

## **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\_12\_78@hotmail.com

Vladimir Jesus Trava Airoidi (INPE, Orientador)  
E-mail: vladimir@las.inpe.br

COLABORADORES  
Valerie C. Corcuera (LAS/CTE/INPE)

Julho/2014

## Sumário

1. RESUMO.....	3
2. OBJETIVO.....	3
3. INTRODUÇÃO.....	3
3.1. O DLC.....	4
3.1.1. Propriedades e aplicações do DLC.....	4
4. METODOLOGIA.....	5
4.1. Preparação e limpeza das amostras.....	5
4.2. Deposição dos filmes.....	5
4.3. Caracterizações.....	7
4.3.1. Perfilometria Óptica.....	8
4.3.2. Espectroscopia Raman.....	8
4.3.3. Ensaio de Aderência.....	9
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	10
5.1. Perfilometria Óptica.....	10
5.2. Espectroscopia Raman.....	13
5.3. Ensaio de Aderência.....	14
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	16
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17

## **1 – RESUMO**

O estudo de filmes de carbono-tipo diamante (DLC) é recentemente de grande interesse para grupos científicos e tecnológicos, isso deve-se às suas propriedades, como baixo coeficiente de atrito, inércia química, elevada dureza, possibilidade de deposição em substratos metálicos de diferentes formas, alta aderência a superfícies metálicas com diferentes formas e obtenção em grandes escalas. O foco de investigação deste trabalho é estabelecer 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 o alcance destes resultados, utilizou-se a técnica de deposição DC pulsada PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), com isso foi possível fazer a modificação de 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 tanto, 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 espectroscopia de espalhamento Raman, Perfilometria óptica teste de riscamento.

## **2 – OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo investigar a aderência de 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 do 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**

Apesar do enorme progresso realizado pela Ciência e Engenharia de Materiais nos últimos anos, ainda permanecem grandes desafios tecnológicos no desenvolvimento de materiais ainda mais sofisticados e especializados e, ao mesmo tempo, ecologicamente sustentáveis e de baixo custo. Existe uma grande demanda

por materiais leves, duráveis e resistentes a: ambientes corrosivos; altas temperaturas e esforços mecânicos. Estes materiais são estudados para aplicações diversas que vão desde próteses biocompatíveis até peças de satélites (Radi, 2012).

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 trata do estudo e desenvolvimento de um processo para a deposição de filmes de DLC em substratos de liga de titânio ( $Ti_6Al_4V$ ), visando obter características melhoradas dos filmes de DLC, averiguar a adesão do filme ao substrato e analisar os efeitos de mudanças de parâmetros no processo de deposição PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

### **3.1. – O DLC**

A sigla DLC advém do Inglês “Diamond-like Carbon” (Carbono tipo-diamante) isto deve-se às propriedades deste serem semelhantes às do diamante, principalmente a dureza, resistência ao desgaste, transparência óptica, alta resistência elétrica e baixo coeficiente de atrito.

#### **3.1.1 – Propriedades e aplicações do DLC**

Revestimentos de DLC são caracterizados por baixo atrito, alta resistência ao desgaste e elevada dureza. Em engenharia mecânica, baixo atrito significa menor perda de energia, maior confiabilidade e uma melhor resistência ao desgaste. (RYEOL, 2011).

É notório que o diamante cristalino é o material mais duro conhecido, apresenta efeitos piezo resistivo consideráveis, mas a temperatura de fabricação elevada de mais de 700 °C e os custos impedem grandes aplicações industriais. Além de

apresentarem propriedades diferentes dos diamantes, os filmes de carbono amorfo hidrogenados podem ser preparados a temperaturas baixas e aplicados em diferentes materiais, incluindo polímeros. Inovações futuras precisarão de sensores integrados a superfície dos filmes finos, que podem ser flexíveis e assim aplicados a zonas críticas de vários componentes técnicos para o monitoramento e controle do estado real das máquinas. Esses locais de interesse são contatos tribológicos, por exemplo, rolamentos, ferramentas e parafusos (BIEHL, 2006).

## **4 – METODOLOGIA**

### **4.1. – Preparação e limpeza das amostras**

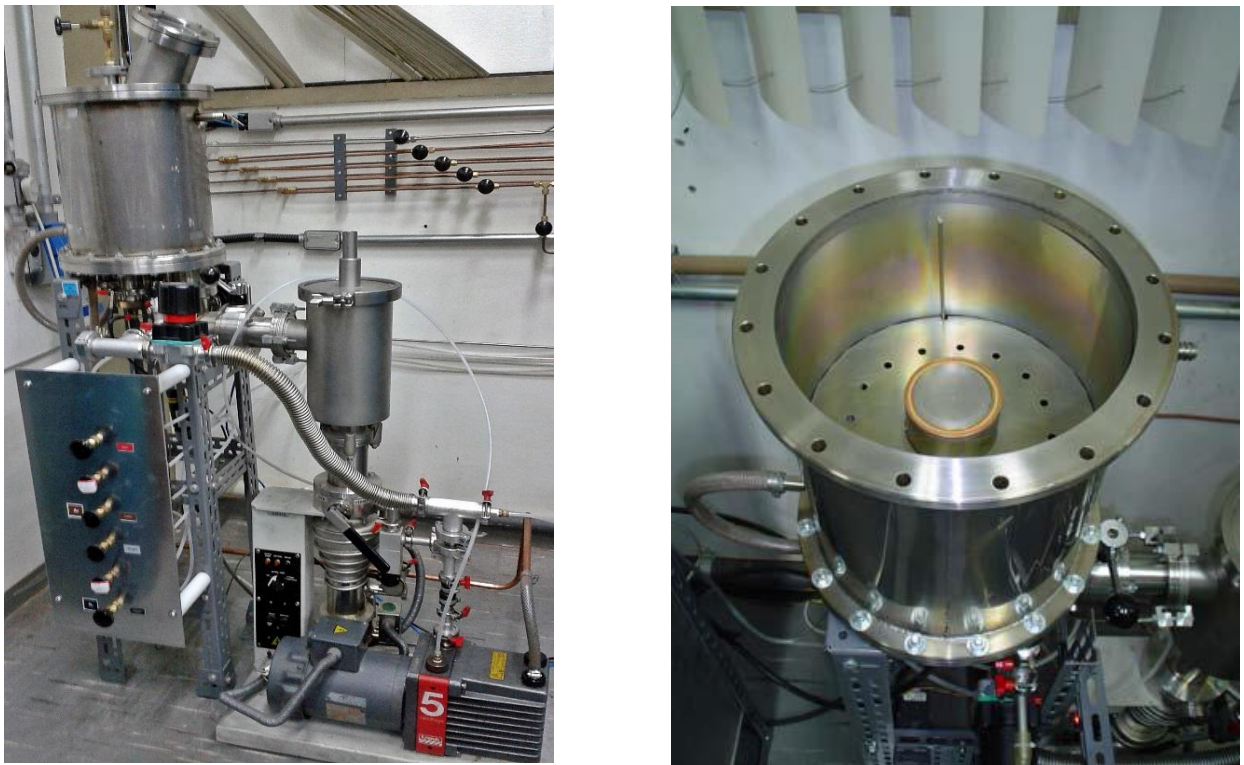
É de suma importância o processo de preparação e limpeza dos substratos antes de cada deposição para maximizar o efeito sobre a aderência do filme. Inicialmente as amostras de  $Ti_6Al_4V$  foram cortadas, em seguida as mesmas foram fixadas em um suporte com cera, após isso lixadas na ordem crescente de lixas d'água de 400 até 2000 granas, após o lixamento realizou-se o polimento das amostras utilizando feltro e três tipos de pastas diamantadas. Antes da realização de cada deposição foi realizada a limpeza das amostras que foram submetidas ao banho de ultrassom com álcool durante 10 minutos, após o banho as amostras foram rinçadas com acetona a fim de retirar o resto dos resíduos.

### **4.2. - Deposição do Filme**

A técnica PECVD é caracterizada por ter uma alta potência de aceleração dos íons, menor custo com equipamentos e com o crescimento dos filmes se comparado com outros métodos. Por isso, PECVD tem um grande potencial de aplicação generalizada em diversos seguimentos industriais, desde que sua aderência possa ser melhorada (MORI; TACHIKAWA, 2002). A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada a partir da técnica citada anteriormente.

A câmara utilizada para a deposição dos filmes tem forma cilíndrica, feita de aço inoxidável e possui um volume de 25 litros. Ela é composta por um catodo (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.



**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 diferentes hidrocarbonetos (gás e/ou líquido) como precursores de carbono e hidrogênio. Estes são metano ( $\text{CH}_4$ ), acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) e tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ). Para a inserção do precursor tolueno no reator foi utilizada uma válvula agulha, a qual permitiu melhor controle da entrada de líquido na câmara. Os parâmetros de deposição dos 3 diferentes filmes de DLC estão descritos na tabela abaixo.

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

	<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>	<b>Tempo (h)</b>
1. Limpeza	Ar	1	700	$3.10^{-5}$	0,5
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	0,5	750	$3.10^{-5}$	0,5
3. DLC	SiH <sub>4</sub> +	0,02	750	$3.10^{-5}$	0,5
	CH <sub>4</sub>	1,5			
4. DLC	CH <sub>4</sub>	1,7	750	$9,5.10^{-2}$	2,5

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

	<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>	<b>Tempo (h)</b>
1. Limpeza	Ar	1	700	$3.10^{-5}$	0,5
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	0,5	750	$3.10^{-5}$	0,5
3. DLC	SiH <sub>4</sub> +	0,02	750	$3.10^{-5}$	0,5
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,5			
4. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,7	750	$9.10^{-5}$	2,5

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

	<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>	<b>Tempo (h)</b>
1. Limpeza	Ar	1	700	$3.10^{-5}$	0,5
2. Interface	SiH <sub>4</sub>	0,5	750	$3.10^{-5}$	0,5
3. DLC	SiH <sub>4</sub> +	0,2	750	$3.10^{-5}$	0,5
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,7			
4. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,5 V. agulha	750	$9.10^{-5}$	2,5

### 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 as deposições medidas de rugosidade em um perfilmetro óptico, WYKO NT1100 (figura 3). Foram realizadas 5 medidas em pontos diferentes para cada amostra.



FIGURA 2: Perfilmetro Óptico, WYKO NT1100.

### 4.3.2. - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é muito mais sensível aos sítios de configuração  $sp^2$  devido a sua maior seção transversal (CASIRAGHI, 2005) que aos de configuração  $sp^3$ . Dos diferentes estudos realizados, tem sido encontrada certa dependência da posição e da largura das bandas  $D$  e  $G$ , assim como da razão das suas intensidades,  $I_D/I_G$ , com as propriedades mecânicas, estruturais e ópticas dos filmes de DLC.

As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um sistema Renishaw 2000, com um laser iônico de  $Ar^+$  ( $\lambda = 514,5$  nm) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente 0,6 mW e a área do laser de aproximadamente  $10 \mu m^2$ . O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no ar e à temperatura ambiente.



### 4.3.3. - Ensaio de aderência

Para os ensaios de aderência, utilizou-se o tribômetro modelo UMT-2 produzido pela CETR (figura 4). 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 200µm (figura 5). 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 cada material. O ponto onde ocorreu a primeira trinca foi determinado como a carga crítica.



FIGURA 3: Tribômetro utilizado nos ensaios de aderência.

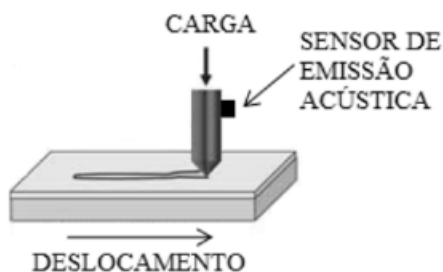


FIGURA 5: Representação do teste de riscamento (Costa, 2010).

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

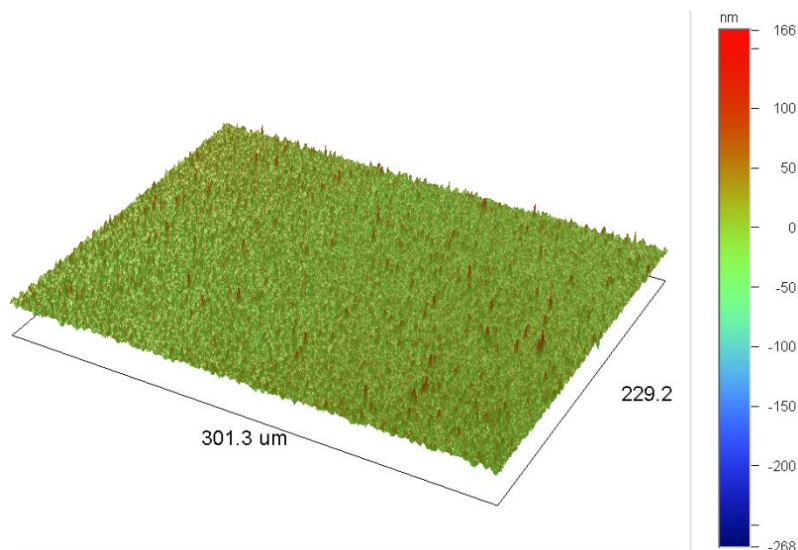
### 5.1. - Perfilometria Óptica

A média da rugosidade aritmética ( $R_a$ ) dos substratos em estudo estão apresentados na tabela abaixo. Observa-se uma padronização nos resultados dos precursores metano e acetileno mantendo a reprodutividade das amostras em estudo. A rugosidade do substrato acompanha a rugosidade do filme. Um sistema de injeção líquida por meio de válvula agulha foi instalada na tampa do reator, isso justifica o alto valor de rugosidade obtido para o precursor tolueno (Figura 8).

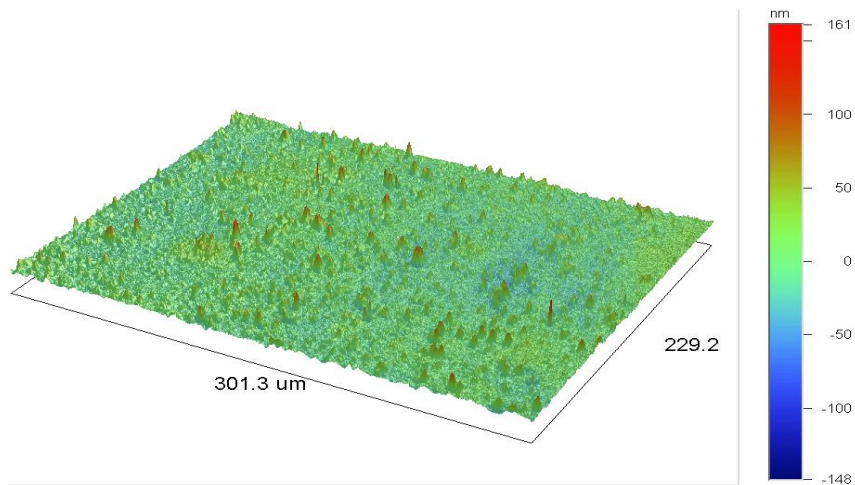
**Tabela 4.** Rugosidade (valor médio) dos 3 filmes de DLC com diferentes precursores.

Filme	Precursor	Rugosidade (nm)
1. DLC	CH <sub>4</sub>	12,14
2. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	12,63
3. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	189,10

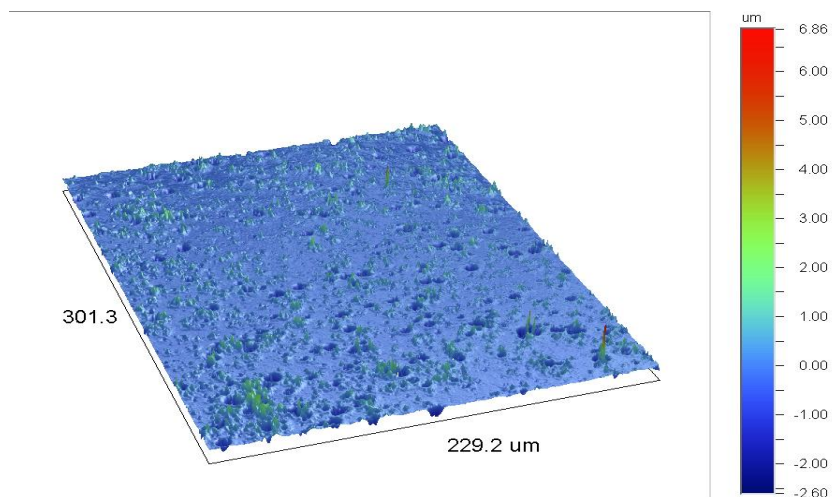
As imagens obtidas pelo perfilmetro óptico (Figura 6, 7 e 8) representam o perfil de rugosidade de cada filme.



**FIGURA 4:** Perfil de rugosidade do filme com precursor C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



**FIGURA 5: Perfil de rugosidade do filme com precursor CH<sub>4</sub>.**



**FIGURA 6: Perfil de rugosidade do filme com precursor C<sub>7</sub>H<sub>8</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 perfilometro pôde-se então medir o degrau formado entre as regiões do substrato com e sem o filme de DLC depositado e então observar o crescimento dos filmes. Observa-se na tabela abaixo (Tabela 5) entre o primeiro e segundo filme proximidade na taxa de crescimento, porém no terceiro não houve crescimento considerável se comparado aos demais, isso pode ser explicado devido a utilização do precursor no estado líquido e a utilização da válvula agulha.

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

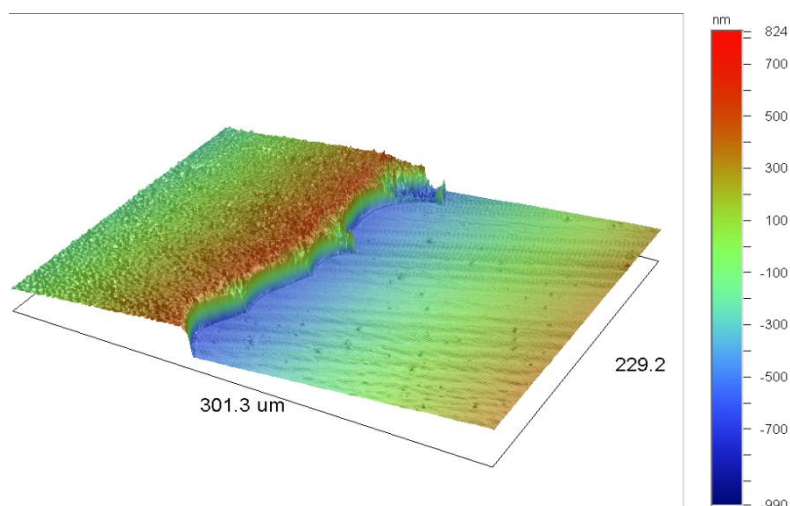
**Tabela 5.** Espessura (valor médio) dos 3 filmes de DLC com diferentes precursores.

Filme	Precursor	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1. DLC	$\text{CH}_4$	0,71
2. DLC	$\text{C}_2\text{H}_2$	0,99
3. DLC	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_7\text{H}_8$	0,26

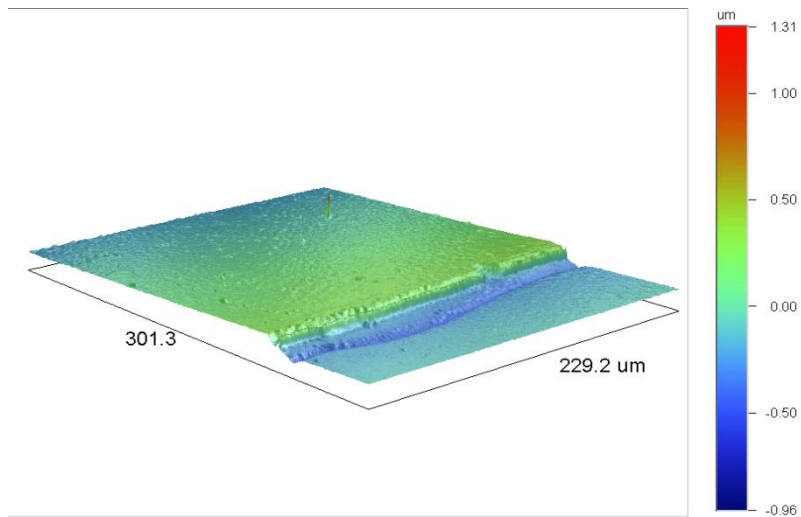
**Tabela 6.** Taxa de crescimento (valor médio) dos 3 filmes de DLC com diferentes precursores.

Filme	Precursor	Taxa de Crescimento ( $\mu\text{m/h}$ )
1. DLC	$\text{CH}_4$	0,24
2. DLC	$\text{C}_2\text{H}_2$	0,30
3. DLC	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_7\text{H}_8$	0,09

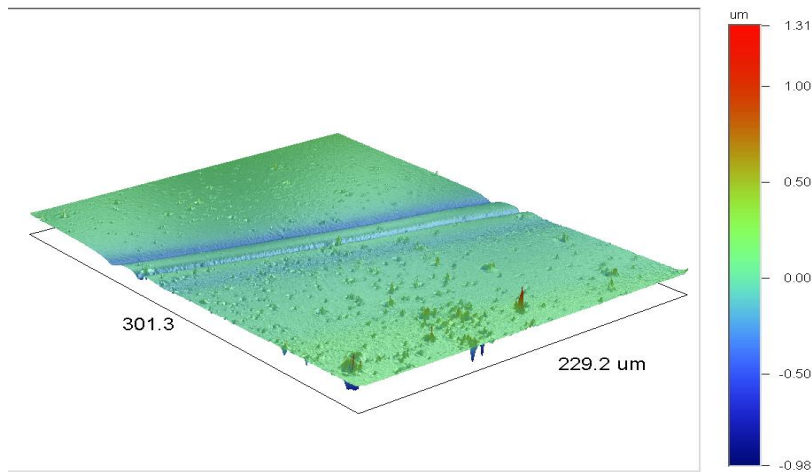
As imagens abaixo foram obtidas pelo perfilmetro óptico (figura 9, 10 e 11) representam os crescimentos dos filmes sobre o substrato de liga de titânio.



**FIGURA 7:** Perfil de crescimento do filme com precursor  $\text{C}_2\text{H}_2$ .



**FIGURA 8: Perfil de crescimento do filme com precursor CH<sub>4</sub>.**



**FIGURA 9: Perfil de crescimento do filme com precursor C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.**

## 5.2. - Espectroscopia Raman

A tabela abaixo apresenta os valores da posição da banda D e G dos espectros de Raman das condições estudadas. As posições das bandas D e G caracterizam os filmes de DLC, a intensidade da banda D refere-se ao nível de  $sp^3$  do substrato, e a intensidade da banda G refere-se ao nível de  $sp^2$  do substrato estudado. Pode-se observar que as posições de todas as bandas não apresentaram alterações significantes.

**Tabela 7.** Valores de posição da Banda D e G (valor médio) e da hidrogenação (valor médio) dos 3 filmes de DLC com diferentes precursores.

Filme	Precursor	Banda D (cm-1)	Banda G (cm-1)	FWHM (G) (cm-1)	ID/IG	[H] (%)
1. DLC	CH <sub>4</sub>	1312,22	1528,4	143,01	0,21	35,37
2. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1296,40	1525,38	136,02	0,21	32,16
3. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1289,79	1523,91	145,38	0,48	49,15

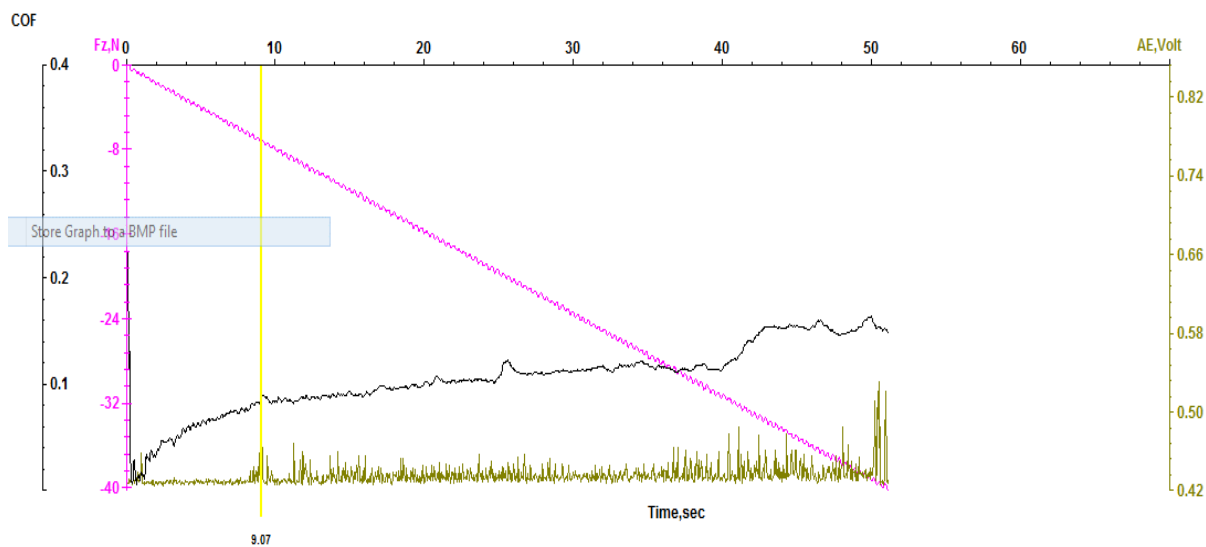
### 5.3. - Ensaio de aderência

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 entre os dois primeiros filmes os coeficientes de atrito foram semelhantes, em seguida verifica-se uma variação abrupta no terceiro filme, esta é justificada pela total retirada da cera que provém da etapa de preparação das amostras a qual esta fixou as amostras no suporte utilizado, após a realização dos dois primeiros experimentos, verificou-se que a cera estava prejudicando a aderência do filme, sendo assim, o método de limpeza das amostras foi intensificado e a carga critica aumentou consideravelmente, como pode-se observar no terceiro experimento o qual foi realizado este método.

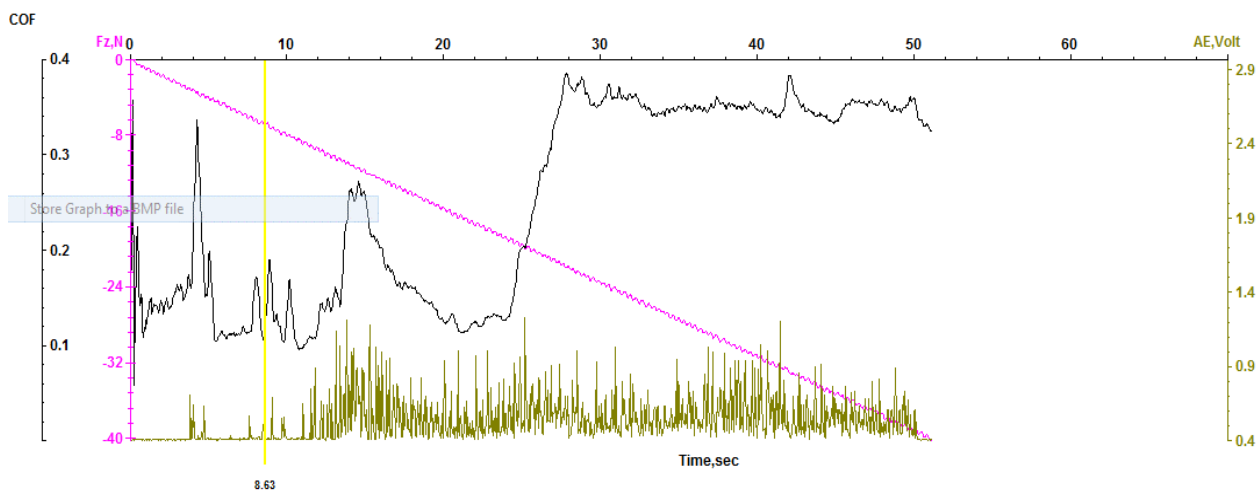
**Tabela 8.** Carga Critica dos 3 filmes de DLC com diferentes precursores.

Filme	Precursor	Carga Critica (N)
1. DLC	CH <sub>4</sub>	9,07
2. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	8,63
3. DLC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	15,2

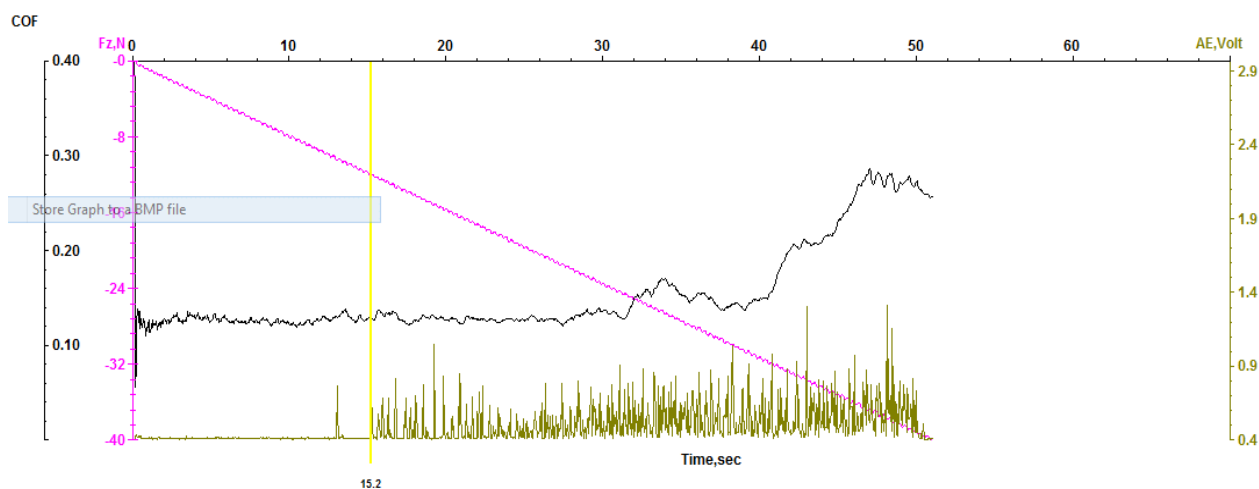
As imagens abaixo foram obtidas pelo perfilmetro óptico (figura 9, 10 e 11) representam os crescimentos dos filmes sobre o substrato de liga de titânio.



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



**FIGURA 11: Gráfico de teste de riscamento do filme com precursor  $CH_4$ .**



**FIGURA 12: Gráfico de teste de riscamento do filme com precursor  $C_7H_8$ .**

## 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o período da bolsa foram feitas pesquisas acerca da técnica de deposição PECVD, após os estudos foram realizadas preparações nas amostras e a seguir as deposições em um total de 3 amostras, descartando as amostras que estavam impossibilitadas de serem realizadas testes. No processo de deposição foram realizadas modificações no terceiro experimento, realizou-se dois experimentos e pode-se observar que o heptano ( $C_7H_{16}$ ) delaminava as amostras e assim este foi substituído pelo tolueno ( $C_7H_8$ ).

Como pode ser visto a partir dos resultados das caracterizações, os dois primeiros experimentos não apresentam uma boa aderência, mas aplicando as modificações de limpeza isso será melhorado, serão feitas modificações na válvula agulha a fim de diminuir a rugosidade do filme como foi mostrado no terceiro experimento. Porém faz-se necessário a diante o estudo mais aprofundado da influência de outros fatores como pressão, fluxo de gases, tempo de deposição entre outros fatores.



## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIEHL, S.; LÜTHJE, H.; BANDORF, R.; SICK, J.-H. Multifunctional thin film sensors based on amorphous diamond-like carbon for use in tribological applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 3, p. 1171-1175, 2006. ISSN 0040-6090.

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.

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

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

MORI, H.; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon - si coatings and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 2-3, p. 224-229, 2002. ISSN 0257-8972.

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.

RYEOL, K. W.; SUK, P. M.; WHAN, K. Y.; CHANG, J. U.; SUB, C. W. Effect of voltage on diamond-like carbon thin film using linear ion source. **Procedia Engineering**, v. 10, n. 0, p. 2833-2838, 2011. ISSN 1877-7058.