

5

Filmes de Carbono Amorfo Fluorados

5.1

Introdução

Neste capítulo descreve-se os parâmetros de deposição e resultados da deposição dos filmes de a-C:F:H, utilizando como substratos aço inoxidável 316L. Os filmes foram depositados através da técnica PECVD.

5.2

Procedimentos Gerais

Este trabalho apresenta um tratamento “duplex” em aço inoxidável 316L. Através deste tratamento buscamos um material com baixo coeficiente de atrito e resistente ao desgaste mecânico. Para isto faremos a combinação de um tratamento superficial por plasma e subsequente revestimento de a-C:F:H. O tratamento dúplex consistiu, em nitretar e carbonitretar a plasma os substratos de aço, seguido da deposição de um filme de titânio posteriormente à deposição de uma camada adesiva de a-C:H e finalmente um filme de a-C:F:H. Estas etapas são mostradas na figura 5.1. A camada de titânio foi adicionada pois tivemos problemas de adesão entre o filme de a-C:H e o substrato. O crescimento desta camada foi feito pela técnica de sputtering de um alvo de titânio.

A deposição do filme de a-C:H sobre o titânio melhorou adesão, pois provavelmente se formou uma interface de carbeto de titânio, que promoveu o maior número de ligações químicas entre o metal e o filme (a-C:H). Sobre esse filme uma última camada, o filme de a-C:F:H, foi crescido.

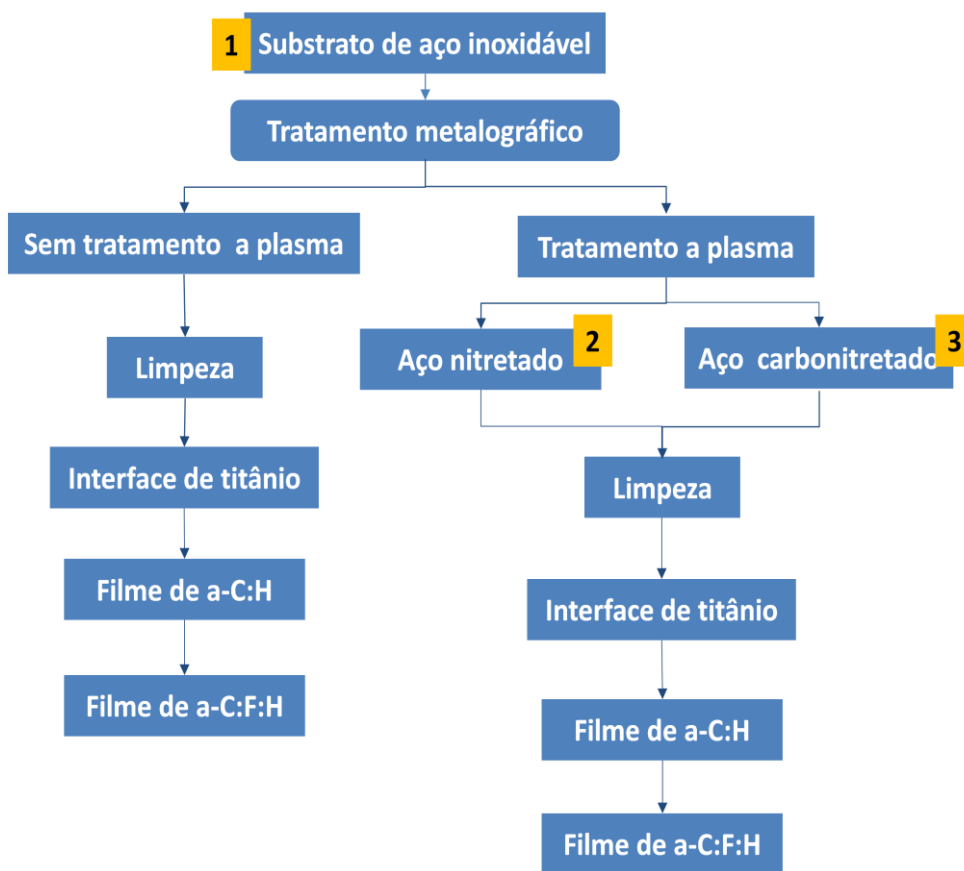


Figura 5.1. Fluxograma das etapas realizadas para a obtenção dos filmes a-C:F:H

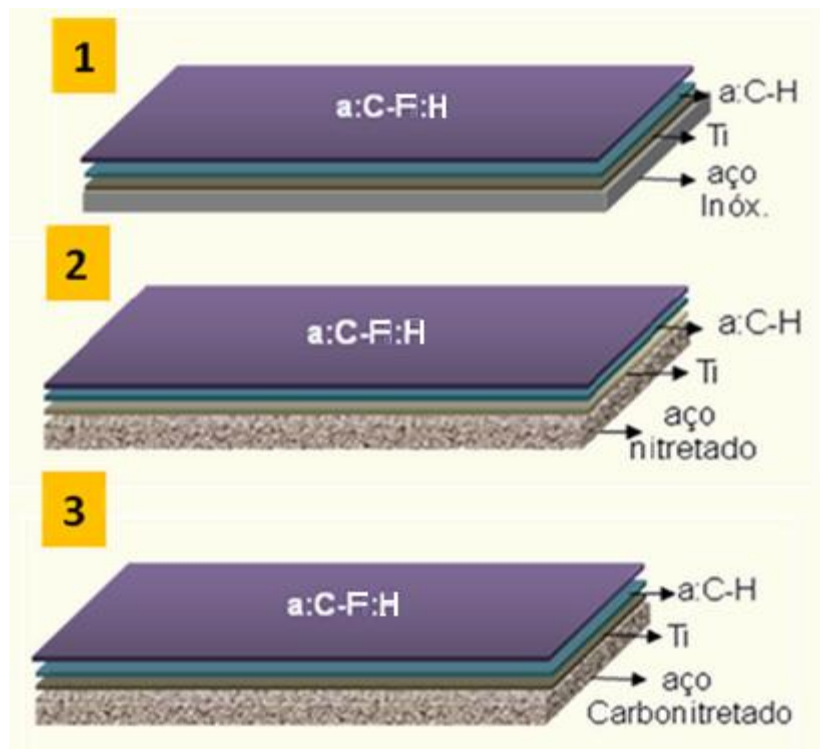


Figura 5.2. Esquema funcional de um revestimento de multicamadas para a obtenção do filme a-C:F:H, para nosso estudo em três diferentes substratos: (a) aço inoxidável 316L, (b) aço inoxidável 316L nitretado, (c) aço inoxidável 316L carbonitretado.

5.2.1

Substrato de aço inoxidável 316L, aço inoxidável 316L nitretado, aço inoxidável 316L carbonitretado.

Para o desenvolvimento dos filmes a-C:F:H foi utilizado como substratos, aço inoxidável 316L, aço inoxidável 316L nitretado e o aço inoxidável 316L carbonitretado. Os substratos foram cortados em dimensões de 1cm de largura por 2cm de comprimento e 1mm de espessura, como ilustrado na figura 5.3. Alguns substratos de aço inoxidável 316L receberam tratamento de nitretação e carbonitretação a plasma no Laboratório da Empresa Plasma LIITS situado na Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Através deste procedimento

obtivemos outros dois substratos com características diferentes: aço inoxidável nitretado e aço inoxidável carbonitretado.

O processo de nitretação e carbonitretação tem como finalidade o endurecimento superficial sobre a ação de um ambiente nitrogenado, aumentando a vida útil do substrato e no nosso caso, uma tentativa na melhora a adesão com o aço com o filme de a-C:F:H, levando a ter propriedades como, resistência à deformação por temperatura de trabalho, resistência à corrosão, resistência ao impacto e desgaste [77]. Na figura 5.1. a fotografia que mostra exemplos os substratos de aço inoxidável 316L utilizadas. Em resumo, crescemos filmes de a-C:F:H sobre três diferentes substratos. Para diferenciar uma amostra da outra colocou-se os nomes seguintes: (tabela 5.1)

Tabela (5.1)

Filme de a-C:F:H	Nome da amostra
a-C:F:H sobre substrato de aço inoxidável 316L	A - CF
a-C:F:H sobre substrato de aço inoxidável 316L nitretado	AN - CF
a-C:F:H sobre substrato de aço inoxidável 316L carbonitretado	ACN – CF



Figura 5.3. Fotografia dos substratos utilizados: peças de aço inoxidável 316L.

5.2.2

Preparações dos substratos

O substrato de aço inoxidável 316L foram submetidos inicialmente a lixamento e polimento antes de serem utilizados. Para isso foram inicialmente coladas em pequenos cilindros de alumínio, figura 5.4, e em seguida lixados, utilizando lixas de água na seqüência de 180, 320, 400, 600, 800 e 1200. Na etapa seguinte, cada substrato recebeu polimento em panos diferentes para cada tipo de pasta de diamante com tamanhos de grãos 9, 6, 3, 1 e 0,25 μ m, garantindo assim, que o substrato seja uma superfície espelhada e uniforme realizada esta etapa, os substratos receberam:

- Banho em ultrasom de acetona por 40 minutos.
- Secagem com jato de nitrogênio



Figura 5.4. Fotografia que mostra os substratos de aços colados em pequenos cilindros de alumínio para seu posterior polimento.

5.2.3

Limpeza das tubulações do gases

Este procedimento é o mesmo descrito no capítulo 4.

Os filmes de a-C:H foram depositados sobre os substratos de aço inoxidável, aço nitretado e aço carbonitretado, mas, para conseguir uma boa aderência entre

este filme e o substrato foi depositada uma camada intermediária, ou seja, uma interface de titânio.

5.3

Parâmetros de Deposição

5.3.1

Parâmetros de deposição da interface de Titânio

Para a deposição desta interface de titânio seguimos com os seguintes passos:

- O processo utilizado para o crescimento desta camada: erosão catódica (*magnetron sputtering*).
- Um alvo de titânio foi montado em um canhão magnetron sputtering. O alvo foi montado a uma distância de 10 centímetros aproximadamente.
- Antes do crescimento da camada de titânio, se realizou a limpeza do alvo de titânio com plasma de argônio com potência de 22 W, por um tempo de 40 minutos com a finalidade de retirar qualquer possível impureza que pode-se ter se criado na sua superfície, por exemplo, óxido de titânio.
- Com a incorporação desta interface provavelmente tenha-se formado uma interface de carbeto de titânio (TiC) que promoveu o maior número de ligações químicas entre o substrato de aço inoxidável 316L e o filme de a-C:H
- A espessura deste filme foi de 1µm. Os parâmetros utilizados para a formação desta interface foram:
 - Gás precursor: Argônio
 - Fluxo de 19 sccm
 - Tempo de 60 minutos.
 - Pressão base $3,9 \times 10^{-4}$ Pa,
 - Pressão de deposição 5 Pa,
 - Tensão de polarização -270 V.

5.3.2

Parâmetros de deposição do filme (a-C:H)

Uma fina camada de ~10 nm de espessura foi depositada por PECVD, sobre a interface de titânio. Os parâmetros empregados foram:

- Gás precursor o CH₄.
- Fluxo total 3sccm.
- Tempo de deposição 1 minuto.
- Pressão de deposição 13 Pa.
- Pressão base de $3,9 \times 10^{-4}$ Pa.
- Tensão de autopolarização de -450 V.

5.3.3

Parâmetros de deposição do filme de (a-C:F:H)

Sobre o filme a-C:H foi depositada o filme de a-C:F:H. Os parâmetros foram:

- Mistura de CF₄ e CH₄ como gases precursores.
- Fluxo do CF₄, 2sccm.
- Fluxo do CH₄, 1sccm.
- Tempo de deposição 20 minutos.
- Pressão de deposição 13 Pa.
- Pressão base $3,9 \times 10^{-4}$ Pa.
- Tensão de autopolarização -450V.

5.4

Espessura dos filmes

Para a determinação da espessura de todos nossos filmes, foi utilizado a técnica de perfilometria. O perfilometro utilizado foi o DEKTAK 3 de fabricação Veeco, do laboratório de Van de Graaff, no Departamento de Física da PUC-RIO.

Para a medida da espessura dos filmes depositados foi necessário a formação de um degrau, que foi conseguida com a fixação das amostras com grampos no cátodo.

5.5

Resultados experimentais e discussões

5.5.1

Resultado Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por raios-X

Na figura 5.5 observa-se o espectro completo típico, dos filmes de a-C:F:H depositados nos três diferentes substratos. Ela mostra as fotoemissões de 0-1000 eV para a identificação de todos os elementos químicos. As linhas mais intensas são os picos devido ao flúor (F_{1s}), carbono (C_{1s}), e o oxigênio. A análise foi realizada em ambiente de ultra alto vácuo, empregando como fonte de radiação a linha $K\alpha$ do mágnesio. O ajuste dos picos foi realizado através do programa-CasaXPS, e o procedimento de análise é o mesmo realizado para o análise dos resultados de XPS do capítulo 4.

Na figura 5.6 apresenta o espectro de varredura exploratória de XPS do pico C_{1s} . Usamos como referência a ligação C-C e/ou C-H, centrado em 284,5 eV. Para os filmes de a-C:F:H, o pico C_{1s} foi descomposto em seis componentes que correspondem às ligações de C-C e/ou C-H (284,5 eV), C-CF (286,3 eV), C-O (287,0 eV), C-F (288,3eV), C-F₂ (290,3eV), C-F₃ (292,8eV) conforme é mostrado

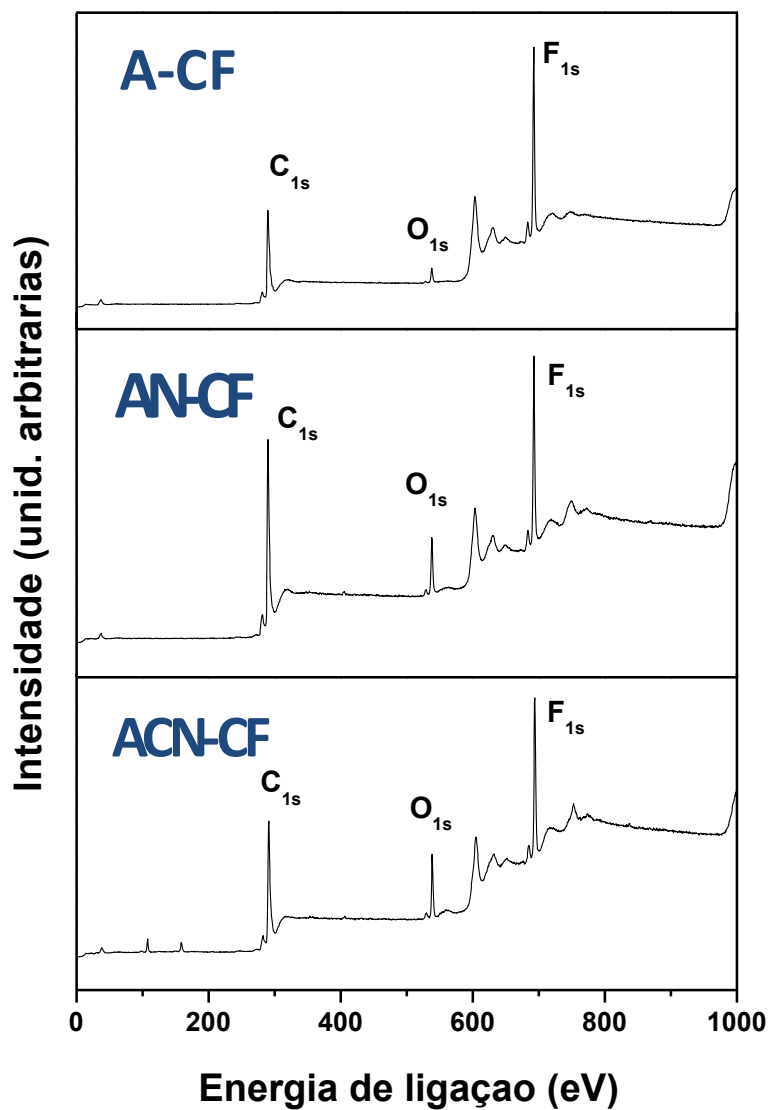


Figura 5.5. Espectros de varredura exploratória do XPS para os filmes: A-CF, AN-CF, ACN-CF, respectivamente.

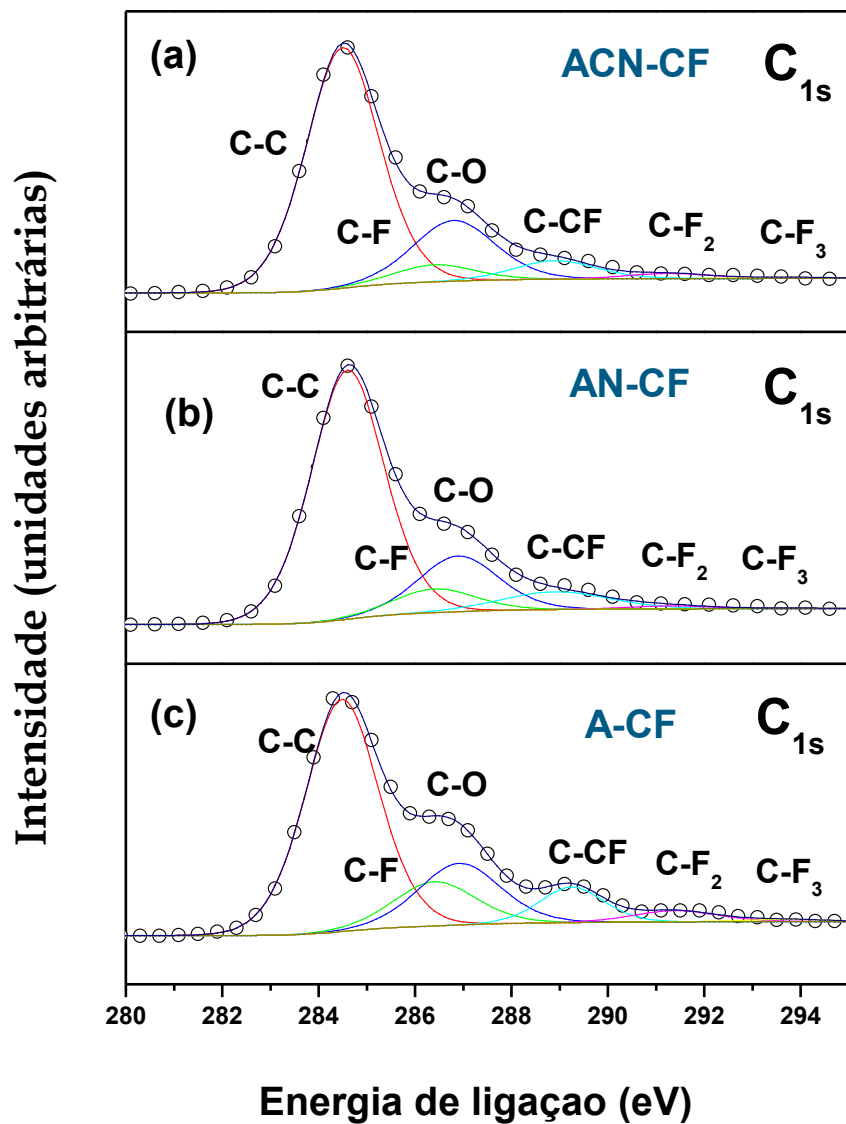


Figura 5.6. Espectro na região C_{1s} dos filmes de a-C:F:H sobre substrato de a) ACN-CF b) AN-CF, c) A-CF.

5.5.2

Resultado - Microscopia de força atômica

Para a análise da topografia através da microscopia de força atômica, foram utilizados os três filmes de a-C:F:H obtidos em três diferentes substratos (aço inoxidável 316L, aço inoxidável 316L nitretado, e aço inoxidável 316L carbonitretado). Fizemos também, a análise topográfica antes da deposição do filme de a-C:F:H ou seja, dos substratos, assim como também dos filmes intermediários, isto com o fim de poder acompanhar mudanças na sua rugosidade. As medidas foram feitas em modo contato, varridas com uma taxa de 0.5 HZ. Cada amostra foi analisada em diferentes áreas: 100, 20, 10, 5 μm^2 . Cada imagem feita com uma aquisição de 512 x 512 pontos.

Na figura 5.7 mostra as imagens superficiais obtidas por AFM dos três substratos de aço inoxidável utilizado para a deposição dos filmes de a-C:H:F a) aço inoxidável 316L, b) aço inoxidável 316L nitretado, c) aço inoxidável 316L carbonitretado. Os resultados da rugosidade obtidos com a análise da rugosidade quadrática média (rms) são apresentados na tabela 5.2.

Na figura 5.8 observa-se as imagens superficiais obtidas por AFM, da seqüência de crescimento do filme de a-C:H:F, a) substrato de aço inoxidável 316L nitretado, seguido do crescimento b) interface de titânio, e c) filmes de a-C:F:H.

Tabela 5.2. rms obtido para os substratos.

Substrato	RMS
Aço inoxidável 316L	1,37 nm
Aço inoxidável 316L nitretado	7,89 nm
Aço inoxidável 316L carbonitretado	1,27 nm

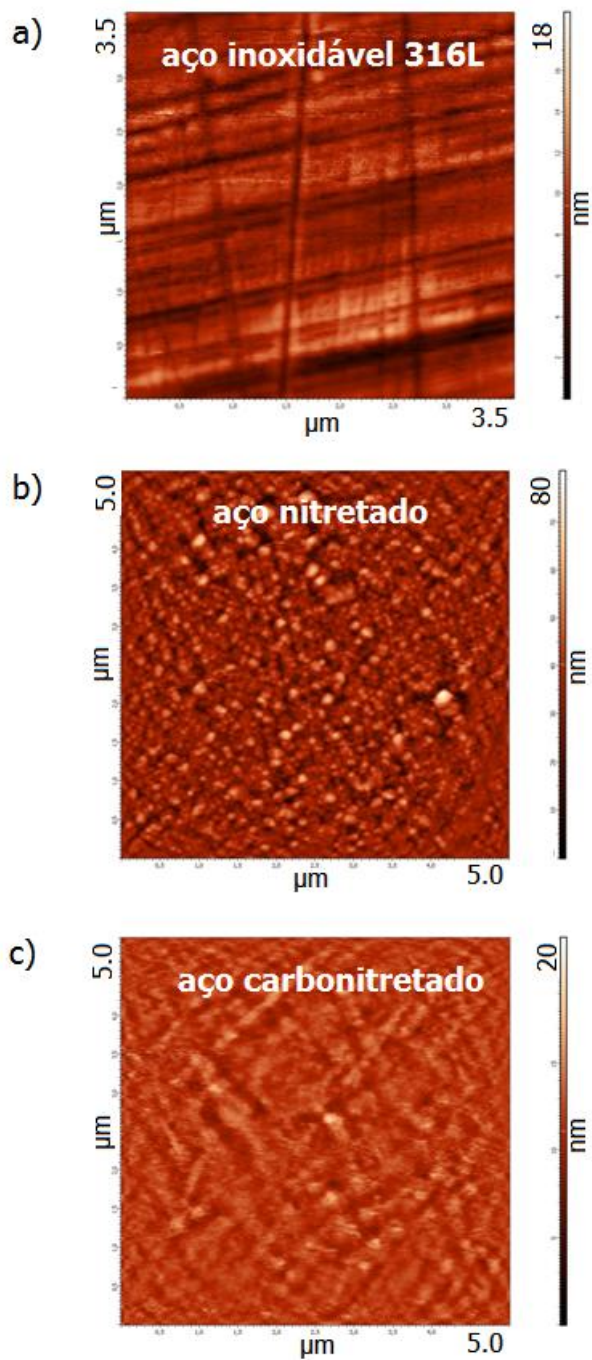


Figura 5.7. Imagem da superfície dos substratos obtidas por AFM a) aço inoxidável 316L, b) aço nitretado, c) aço carbonitretado.

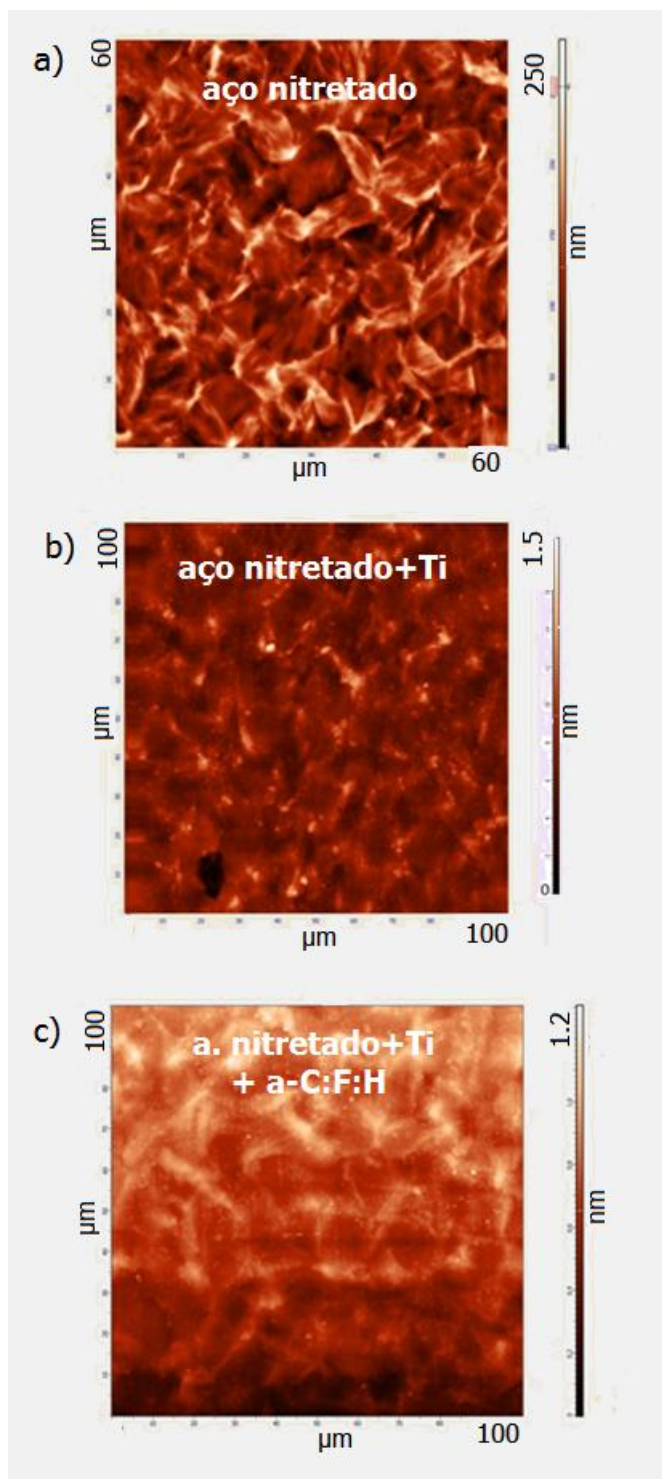


Figura 5.8. Imagens da superfície obtidas por AFM a) Substrato de aço inoxidável 316L b) Interface de titânio e c) filme de a-C:F:H

Na figura 5.9, 5.10, 5.11 são apresentadas as imagens superficiais e topográficas obtidas por microscopia de força atômica das interfaces de titânio sobre os três diferentes substratos, aço inoxidável 316L, aço inoxidável nitretado e aço inoxidável carbonitretado respectivamente. Comparando com as imagens de microscopia de força atômica dos substratos, observa-se que a topografia dos substratos é modificada pela presença da interface de titânio, por outro lado, o rms obtido para as interfaces é maior em comparação com o rms obtido para os substratos. Os resultados são apresentados na tabela (5.3).

Tabela 5.3 - rms obtido para as interfaces de titânio sobre os três diferentes substratos.

Substrato + Filme de titânio	RMS
Aço inoxidável 316L + filme de Ti	2,37 <i>nm</i>
Aço inoxidável 316L nitretado + filme de Ti	8,56 <i>nm</i>
Aço inoxidável 316L carbonitretado + filme de Ti	8,43 <i>nm</i>

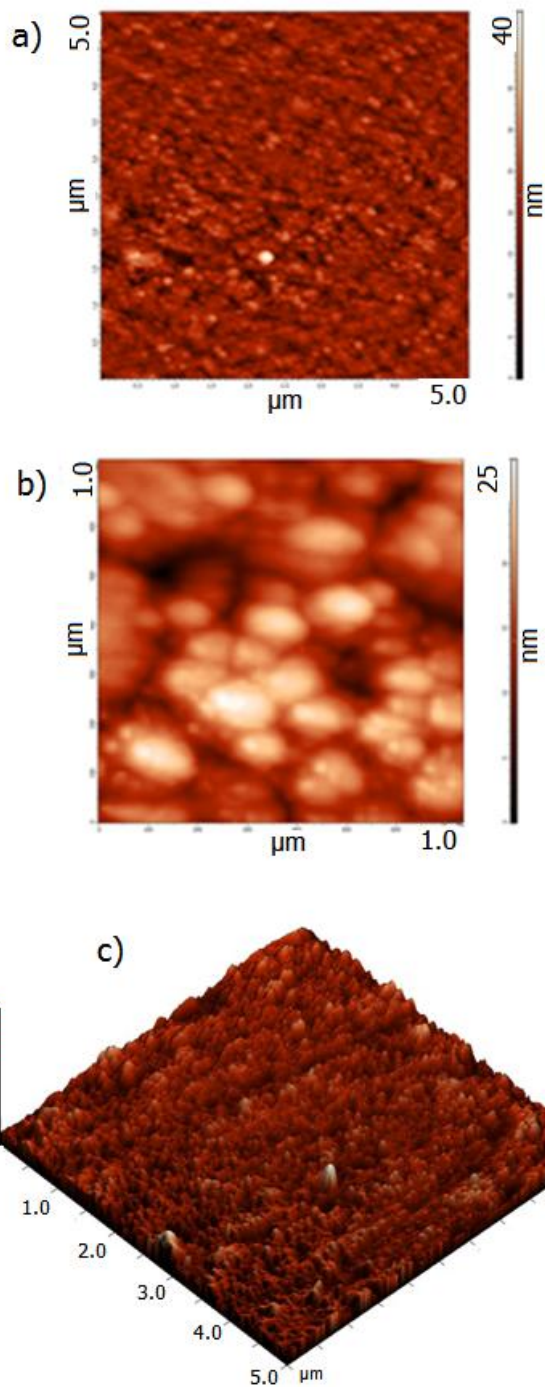


Figura 5.9. Imagens superficial e topográfica obtidas por AFM da interface de titânio sobre substrato de aço inoxidável 316L, a) imagem $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, b) imagem $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, c) imagem $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

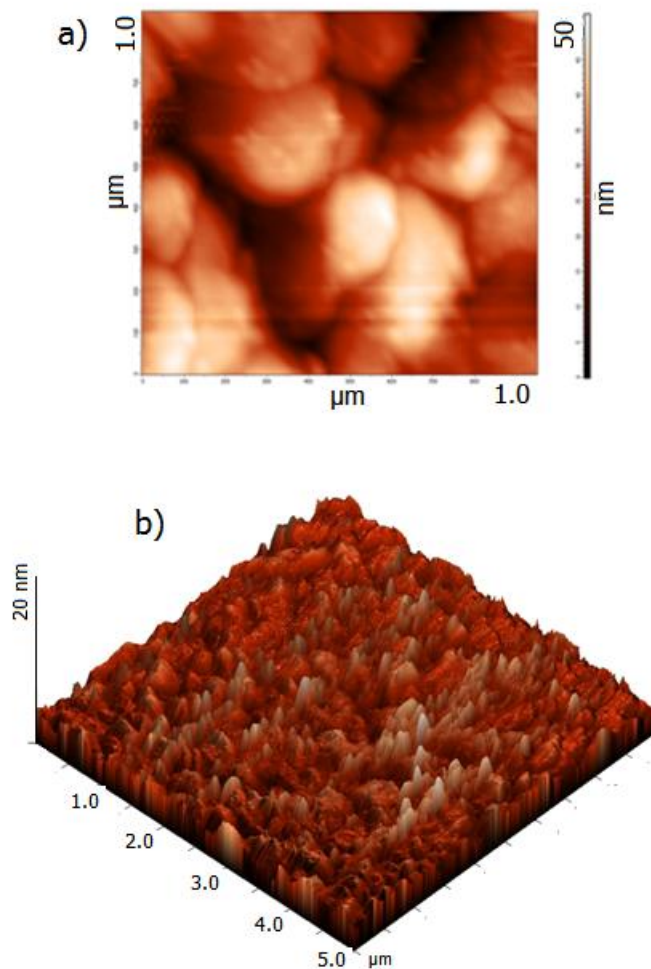


Figura 5.10. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM da interface de titânio sobre substrato de aço inoxidável 316L nitretado a) imagem $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, b) imagem $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

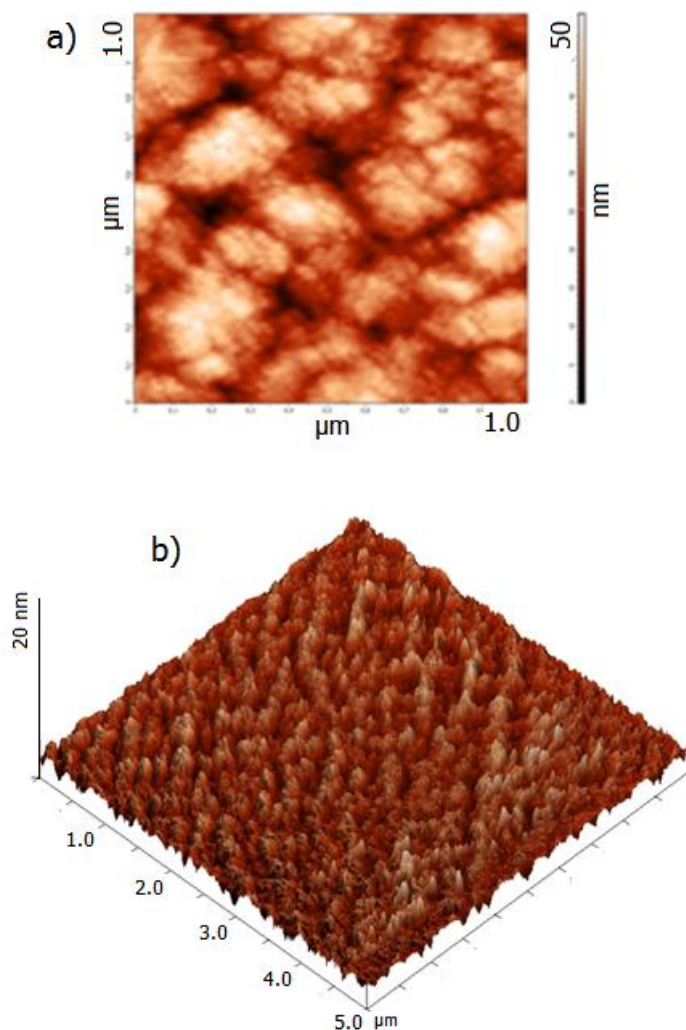


Figura 5.11. Imagens superficial e topográfica obtidas por AFM da interface de titânio sobre substrato de aço inoxidável 316L carbonitretado, a) imagem $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, b) imagem $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Na figura 5.12, 5.13, 5.14 são apresentadas imagens obtidas por microscopia de força atômica para os filmes de a-C:F:H, estes filmes depositados sobre três diferentes substratos: aço inoxidável 316L, aço inoxidável nitretado e : aço inoxidável carbonitretado respectivamente. A rugosidade quadrática média (rms) para os filmes de a-C:H:F foi maior em comparação com o rms apresentado pelas interfaces de titânio. Por outro lado, os filmes de a-C:F:H superficialmente está composto por grânulos nano-esféricos superpostos e definidos como pode ser observado nas imagens. Na tabela (5.4) mostramos os resultados de rms obtido.

Tabela 5.4 - rms obtido para os filmes de a-C:F:H.

Filme de a-C:F:H	R.M.S
A-CF	6,94 nm
AN - CF	13,7 nm
ACN - CF	9,11 nm

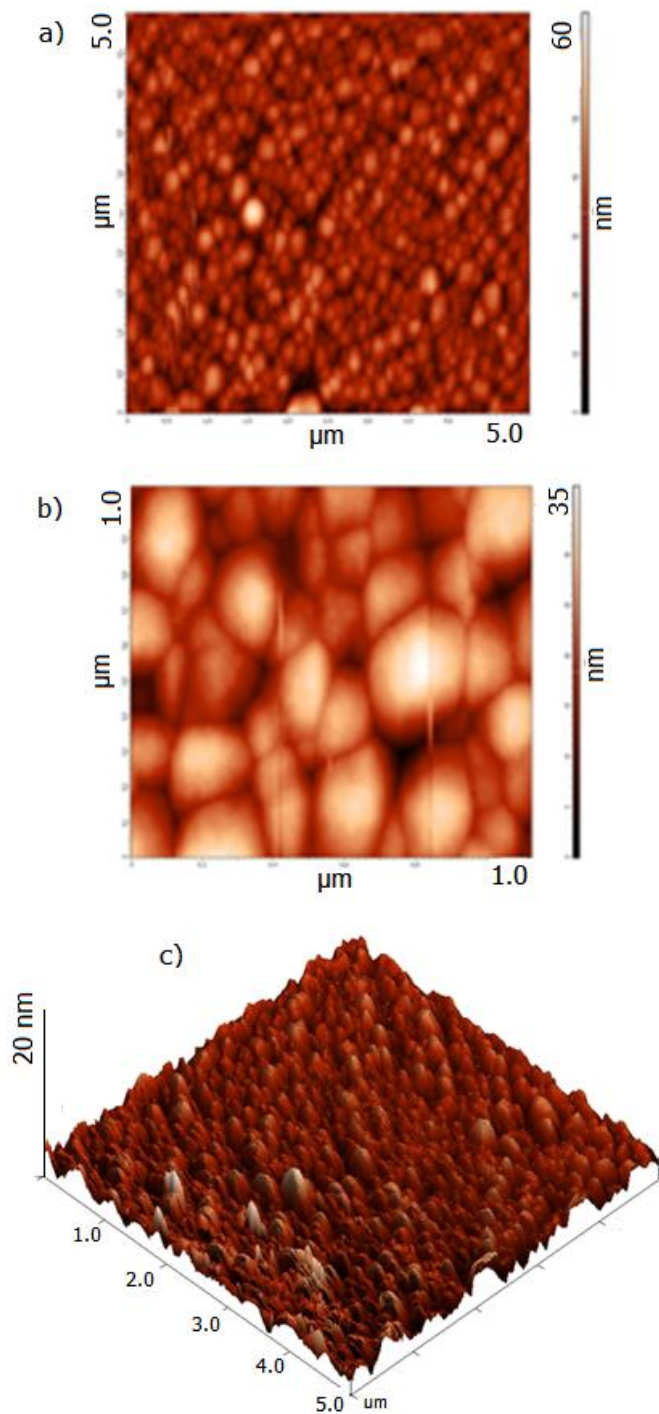


Figura 5.12. Imagens superficial e topográfica obtidas por AFM do filme de a-C:H:F sobre o substrato de aço inoxidável 316L, a) imagem 5x5 μm^2 , b) imagem 1x1 μm^2 , c) imagem 5x5 μm^2 .

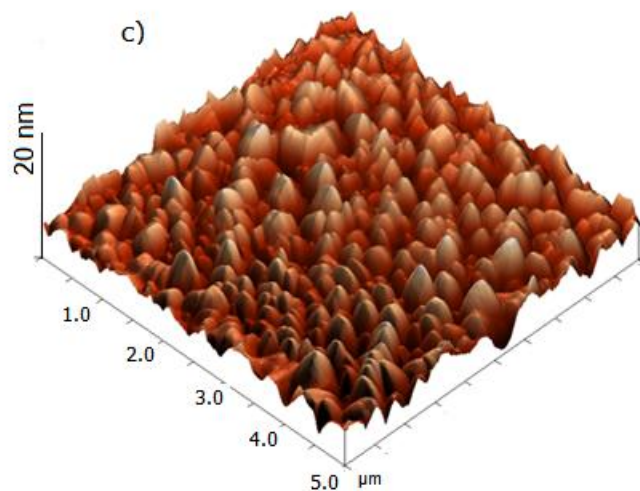
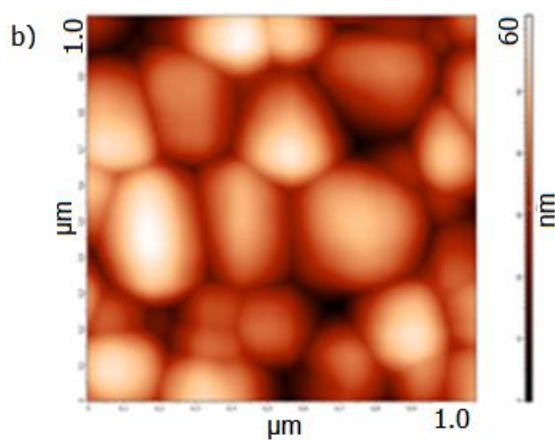
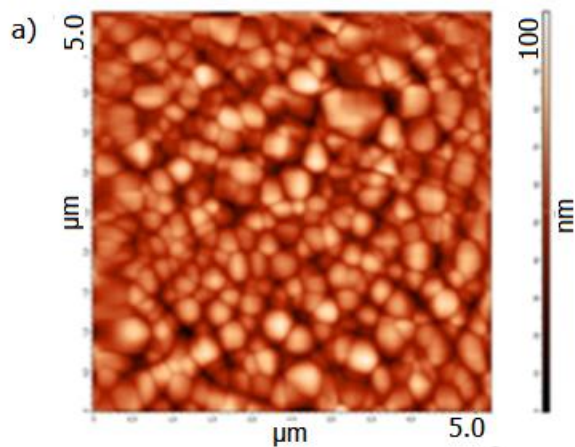


Figura 5.13. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM do filme de a-C:H:F sobre o substrato de aço inoxidável 316L nitretado, a) imagem $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, b) imagem $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, c) imagem $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

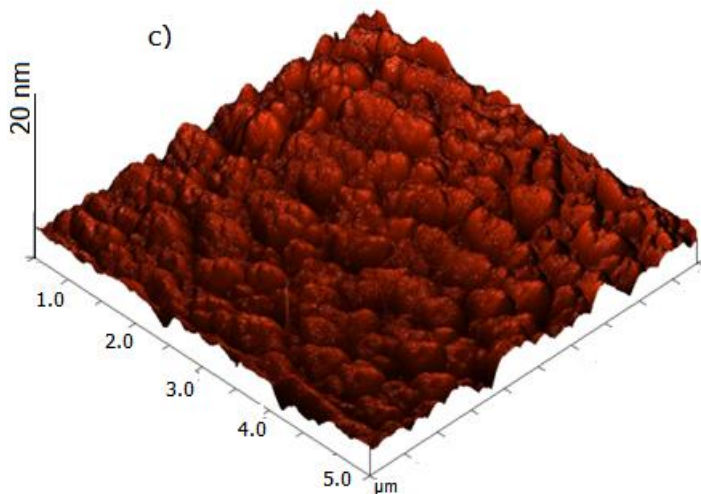
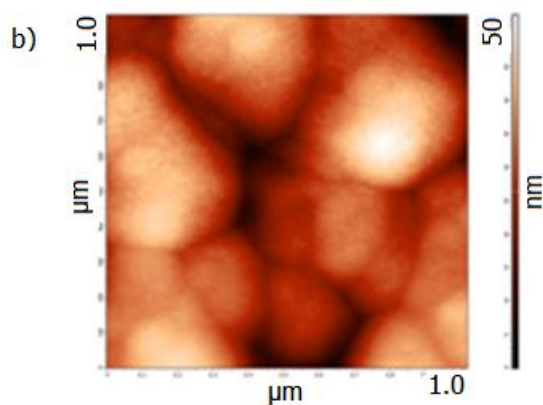
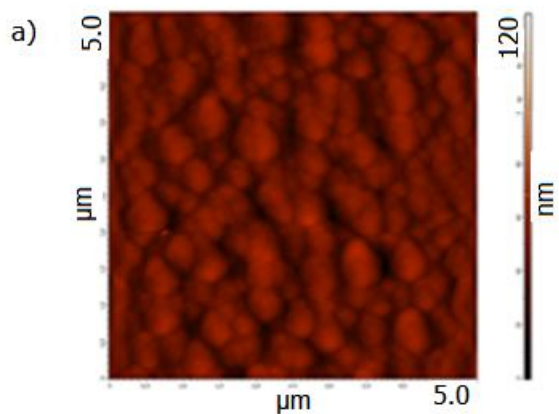


Figura 5.14. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM do filme de a-C:H:F sobre o substrato de aço inoxidável 316L carbonitretado, a) imagem 5x5 μm², b) imagem 1x1 μm², c) imagem 5x5 μm²

5.5.3

Resultado - Dureza

Os resultados dos testes de dureza são apresentados na figura 5.15. Observa-se a dureza (GPa) vs. profundidade de indentação (nm), o perfil de dureza obtida para os substratos de aço inoxidável 316 e aço nitretado, interface de titânio e o filme a-C:F:H este último filme foi crescido com uma espessura de aproximadamente de 1 μ m, a profundidade de penetração foi sempre menor que 20 % da espessura do filme para termos a certeza de não se ter a influência das camadas internas. O valor de dureza obtido para o filme de a-C:F:H foi de ~11 Gpa, a dureza apresentada para os substratos de aço inoxidável 316L ~5 Gpa e para o aço nitretado de ~14 Gpa, a interface de titânio obteve uma dureza de ~8GPa.

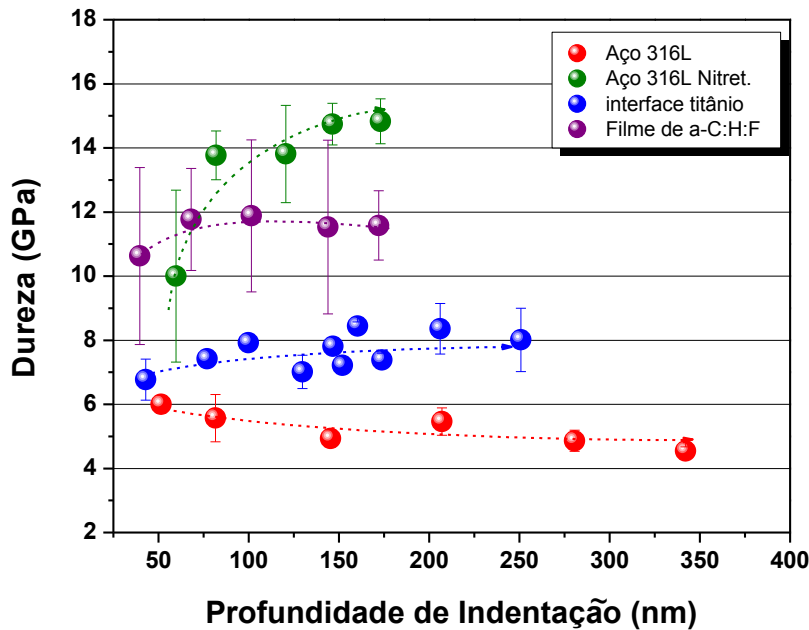


Figura 5.15. Dureza em função da profundidade de indentação para as amostras: aço inoxidável 316L; aço nitretado; filme de titânio, filme de a-C:F:H.

Na figura 5.16 observamos os resultado de dureza em função da profundidade de indentação para 150 nm de profundidade. O filme de a-C:F:H apresenta uma dureza de ~11 Gpa, este valor é maior que a dureza obtida pelo substrato de aço inoxidável 316L. Em concordancia com Robertson, filmes com valor de dureza de entre 10-20 Gpa são classificado como duros [11].

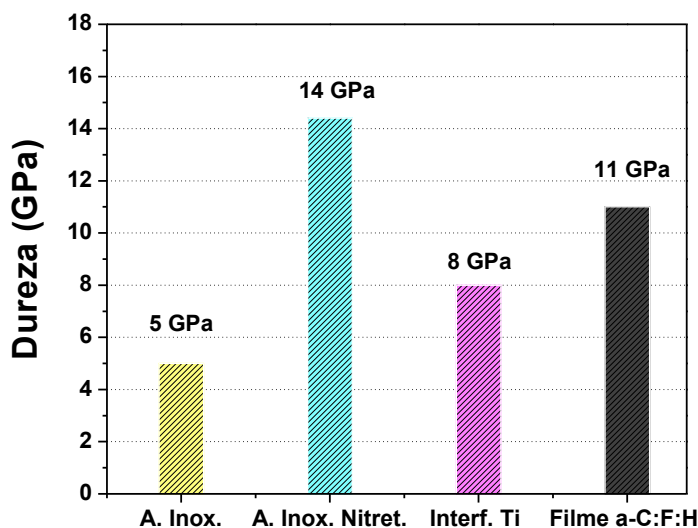


Figura 5.16. Resultados de dureza onde mostramos os valores obtidos fazendo uma comparação com os substrato e nosso filme em estudo (a-C:F:H)

5.5.4

Resultado - Tribometria

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos por tribometria para os filmes a-C:F:H, seguido das interface de titânio e os substratos, realizadas a temperatura ambiente, a velocidade média utilizada foram de 0,5mm/s e 5mm/s, com forças de 2,5N; 10N; 20N, para um deslocamento de 10 mm, tempo de ensaio 2000 segundos. Os resultados obtidos de coeficiente de atrito para os filmes de a-C:F:H, fornecem informações valiosas sobre os eventos ocorridos no ensaio, mostrando o momento em que o filme se desprende do substrato devido à aplicação de uma força que são evidenciados por regiões de descontinuidade nas curvas.

O valor obtido do coeficiente de atrito da interface de titânio foi de 0,65 empregando uma velocidade de 5mm/s, as forças empregadas foram de 1N e 2,5N conforme é mostrada na figura 5.17:

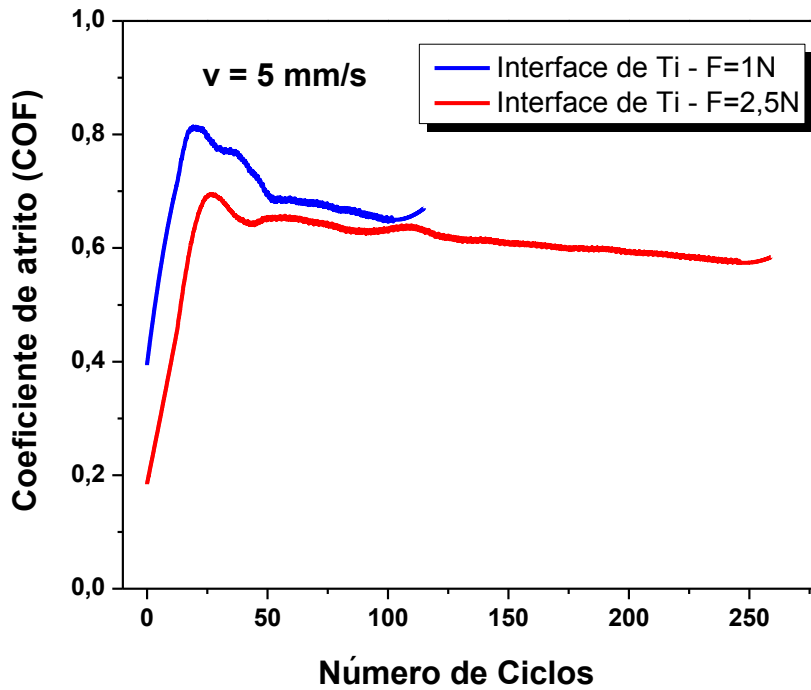


Figura 5.17. Coeficiente de atrito em função do número de ciclos, para as interfaces de titânio, a partir da aplicação de duas forças normais aplicadas 1N e 2.5N.

Na figura 5.18 é apresentada o coeficiente de atrito (COF) em função do número de ciclos do ensaio para filmes a-C:F:H sobre os três diferentes substratos, ou seja, para as amostras A-CF, AN-CF e ACN-CF (ver tabela 4.2). Todas estas medidas foram realizadas com uma carga de 2,5N, velocidade de 0.5 mm/s. Observa-se que coeficiente de atrito obtido para A-CF foi de 0,25, o coeficiente de atrito obtido para ACN-CF foi de 0,73, este aumento deve-se que a ponta ultrapassou a extensão do filme, portanto, a ponta esteja em contato com o substrato de aço inoxidável 316L carbonitretado. O coeficiente de atrito para AN-CF foi de 0,23, este filme continuou apresentando o mesmo coeficiente de atrito, a medida que o número de ciclos do ensaio aumentava, demonstrando que

este filme obteve um comportamento excelente, ficando aderido o tempo todo que durou o ensaio, a carga utilizada para esta medida foi de 2,5N, velocidade de 0,5 mm/s, deslocamento de 10 mm, tempo 2000 segundos.

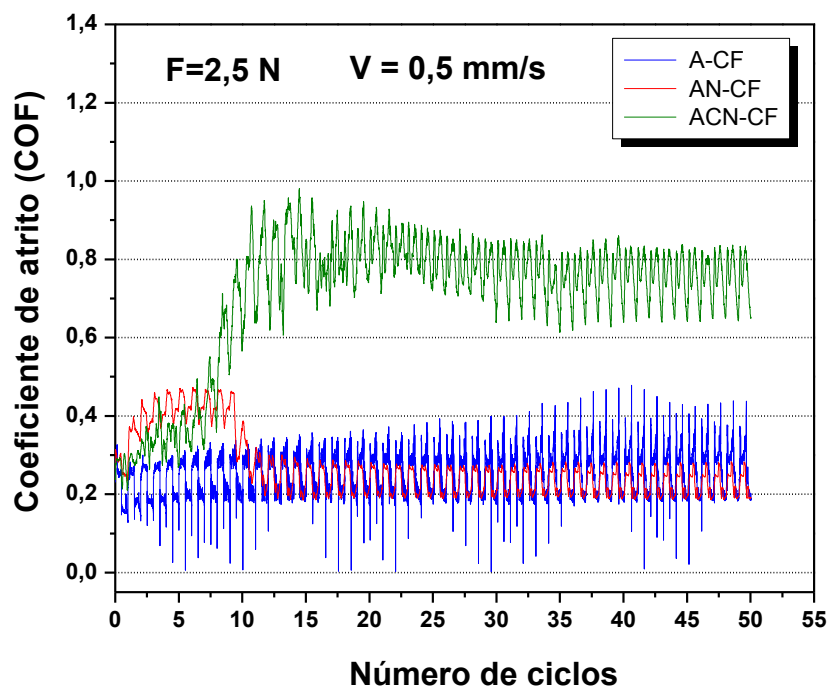


Figura 5.18. Coeficiente de atrito em função do Número de ciclos, para os filmes de a-C:F:H obtidos sobre os diferentes substratos: aço inoxidável 316L, aço nitretado e aço carbonitretado.

Na figura 5.19 apresenta-se o valor obtido de coeficiente de atrito para o filme de a-C:F:H obtido através de duas forças normal aplicadas 2,5N e 10 N, sendo verificado que o valor médio obtido foi de 0,25 e 0,30 respectivamente, podendo-se observar que coeficiente de atrito não apresentam grandes mudanças, ficando em valores próximos. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de 0,5 mm/s, deslocamento de 10 mm e tempo 2000 segundos.

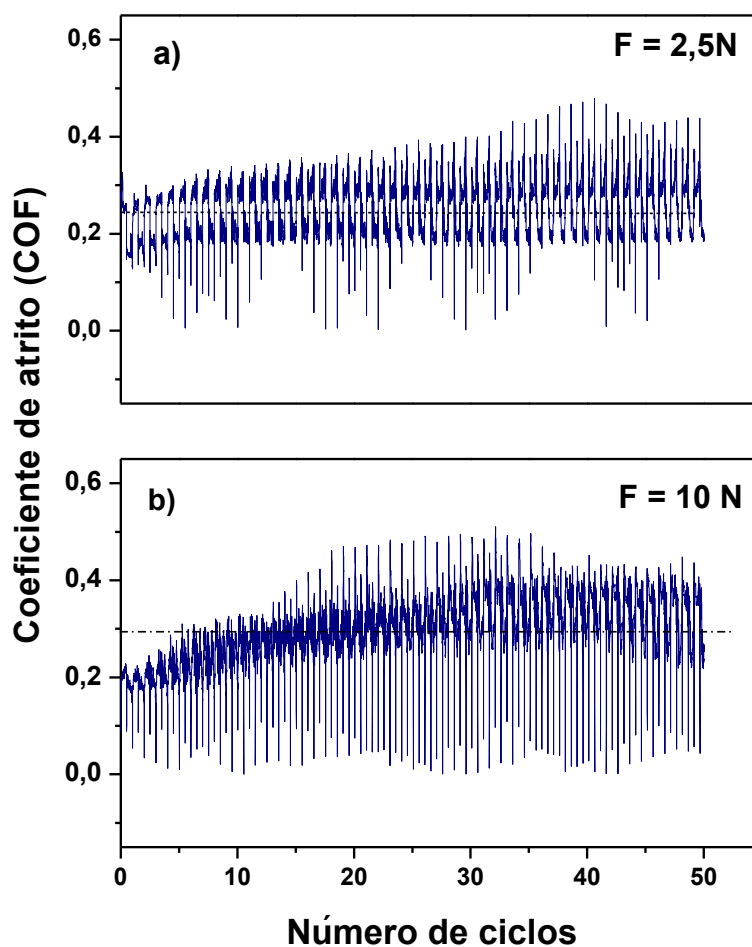


Figura 5.19. Coeficiente de atrito em função do número de ciclos, obtido para o filme a-C:F:H, medido a partir de duas forças normal (a) 2,5N e (b) 10 N.

Na figura 5.20 mostra medidas do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para o filme de a-C:F:H medido com duas forças normais de 10N e 20N e velocidade de 5 mm/s. Observando-se para uma força de 10N, o filme apresenta quebras entre 800 e 900 ciclos isso se deve provavelmente à delaminação do filme a-C:F:H, e empregando uma força de 20N o filme sofre delaminação em 50 ciclos. Para o caso do substrato de aço inox 316L, o valor do atrito observado é de aproximadamente 0,55.

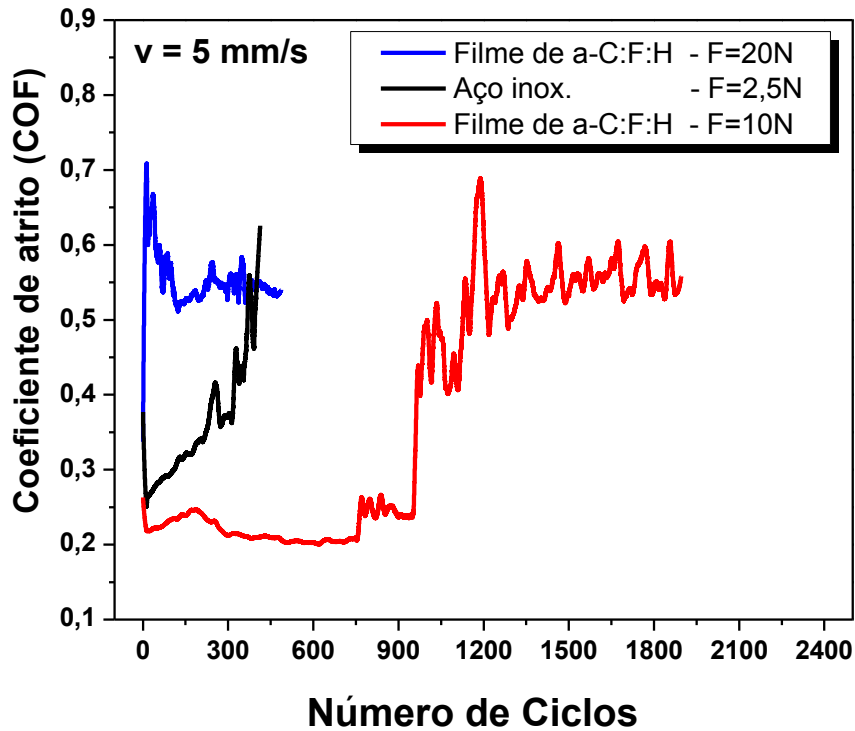


Figura 5.20. Coeficiente de atrito em função do número de ciclos, aplicada para o filme a-C:F:H a partir de duas forças normais aplicadas 10N e 20N, e para o substrato de aço inoxidável 316L, com uma força de 2,5N.

Na figura 5.21 temos as medidas do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para o filme de a-C:F:H medido com forças normais de 5N e 10N. Observa-se que para a medida utilizando uma força de 5N, o filme de a-C:F:H continua aderido ao substrato até os ~800 ciclos, enquanto para uma força de 10N, o filme apresenta quebra entre os 400 ciclos provavelmente devido à delaminação do filme de a-C:F:H.

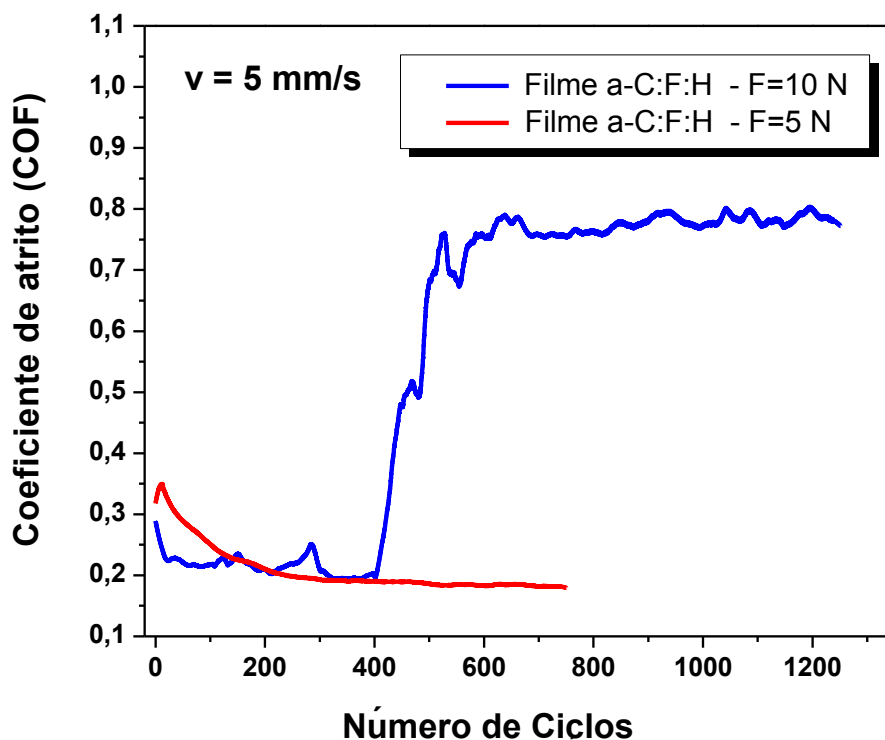


Figura 5.21. Coeficiente de atrito em função do número de ciclos, aplicada para o filme a-C:F:H a partir de duas forças normais aplicadas 5 N e 10N, e para o substrato de aço nitretado medido com uma força de 2,5N.

Na figura 5.22 (a) apresentamos o coeficiente de atrito em função do número de ciclos que durou o ensaio. O coeficiente de atrito obtido para o substrato de aço inoxidável 316L foi de 0,45, para a interface de titânio o coeficiente de atrito obtido foi de 0,6 e para o filme de a-C:F:H o coeficiente de atrito foi de 0,23, e em (b) Mostramos os resultados de coeficiente de atrito, utilizando uma velocidade de 5 mm/s, deslocamento 10 mm e tempo de 2000 segundos, observando-se, que o maior coeficiente de atrito apresentado é obtido pelo substrato de aço nitretado com 0,75, seguido da interface de titânio com 0,6, o aço inoxidável 316L com 0,45 e por último o coeficiente de atrito obtido para o filme a-C:F:H 0,23. Resumindo obtivemos, filme de a-C:F:H, com uma dureza 11Gpa, este valor de dureza é maior do que obtido pelo aço inoxidável 316L de 5 Gpa, além disso o filme de a-C:F:H apresentou um baixo coeficiente de atrito 0,23 que

nos leva a obter um filme resistente ao desgaste, elevada dureza, e baixo coeficiente de atrito.

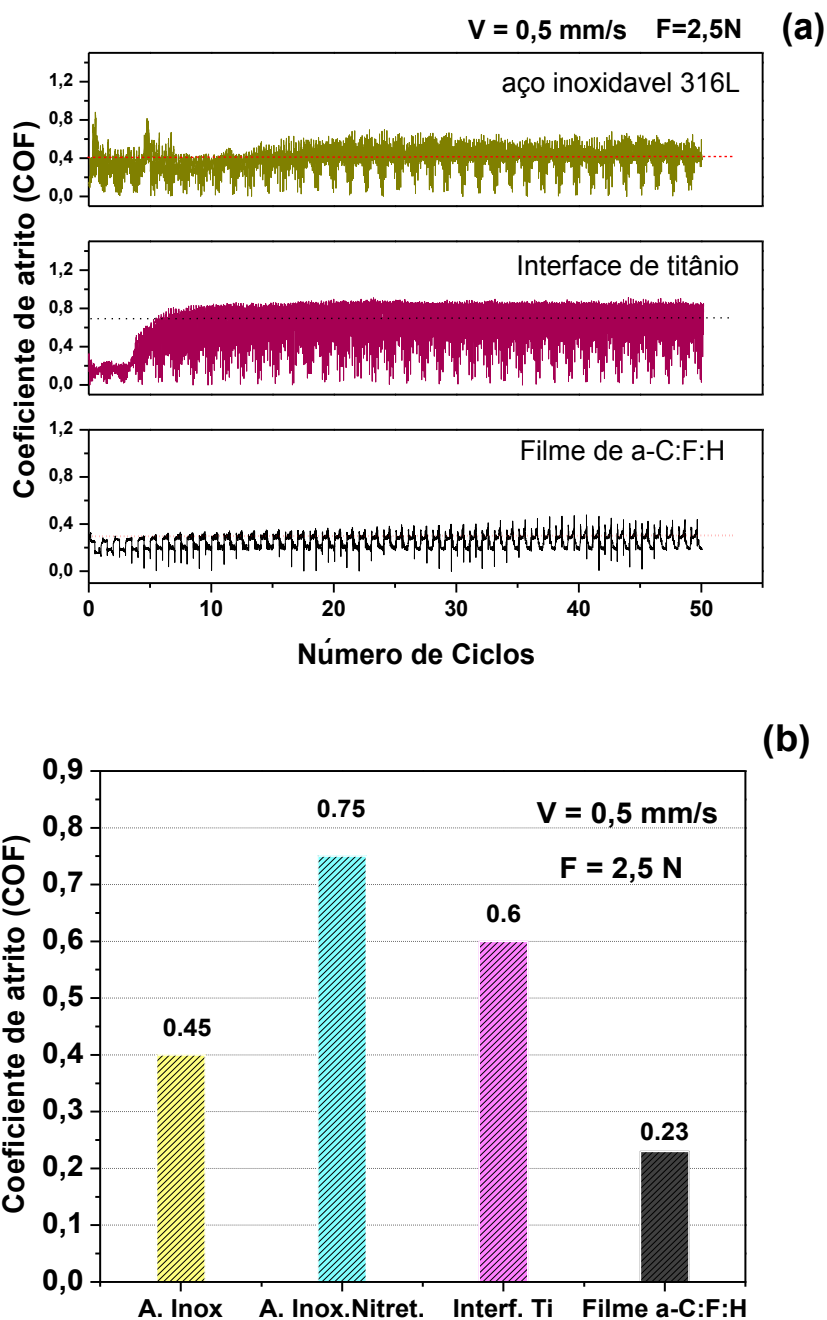


Figura 5.22. (a) Coeficiente de atrito em função do Número de ciclos para: aço inoxidável 316L, interface de titânio, filme de a-C:F:H. (b) Apresenta-se um resumo das medidas apresentando de forma comparativa o valor médio do coeficiente de atrito.