

## AVALIAÇÃO DA ADESÃO DE FILMES MULTIFUNCIONAIS: COMPARAÇÃO ENTRE TESTES DE INDENTAÇÃO E RISCAMENTO\*

Renan Oss Giacomelli<sup>1</sup>  
José Mário de Mattos<sup>2</sup>  
Pedro Besen Soprano<sup>1</sup>  
Diego Salvaro<sup>3</sup>  
Cristiano Binder<sup>4</sup>  
Aloísio Nelmo Klein<sup>5</sup>  
José Daniel Biasoli de Mello<sup>6</sup>

### Resumo

A adesão de revestimentos multifuncionais em substratos moles é de extrema importância para o comportamento tribológico desta importante classe de tratamentos superficiais. Mais especificamente, testes de indentação e de riscamento são bastante utilizados na medição desta propriedade. No presente estudo, a adesão de filmes de DLC do tipo a-C:H depositados em aço baixo carbono nitretado foi investigada através de testes de indentação e riscamento. Os revestimentos foram produzidos através de PECVD em substratos de aço 1020 com dois acabamentos superficiais: lixado ( $S_q = 0,184 \mu\text{m}$ ) e polido ( $S_q = 0,002 \mu\text{m}$ ). Foram realizados testes de indentação Rockwell C e a adesão foi quantificada através da medição da área deslocada em imagens obtidas através de microscopia ótica. Esta análise produziu resultados semi-quantitativos, eliminando a análise qualitativa subjetiva sugerida pela norma VDI3198. Ainda, testes de riscamento foram realizados nas mesmas amostras com o mesmo indentador para que uma comparação entre ambas as técnicas pudesse ser estabelecida. Por fim, o método apresentado mostrou resultados coerentes, onde amostras com menor carga crítica apresentaram uma maior área deslocada. Amostras lixadas apresentaram um desempenho inferior em relação a adesividade.

**Palavras-chave:** Diamond-like carbon; Adesão; Topografia; Aço nitretado.

### ASSESSMENT OF MULTIFUNCTIONAL COATING ADHESION: COMPARISON BETWEEN INDENTATION AND SCRATCH TESTS

#### Abstract

The adhesion of multifunctional coatings on soft substrates is of paramount importance in the tribological behavior of this important class of surface treatment. In particular, scratch and indentation tests have been extensively used in order to assess this property. In this paper, the adhesion of a-C:H diamond-like carbon films deposited on nitrided low carbon steel was evaluated by indentation and scratch tests. The coatings were produced by PECVD onto 1020 steel substrates with two different surface finishing: ground ( $S_q = 0.184 \mu\text{m}$ ) and polished ( $S_q = 0.002 \mu\text{m}$ ). Indentation tests using a Rockwell diamond indenter were conducted and the adhesion evaluated by measuring the spalling region on images obtained by using optical microscopy. The analysis of the spalling regions produced semi-quantitative results, eliminating the subjective qualitative analysis proposed by the standard method VDI 3198. In addition, scratch tests were performed using the same indenter and a comparison between the two techniques was established. Finally, the method presented coherent results, where films with higher critical loads presented lower spalled areas. Ground samples presented an overall poorer adhesion performance.

**Keywords:** Diamond-like carbon; Adhesion; Topography; Nitrided steel.

<sup>1</sup> *Materials Engineer, Master Student, Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.*

<sup>2</sup> *Materials Engineer, Student, Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.*

<sup>3</sup> *Physicist, Master Student, Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.*

<sup>4</sup> *Dr. Eng., PhD student, Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.*

<sup>5</sup> *Dr.-Ing., Head of Materials Laboratory, Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.*

<sup>6</sup> *PhD, Invited Professor, Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.*

## 1 INTRODUÇÃO

Filmes de Diamond-like carbon (DLC) vêm sendo utilizados nas últimas décadas principalmente devido a capacidade única de aprimorar a resistência ao desgaste e simultaneamente reduzir o atrito em diversos pares tribológicos [1]. Estes filmes são estruturados como carbono amorfo, permitindo a obtenção de propriedades similares às do diamante em relação a dureza, módulo elástico e inércia química [2]. Um dos fatores limitantes da aplicação destes revestimentos é a falta de adesividade em componentes, falha esta atribuída principalmente às tensões residuais remanescentes após o processo de deposição [3,4].

A incorporação de fortes formadores de carbonetos, como o silício, nas interfaces onde se deseja aplicar DLC tem um efeito benéfico na adesividade destes filmes, uma vez que a componente de ligação química entre revestimento e substrato é aprimorada desta maneira [5]. Outra forma de se melhorar a adesividade destes filmes é através do ataque da superfície por bombardeamento iônico com argônio [6,7]. Este tratamento aumenta a rugosidade do substrato levando a um aumento da componente mecânica de ligação [6,8]. Morshed [9] sugere que ao otimizar as condições de ataque iônico com argônio é possível maximizar a adesividade e minimizar tensões residuais, sem alterar de forma significativa a dureza destes filmes.

Apesar da extensa literatura sobre o aumento da adesividade, a caracterização desta propriedade se mantém principalmente qualitativa [10–12]. Entre diversos ensaios, a indentação Rockwell C, descrita na norma VDI3198, e os ensaios de riscamento são as maneiras mais comuns de se medir a adesividade de filmes de DLC [10–14]. No presente estudo, ao invés de comparar aspectos morfológicos das indentações com padrões estabelecidos pela norma VDI3198, foi realizada uma comparação numérica através da quantificação da área deslocada através da análise de imagens produzidas por microscopia ótica. Para um efeito comparativo, medições da adesão através de ensaios de riscamento também foram realizadas nas mesmas amostras com o mesmo indentador Rockwell C.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de gerar filmes de DLC com dois níveis diferentes de adesividade, duas condições de acabamento superficial foram produzidas em substratos de aço 1020 através de preparação metalográfica. A primeira condição chamada de amostras lixadas (AL) foi obtida através do lixamento do substrato com lixas de SiC, partindo de tamanhos de partícula #120 e seguida de uma lixa #220. A segunda condição foi de amostras polidas (AP), estas foram obtidas através da preparação metalográfica da superfície até a lixa #1200 seguida de um polimento com partículas de  $Al_2O_3$  (1 e 0,3  $\mu m$  de diâmetro). Após este processo as amostras foram limpas em banho ultrassônico com acetona durante 20 minutos.

Considerando a grande diferença de dureza do aço 1020 em relação ao revestimento de DLC, uma etapa de nitretação destas superfícies foi adicionada para prover suporte mecânico suficiente através da formação de uma camada rica em fase  $\epsilon$  ( $Fe_{2-3}N$ ) de alta dureza. Ambas as camadas de nitretos e de DLC foram produzidas em um reator PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) em um ciclo único. O filme de DLC do tipo a-C:H foi formado utilizando o gás metano ( $CH_4$ ) como precursor, uma camada rica em silício foi utilizada na intercamada de ligação entre a superfície da amostra nitretada e o filme de DLC para aumento da adesividade química do filme. As espessuras de camadas de nitretos e de DLC foram obtidas de amostras seccionadas e preparadas metalograficamente para observação em microscópio óptico.

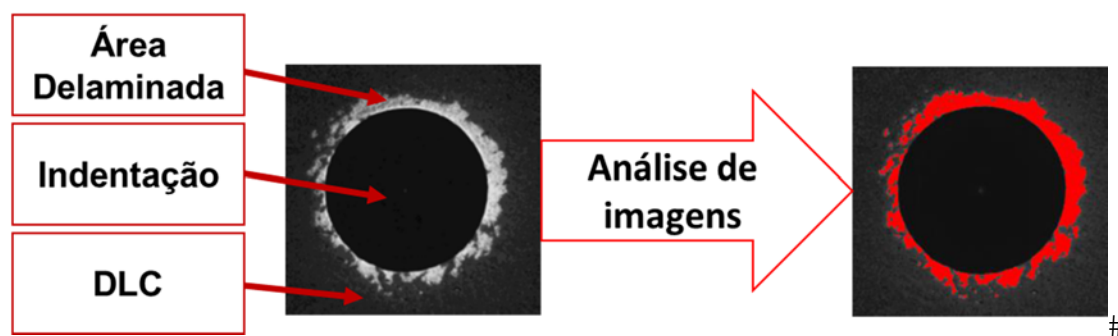
As características das ligações químicas de átomos do filme de DLC foram obtidas através de espectroscopia Raman com um laser de argônio (comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 514 nm). Tanto o deslocamento quanto a intensidade das bandas D ( $\lambda = 1360 \text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $\lambda = 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) do grafite puderam ser observadas e associadas às mudanças morfológicas no filme. Também é possível estimar a quantidade de hidrogênio presente nos filmes de DLC a-C:H através da fotoluminescência do background dos espectros [2,15]. Foram produzidas amostras somente nitretadas, sem o filme de DLC, para avaliação da estrutura da camada de suporte através de análises de difração de raios-x (XRD), na qual os picos de difração associados com a fase  $\epsilon$  de nitretos de ferro podem ser identificados.

A topografia das amostras foi mensurada antes da nitretação e após a deposição de DLC através da interferometria ótica de luz branca. Os mapas tridimensionais foram analisados através do software MountainsMap® Universal utilizando um filtro Gaussiano de 0,25 mm como cut-off para todas as superfícies. Os estudos publicados relacionando topografias do substrato com as do DLC geralmente utilizam somente parâmetros de amplitude 2D, como Ra e Rq, os quais permitem uma boa descrição para superfícies totalmente isotrópicas [7,16]. No presente estudo, foram escolhidos os seguintes parâmetros 3D dispostos na Tabela 1 para melhor representar as topografias das amostras.

**Tabela 1.** Descrição dos parâmetros topográficos.

TIPO	PARÂMETRO	DESCRIÇÃO
Amplitude	Sq ( $\mu\text{m}$ )	Raiz quadrática media da rugosidade
Híbrido	Sdq ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ )	Raiz quadrática média da inclinação superficial
Funcional	Sk ( $\mu\text{m}$ )	Profundidade do núcleo da rugosidade
Funcional	Spk ( $\mu\text{m}$ )	Altura reduzida dos picos
Funcional	Svk ( $\mu\text{m}$ )	Altura reduzida dos vales

O primeiro método para estimar a adesividade dos filmes de DLC foi o teste de indentação, de acordo com a norma VDI3198. As indentações foram realizadas com um diamante em formato de cone do tipo Rockwell C com uma ponta de  $0,2 \mu\text{m}$  e 1470 N de carga. Com cargas tão elevadas, o substrato é deformado e o filme eventualmente delamina. A norma sugere a comparação das regiões circunvizinhas a indentação com seis padrões pré-estabelecidos na norma levando a resultados qualitativos. Com o objetivo de melhorar a análise, um novo método aprimorado é apresentado, onde as áreas deslocadas são quantificadas através de análise de imagens e estes valores utilizados para comparar o nível de adesividade dos filmes de DLC. Para melhorar o contraste entre as áreas deslocadas e as superfícies com DLC, um suave polimento foi realizado durante 10 segundos com partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $0,3 \mu\text{m}$  antes da aquisição de imagens. Após isso, duas fases diferentes foram quantificadas através do software AnalySIS® (Figura 1), uma fase composta pela área exposta e outra pela área com DLC somada à área da indentação. Cinco indentações foram analisadas por amostra.



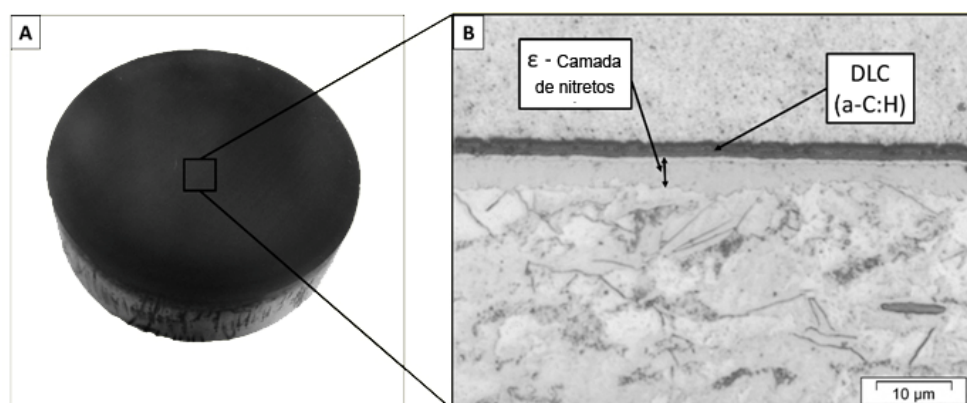
**Figura 1.** Medição da área delaminada.

Para comparação dos resultados obtidos através da quantificação de área delaminada, testes de riscamento foram realizados de acordo com a norma ASTM C 1624-05, onde o indentador Rockwell C também é utilizado. Neste ensaio, uma pré-carga de 3 N foi aplicada e linearmente aumentada até chegar a 15 N. A taxa de carregamento e a velocidade de deslizamento foram, respectivamente, 1 N/mm e 10 mm/min, resultando em riscos com 12 mm de comprimento onde a cada 1 mm percorrido a carga é aumentada em 1 N. Os riscos foram observados através de microscopia ótica para determinação da localização da primeira falha adesiva localizada dentro da pista com exposição do substrato ( $L_{c2}$ ) [17]. Uma vez que a carga foi aumentada a uma taxa constante, é possível associar o local da falha a uma carga crítica. A carga crítica por amostra foi determinada pela média de cinco riscos na mesma superfície.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização do Revestimento

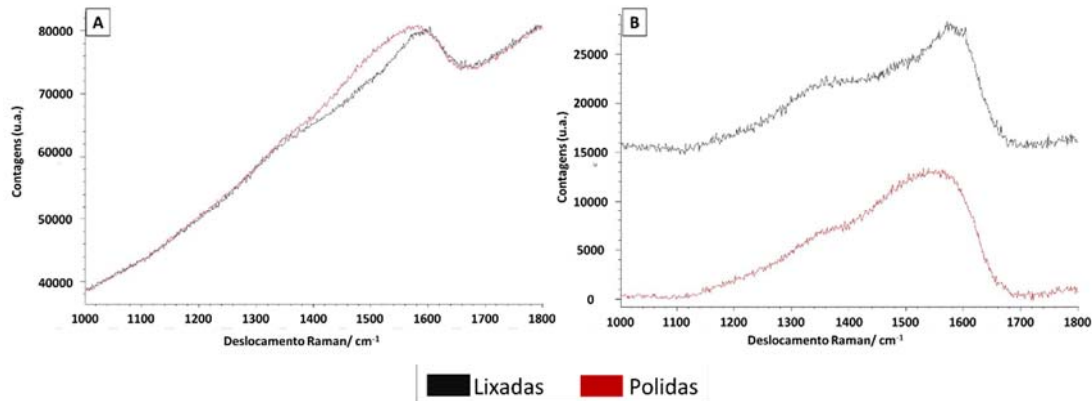
A seção transversal foi analisada através de preparação metalográfica, permitindo a observação da morfologia do revestimento multicamadas e a medição da espessura do filme de DLC e da camada de compostos de nitretos. As espessuras foram de  $2,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$  para o DLC e de  $4,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$  para a camada de compostos.



**Figura 2.** Aspecto das amostras após a deposição de DLC (A). Micrografia da seção transversal com aspecto típico das camadas de DLC e de compostos de nitretos (B).

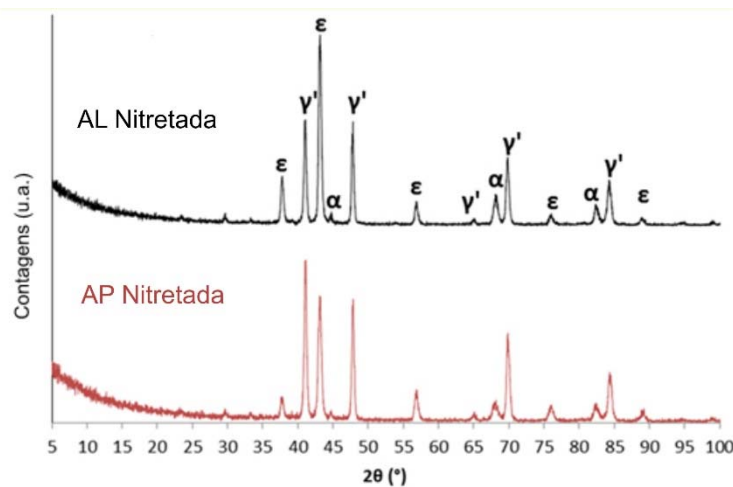
Os espectros Raman mostraram as bandas D e G centradas em  $\sim 1390$  e  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$  para ambos os grupos de amostras, valores comumente encontrados para filmes de DLC. O percentual de hidrogênio estimado utilizando a metodologia descrita por Casiraghi [15] foi de aproximadamente 50% at., no entanto as bandas D e G ainda estavam visíveis e mensuráveis (Figura 3).





**Figura 3.** Espectros Raman de uma amostra lixada e uma polida. Espectros não tratados (A), e espectros após remoção da linha base (B).

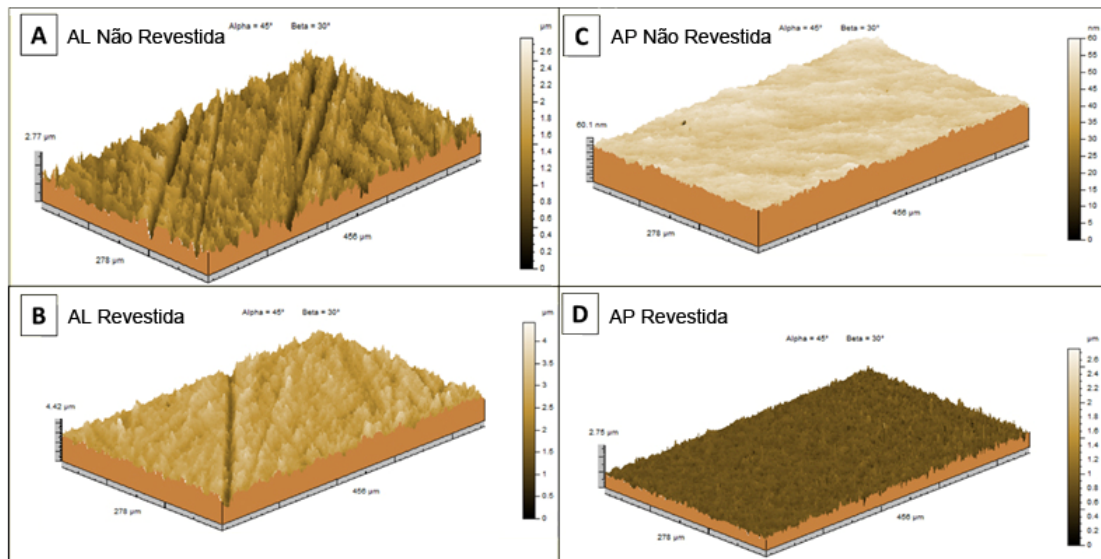
Em adição, as análises de XRD mostraram a presença predominante de fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) para ambos os grupos de amostras, com presença minoritária de fase  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) (Figura 4). Alguns picos de baixa intensidade de ferro  $\alpha$  associados ao substrato também foram detectados. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores do grupo no assunto [8,18,19]. Não foram observadas grandes diferenças entre amostras polidas e lixadas nas análises de XRD, somente um aumento na quantidade de fase  $\gamma'$  para as amostras polidas.



**Figura 4.** Difractometria de raios-x para amostras lixadas e polidas nitretadas.

### 3.2 Avaliação da Topografia

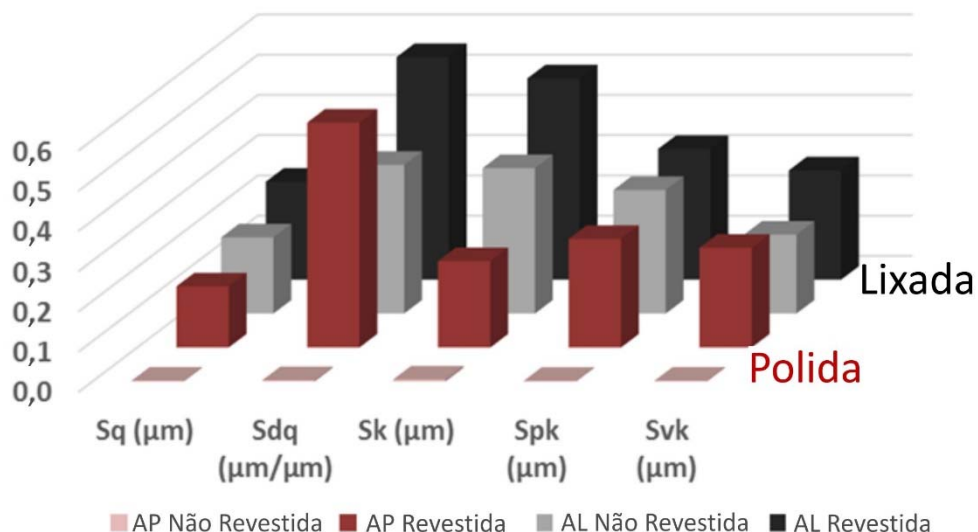
As projeções axonométricas obtidas através de interferometria ótica de luz branca estão dispostas na Figura 5 para todas as condições. É possível observar aspectos diferentes das superfícies lixadas e polidas antes e após o processamento em reator PECVD, com um aumento significativo na rugosidade de uma maneira geral. Para a amostra polida, por exemplo, o valor de  $S_z$  (altura total da superfície) era de 60,1 nm antes do tratamento e de 2,75  $\mu\text{m}$  após. Este fenômeno está ligado ao bombardeamento iônico durante o processamento a plasma [8,20].



**Figura 5.** Projeções axonômétricas das superfícies.(A)- AL não revestidas., (B)- AL revestidas. (C)- AP não revestidas, (D)- AP revestidas.

Este aumento de parâmetros topográficos após os processos de nitretação e revestimento para ambas as amostras lixadas e polidas, notável nas projeções axonômétricas, está demonstrado numericamente na Figura 6. Esta introdução de asperidades e vales no substrato, se produzida na intensidade apropriada, pode ser benéfica para o ancoramento mecânico do DLC, aumentando, portanto, a adesividade entre as camadas.

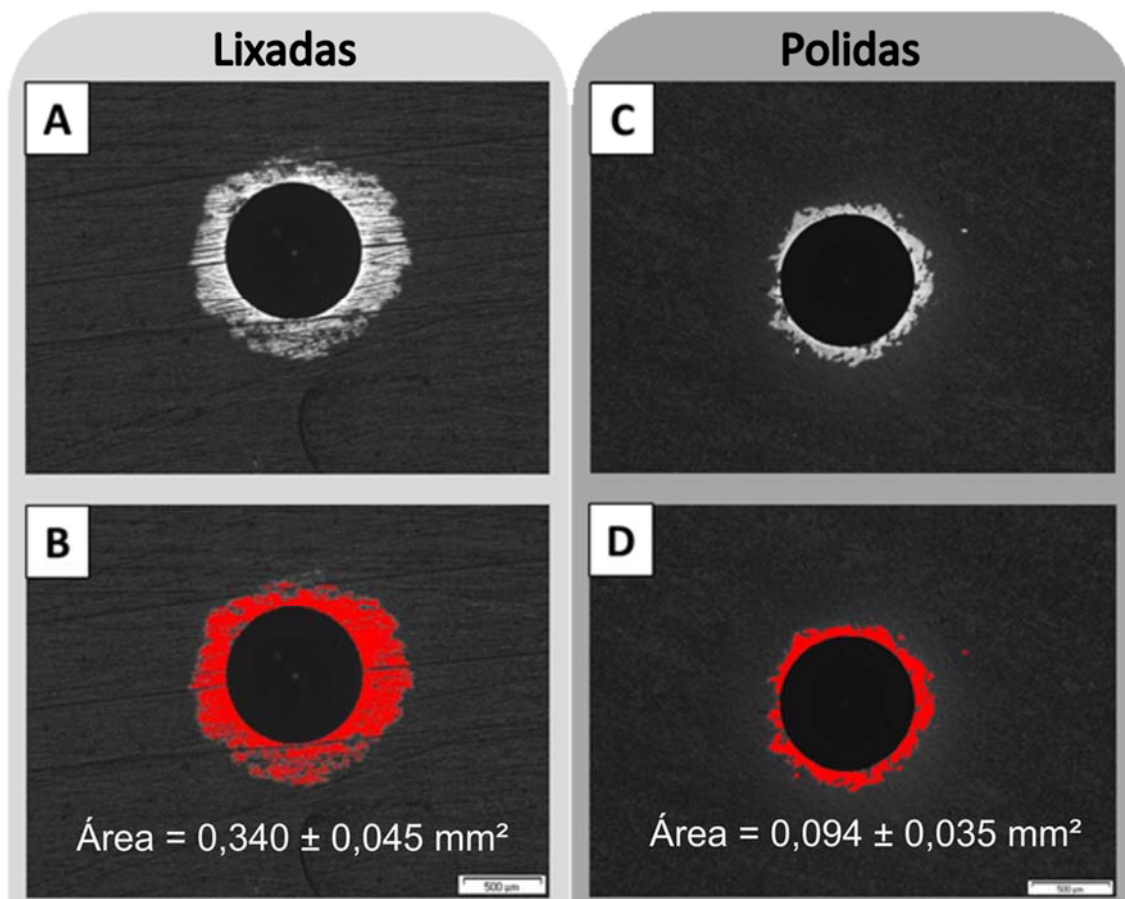
O efeito do bombardeamento iônico durante o processo torna-se claro quando os valores dos parâmetros topográficos antes e após o processamento são comparados. Isto é especialmente notável para amostras polidas, onde superfícies quase planas se tornaram comparáveis às superfícies lixadas (aumento em uma ordem de magnitude). Foi observado um aumento considerável na inclinação (Sdq), em conjunto com asperidades mais elevadas (Spk) e vales mais profundos (Svk) para ambas AL e AP após o processo de revestimento.



**Figura 6.** Parâmetros topográficos médios para AL e AP antes e após o revestimento.

### 3.2 Avaliação da Adesão

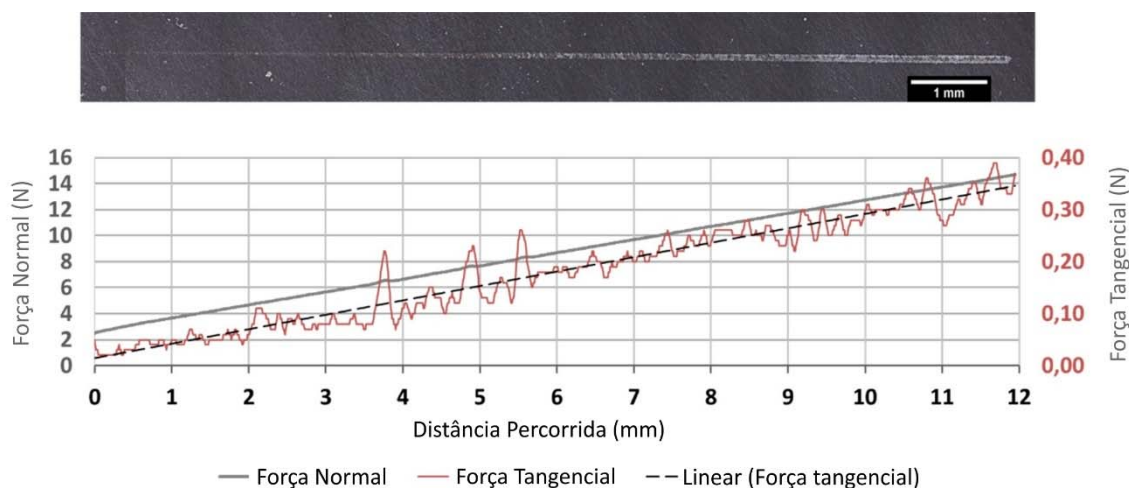
As áreas delaminadas de AL e AP foram comparadas de uma maneira semi-quantitativa através da análise de imagens como alternativa para diferenciar amostras com áreas de substrato expostas nas regiões próximas às indentações Rockwell C. Na Figura 7, imagens de amostras polidas e lixadas com aspecto típico após a indentação e polimento brando. Caso a norma VDI 3198 fosse utilizada, ambas as condições seriam classificadas como HF5 ou HF6 (não aceitáveis). Ainda, estes resultados de comparação com padrões não é preciso, uma vez que depende de fatores subjetivos de interpretação. Uma vez que o método atual utiliza parâmetros numéricos para a comparação, um critério estatístico pode ser utilizado para diferenciar entre níveis diferentes de adesividade. Amostras lixadas apresentaram áreas deslocadas significativamente maiores do que as amostras polidas, como demonstrado na Figura 7. Desta forma, uma diferença na topografia inicial destes grupos de amostras levou a níveis diferentes de adesividade, conclusão esta que não seria possível ao se comparar as áreas deslocadas com os padrões propostos pela norma.



**Figura 7.** Exemplos de imagens utilizadas para amostras lixadas (A, B) e polidas (C, D), as regiões em vermelho foram as contabilizadas como áreas expostas do substrato.

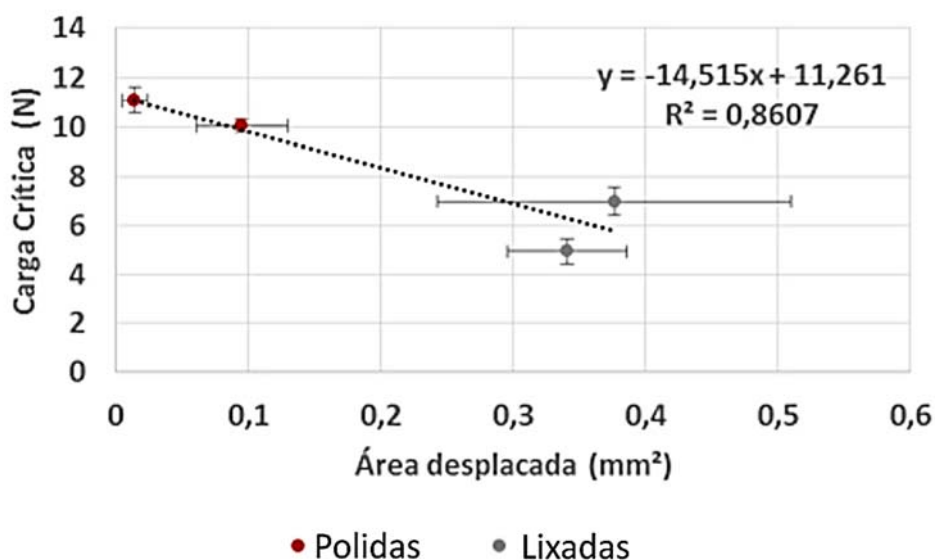
Na sequência, testes de riscamento foram realizados para uma segunda análise na avaliação desta propriedade. Durante os testes, ambas as cargas normais e tangenciais aumentaram de forma linear, resultando em coeficientes de atrito quase constantes durante os testes. Na Figura 8, é apresentado o comportamento típico observado durante os testes de riscamento. Uma micrografia ótica do risco está disposta alinhada com o gráfico de carga normal e tangencial vs distância percorrida. Nesta condição de ensaio não foi observada delaminação total do revestimento, desta forma o critério mais

apropriado para comparação dos resultados foi o de primeira falha adesiva localizada no interior do risco ( $L_{c2}$ ). Ainda assim, o método para determinação da posição da primeira falha ainda necessita de melhorias, uma vez que defeitos pré-existentes no filme podem levar a interpretações erradas nos resultados. Para evitar tais erros, o aspecto da falha também é levado em consideração, sendo possível distinguir entre os tipos de falhas causadas pelo ensaio de riscamento e outros tipos de falhas (Figura 8).



**Figura 8.** Micrografia do risco em escala com o gráfico de cargas normais e tangenciais vs distância percorrida.

Comparando os resultados das áreas expostas dos testes de indentação e as cargas críticas dos testes de riscamento, é possível notar a tendência disposta na Figura 9, onde cada ponto representa uma amostra com a média e o desvio padrão dos 5 ensaios de riscamento e dos 5 ensaios de indentação realizados. Foi observado que amostras com maiores cargas críticas apresentaram, de forma coerente, menor área exposta do substrato. Ainda, é possível observar uma diferença considerável entre o nível de adesividade superior das amostras polidas em relação às amostras lixadas.



**Figura 9.** Resumo dos resultados comparativos de áreas expostas e cargas críticas observados para ambos grupos de amostras polidas e lixadas.



## 4 CONCLUSÃO

Não foram observadas diferenças significativas entre a profundidade e morfologia das camadas nitretadas  $\epsilon$  para as condições de superfície testadas (AP e AL), no entanto um aumento na intensidade dos picos associados a fase  $\gamma'$  foi observado para as amostras polidas. Os espectros Raman dos filmes de DLC foram semelhantes para ambas as condições. Como esperado, uma modificação intensa da topografia foi observada devido ao bombardeamento iônico durante o processamento PECVD de nitretação e deposição de DLC, especialmente para as amostras nitretadas.

Quanto ao aprimoramento do método proposto em relação a norma VDI3198, foi possível realizar uma melhor comparação ao se quantificar as áreas expostas de substrato ao invés de comparar o aspecto das indentações com padrões. Por fim, a comparação de áreas expostas e cargas críticas ( $L_{c2}$ ) de testes de riscamento mostraram uma resposta coerente, onde filmes com maiores cargas críticas apresentaram menores áreas expostas. Amostras lixadas apresentaram uma performance inferior em relação a adesividade.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da CAPES e do PGMAT-UFSC através das bolsas de estudo para pós-graduação.

## REFERÊNCIAS

- 1 Donnet C, Erdemir A. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Boston, MA: Springer US; 2008.
- 2 Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. Mater Sci Eng R Reports. 2002;37(4-6):129–281.
- 3 Taube K, Grischke M, Bewilogua K. Improvement of carbon-based coatings for use in the cold forming of non-ferrous metals. Surf Coatings Technol. 1994 Dec;68-69:662–8.
- 4 Pauleau Y. Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates. Tribology of diamond-like carbon films. 2008. p. 102–36.
- 5 Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. J Phys D Appl Phys. 2006;39(18):R311–27.
- 6 Jones BJ, Ojeda JJ. Substrate and material transfer effects on the surface chemistry and texture of diamond-like carbon deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition. Surf Interface Anal. 2012 Aug;44(8):1187–92.
- 7 Ohana T, Suzuki M, Nakamura T, Tanaka A, Koga Y. Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness. Diam Relat Mater. 2004 Nov;13(11-12):2211–5.
- 8 Klein AN, Cardoso RP, Pavanati HC, Binder C, Maliska AM, Hammes G, et al. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. Plasma Sci Technol. 2013;15(1):70–81.
- 9 Morshed MM, McNamara BP, Cameron DC, Hashmi MSJ. Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel. Surf Coatings Technol. 2003 Jan;163-164:541–5.
- 10 Vidakis N, Antoniadis a., Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. J Mater Process Technol. 2003 Dec;143-144:481–5.
- 11 Dalibon EL, Charadia R, Cabo A, Trava-Airoldi V, Brühl SP. Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing. Surf Coatings Technol. Elsevier B.V.; 2013 Nov;235:735–40.

- 12 Wang CT, Escudeiro A, Polcar T, Cavaleiro A, Wood RJK, Gao N, et al. Indentation and scratch testing of DLC-Zr coatings on ultrafine-grained titanium processed by high-pressure torsion. *Wear*. Elsevier; 2013 Aug;306(1-2):304–10.
- 13 Bobzin K, Bagcivan N, Theiß S, Weiß R, Depner U, Troßmann T, et al. Behavior of DLC coated low-alloy steel under tribological and corrosive load: Effect of top layer and interlayer variation. *Surf Coatings Technol*. Elsevier B.V.; 2013 Jan;215:110–8.
- 14 Dos Santos GR, da Costa DD, Amorim FL, Torres RD. Characterization of DLC thin film and evaluation of machining forces using coated inserts in turning of Al–Si alloys. *Surf Coatings Technol*. 2007 Dec;202(4-7):1029–33
- 15 Casiraghi C, Piazza F, Ferrari a. C, Grambole D, Robertson J. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diam Relat Mater*. 2005 Mar;14(3-7):1098–102.
- 16 Suzuki A, Aiyama Y, Tokoro M, Sekiguchi H, Masuko M. Friction and wear characteristics of hydrogenated diamond-like carbon films formed on the roughened stainless steel surface. *Wear*. Elsevier B.V.; 2010 May;269(1-2):118–24.
- 17 ASTM C1624 – 05 - Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. 2013. p. 1–29.
- 18 Shioga PHT. Efeito de condições de nitretação iônica na topografia de superfície e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono [dissertação de mestrado]. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina; 2013.
- 19 Bendo T, Pavanati HC, Klein a. N, Martinelli a. E, Maliska a. M. Plasma Nitriding of Surface Mo-Enriched Sintered Iron. *ISRN Mater Sci*. 2011;2011:1–8.
- 20 Pavanati HC. Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal [tese de doutorado]. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina; 2005.