**, v. 85, p. 34-38, 2010.
48. WEI, R. Development of new technologies and practical applications of plasma immersion ion deposition (PIID). **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2869-2874, 2010.
49. BABA, K.; HATADA, R.; FLEGE, S.; ENSINGER, W. Deposition of diamond-like carbon films on inner wall surfaces of millimeter-size-diameter steel tubes by plasma source ion implantation. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, p. 3140–3143, 2011.
50. KOUSSAKA, H.; MORI, K.; UMEHARA, N.; TAMURA, N.; SHIND, T. Internal DLC coating of narrow metal tubes using high-density near plasma sustained by microwaves propagating along plasma-sheath interfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 229, p. 65-70, 2013.
51. BABA, K.; HATADA, R.; FLEGE, S.; ENSINGER, W. DLC coating of interior surfaces of steel tubes by low energy plasma source ion implantation and deposition. **Applied Surface Science**, v. 310, p. 262–265, 2014.
52. PILLACA, E.J.D.M.; UEDA, M.; MARIANO, S. F. M.; OLIVEIRA, R.M. Study of plasma immersion ion implantation inside a conducting tube using an ExB field configuration. **Surface and Coatings Technology**, v. 249, p. 104–108, 2014.

53. MARIANO, S.F.M.; PILLACA, E.J.D.M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R.M. Influence of the magnetic field on DLC coatings grown by plasma immersion ion implantation and deposition in crossed fields. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, 47–51, 2014.
54. SCHMELLENMEIER, H. Die beeinflussung von festen oberflächen durch eine ionisierte gasatmosphäre. **Experimentelle Technik der Physik**, v. 1, p. 49-68, 1953.
55. EISENBERG, S.; CHABOT, R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 2953-2958, 1971.
56. JACOB, W; MÖLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Applied Physics Letter**, v. 63, p. 1771-1773, 1994.
57. ROBERTSON, J. Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications. **Physica Status Solidi (A): Applications and Materials Science**, v. 205, p. 2233-2244, 2008.
58. CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 72, p. 085401, 2005.
59. ENSINGER, W. Formation of diamond-like carbon films by plasma-based ion implantation and their characterization. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 16, p. 1-31, 2006.
60. ENSINGER, W. Correlations between process parameters and film properties of diamond-like carbon films formed by hydrocarbon plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 2721-2726, 2009.
61. LIFSHITZ, Y.; KASI, S.R.; RABALAIS, J.W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond. **Physical Review Letters**, v. 62, p. 1290–1293, 1989.
62. ROBERTSON, J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H. **Diamond and Related Materials**, v. 3, p. 361-368, 1994.
63. DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**. New York: Springer, 2008. 664 p.
64. MOLLER, W. Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas. **Applied Physics A**, v. 56, n. 6, p. 527-546, 1993.
65. JACOB, W. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. **Thin Solid Films**, v. 326, n. 1-2, p. 1-42, 1998.

66. FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 362, p. 2477-2512, 2004.
67. FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095-14107, 2000.
68. HARRIS, G. M.; LORENZ, A. New coatings for the corrosion protection of steel pipelines and pilings in severely aggressive environments. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1417-1423, 1993.
69. GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.
70. MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: a critical review. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 174-198, 2015.
71. GOEBEL, D. M.; KATZ, I. **Fundamentals of electric propulsion: ion and hall thrusters**. New Jersey: Wiley & Sons, 2008. 485 p.
72. NGO, M. T.; SHOENBACH, K. H.; GERDIN, G. A.; LEE, J. H. The temporal development of hollow cathode discharges. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 18, n. 3, p. 669-676, 1990.
73. TANAKA, S.; AKIBA, M.; HORIIKE, H.; OKUMURA, Y.; OHARA, Y. Effect of magnetic field on the characteristics of a hollow cathode ion source. **Review of Scientific Instruments**, v. 54, p. 1104-1112, 1983.
74. PAVELESCU, G.; BALACEANU, M.; POPOVICI, C. Influence of a magnetic field on the cathode fall space in a discharge with a cylindrical hollow cathode. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 16, 2205-2211, 1983.
75. LAU, Y. Y.; CHRISTENSON, P. J.; CHERNIN, David. Limiting current in a crossed-field gap. **Physics of Fluids B: Plasma Physics**, v. 5, 4486-4489, 1993.
76. LAI, J.; CHEN, Q.; QIU, J. The effect of various magnetic field configurations on a hollow-cathode discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, 1785-1793, 2000.
77. OKS, E. M.; ANDERS, A.; BROWN, I. G. Some effects of magnetic field on a hollow cathode ion source. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, p. 1030-1033, 2004.
78. BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 3 ed. New York, NY: Springer, 2004.

79. PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; REUTHER, H.; PICHON, L.; LEPIENSKI, C. M. Experiments on plasma immersion ion implantation inside conducting tubes embedded in an external magnetic field. **Applied Surface Science**, v. 357, 1438-1443, 2015.
80. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM Report C1624-05**: Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. West Conshohocken, dez. 2010. 29 p.
81. ZAIDI, H.; DJAMAI, A.; CHIN, K. J.; MATHIA, T. Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing. **Tribology International**, v. 39, p. 124-128, 2006.
82. ANTON-PAAR. **High temperature tribological behavior of advanced hard coatings for cutting tools**. Disponível em: <<http://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/applications/high-temperature-tribological-behavior-of-advanced-hard-coatings-for-cutting-tools/>> Acesso em: 27 de julho de 2017.
83. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM Report G99**: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohocken, nov. 1995. 6 p.
84. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v.7, p. 1564-1583, 1992.
85. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v.19, p. 3-20, 2004.
86. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM Report G3-89**: Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. West Conshohocken, 1999. 10 p.
87. HATADA, R.; BOBRICH, A.; ENSINGER, W.; BABA, K. Surface modification and corrosion properties of implanted and DLC coated stainless steel by plasma based ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 23-39, 2014.
88. MARIANO, S. F. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. O.; PILLACA, E. J. D. M.; SANTOS, N. M. Magnetic-field enhanced plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) of diamond-like carbon films inside tubes. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 47-54, 2017.

89. CHU, P.K.; LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, p. 253–277, 2006.
90. YAN, X.B.; XU, T.; YANG, S.R.; LIU, H.W.; XUE, Q.J. Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, p. 2416–2424, 2004.
91. RONKAINEN, H.; HOLMBERG, K. Environmental and thermal effects on the tribological performance of DLC coatings. In: DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**. New York: Springer, 2008. 664 p. cap. 6. p. 155-200.
92. PAULEAU, Y. Residual Stresses in DLC Films and Adhesion to Various Substrates. In: DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**. New York: Springer, 2008. 664 p. cap. 4. p. 102-136.
93. HIRATA, Y.; KATO, T.; CHOI, J. DLC coating on a trench-shaped target by bipolar PBII. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 49, p. 392-399, 2015.
94. CHARITIDIS, C. A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, p. 51-70, 2010.

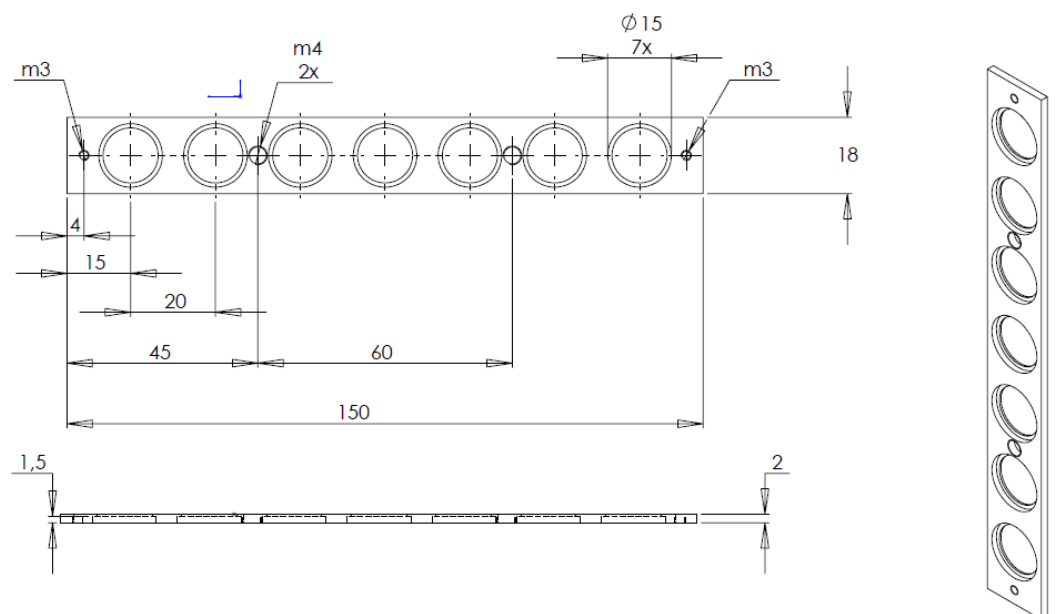


## APÊNDICE A - ACESSÓRIOS PARA FIXAÇÃO DO SUBSTRATO

Neste apêndice encontram-se os projetos técnicos dos acessórios em aço inoxidável 304, utilizados para fixar o substrato em ambas as configurações. Na Fase 1, o porta-amostras usado para fixar as pastilhas no interior dos tubos. Na Fase 2, as argolas usadas para fixar o substrato, nos respectivos grupos de amostras tubulares.

### A.1 Fixação do substrato na Fase 1

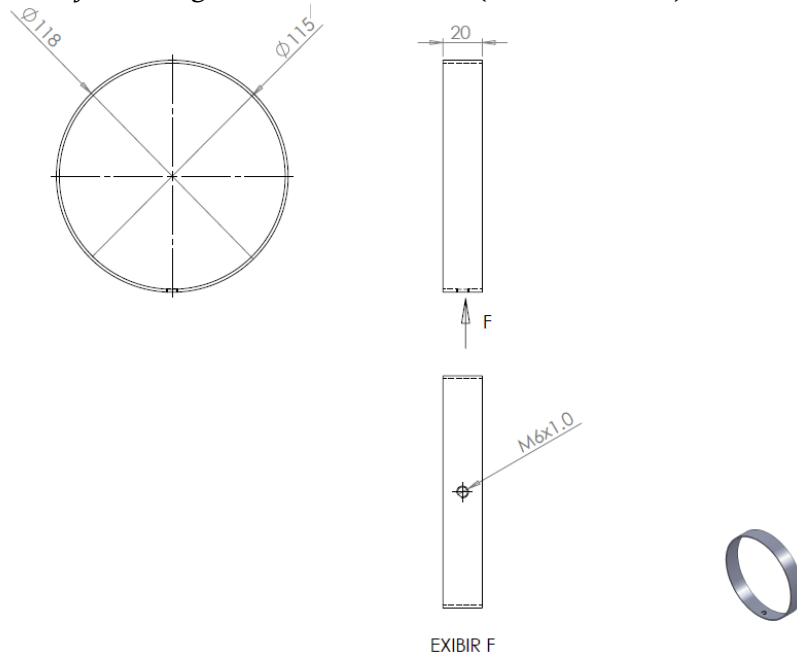
Figura A.1 - Projeto do porta-amostras para fixação das pastilhas de aço no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

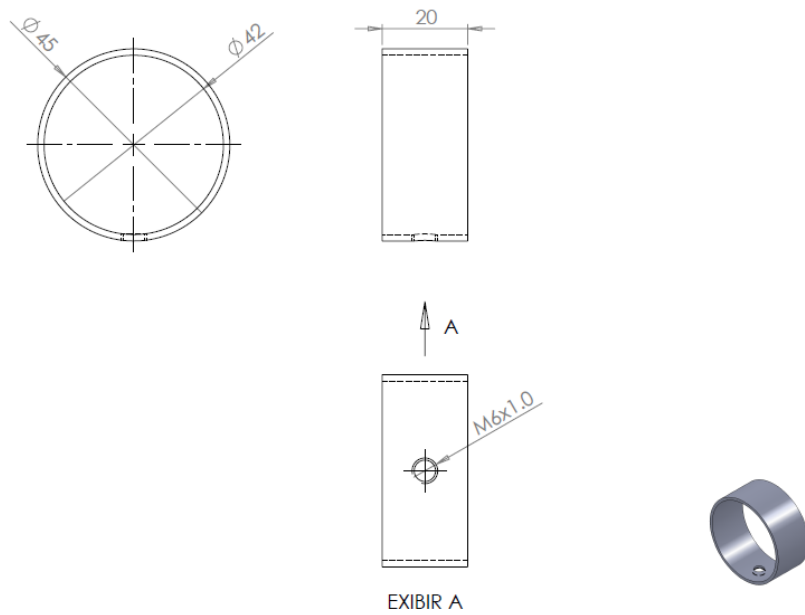
## A.2 Fixação do substrato na Fase 2

Figura A.2 - Projeto da argola usada no tubo T1 (tubo  $\text{\O}110$  mm).



Fonte: Produção do autor.

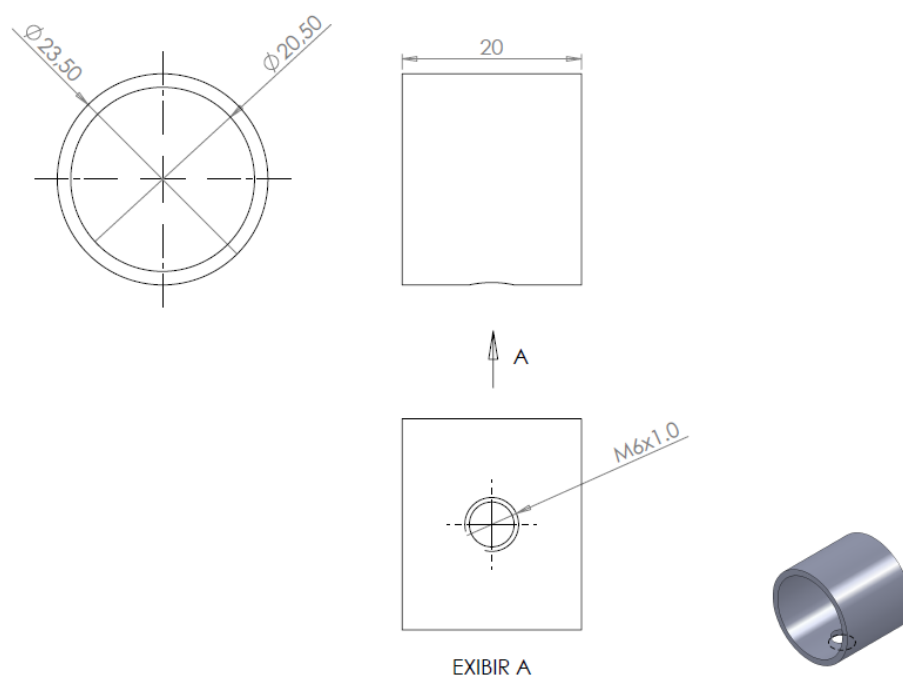
Figura A.3 - Projeto da argola usada no tubo T2 (tubo  $\text{\O}40$  mm).



Fonte: Produção do autor.



Figura A.4 - Projeto da argola usada no tubo T3 (tubo  $\varnothing 20$  mm).



Fonte: Produção do autor.



## APÊNDICE B - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Neste apêndice estão os trabalhos apresentados em conferências, *workshops* e congressos, e também as publicações em jornais e revistas que foram realizados durante o desenvolvimento desta tese. Os trabalhos estão em ordem cronológica inversa e os que foram apresentados pela doutoranda estão destacados com um \*.

### B.1 Revistas

#### Surface & Coatings Technology

**MARIANO, S. F. M.**; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; PILLACA, E. J. D. M.; SANTOS, N. M. *Magnetic-field enhanced plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) of diamond-like carbon films inside tubes*. Surface & Coatings Technology, v. 312, p. 47-54, 2017.

#### Surface & Coatings Technology

UEDA, M.; SILVA, A. R.; PILLACA, E. J. D. M.; **MARIANO, S. F. M.**; ROSSI, J. O.; OLIVEIRA, R. M.; PICHON, L.; REUTHER, H. *New possibilities of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) in industrial components using metal tube fixtures*. Surface & Coatings Technology, v. 312, p. 37-46, 2017.

#### Review of Scientific Instruments

UEDA, M.; SILVA, A. R.; PILLACA, E. J. D. M.; **MARIANO, S. F. M.**; OLIVEIRA, R. M.; ROSSI, J. O.; LEPIENSKI, C. M.; PICHON, L. *New method of plasma immersion ion implantation and also deposition of industrial components using tubular fixture and plasma generated inside the tube by high voltage pulse*. Review of Scientific Instruments, v. 87, p. 013902, 2016.

#### Surface & Coatings Technology

PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; **MARIANO, S. F. M.**; OLIVEIRA, R. M. *Study of plasma immersion ion implantation inside a conducting tube using na ExB field configuration*. Surface & Coatings Technology, v. 249, p. 104-108, 2014.

## Surface & Coatings Technology

**MARIANO, S. F. M.;** PILLACA, E. J. D.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Influence of the magnetic field on DLC coatings grown by plasma immersion ion implantation and deposition in crossed fields.* Surface & Coatings Technology, v. 256, p. 47-51, 2014.

## Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo

**MARIANO, S. F. M.;** SANTOS, A. L.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. Análise das propriedades superficiais do aço inoxidável ABNT 304 modificado por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio de alta temperatura. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 30, p. 24, 2014.

### B.2 Congressos internacionais

#### 13<sup>th</sup> International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition - PBII&D 2015

\***MARIANO, S. F. M.;** UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Magnetic-field enhanced PIII&D of DLC inside tubes.* In: 13th International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2015, Buenos Aires. 13<sup>th</sup> International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2015.

\***MARIANO, S. F. M.;** UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Surface Modification of DLC films for space applications.* In: 13th International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2015, Buenos Aires. 13<sup>th</sup> International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2015.

UEDA, M.; SILVA Jr., A. R.; PILLACA, E. J. D. M.; **MARIANO, S. F. M.;** ROSSI, J. O.; OLIVEIRA, R. M. *New possibilities of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) in industrial components using metal tube.* In: 13<sup>th</sup> International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2015.

### **European Materials Research Society Spring Meeting 2014 - E-MRS 2014**

\***MARIANO, S. F. M.**; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Hardening of the stainless steel surfaces by forming expanded austenite phases using PIII treatment in ExB fields.* In: E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014, Lille. E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014.

\***MARIANO, S. F. M.**; CORCUERA, V. C.; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J. *Pretreatments for enhancement of DLC films deposition inside AISI304 tubes.* In: E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014, Lille, France. E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014.

SILVA, M. M.; PICHON, L.; **MARIANO, S. F. M.**; DROUET, M.; OTUBO, J.; UEDA, M. *Corrosion behavior of NiTi shape memory alloy treated by nitrogen plasma based ion implantation.* In: E-MRS Spring Meeting, 2014, Lille, France. E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014.

### **International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials - NANOSMAT 2013**

\***MARIANO, S. F. M.**; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Improvements in the Properties of Inner Surface of Stainless Steel Tubes by PIII&D.* In: 8<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, 2013, Granada. NANOSMAT2013. Granada, 2013.

### **12<sup>th</sup> International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition - PBII&D 2013**

**MARIANO, S. F. M.**; UEDA, M.; PILLACA, E. J. D. M.; OLIVEIRA, R. M. *Influence of the magnetic field on DLC coatings grown by plasma immersion ion implantation and deposition.* In: 12th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition, 2013, Poitiers. PBII&D 2013, Poitiers, 2013.

UEDA, M.; PILLACA, E. J. D. M.; **MARIANO, S. F. M.**; OLIVEIRA, R. M. *Plasma Immersion Ion Implantation Inside a Conducting Tube Using an EXB fields Configuration.* In: 12th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition, 2013, Poitiers. PBII&D2013, Poitiers, 2013.

### B.3 Congressos nacionais

#### 35° Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência – Cbravic 2014

**MARIANO, S. F. M.**; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *DLC internal depositions in SS304 tubes of different diameters using PIII&D in ExB fields*. In: 35th Brazilian Congress of Vacuum Applications in the Industry and Science, 2014, Natal, RN. In: 35th Brazilian Congress of Vacuum Applications in the Industry and Science, 2014.

#### XIII Brazilian MRS Meeting - SBPMat 2014

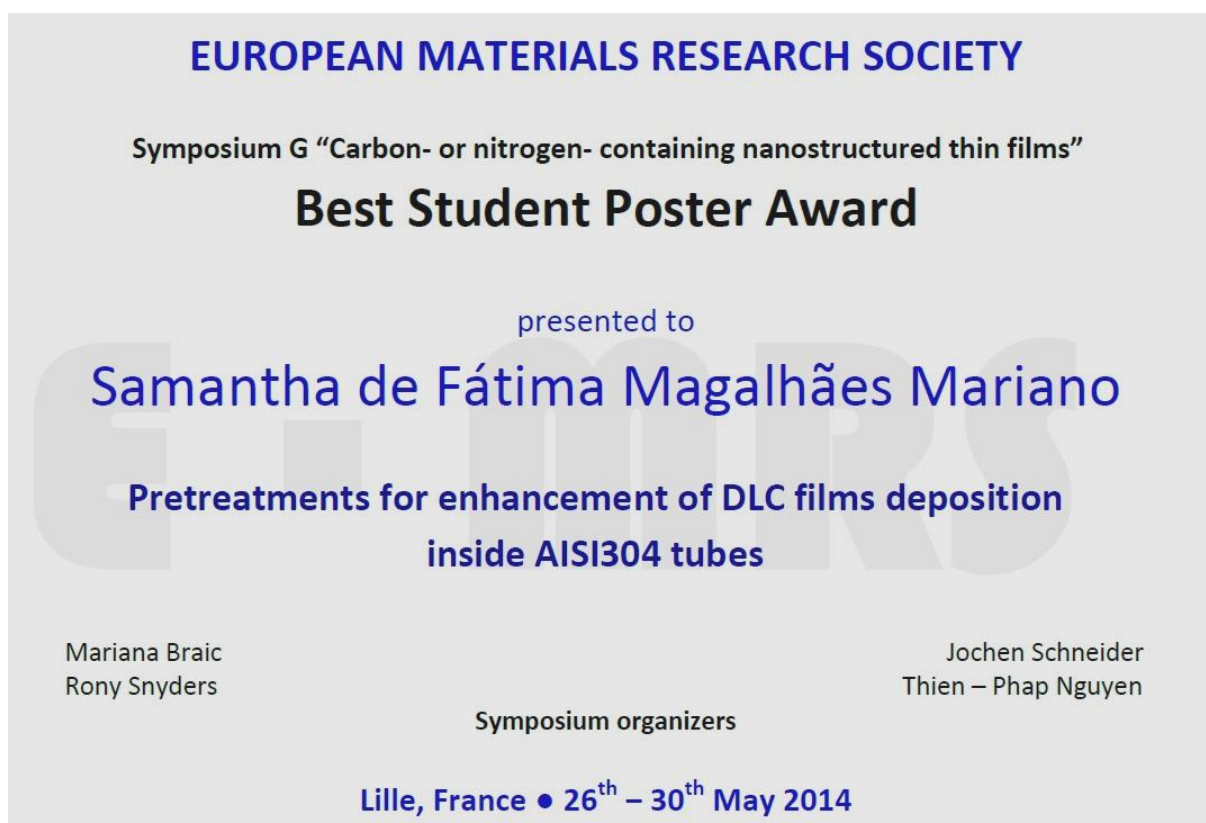
UEDA, M.; PILLACA, E. J. D. M.; **MARIANO, S. F. M.**; OLIVEIRA, R. M. *PIII and PIII&D treatments for the protection of the inside walls of metallic tubes of different diameters for petroleum, chemical, food and aerospace applications*. In: XIII Brazilian MRS Meeting (SBPMat), 2014, João Pessoa, PB. In: XIII Brazilian MRS Meeting (SBPMat), 2014.

#### XIII Brazilian MRS Meeting - SBPMat 2013

\***MARIANO, S. F. M.**; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R.M. *Corrosive Behavior of DLC Films Deposited Via PIII&D Enhanced by Magnetic Field*. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão, SP, 2013.

## ANEXO A - PREMIAÇÃO

Prêmio de melhor pôster conferido pela apresentação do trabalho: “*Pretreatments for enhancement of DLC films deposition inside AISI304 tubes*”, no *European Materials Research Society Spring Meeting*, realizado em Lille, França em 2014.







## ANEXO B - ESTÁGIO DE DOCÊNCIA

Estágio de Docência cumprido conforme estabelecido pela CAPES (120 horas) foi realizado no Programa de Tutoria da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), campus de São José dos Campos, sob tutoria da Professora Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis, na disciplina Fundamentos de Metalurgia I e Fundamentos de Metalurgia II.



Ministério da Educação  
Universidade Federal de São Paulo  
Instituto de Ciência e Tecnologia

### CERTIFICADO

*Certifico que **Samantha Magalhães Mariano**, participou do Projeto de Tutoria Acadêmica INPE/UNIFESP durante o 1º semestre de 2014 com carga horária total de 60 horas, junto à disciplina Fundamentos de Metalurgia I, sob a supervisão do Profa. Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis.*

São José dos Campos, 2 de outubro de 2014.

Handwritten signature of Anderson Garbuglio de Oliveira in black ink.

Prof. Dr. Anderson Garbuglio de Oliveira  
Coordenador da Comissão de Monitoria

Handwritten signature of Luiz Leduino de Salles Neto in black ink.

Prof. Dr. Luiz Leduino de Salles Neto  
Diretor Acadêmico



Ministério da Educação  
Universidade Federal de São Paulo  
Instituto de Ciência e Tecnologia

## CERTIFICADO

Certifico que **Samantha de Fátima Magalhães Mariano**, participou do Projeto de Tutoria Acadêmica INPE/UNIFESP durante o 2º semestre de 2014 com carga horária total de 60 horas, junto à disciplina Fundamentos de Metalurgia II, sob a supervisão do Profa. Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis.

São José dos Campos, 15 de dezembro de 2014.

Prof. Dr. Anderson Garbuglio de Oliveira  
Coordenador da Comissão de Monitoria

Prof. Dr. Luiz Leduino de Salles Neto  
Diretor Acadêmico

## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São as sequências de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.