

**Otimização dos parâmetros de deposição de filmes de DLC (Diamond-like Carbon) como função da polarização e largura do pulso em superfície de  $Ti_6Al_4V$**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)

Bruna Henrique da Silva (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: bruna.hsilva@hotmail.com

Vladimir Jesus Trava Airoldi (INPE, Orientador)

E-mail: vladimir@las.inpe.br

## **1 – RESUMO**

Com o avanço tecnológico e a busca por novos materiais os filmes de carbono-tipo diamante (DLC) são recentemente de grande interesse para grupos científicos e tecnológicos, isso deve-se às suas propriedades, como alta adesão do filme aos substratos metálicos, baixo coeficiente de atrito, diferentes formas e obtenção em grandes escalas.

O objetivo deste trabalho está centrado na obtenção de uma relação clara dos parâmetros de descarga e geração do plasma em função da alta tensão de polarização na obtenção do filme de DLC em substratos de liga de Titânio ( $Ti_6Al_4V$ ) geralmente muito usada em aplicações espaciais e industriais.

Para a obtenção destes resultados, utilizou-se a técnica de deposição DC pulsada PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), esta possibilitou fazer a modificação da superfície e ao mesmo tempo efetuar a deposição do filme de DLC, efetuando manobras de trocas “in situ” de gases e alteração de parâmetros de nucleação e de crescimento dos filmes de DLC. Para isso, foram utilizadas algumas práticas laboratoriais, inicialmente com os processos de polimento de amostras e em seguida, os procedimentos e técnicas de nucleação e crescimento dos filmes de DLC e as respectivas interfaces. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Perfilometria óptica e Ensaio de Aderência.

## **2 – OBJETIVO**

Este projeto trata do estudo e desenvolvimento de um processo para investigar a aderência dos filmes de DLC à superfície do substrato de ligas de titânio ( $Ti_6Al_4V$ ), variando a tensão de polarização e largura do pulso procurando atender exigências para aplicações espaciais e algumas aplicações industriais. Para isso foram aplicadas mudanças substanciais nos parâmetros de deposição do filme no reator, como por exemplo, mudanças de componentes gasosos, pressão interna, condições de obtenção da interface variando bias e a largura do pulso (Pulse-Width Modulation-PWM).

## **3 – INTRODUÇÃO**

O carbono é o sexto componente da tabela periódica, e se tornou um dos elementos mais fascinantes da natureza. Seus tipos de estruturas cristalinas são bem conhecidas, como, a estrutura de diamante, a estrutura em camadas de grafite e diamante hexagonal compacto. (WEI; NARAYAN, 2000). Os filmes de carbono-tipo

diamante (Diamond-like Carbon, DLC) têm atraído grande atenção nos últimos tempos devido as suas propriedades diferenciadas, como alta dureza, inércia química, baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste (TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

A partir desta perspectiva de desenvolvimento de materiais, os filmes finos, principalmente os provenientes do carbono, tais como, o DLC (Carbono tipo-diamante), tem se mostrado promissores para diversas aplicações. Com excelentes propriedades químicas e mecânicas, com o conhecimento das técnicas de deposição é possível controlar a hidrogenação desses filmes e também adicionar elementos químicos em sua estrutura.

Dentre os vários processos de deposição de filmes finos o processo de deposição química a vapor assistida por plasma, *PECVD (Plasma Chemical Enhanced Vapor Deposition)* destaca-se devido algumas particularidades. Esse processo é limpo, seco, rápido, relativamente barato e de fácil execução. Com isso proporciona materiais uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição. (JONES, 2009)

Este projeto tem como objetivo investigar e desenvolver o processo de deposição de DLC em substratos de liga de titânio ( $Ti_6Al_4V$ ). O trabalho visa comprovar as características dos filmes de DLC e analisar os efeitos de diferentes procedimentos de deposição PECVD.

### **3.1 – DLC**

DLC é uma sigla que vem do inglês “Diamond Like-Carbon” e descreve uma variedade de materiais carbono amorfo com porcentagem atômica de hidrogênio que pode variar de quantidades menores de 1% (denominado a-C) até aproximadamente 50% (a-C:H). Os filmes de DLC representam um notável exemplo de filme fino cujas propriedades podem variar sob uma larga faixa de estruturas e composições. (ERDEMIR; DONNET, 2001).

#### **3.1.1 – Propriedades e aplicações dos filmes de DLC.**

Devido às propriedades singulares do filme de DLC, juntamente com a versatilidade de possíveis substratos e a possibilidade de ajustar os parâmetros de deposição do filme, fazem com que os filmes de diamante sejam desejáveis para diversas aplicações. Conforme as condições de deposição o filme pode adquirir diversas propriedades, tais como: alta dureza, alta resistência ao desgaste, elevada inércia química, transparência ao infra vermelho, baixa constante dielétrica e alta resistividade elétrica.

## **4 – METODOLOGIA**

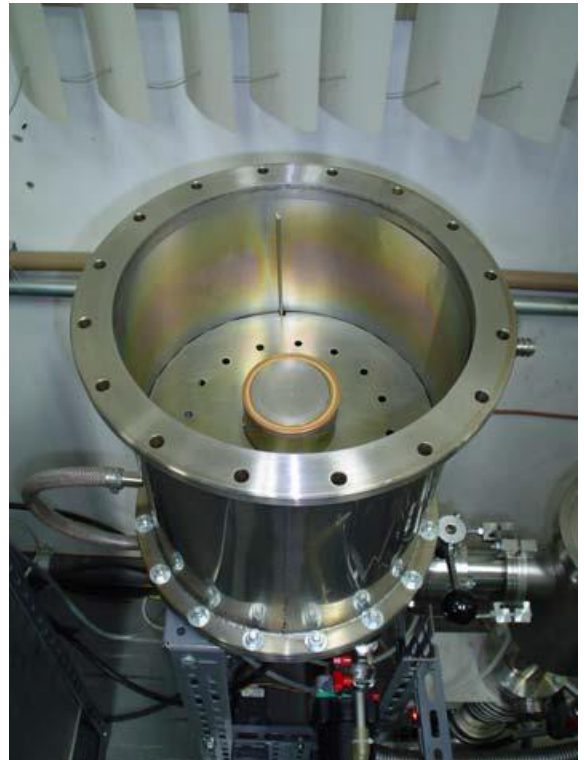
### **4.1 - Preparação das amostras**

Inicialmente as amostras de  $Ti_6Al_4V$  foram cortadas, em seguida as mesmas tiveram as superfícies lixadas na ordem crescente de lixas d'água de 80 até 2000 granas, após o lixamento realizou-se o polimento das amostras utilizando feltro e Alumina de  $1\mu m$ . Antes da realização de cada deposição foi realizada a limpeza das amostras que foram submetidas a dois banhos de ultrassom com álcool e um com água DI, cada um com duração de 10 minutos, após isso as amostras foram rinçadas com acetona a fim de retirar o resto dos resíduos. É de suma importância o processo de preparação e limpeza das amostras para maximizar o efeito da aderência do filme ao substrato.

### **4.2 - Deposição do Filme**

A técnica de deposição PECVD tem como princípio o crescimento de filmes utilizando o plasma frio. Este tipo de plasma é caracterizado pela falta de equilíbrio termodinâmico, sendo a temperatura dos elétrons muito maior que a temperatura dos íons. Desta forma, a energia cinética (decorrente da temperatura) dos elétrons é muito maior que a dos íons. No plasma frio, o grau de ionização é tal que o gás consiste principalmente de espécies neutras excitadas. (SILVA, P. C. S, 2014)

A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada utilizando-se da técnica DC pulsada PECVD. A câmara utilizada para a deposição dos filmes é cilíndrica, feita de aço inoxidável e possui um volume de 25 litros. Ela é composta por um cátodo (porta substrato) de aço inoxidável, com 10 cm de diâmetro e refrigerado com água, permitindo que a deposição seja feita em temperatura próxima a ambiente. Isto possibilita a aplicação do filme em diversos substratos, tais como plástico, vidros e etc. Uma bomba difusora e uma mecânica estão acopladas a esta câmara de deposição, o que permite atingir pressões de até  $10^{-6}$  Torr. O fluxo dos gases injetados é regulado por fluxímetros devidamente calibrados para cada gás. Na figura 1 são mostradas são mostradas fotografias do sistema de deposição PECVD (a) e do interior da câmara de deposição com o catodo refrigerado (b), respectivamente.



**FIGURA 1: Sistema de deposição de PECVD (a), interior da câmara de deposição com o catodo refrigerado (b).**

Antes de iniciar a 1ª etapa, as amostras foram colocadas no interior da câmara sobre o porta substrato. Em seguida, iniciou-se o processo, o vácuo foi atingido (0,1 mPa) e uma limpeza física foi realizada a partir de uma descarga com Argônio (Ar) para remover a camada de óxido e/ou outras sujeiras superficiais. Logo após foi restabelecido o alto vácuo.

Na 2ª etapa, para obter alta aderência nos substratos de liga de titânio (Ti6Al4V), uma interface de silício amorfo foi depositada utilizando-se o gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) como atmosfera precursora. Essa interface, com espessura de alguns décimos de nanômetros, reduz a tensão do filme aumentando assim sua adesão.

A 3ª etapa consiste na deposição de diferentes filmes de DLC a partir de hidrocarbonetos (gás e/ou líquido) como precursores de carbono e hidrogênio. Foi utilizado o acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Os parâmetros de deposição dos 3 filmes de DLC obtidos estão descritos na tabela abaixo.

**Tabela 1.** Etapas da deposição do primeiro filme de DLC

<b>Etapas</b>	<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>	<b>Tempo (h)</b>
1. Limpeza	Ar	2	700	$5 \cdot 10^{-5}$	0,5
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	1	700	$8,2 \cdot 10^{-1}$	0,5
3. DLC	SiH <sub>4</sub> +	1	700	$8 \cdot 10^{-2}$	0,5
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4			
4. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5	700	$9 \cdot 10^{-2}$	2

**Tabela 2.** Etapas da deposição do segundo filme de DLC

<b>Etapas</b>	<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>	<b>Tempo (h)</b>
1. Limpeza	Ar	2	800	$2 \cdot 10^{-2}$	0,5
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	2,1	900	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,5
3. DLC	SiH <sub>4</sub> +	1	800	$8 \cdot 10^{-2}$	0,5
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4			
4. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,15	880	$8,5 \cdot 10^{-2}$	1

**Tabela 3.** Etapas da deposição do terceiro filme de DLC.

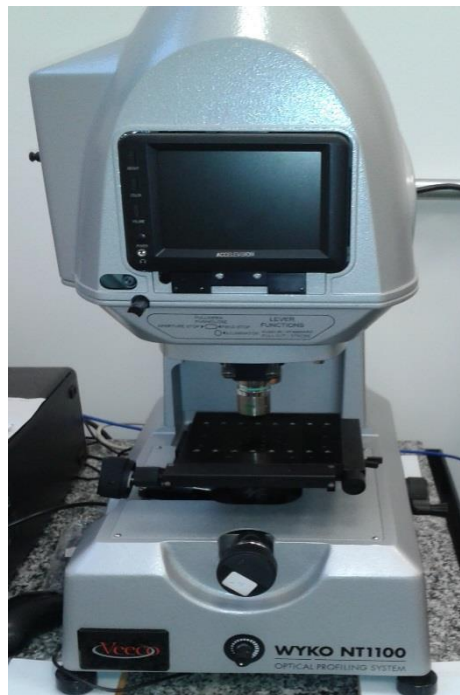
<b>Etapas</b>	<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>	<b>Tempo (h)</b>
1. Limpeza	Ar	1	700	$5 \cdot 10^{-5}$	0,5
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	0,5	750	$3 \cdot 10^{-1}$	0,5
3. DLC	SiH <sub>4</sub> +	1	750	$8 \cdot 10^{-2}$	0,5
	CH <sub>4</sub>	4			
4. DLC	CH <sub>4</sub>	1,7	750	$9,5 \cdot 10^{-2}$	2

### 4.3 - Caracterizações

Após a deposição do filme de DLC no substrato ocorreu o processo de caracterização, com o objetivo de analisar a qualidade e aderência do filme produzido.

#### 4.3.1 - Perfilometria Óptica

Para garantir a homogeneidade da rugosidade na superfície dos substratos realizaram-se, após o polimento das amostras, as medidas de rugosidade em um perfilometro óptico, WYKO NT1100 (figura 2). Foram realizadas 3 medidas em pontos diferentes para cada amostra.



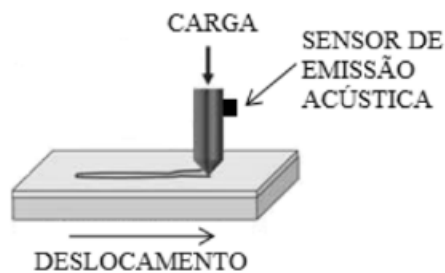
**FIGURA 2: Perfilômetro Óptico, WYKO NT1100.**

#### 4.3.2 - Ensaio de aderência

Para os ensaios de aderência, utilizou-se o tribômetro modelo UMT-2, produzido pela CETR. As amostras foram fixadas no porta amostras por meio de parafusos e fita dupla-face com espessura de ordem micrométrica, com o objetivo de evitar a movimentação da amostra durante o teste. Foi utilizada uma ponta de diamante do tipo Rockwell C 120° com raio de curvatura de 200 $\mu$ m. A carga foi aplicada de forma crescente e linear com o tempo, variando de 0,2N até 25N e os limites de carga foram determinados de acordo com cada material. O ponto onde ocorreu a primeira trinca foi determinado como a carga crítica.



**FIGURA 3:** Tribômetro utilizado nos ensaios de aderência.



**FIGURA 4:** Representação do teste de riscamento (Costa, 2010).

## **5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 - Perfilometria Óptica**

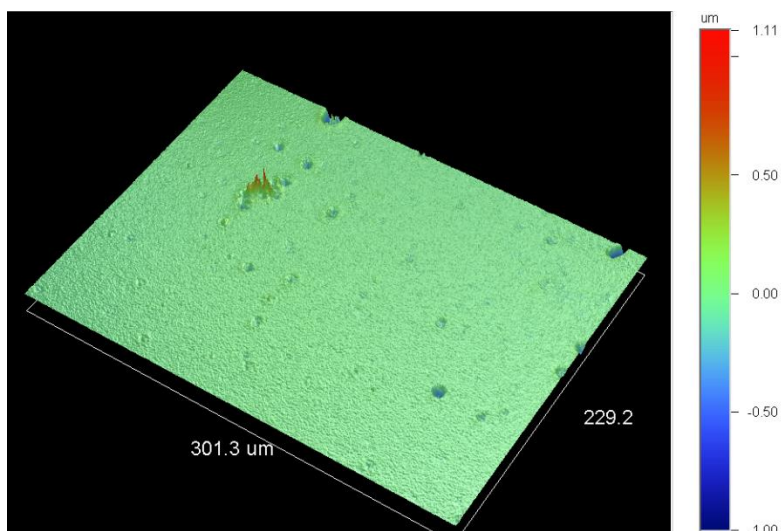
A média da rugosidade aritmética ( $R_a$ ) dos substratos em estudo encontra-se apresentada na tabela abaixo. Observa-se uma grande diferença entre as medidas de rugosidade dos dois filmes, isso pode estar relacionado à presença de impurezas na superfície da segunda amostra antecedendo a etapa de deposição do filme. Com isso o processo de preparação das amostras foi intensificado.



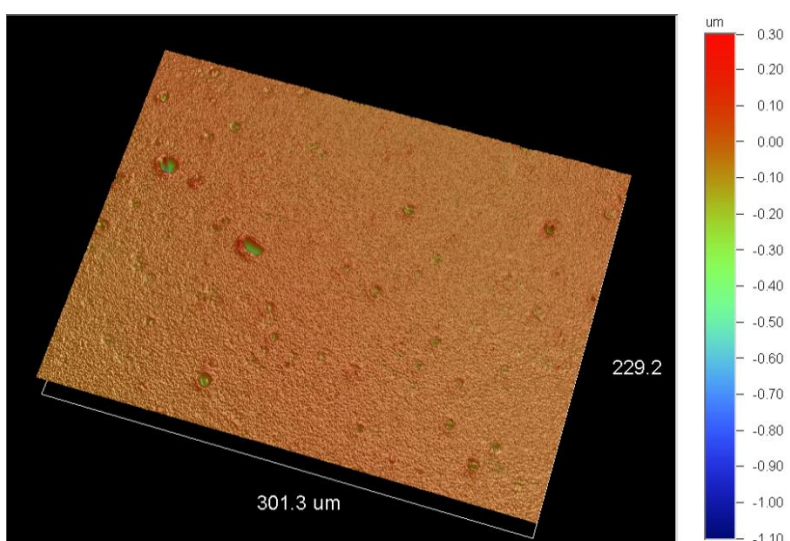
**Tabela 4.** Rugosidade (valor médio) dos 3 filmes de DLC com o mesmo precursor.

Filme	Precursor	Rugosidade (nm)
1. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	12,63
2. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	64,36
3. DLC	CH <sub>4</sub>	13,52

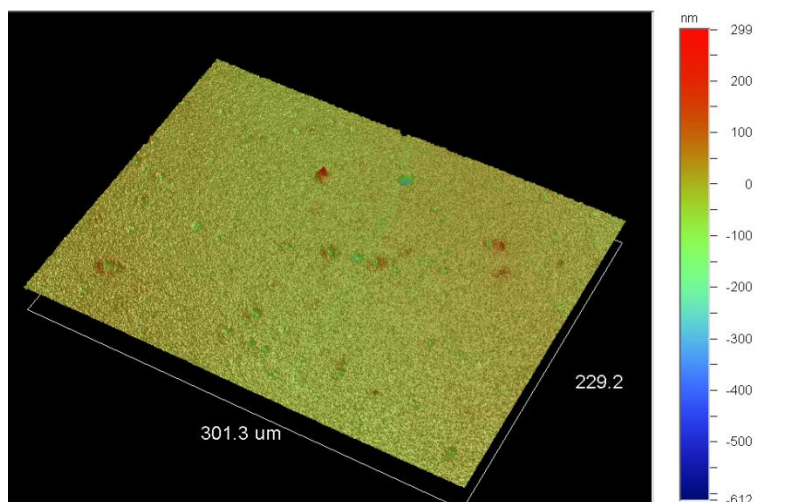
As imagens obtidas pelo perfilmetro óptico (Figura 5, 6 e 7) representam o perfil de rugosidade de cada filme.



**FIGURA 5:** Perfil de rugosidade do primeiro filme com precursor C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



**FIGURA 6:** Perfil de rugosidade do segundo filme com precursor C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



**FIGURA 7: Perfil de rugosidade do filme com precursor CH<sub>4</sub>.**

A taxa de deposição e a espessura dos filmes foram determinadas a partir de medidas de perfilometria óptica. A taxa de crescimento foi calculada dividindo a espessura do filme pelo tempo de deposição. Uma região do substrato foi coberta com outra placa de silício. Com o perfilmetro pôde-se então medir o degrau formado entre as regiões do substrato com e sem o filme de DLC depositado. Foram feitas as análises de degrau nos filmes com precursor acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), sendo que no terceiro filme não foi adicionada a placa de silício na etapa de deposição.

As tabelas abaixo apresentam os resultados da espessura e taxa de crescimento obtido nos crescimentos dos filmes de DLC de acordo com o precursor utilizado.

**Tabela 5.** Espessura (valor médio) dos 3 filmes de DLC com o mesmo precursor.

Filme	Precursor	Espessura (μm)
1. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,36
2. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,06

**Tabela 6.** Taxa de crescimento (valor médio) dos 3 filmes de DLC o mesmo precursor.

Filme	Precursor	Taxa de Crescimento (μm/h)
1. DLC	CH <sub>4</sub>	0,12
2. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,71

As imagens abaixo foram obtidas pelo perfilmetro óptico (figuras 8 e 9) representam os crescimentos dos filmes sobre o substrato de liga de titânio.

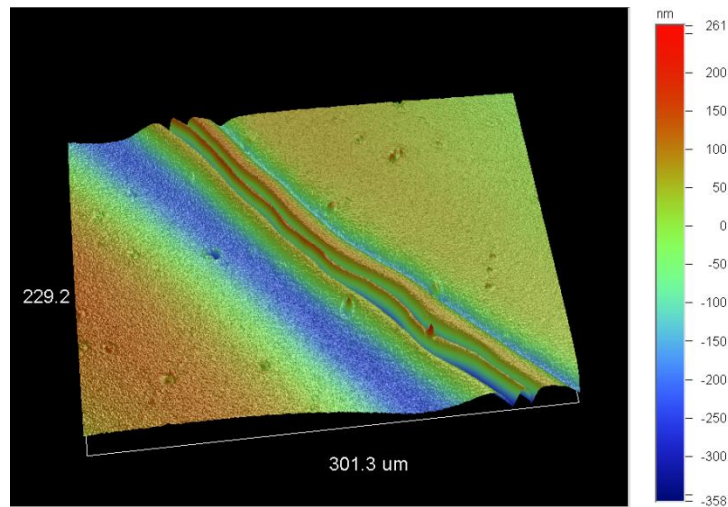


FIGURA 8: Perfil de crescimento do filme com precursor  $C_2H_2$ .

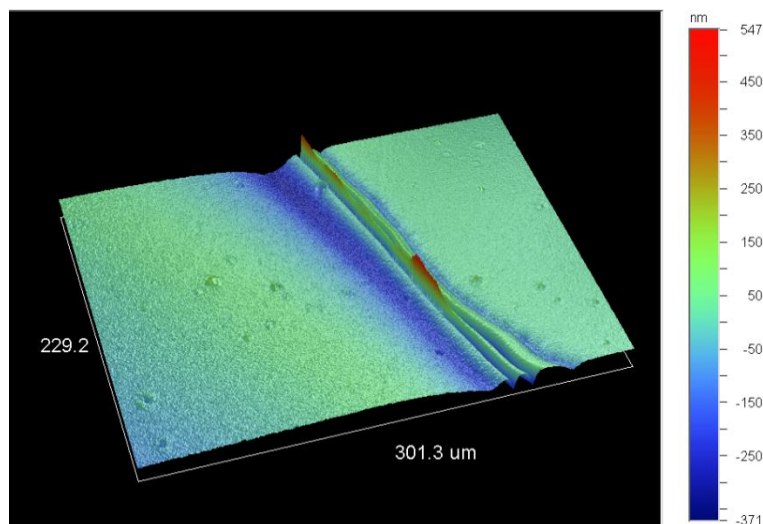


FIGURA 9: Perfil de crescimento do filme com precursor  $C_2H_2$ .

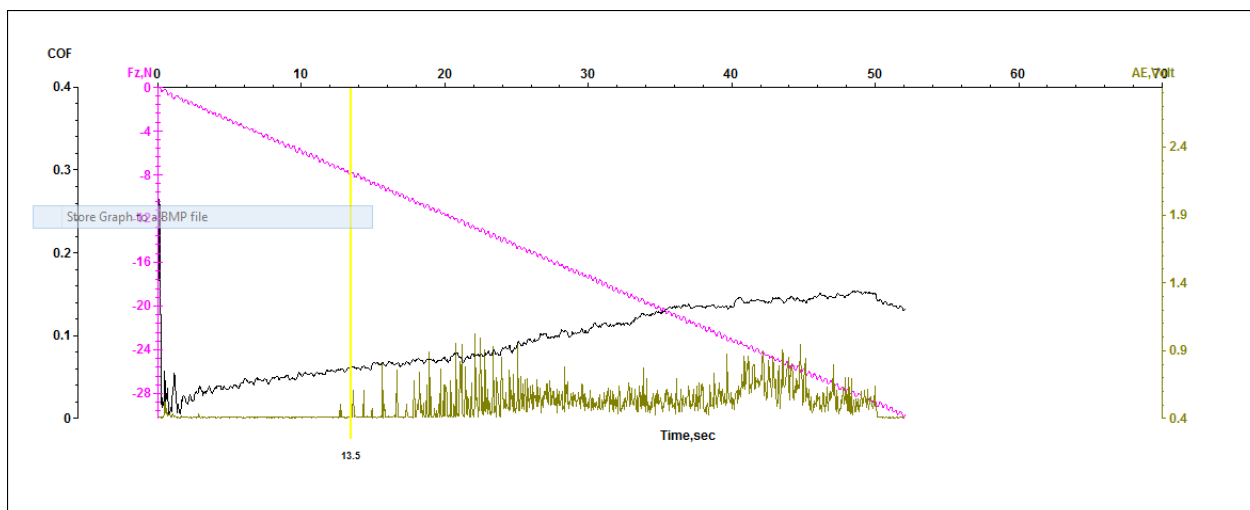
## 5.2 - Ensaio de aderência

A tabela abaixo apresenta os resultados de ensaio de aderência para amostras de  $Ti_6Al_4V$ . A carga crítica foi realizada através do monitoramento do ponto onde ocorreu a primeira ruptura no filme. Pode-se observar que o coeficiente de atrito entre os filmes não obtiveram grande desvio padrão.

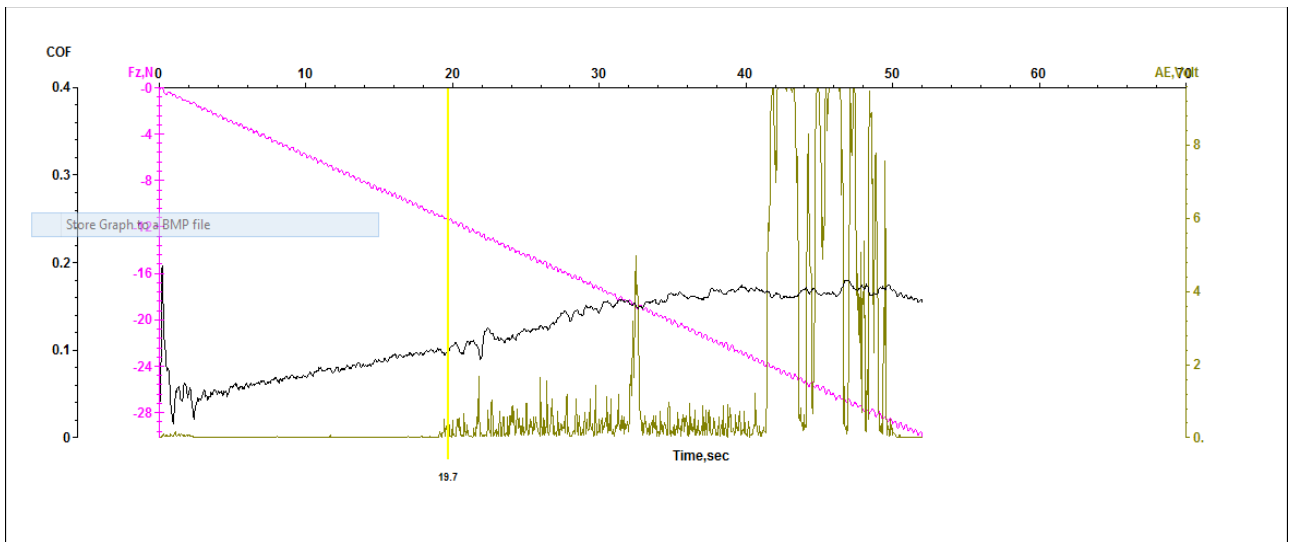
**Tabela 7.** Carga Crítica (valor médio) dos 2 filmes de DLC com o mesmo precursores.

Filme	Precursor	Carga Crítica (N)
1. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13,5
2. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	18,03
3. DLC	CH <sub>4</sub>	15,2

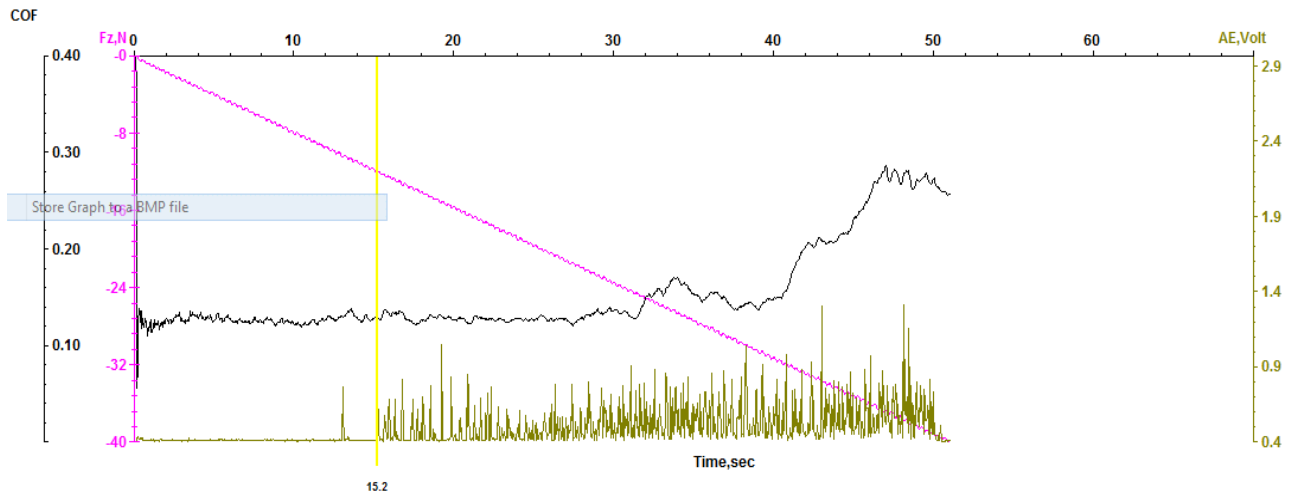
As imagens abaixo foram obtidas pelo perfilmetro óptico (figura 10, 11 e 12) representam os valores de carga crítica (N) que os filmes suportam sobre o substrato de liga de titânio.



**FIGURA 10:** Gráfico de teste de riscamento do primeiro filme com precursor C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



**FIGURA 11: Gráfico de teste de riscamento do segundo filme com precursor  $C_2H_2$ .**



**FIGURA 12: Gráfico de teste de riscamento com precursor  $CH_4$ .**

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Durante o período da bolsa foram feitas pesquisas a cerca da deposição do filme e preparação de amostras que afetam diretamente a qualidade dos filmes e a seguir as deposições em total de 3 amostras, descartando as que estavam impossibilitadas para a realização de testes. Ao decorrer da bolsa foram feitas diversas alterações no reator PECVD, ajustes na fonte de alta tensão e alteração de parâmetros de deposição, o que pode evidenciar é que a aderência dos filmes atingiu bons resultados comparada aos resultados anteriores obtidos no projeto. Porém faz-se necessário um estudo mais aprofundado da influência de outros fatores como fluxo de gases, pressão, tempo de deposição entre outros fatores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASIRAGHI, C.; Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, p. 085401-085414, 2005.

COSTA, R. P. de C. **Estudo da lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica**. 2010. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Sensores e Materiais). - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

ERDEMIR, A., DONNET, C. Tribology of diamond, diamond like-carbon, and related films. In.: BHUSHAN, B (Ed.). **Modern Tribology Handbook: Principles of Tribology**. [S1]: CRC Press LCC, 2001.

JONES A. C., Hitchman, M. L., Chemical Vapour Deposition: Precursors, Process and Applications, **Royal Society of Chemistry** cap 1, p 1-36, 2009.

SILVA, P. C. S, **Estudo da formação de interface para obtenção de filmes de DLC altamente aderentes sobre aço**. Tese de mestrado em Engenharia e Tecnologia Espacial, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos, 2014.

RADI; P. A. **Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes à base de carbono**. Tese de doutorado em Engenharia e Tecnologia Espacial, Instituto de Pesquisa Espacial - INPE, São José dos Campos, 2012.

TRAVA-AIROLDI, V.; BONETTI, L.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.; CORAT, E. A comparison of dlc film properties obtained by r.f. pacvd, ibad, and enhanced pulsed-dc pacvd. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 549-554, 2007.

WEI, Q.; NARAYAN, J. Superhard diamondlike carbon: preparation, theory, and properties. **International Materials Reviews**, v. 45, n. 4, p. 133-164, 2000.