

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DLC (CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE) PARA APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS¹

Oliveira, P.E.²
Saturnino, D.M.³
Gomes, S.H.F.⁴
Moura, C.W.⁵
Branco, J.R.T.⁶

Resumo

Esse trabalho investigou o comportamento mecânico e tribológico de filmes de carbono tipo diamante (*diamond-like carbon* – DLC) produzidos a partir de plasma de acetileno/argônio, portanto por deposição química de vapor com assistência de plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* – PECVD). Os filmes foram depositados sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 preparados, com e sem nitretação prévia. Quanto a sua estrutura química, os filmes foram caracterizados por espectroscopia Raman e Infravermelho (IV). O comportamento tribológico foi avaliado com ensaios de pino-sobre-disco e a aderência com ensaios de penetração. Os resultados mostram que o processo permitiu a deposição de filmes de DLC e que a nitretação iônica do substrato promoveu a aderência dos recobrimentos.

Palavras-chave: Tribologia; DLC; PECVD.

¹ Artigo apresentado ao 60º. Congresso da ABM em 25–28/07/2005, Belo Horizonte, MG

² Doutor em Engenharia Metalúrgica pela UFMG

³ Mestre em Engenharia Química pela UFMG

⁴ Graduando em Engenharia Mecânica pela UFMG

⁵ Engenheiro Mecânico pela PUC

⁶ Engenheiro Metalurgista, PhD em Engenharia Metalúrgica pela Colorado School of Mines.

1 INTRODUÇÃO

Ainda percebe-se um interesse crescente por filmes à base de carbono amorfo, dentre eles o chamado DLC (Diamond Like Carbon). Esses filmes podem ter alta dureza, isolamento dielétrico, inércia química, baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste, transparência ótica na faixa do infravermelho e impermeabilidade. Assim sendo, eles constituem materiais promissores para aplicações em vários campos da engenharia, em aplicações ópticas e biomédicas, dispositivos semicondutores, metal-mecânica, moldes e matrizes, em dispositivos micro-eleto-mecânicos (MEMS) e mais recentemente como barreiras a gases (BRAZA, 1992, p. 801). Esse amplo espectro de propriedades e estruturas e função da sua composição e do processo de fabricação. Dentro da grande família de filmes de carbono hidrogenados, tem tido mais destaque aqueles preparados por técnicas de deposição química assistida por plasma, que podem apresentar proporções variáveis de ligações sp^2 e sp^3 entre os átomos de carbono e hidrogênio, podendo a concentração desse último chegar a 50%. Esses processos são mais freqüentemente realizados em dispositivos com plasma RF e acoplamento capacitivo, o que traz em seu bojo algumas limitações associadas às respectivas fontes de potência.

Em função da alta tensão residual desses filmes, eles podem ser distinguidos em um grupo de DLC sem dopagem e outro com dopagem. O primeiro tende a ser usado onde a pressão de contato é relativamente baixa e onde o calor gerado é baixo. O outro grupo se destaca para as aplicações nas quais há um maior o choque térmico que poderia acontecer em uma temperatura acima de 300°C (MATTHEWS, 1994, p.902).

O crescimento de filmes finos derivados de um hidrocarboneto pelo processo de PECVD tem como resultado um equilíbrio entre radicais de hidrocarbonetos depositados e a erosão dos filmes em crescimento, causada pela formação de hidrogênio atômico oriundo da molécula de acetileno. A variação da energia cinética de espécies do plasma introduz significativas variações na textura das superfícies recobertas com implicações no desempenho óptico e em dispositivos magnéticos (VON KEUDELL, 1997, p.402; BRACA., 2001, p.29).

No DLC forma-se uma cadeia aleatória de carbono tetraédrico sp^3 contendo em sua composição o carbono trigonal sp^2 , com algumas ligações terminadas por hidrogênio (VON KEUDELL, 2001, p. 1; VON KEUDELL, 1997, p.402). Essa estrutura varia com a concentração de hidrogênio, o modo de sua incorporação e o modo de crescimento de cadeias sp^2 . No entanto, de modo geral esses recobrimentos apresentam elevada tensão residual o que tende a comprometer sua adesão (MATTHEWS, 1994, p.902; HOLMBERG, 1994; CHIANG, 1997; MOURA, 2003, p.1-10), o que tem estimulado o uso de dopantes e pré-tratamentos de superfícies (QUADRO, 1997, p. 691), dentre estes a nitretação (MORI, 2002, p. 225). Destaca-se ainda a grande variedade de parâmetros de processo utilizados (MIYOSHI, 1999, p. 381).

Neste trabalho apresentam-se resultados do desenvolvimento de um filme híbrido produzido para se aumentar o desempenho tribológico de aço inoxidável austenítico. Os filmes foram processados em um plasma de Ar/Acetileno por uma técnica de PECVD, utilizando-se um canhão de plasma de baixa pressão dirigido para o substrato.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os experimentos, amostras de aço inoxidável AISI 304 foram posicionadas em um porta-amostras anódino, em relação a parede do reator a vácuo, equipado com uma câmara de ionização para a geração de um plasma auxiliar, Figura 1.

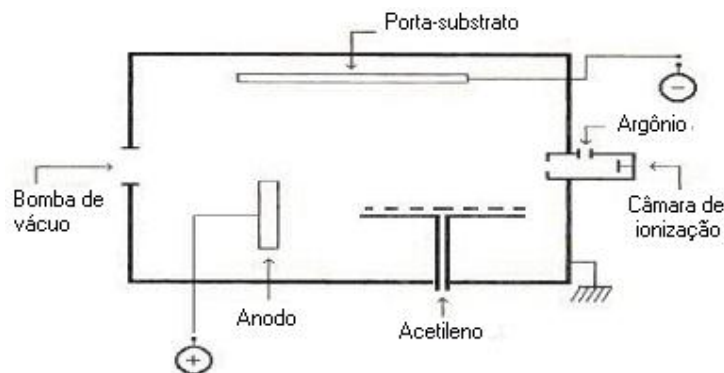


Figura 1. Diagrama esquemático da câmara de deposição física de vapor.

A introdução de gases de reação e transporte na câmara de vácuo se fez por três linhas de gás distintas. O nitrogênio, para nitretação, e o acetileno foram introduzidos respectivamente na zona entre a fonte de plasma e o porta-amostra. O argônio foi introduzido diretamente na câmara de ionização.

Antes de ser introduzido no reator a vácuo os substratos foram limpos em dois banhos, de acetona e de etano, com assistência de ultra-som, por 10 minutos em cada um. A deposição química foi realizada em três passos. O primeiro foi a limpeza do substrato por *sputtering*, em plasma de argônio com fluxo de $102 \text{ cm}^3/\text{s}$, por 15 minutos, durante os quais a temperatura do substrato aumentou de 30°C para 390°C , a pressão de $3,45 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ e potência do plasma de 5000 W . O segundo passo foi a nitretação a plasma, com um fluxo de nitrogênio de $110 \text{ cm}^3/\text{s}$ e pressão total de $3,45 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, com as mesmas condições de temperatura e potencia de plasma, anteriormente descritas. O fluxo de argônio durante a nitretação foi mantido em $55 \text{ cm}^3/\text{s}$. O terceiro passo foi realizado com a introdução de acetileno na câmara a uma pressão total de $2,28 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ e potência do plasma de 3600 W , durante 30 minutos. A relação $\text{Ar} / \text{C}_2\text{H}_2$ dentro da câmara foi mantida em 2:1 ($80 \text{ cm}^3/\text{s}$ de Ar para $40 \text{ cm}^3/\text{s}$ de C_2H_2) e a temperatura de substrato variou de 165°C a 195°C .

Os tipos de ligação C-H dos filmes foram investigados por absorção de radiação infravermelha determinada pela espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR) com número de onda entre 2500 e 3500 cm^{-1} . Espectroscopia Raman dos filmes foi utilizada para o estudo de ligações C-C.

O desempenho tribológico dos substratos revestidos foi avaliado com ensaios de pino-sobre-disco, a 25°C , umidade relativa do ar de 60%, um esfera de aço como contra-corpo, carga de 10N, a uma velocidade de $0,06 \text{ m/s}$ por uma distância de 20m (teste moderado) e a uma velocidade de $0,18 \text{ m/s}$ para uma distância de 170m (teste severo). Um microscópio ótico foi usado para se examinar a trilha de desgaste. O raio da esfera sendo r , o volume de desgaste, W_b , pode ser calculado (eq. 1) (ERDEMIR, 1999, p.120), com o que se calcula o coeficiente dimensional de desgaste, como o quociente entre W_b e o produto da distancia percorrida por unidade de carga de contato.

$$W_b = \frac{3,14d^4}{64r} \quad (1)$$

Microscopia de força atômica (MFA) foi usada para se avaliar a topografia das superfícies revestidas e trilhas de desgaste.

A aderência foi avaliada observando-se os modos de falha de filmes com o teste de penetração no plano utilizando um penetrador Rockwell C.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O processo utilizado resultou na deposição de filmes. Nos correspondentes espectros de transmissão no infravermelho (Figura 2), nota-se que o centro da banda de absorção mais alta ocorre em torno do número de onda 2900cm^{-1} , atribuída a modos de vibração de estiramento de ligações em grupos CH_x com C sp^3 ou C sp^2 . Mais especificamente, a observação de um pico característico próximo a 2930cm^{-1} sugere que átomos de hidrogênio estão ligados preferencialmente a átomos de C sp^3 em todas as amostras (SCHARF, v. 440, p. 138–144, 2000). A presença de hidrogênio em outras configurações, por exemplo, $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ (assimétrico) e $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ (simétrico) é evidenciado pelos picos a 2960 e 2875 cm^{-1} .

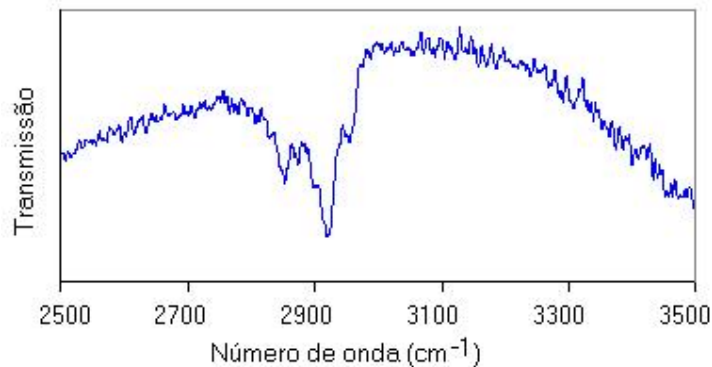


Figura 2. Espectro de transmissão no infravermelho.

A análise do espectro de Raman (Figura 3) mostra que as configurações da ligação C-C se dividem em mais que um tipo. Nota-se um pico bem definido principal centrado entre 1550 e 1580cm^{-1} e um ombro mais baixo aproximadamente em 1350cm^{-1} . A análise desse tipo de espectro normalmente é feita por analogia com a grafita: o pico principal é relacionado com o 'pico G' centrado a 1580cm^{-1} como nesta análise, corresponde ao único modo Raman-ativo em grafita cristalina (modo de vibração do $\text{C}=\text{C}$ com ligação dupla no plano das cadeias hexagonais), enquanto a estrutura de baixo número de onda é relacionada aos modos indução de desordem do 'pico D' que está centrado a 1350cm^{-1} nos quais aparecem desordenados denotando uma grafita defeituosa.

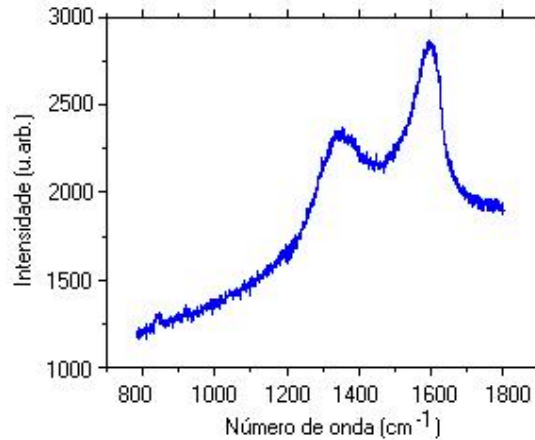


Figura 3. Espectro de Raman.

A Figura 4(a) mostra o desempenho do filme DLC sob condições de ensaio moderadas deslizando contra esferas de aço-Cr. Nesta condição, as amostras exibem um coeficiente de atrito dinâmico de 0,26. A Figura 4(b) mostra o coeficiente de atrito para o filme DLC sob condições de teste severa. Inicialmente há um abrupto aumento do coeficiente de atrito que decai após 400s, estabilizando o coeficiente de atrito em aproximadamente 0,2.

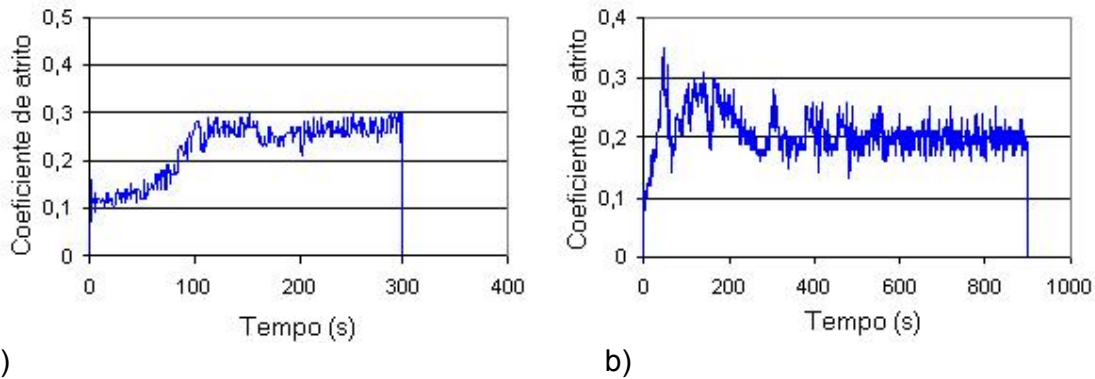


Figura 4. Comportamento do coeficiente de atrito de filmes DLC: a) teste moderado, b) teste severo.

O coeficiente dimensional de desgaste calculado foi de aproximadamente $2,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para o teste moderado e $4,13 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para o teste sob condições severas.

É possível observar nas imagens topográficas de MFA (Figura 5) micropartículas aproximadamente com o tamanho de 30 a 50nm fortuitamente distribuídas sob a superfície da amostra, confirmando resultados obtidos previamente (MOURA et al., 2003).

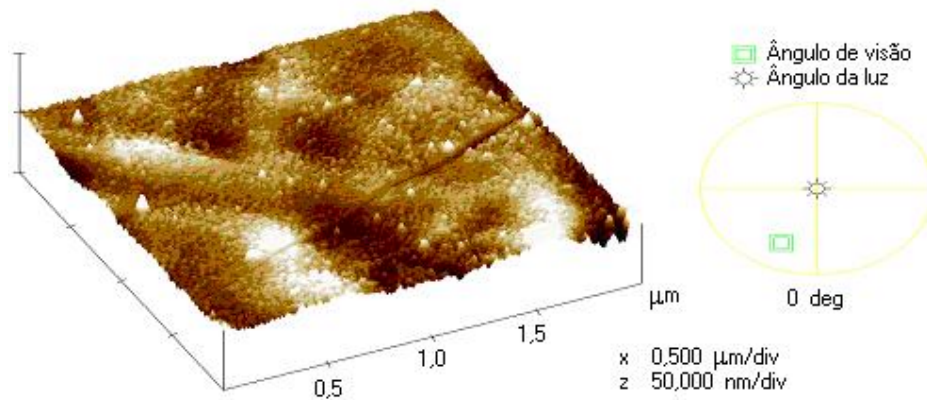


Figura 5. Imagem de microscopia de força atômica da topografia do filme DLC.

Os testes de penetração Rockwell C provocaram trincas circulares significativas ao redor da penetração na amostra de DLC em aço inox sem nitretação (Figura 6(a)); nenhuma trinca é observada na amostra com DLC nitretado (Figura 6(b)).

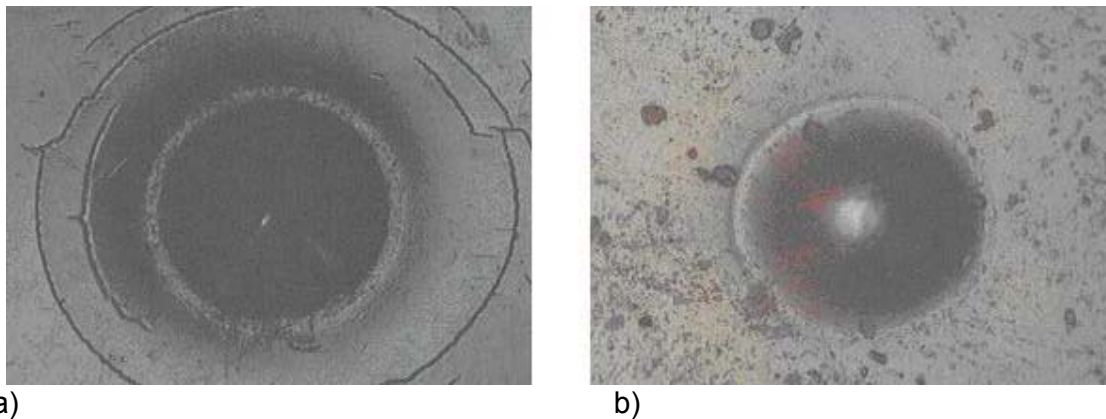


Figura 6. Imagem de microscopia ótica (25x) de ensaios de penetração no plano utilizando penetrador Rockwell C: a) DLC sem nitretação; b) DLC com nitretação.

4 DISCUSSÃO

Dos espectros no infravermelho pode-se concluir que a maioria dos átomos de hidrogênio está ligada a C sp^3 em arranjos sp^3-CH_2 , que permitem que um átomo de carbono se una a dois átomos de carbono. Por outro lado, a forma sp^3-CH_3 , resultante da ligação entre carbono e hidrogênio, é uma configuração menos proeminente nos filmes estudados. A configuração sp^3-CH_3 , que permite a formação das chamadas ligações-terminadas-com- hidrogênio, resultará em grupos de hidrocarboneto isolados nos filmes (Figura 7). Essa estrutura deve ser mais fraca devido à falta da força da ligação com os átomos circunvizinhos. Por outro lado, a configuração sp^3-CH_2 ainda permite unir um átomo de carbono a dois átomos de carbono circunvizinhos, fazendo com que os filmes com grupos sp^3-CH_2 tenham

comportamento mais próximo de grafita que grupos com ligações sp^3-CH_3 (YOON, 2000, p.2024).

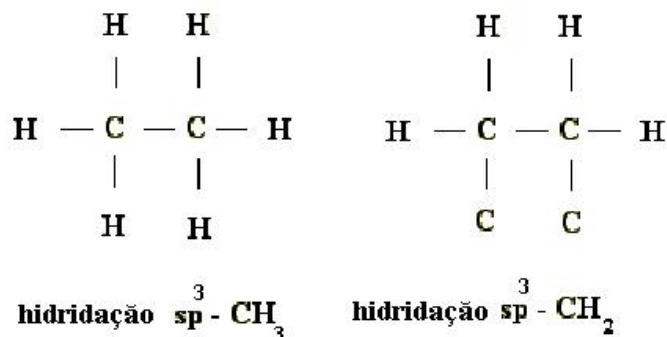


Figura 7. Configurações sp^3-CH_3 e sp^3-CH_2 das ligações de carbono.

Os espectros de Raman visíveis dos filmes obtidos evidenciam os modos vibracionais característicos do carbono amorfo. O pico G está relacionado ao modo de vibração de estiramento de pares de átomos de C sp^2 ligados entre si, em cadeias C = C ou em anéis aromáticos. Por outro lado, o pico D corresponde somente a ligações C = C em anéis (ANDÚJAR et al., 2003, p. 98). Esta informação nos permite concluir que a forte intensidade do pico D confirma os resultados do infravermelho referente a predominância da ligação de átomos de H a átomos de C sp^3 em arranjos sp^3-CH_2 . Isso é coerente com um baixo teor de H nos filmes, porque com menos hidrogênio ocorre mais ligações de C-C e com baixo conteúdo de hidrogênio, há preferencialmente, formação de anéis.

No que tange ao comportamento tribológico dos filmes, é conhecido que o hidrogênio é essencial para se alcançar baixo coeficiente de atrito na maioria dos materiais com a base de carbono. A inserção de hidrogênio na estrutura dos filmes tende a reduzir passivar ligações oscilantes de carbono (dangling bonds), seja em diamante, grafite ou fulerenos. Aparentemente, quando essas ligações oscilantes são passivadas a componente adesiva do atrito é drasticamente reduzida. De fato, o baixo coeficiente de atrito do diamante é claramente atribuído à natureza altamente passiva de sua superfície de deslizamento. Quando hidrogênio é removido das superfícies de deslizamento de grafite e de diamante, através do bombardeio de íons à alta temperatura e vácuo, o coeficiente de atrito aumenta drasticamente, presumivelmente porque as ligações oscilantes são reativadas, causando interações adesivas fortes entre o DLC e contra-corpos (ERDEMIR, 1999, p. 589). Então, o baixo nível de hidrogênio filmes processados, como discutido acima, explica os coeficientes de atrito mais altos do que o desejado (aproximadamente 0,2 quando se desejava 0,1).

O coeficiente de desgaste medido para os filmes de DLC, bem como os coeficientes de atrito obtidos, verificando-se que com o aumento do coeficiente de atrito aumenta-se o coeficiente de desgaste.

As imagens de AFM, conforme a literatura (SUN, 2000, p. 211) indicam que os filmes tem micro-partículas, Figura 5. Isto acontece possivelmente quando é baixa a energia de íons envolvidos no processo de PECVD (SUN, 2000, p. 211). Nesta situação, o bombardeio de íons de baixa densidade de energia é insuficiente

para quebra ligações dos precursores, permitindo que íons e radicais neutros são nucleados na fase gasosa alcancem o substrato e se fixem nele.

A força de adesão foi estudada para se confirmar a eficácia da nitretação como um processo de pre-ativação do substrato, conforme divulgado anteriormente (MORI, 2002, p. 225). O teste de penetração introduz tensões hertzianas, que podem promover falhas adesivas em filmes finos, que podem ser visualizadas quando chegam a superfície do recobrimento (Moura, 2002). Tendo-se aplicado a mesma carga de penetração nas amostras revestidas em superfícies com e sem a sua previa nitretação, o fato de que somente na amostra sem nitretação do aço inoxidável se observou trincas indica conclusivamente a eficácia da pré-ativação utilizada. Este resultado ratifica informações já divulgadas (MORI, 2002, p. 225).

5 CONCLUSÕES

Um filme de DLC foi obtido com sucesso por um processo de deposição química de vapor assistida por plasma ainda pouco explorado para esse fim. Os resultados de desempenho tribológico sugerem que o desenvolvimento de melhores parâmetros de processo, procurando-se maior nível de energia de energia e densidade do plasma auxiliar e/ou maiores teores de H₂, pode reduzir ainda mais o coeficiente de atrito dos filmes.

A aderência do filme de DLC sobre o substrato de aço foi melhorada com a sua previa nitretação a plasma, conforme verificado com ensaios de penetração.

Além de promover a aderência de filmes de DLC, a nitretação previa do aço inoxidável devera promover melhoria do desempenho tribológico, coerentemente com o conceito dos recobrimentos duplex.

Agradecimentos

Os autores desejam expressar sua gratidão ao Departamento de Físicas da UFMG e ao Setor de Tecnologia Metalúrgica do CETEC. `A FAPEMIG, CNPq, CEMIG e ANEEL pelo apoio financeiro. `A Fundação Gorceix pelos processos de apoio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BRAZA, J.F., SUNDARSHAN, T.S., Tribological behavior of diamond and diamondlike carbon films: status and prospects, in: SUNDARSHAN, T.S., BRAZA, J.S. (Eds.), **Surface Modification Technology V**, The Institute of Materials, London, 1992, p.801.
- 2 MATTHEWS, A.; ESKILDSEN, S.S.; **Diamond and Related Materials**, v. 3, p.902, 1994.
- 3 VON KEUDELL, A., JACOB, W., **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 15 n. 2, p.402, 1997.
- 4 BRACA, E., KENNY, J.M., KORZEC, D., ENGEMANN, J., **Thin Solid Films**, v. 394, p. 29, 2001.
- 5 VON KEUDELL, A., SCHWARZ-SELINGER, T., JACOB, W., **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 5, p. 1, 2001.
- 6 HOLMBERG, K., MATTHEWS, A., **Coatings Tribology** - Properties, Techniques and applications in Surface Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- 7 MOURA, C. W.; DAMASCENO, J.C.; CAMARGO JR, S.S.; BRANCO, J. R. T, Adhesion Evaluation of DLC-Si Films Through in-plane Indentation. In: V MEETING ON DIAMOND, AMORPHOUS CARBON, NANOTUBES AND RELATED MATERIALS, Rio de Janeiro, Brazil, 2003, **Materials Research**.

- 8 QUADRO, A.L., BRANCO, J.R.T., **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 691, 1997.
- 9 MORI, H., TACHIKAWA, H., **Surface and Coatings Technology**, v. 149, p. 225, 2002.
- 10 MIYOSHI, K., in **New Diamond Frontier Carbon Technology**, v. 9, p. 381, 1999.
- 11 KOIDL, P., WILD, Ch., DISCHLER, B., WAGNER, J., RAMSTEINER, M., **Materials Science Forum**, v. 52-53, p. 41, 1989.
- 12 SCHARF, T.W AND SINGER I.L, Thickness of diamond-like carbon coatings quantified with Raman spectroscopy, **Thin Solid Films** v. 440, p. 138–144, 2000.
- 13 YOON, S.F., TAN, K.H., RUSLI, AHN, J., HUANG, Q.F., **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 2024, 2000.
- 14 ANDÚJAR, J.L., VIVES, M., CORBELLA, C., BERTRÁN, E., **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 98, 2003.
- 15 ERDEMIR, A., NILUFER, I.B., ERYILMAZ, O.L., BESCHLIESSER, M., FENSKE, G.R., **Surface and Coatings Technology**, v. 120-121, p. 589, 1999.
- 16 SUN, Z., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 261, p. 211, 2000

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF DLC FOR TRIBOLOGICAL APPLICATIONS¹

Oliveira, P.E.²
Saturnino, D.M.³
Gomes, S.H.F.⁴
Moura, C.W.⁵
Branco, J.R.T.⁶

Abstract

The tribological behavior of diamond-like carbon (DLC) films were investigated. The films were deposited from an acetylene/argon plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD), on AISI 304 stainless steel, with and without plasma nitriding. The tribological behavior was evaluated by a pin-on-disk testing in open air while the adhesion was accessed by in plane penetration. Raman and Fourier transformed IR spectroscopy were used to analyse the structure and chemistry of the film. The results showed that DLC was successfully deposited and that the plasma nitriding enhanced adhesion and of the films.

Key-words: Tribology, DLC films; PACVD¹

¹ Artigo apresentado ao 60º. Congresso da ABM em 25–28/07/2005, Belo Horizonte, MG

² Doutor em Engenharia Metalúrgica pela UFMG

³ Mestre em Engenharia Química pela UFMG

⁴ Graduando em Engenharia Mecânica pela UFMG

⁵ Engenheiro Mecânico pela PUC

⁶ Engenheiro Metalurgista, PhD em Engenharia Metalúrgica pela Colorado School of Mines.