

**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 Airoidi (INPE, Orientador)

E-mail: vladimir@las.inpe.br

Julho/2017

## **1 – RESUMO**

O grande interesse na utilização de filmes de carbono tipo diamante (DLC) é justificado devido às suas notáveis propriedades mecânicas e tribológicas, como alta dureza, elevada resistência ao desgaste, inércia química, e baixíssimo coeficiente de atrito. Essa combinação de propriedades singulares confere ao revestimento aplicações nas mais diversas áreas. No entanto, o elevado nível de tensões compressivas, que se originam durante o crescimento do filme, dificulta a obtenção de alta aderência.

O objetivo deste trabalho está centrado na obtenção de uma relação clara dos parâmetros de descarga e geração do plasma em função da variação dos valores de alta tensão de polarização e largura de pulso em substratos de liga de Titânio ( $Ti_6Al_4V$ ), geralmente muito usada em aplicações espaciais e industriais. Para a obtenção dos resultados utilizou-se a técnica de deposição de filmes finos por deposição química a vapor assistida por plasma, PECVD (Plasma Chemical Enhanced Vapor Deposition), esta se destaca devido a 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. Os filmes obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Perfilometria óptica e ensaios tribológicos que avaliaram a qualidade e adesão ao substrato utilizado.

## **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

A intensa necessidade de se criar desenvolvimento tecnológico e diferenciação competitiva nos mais diversos mercados promove uma incessante busca por materiais de alto desempenho, que promovam a melhoria dos sistemas, a redução de custos globais, e o aumento da vida útil de componentes e equipamentos. Filmes de carbono tipo diamante (DLC – Diamond-like carbon) têm despertado grande interesse industrial e científico devido às suas diferenciadas propriedades mecânicas e tribológicas, tais como baixo coeficiente de atrito, excelente resistência ao desgaste, elevada dureza, entre outras que lhe conferem uma vasta gama de aplicações, como alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e inércia química. [2]

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. [5]

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 no processo de crescimento PECVD.

#### 3.1 – DLC

O carbono é um elemento químico singular, capaz de formar uma vasta quantidade de compostos, e ligar-se em longas cadeias. É a base da química orgânica, forma diversos materiais inorgânicos, e sem o mesmo, a vida simplesmente não existiria. O polimorfismo desse elemento permite que ele seja encontrado, ou obtido, em estruturas cristalinas distintas, como no grafite, no diamante, nos fulerenos [7], nanotubos [4,10], em folhas de grafeno [9], e também em fases amorfas, com organização de curto alcance, como no carbono vítreo [8], em fibras de carbono [1] e no próprio carbono amorfo (a-C). Carbono tipo diamante (DLC) é o nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo, contendo uma fração significativa de ligações do tipo  $sp^3$  [11]. Este material reúne propriedades físicas e químicas muito atraentes, como: elevada dureza mecânica, baixa fricção, elevada resistência ao desgaste, estabilidade química, transparência no visível [3,11]. Toda essa ampla diversidade de estruturas formadas pelo carbono tem como consequência propriedades físico-químicas muito peculiares. E isto está diretamente relacionado com a capacidade do átomo de carbono de se apresentar em três diferentes estados eletrônicos

híbridos, sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, ao formar ligações químicas.

### **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.

Filmes de DLC têm sido aplicados em diferentes tipos de indústrias, visando aumentar a vida útil de componentes e o desempenho de sistemas mecânicos. Também é notável a sua aplicação como lubrificante sólido em ambientes onde a lubrificação líquida é inviável ou indesejada, como no ambiente espacial, em indústrias alimentícias e ambientes limpos, condições de contato com elevado carregamento mecânico. Desta forma, a investigação da correlação entre as propriedades tribológicas específicas do DLC e as condições de trabalho, como pressão de contato, velocidade de deslizamento, condição de rolamento, condição de lubrificação, são muito importantes, e podem oferecer informações úteis para prever comportamentos tribológicos de revestimentos de DLC aplicados a certos elementos de máquinas [6].

## **4 – METODOLOGIA**

### **4.1 - Preparação das amostras**

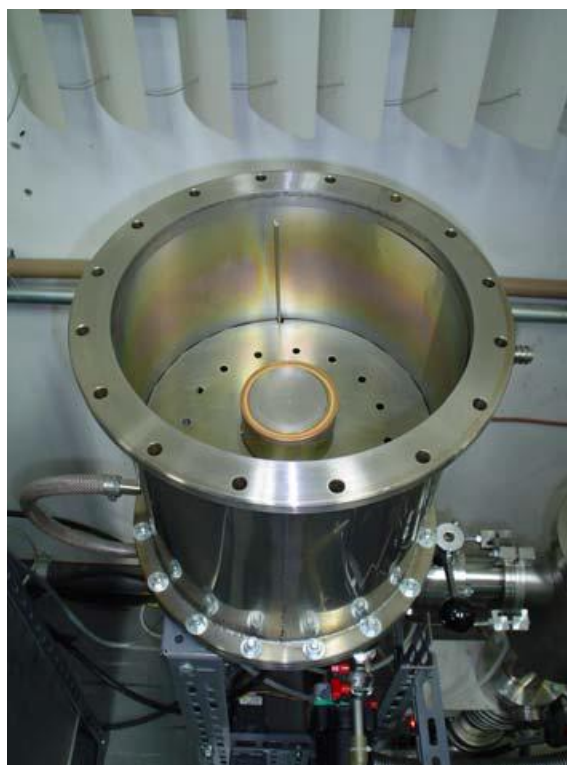
Inicialmente as amostras de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V foram cortadas, em seguida as mesmas tiveram as superfícies lixadas na ordem crescente de lixas d'água de 80 até 2000 granas, após o lixamento realizou-se o polimento das amostras utilizando feltro e Alumina de 1µm. Antes da realização de cada deposição foi realizada a limpeza das amostras que foram submetidas a um banho de ultrassom com desengordurante e dois banhos com álcool isopropílico, 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. [12]

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 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 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>). Os parâmetros de deposição dos filmes de DLC obtidos estão descritos nas tabela 1, 2 e 3.

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

Etapas	Gás	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão (Torr)	Tempo(min)
1. Limpeza	Ar	2	-500	5.10 <sup>-3</sup>	20
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	1	-700	6.10 <sup>-1</sup>	10
3. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2	-750	8.10 <sup>-3</sup>	60

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

Etapas	Gás	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão (Torr)	Tempo(min)
1. Limpeza	Ar	2	-500	5.10 <sup>-3</sup>	20
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	1	-800	8.10 <sup>-1</sup>	10
3. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3	-750	7.10 <sup>-3</sup>	60

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

Etapas	Gás	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão (Torr)	Tempo(min)
1. Limpeza	Ar	2	-500	5.10 <sup>-3</sup>	20
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	2	-750	7.10 <sup>-1</sup>	10
3. DLC	CH <sub>4</sub>	2	-750	5.10 <sup>-3</sup>	60

### 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 perfilômetro óptico, WYKO NT1100 (figura 2). Foram realizadas três medidas em pontos diferentes para cada amostra.

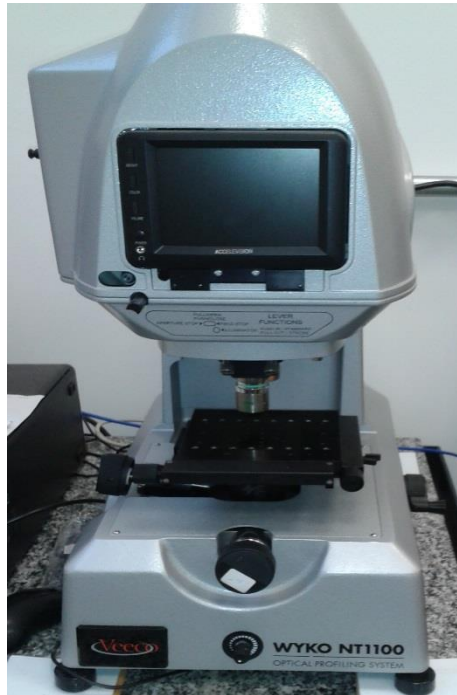


FIGURA 2: Perfilômetro Óptico, WYKO NT1100.

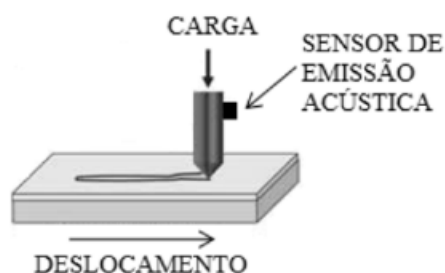
### 4.3.2 - Ensaio de aderência

Para os ensaios de aderência, utilizou-se o tribômetro modelo UMT-2, produzido pela CETR. As amostras foram fixadas no porta amostra 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 determinados de acordo cada ocorreu a primeira trinca foi carga crítica.



carga foram determinado como a

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



**FIGURA 4: Representação do teste de riscamento**

Fonte: Costa, 2010.

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 - Perfilometria Óptica

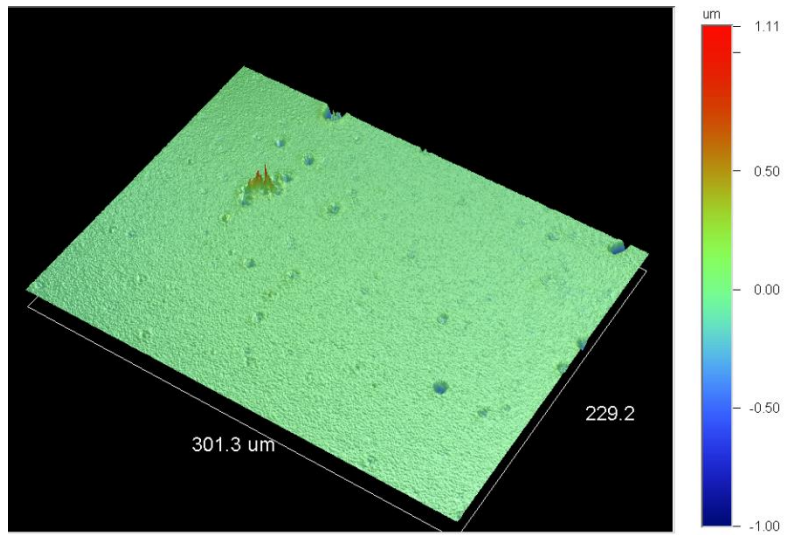
A média da rugosidade aritmética ( $R_a$ ) dos substratos em estudo encontra-se apresentada na tabela abaixo. Observa-se uma grande diferença entre as medidas de rugosidade dos dois filmes, isso pode estar relacionado à presença de impurezas na superfície da segunda amostra antecedendo a etapa de deposição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

**Tabela 4.** Rugosidade (valor médio) dos filmes de DLC.

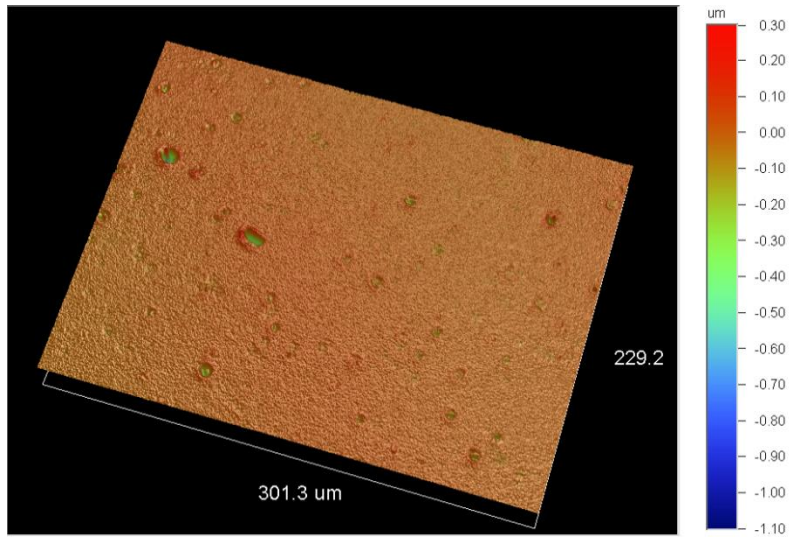
Filme	Precursor	Rugosidade (nm)
1. DLC	$C_2H_2$	12,63
2. DLC	$C_2H_2$	64.36
3. DLC	$CH_4$	13,52

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

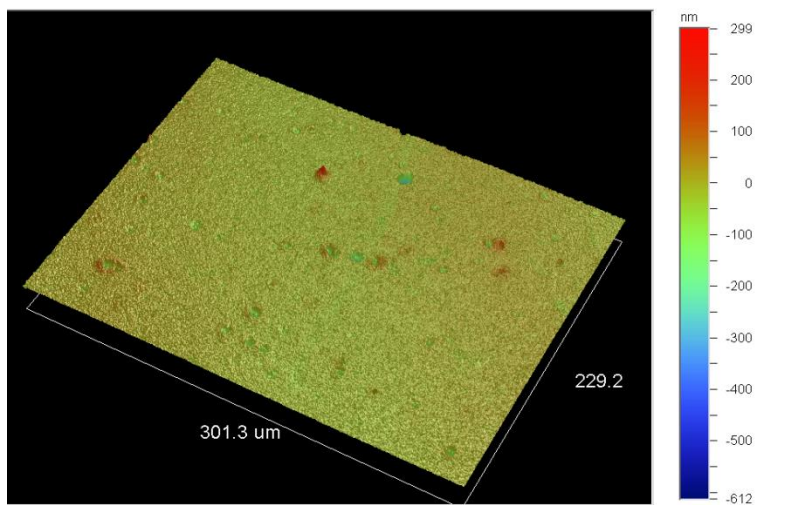




**FIGURA 5: Perfil de rugosidade do primeiro filme com precursor  $C_2H_2$ .**



**FIGURA 6: Perfil de rugosidade do segundo filme com precursor  $C_2H_2$ .**



**FIGURA 7: Perfil de rugosidade do filme com precursor  $CH_4$ .**

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 perfilometro 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 ( $C_2H_2$ ), sendo que no terceiro filme não foi adicionada a placa de silício na etapa de deposição.

As tabelas 5 e 6 apresentam respectivamente os resultados da espessura e taxa de crescimento obtido nos crescimentos dos filmes de DLC de acordo com o precursor utilizado.

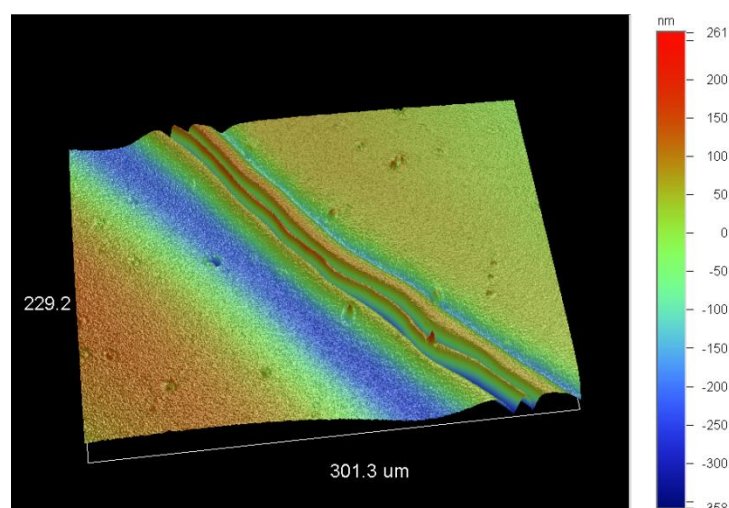
**Tabela 5.** Espessura (valor médio) dos 3 filmes de DLC com o mesmo precursor.

Filme	Precursor	Espessura ( $\mu m$ )
1. DLC	$C_2H_2$	0,36
2. DLC	$C_2H_2$	1,06

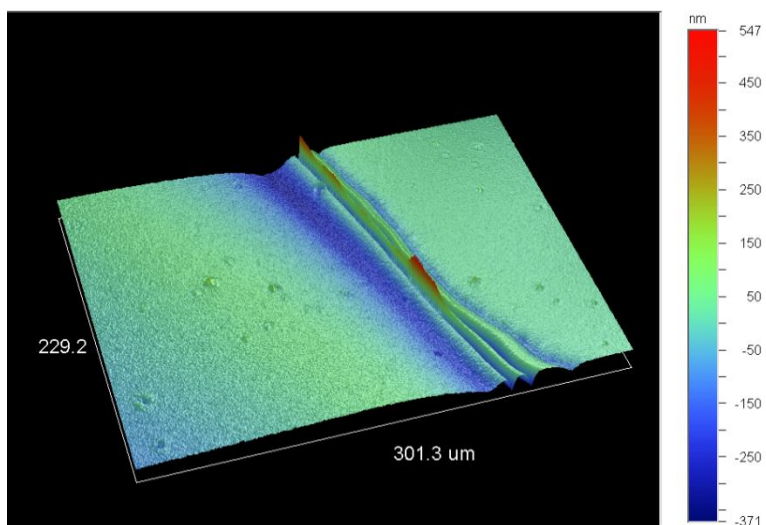
**Tabela 6.** Taxa de crescimento (valor médio) dos 2 filmes de DLC com o precursor acetileno.

Filme	Precursor	Espessura ( $\mu m/h$ )
1. DLC	$CH_4$	0,12
2. DLC	$C_2H_2$	0,71

As respectivas imagens obtidas pelo perfilômetro 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<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.**



**FIGURA 9: Perfil de crescimento do filme com precursor C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.**

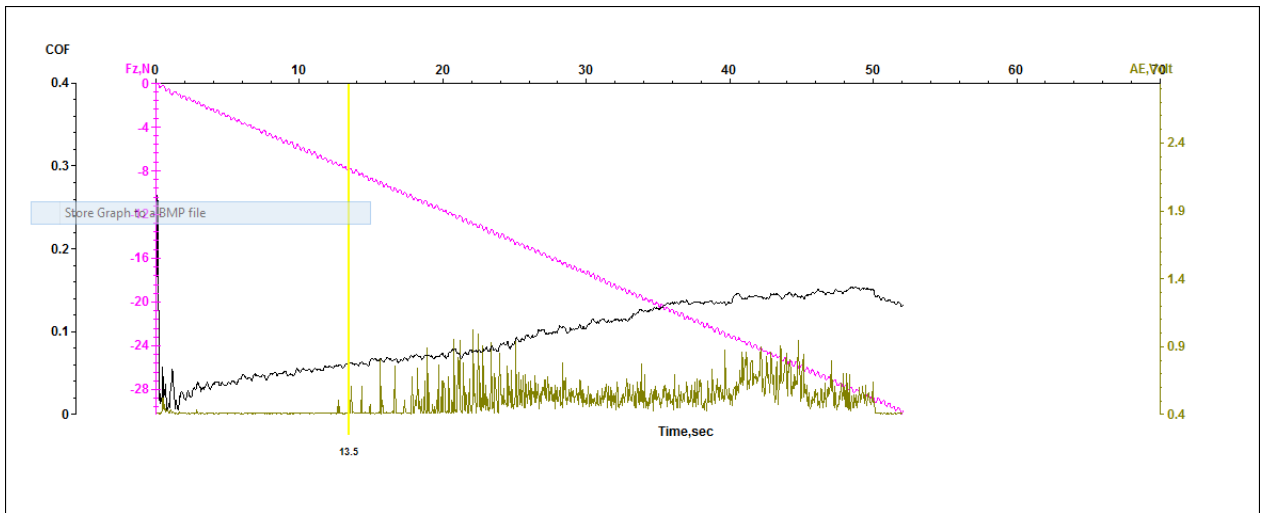
## 5.2 - Ensaio de aderência

A tabela abaixo apresenta os resultados de ensaio de aderência para amostras de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V. 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.

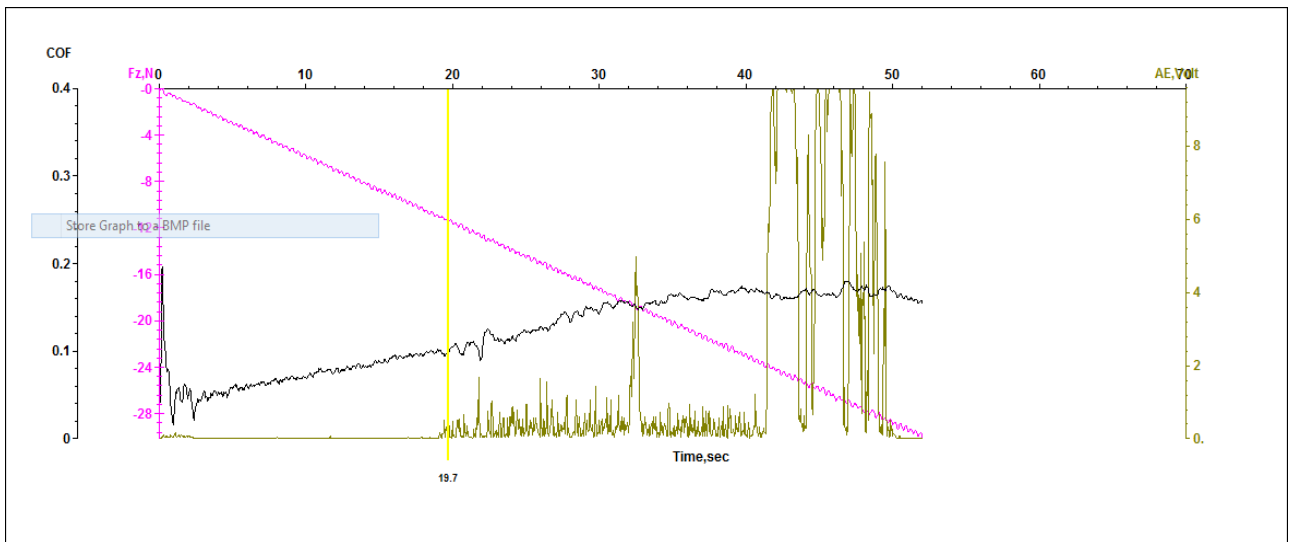
**Tabela 7.** Carga Critica (valor médio) dos filmes de DLC.

Filme	Precursor	Espessura (μm)
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

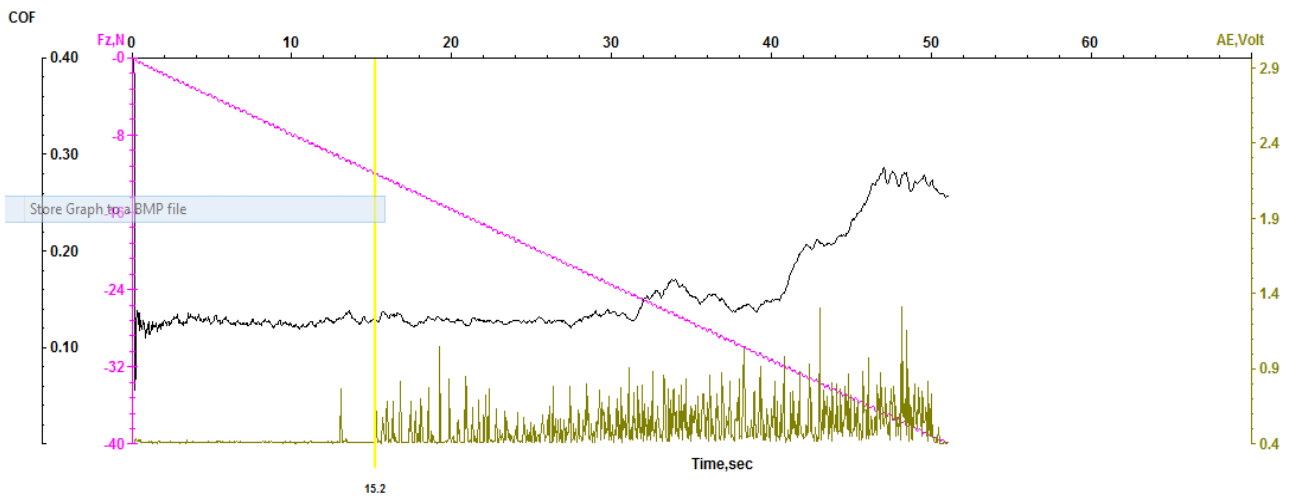
As respectivas imagens foram obtidas pelo tribômetro no teste de scratching (figura 10, 11 e 12) e representam os valores de carga critica (N) nos quais os filmes rompem sobre o substrato de liga de titânio.



**FIGURA 10: Gráfico de teste de riscamento do primeiro filme com precursor  $C_2H_2$ .**



**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

- [1] CANTWELL, W. J., MORTON, J. **The impact resistance of composite materials – a review.** *Composites*, v. 22, n. 5, p.347-362, 1991.
- [2] 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.
- [3] GRILL, A. **Diamond-like carbon: state of the art.** *Diamond and Related Materials*, v. 8, n. 2-5, p. 428-434, 1999.
- [4] IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [5] JONES A. C., Hitchman, M. L., *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Process and Applications*, **Royal Society of Chemistry** cap 1, p 1-36, 2009.
- [6] KIM, D.-W.; KIM, K.-W. **Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering.** *Wear*, v. 297, n. 1-2, p. 722-730, 2013.
- [7] KROTO, H. W.; HEATH J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL R. F.; SMALLEY, R. E. **C60: Buckminsterfullerene.** *Nature*, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [8] LEWIS, J. C.; REDFERN, B.; COWLARD, F. C. **Vitreous carbon as a crucible material for semiconductors.** *Solid-State Electronics*, v. 6, n. 3, p. 251-254, 1963.
- [9] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [10] OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. **Filamentous growth of carbon through benzene decomposition.** *Journal of Crystal Growth*, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.

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

[12] 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.