



Danny Pilar Araucano Holgado

**Estudo das Propriedades Tribomecânicas
de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Física da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa
Co-Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro
Março de 2012



Danny Pilar Araucano Holgado

**Estudo das Propriedades Tribomecânicas
de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Física do Departamento de Física
do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada
pela Comissão Examinadora abaixo assinada

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Co-Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Profa. Erika Abigail Ochoa Becerra

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho

UFF

Profa. Monica de Mesquita Lacerda

UFRJ

Profa. Lúcia Vieira Santos

UNIVAP

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de março de 2012

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Danny Pilar Araucano Holgado

Graduou-se em Física na Faculdade de Ciências Naturais e Matemáticas, Departamento de Ciências Físicas – Universidade Nacional Federico Villarreal em 2003. Obteve o título de Mestre em “Caracterização em Semicondutores Magnéticos diluídos” no departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos 2007, São Carlos, SP, Brasil.

Ficha Catalográfica

Araucano Holgado, Danny Pilar

Estudo das propriedades Tribomecânicas de Filmes Finos de de Carbono Amorfo Fluorado/Danny Pilar Araucano Holgado; Orientador:Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, Co-Orientador:Fernando Lázaro Freire Jr. Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2012.

113 f.: il. (color.); 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2012.

Inclui bibliografía

1.Física -Tese. 2. Carbono amorfo. 3. Plasma. 4. Flúor. 5.Tribologia. 6. Filmes Finos. I. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa II. Freire Jr, Fernando Lázaro III. Título.

CDD: 530

Para meus pais, Luzmila e Eliseo, aos meus
irmãos, Arturo, Jenny e Jorge e ao Gabriel.

Agradecimentos

Gostaria de, inicialmente agradecer a Deus.

A meus pais e irmãos, pelo incentivo e carinho de todos os momentos.

Ao meus Orientadores, Professor Fernando Lázaro Freire Jr e ao Professor Marcelo Eduardo Huguenin Maia da costa, pela oportunidade de trabalho, pela orientação, profissionalismo e seriedade.

A meu noivo Gabriel, pelo amor e carinho de todas as horas, pela confiança, ajuda e compreensão.

Ao Dr. Dante Ferreira Franceschini Filho e ao Dr. Juan Lucas Nachez, pelas medidas de Tribomêtria realizadas na UFF.

Aos meu colegas do laboratório Van de Graaff, e a todos meus amigos da Física.

Aos funcionários do laboratório do Van de Graff, Nilton, Edson, Carlos Augusto, Sergio, pela assistência prestada em todos os momentos.

Ao CNPq e a Capes pelos auxílios concedidos para a realização deste trabalho.

Resumo

Araucano Holgado, Danny Pilar; da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin Maia; Freire Junior, Fernando Lázaro. **Estudo das Propriedades Tribomecânicas de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado**. Rio de Janeiro, 2012. 113p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como objetivos o estudo das modificações nas propriedades de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) através do tratamento da sua superfície com plasma de tetrafluoreto de carbono (CF₄) e Argônio e a deposição e estudo das propriedades tribológicas de filmes de carbono amorfo fluorado e hidrogenado (a-C:F:H) sobre substrato de aço inoxidável 316L. A primeira parte da tese descreve a funcionalização por plasma da superfície com flúor de filmes previamente depositados de a-C:H sobre silício cristalino <100> pela técnica da deposição química na fase vapor assistido por plasma PECVD. Esta funcionalização foi feita pelo emprego de plasma de uma mistura dos gases CF₄ e Argônio em diferentes proporções. Estes filmes tiveram a sua superfície analisada por espectroscopia de fotoelétrons, microscopia de força atômica e tiveram a sua energia superficial avaliadas por medidas de ângulo de contato de três diferentes líquidos (água deionizada, glicerol e bromonaftaleno). A funcionalização com Flúor tornou a superfície superhidrofóbica, atingindo valores em torno de 140°. Na segunda parte da tese descrevemos com sucesso a deposição por PECVD de filmes de carbono amorfo fluorados sobre substratos de aço inoxidável 316L. Para melhorar a adesão, os substratos foram submetidos a tratamento com nitretação e carbonitretação por plasma e a posterior deposição de um filme de titânio e de a-C:H. Nestes filmes foram realizadas medidas de microscopia de força atômica, dureza, espectroscopia de fotoelétrons e tribometria para determinar o coeficiente de atrito e resistência ao desgaste mecânico. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de CF₄, produz filmes com propriedades semelhantes às propriedades do Teflon. Obtivemos filmes com dureza em torno de 11GPa, mais duro que o aço inoxidável 316L, cuja dureza é de aproximadamente 4,5 GPa, porém menor que a medida em aço nitretado. Com

relação ao coeficiente de atrito, o filme de a-C:F:H apresentou uma redução significativa em relação ao aço e ao aço nitretado. As medidas de tribometria também mostraram que o filme ficou bem aderido e apresenta boa resistência ao desgaste mecânico, resistindo a centenas de ciclos com a ponta do tribometro arrastando sobre a superfície com forças aplicadas de 10N. Como resultado conseguimos depositar filmes sobre aço inoxidável 316L com baixo coeficiente de atrito, dureza elevada e boa resistência ao desgaste mecânico.

Palavras-chave

Carbono Amorfo Fluorado; Plasma; Tribologia; Filmes Finos.

Abstract

Araucano Holgado, Danny Pilar; da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin Maia (Advisor); Freire Junior, Fernando Lázaro (Co-Advisor). **Study of the Tribological Properties of Fluorinated Amorphous Carbon Films**. Rio de Janeiro, 2012. 113 p. PhD Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work aimed to the study of the modifications of the properties of carbon amorphous hydrogenated films (a-C:H) through the treatment of the surface film with plasma of carbon tetra fluoride (CF₄) and Argon. Another object has been the study of the tribological properties of carbon amorphous fluorinated and hydrogenated (a-C:F:H) deposited on substrates of stainless steel 316L. The first part of the these describes the functionalization by plasma of the surfaces with fluorine of films previously deposited of a-C:H on crystalline silicon <100> by the technique of plasma enhanced chemical vapor deposition PECVD. This functionalization was made by the use of plasma of a mixture of CF₄ and Argon gases in different proportions. The films had their surfaces analyzed by photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and their surface energies calculated by measurement of the angle contact of three different liquids (water, glycerol and bromonaphthalene). The functionalization with Fluorine made the surface super hydrophobic, reaching values for the contact angle around 140°. In the second part of the these we describe the successful deposition by PECVD of films of carbon amorphous fluorinated on stainless steel 316L. In order to improve the adhesion, the substrates were submitted to treatment with nitriding and carbonitriding by plasma and the subsequent deposition of a film of titanium and a-C:H. In these films were realized measurements of atomic force microscopy, hardness, photoelectron spectroscopy and tribometry to determine the friction coefficient and the resistance to mechanical wastage. The results obtained showed that an incorporation of CF₄, produces films with properties similar to teflon properties. We obtained films with hardness around 11 Gpa, harder than stainless steel 316L, whose hardness is approximately 4,5 Gpa, but smaller than

the measure in nitrated steel. In relation to the friction coefficient, the film of a-C:F:H presented a significant reduction in relation to the steel and nitrated steel. The tribometry measurements also showed that the film was well adhered and present good resistance to mechanical wear, resisting to hundreds of cycles with the point of the tribometry dragging on the surface with applied force of 10N. As result we get to deposit films on stainless steel 316L with low friction coefficient, elevated hardness and good resistance to mechanical wear.

Keywords

Amorphous Carbon Fluorinated; Plasma; Tribology; Thin Films.

Sumário

1. Introdução	19
1.1. Filmes de carbono amorfo fluorado	19
1.2. Estrutura da tese	20
2. Conceitos fundamentais	22
2.1. O átomo de Carbono	22
2.2. Formas Cristalinas do Carbono	23
2.3. Propriedades físico-químicas do grafite e do diamante	25
2.4. Carbono amorfo (a-C)	27
2.5. Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H)	28
2.5.1. Processos de obtenção dos filmes a-C:H	31
2.6. Fluoração da Superfície de a-C:H e deposição do a-C:F:H	31
2.7. Deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD)	33
2.8. Sistema experimental para a deposição dos filmes	36
2.9. Mecanismos de Deposição	37
2.9.1. Processo de Subimplantação Iônica	37
2.9.2. Mecanismo de Camada Adsorvida	39
2.10. Interação Plasma Superfície	39
3. Métodos de Caracterização	42
3.1. Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidas por Raios-X	42
3.2. Microscopia de Força Atômica	43
3.3. Dureza	47
3.4. Tribômetria	50

3.5. Ângulo de contato	52
4. Filmes de carbono amorfo hidrogenado tratados superficialmente com flúor	56
4.1. Introdução	56
4.2. Procedimentos de Pré-deposição	56
4.2.1. Substrato Silício <100>	56
4.2.2. Limpeza dos substratos	57
4.2.3. Limpeza das tubulações dos gases	57
4.3. Parâmetros de deposição	57
4.3.1. Deposição do filme de a-C:H	57
4.3.2. Tratamento superficial com CF ₄ + Ar	58
4.4. Resultados e Discussões	59
4.4.1. Resultados-Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios x	59
4.4.2. Resultados - Microscopia de Força Atômica	63
4.4.3. Resultados- Ângulo de Contato	66
4.4.4. Resultado da Energia superficial:	73
5. Filmes de Carbono Amorfo Fluorados	78
5.1. Introdução	78
5.2. Procedimentos Gerais	78
5.2.1. Substrato de aço inoxidável 316L, aço nitretado, aço carbonitretado.	80
5.2.2. Preparações dos substratos	82
5.2.3. Limpeza das tubulações do gás	82
5.3. Parâmetros de deposição	83
5.3.1. Parâmetros de deposição da interface de Titânio	83

5.3.2. Parâmetros de deposição do filme (a-C:H)	84
5.3.3. Parâmetros de deposição do filme de (a-C:F:H)	84
5.4. Espessura dos filmes	84
5.5. Resultados experimentais e discussões	85
5.5.1. Resultado Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por raios-X	85
5.5.2. Resultado - Microscopia de força atômica	88
5.5.3. Resultado – Dureza	99
5.5.4. Resultado – Tribometria	100
6. Conclusões	107
7. Referências Bibliográficas	109

Lista de figuras

Figura 2.1. Formas alotrópicas do Carbono (a) grafito (b) diamante (c) fullereno (d) nanotubos.	24
Figura 2.2. Orbitais eletrônicos dos estados híbridos do carbono (a) sp^3 (b) sp^2 (c) sp .	25
Figura 2.3. Esquema em três dimensões da estrutura do grafite.	25
Figura 2.4. Esquema da estrutura cristalina do diamante.	27
Figura 2.5. Estrutura do filme a-C:H.	29
Figura 2.6. Diagrama de fases para o carbono amorfo hidrogenado.	30
Figura 2.7. Esquema que mostra os diferentes sistemas de deposição por DLC (a) Deposição por íon; (b) Sputtering assistido por Íons; (c) Sputtering; (d) Arco de vácuo catódico; (e) Deposição por plasma; (f) Deposição por laser pulsado.	34
Figura 2.8. Distribuição do potencial médio no tempo entre o eletrodo acoplado a fonte de RF e o eletrodo que se encontra aterrado.	36
Figura 2.9. Fotografia do sistema PECVD utilizado na deposição e tratamento de filmes.	37
Figura 2.10. Esquema do processo básico de subimplantação (a) penetração direta (b) indireta ou knock-on.	38
Figura 2.11 - Interação das partículas presentes no plasma com a superfície no plasma.	40
Figura 3.1 - Curva de forças, obtido com um AFM.	44
Figura 3.2 - Deflexão do cantilever (a) Modo não Contato (b) Modo Contato.	45
Figura 3.3 - Esquema do microscópio de força atômica.	46
Figura 3.4 - Fotografia do microscópio de força atômica.	47

Figura 3.5. a) Típica curva de carga e descarga para um ensaio de nanoindentação b) Curva, carga vs deslocamento.	49
Figura 3.6. Fotografia de Nanoindentador utilizado	50
Figura 3.7. Esquema do sistema utilizado para as medidas de tribologia no modo linear	52
Figura 3.8. Esquema ilustrativo do ângulo de contato	53
Figura 3.9. Tensões interfaciais em contato com a linha trifásica. R é radio da base da gota e h é altura da gota	53
Figura 3.10. Esquema ilustrativo do ângulo de contato entre diferentes regiões a) homogêneo (Wenzel) b) heterogêneo.	54
Figura 3.11. Fotografia do goniômetro utilizado nas medidas de ângulo de contato e energia de superfície dos filmes.	55
Figura 4.1. Fotografia dos substratos utilizados: Lâminas de silício <100>.	56
Figura 4.2. Fotografia que mostra (a) filmes de silício presos no cátodo antes da deposição (b) Formação do plasma de CH ₄ c) Formação do plasma CF ₄ /Ar com razão gasosa (3:1).	59
Figura 4.3. Energia de ligação vs. Intensidade relativa. Espectros de xps na região do carbono C _{1s} dos picos obtidos para os filmes de a-C:F:H (filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF ₄), variando esta concentração. (1) a-C:F:H (0.0 at.%), (2) a-C:F:H (25 at.%), (3) a-C:F:H (50 at.%), (4) a-C:F:H (75at.%), (5) a-C:F:H (100 at.%), tempo de deposição 10 minutos.	61
Figura 4.4. Espectros característicos de XPS da região C _{1s} para os filmes de a-C:F:H (filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF ₄ (a) 100 at. % - 10 minuto, (b) (100 at. % - 5 minutos (c) (100 at. % - 1 minuto).	62
Figura 4.5. Imagens obtidas por AFM da topografia dos filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF ₄ +Ar a) filme de a-C:H, b) 1:3 - 25 at. % F (c) 3:1- 75 at. % F.	64
Figura 4.6. Imagens topográficas de AFM para filmes depositados com diferentes tempos de deposição (a)10 min (b) 5 min (c) 1 min (d) filme padrão sem tratamento.	65

Figura 4.7. Rugosidade vs $[CF_4]/[CF_4+Ar]\%$ para três amostras com diferentes tempos de deposição.	66
Figura 4.8 - Gota de água sobre as amostras em estudo, para: (a) amostra padrão -filme de a-C:H (b) filme 100at.%F, 1 minuto (c) filme 100at.%F, 5 minutos d) filme 100at.%F, 10 minutos.	67
Figura 4.9. Gotas de água sobre a superfície de filmes de a-C:H tratados superficialmente com flúor para as amostras: (a) filme de a-C:H amostra padrão (b) (0.0at.%F), (c) (25 at.%F), (d) (50at.%F), (e) (75at.%F), (f) (100at.% F), tempo de tratamento superficial de 10 minutos.	68
Figura 4.10. Resultado de ângulo de contato formado com uma gota de água, vs concentração de CF_4+Ar no tempo, para filmes de a-C:H tratados superficialmente, fazendo uma comparação como o filme padrão (filme de a-C:H).	69
Figura 4.11. Gota de Glicerol sobre as amostras: (a) filme de a-C:H (amostra padrão). (b) filme(100at.% F) - 1 minuto (c) filme(100at.%F) - 5 minutos d) filme(100at.%F), 10 minutos.	70
Figura 4.12. Resultado de ângulo de contato formado com uma gota de Glicerol, vs. concentração de CF_4 , no plasma para filmes de a-C:H tratados com CF_4 para as três séries de amostras, como mostrado na tabela 4.2, além disso, apresenta-se o ângulo de contato da amostra padrão..	71
Figura 4.13. Gota líquida de Bromonaftaleno sobre as amostras: (a) filme de a-C:H (amostra padrão) (b) filme(100at.% F) - 1 minuto (c) filme (100at.%F) - 5 minutos d) filme (100at.%F), 10 minutos.	72
Figura 4.14. Resultado de ângulo de contato com Bromonaftaleno, vs. concentração de CF_4 no plasma para filmes de a-C:H tratados com CF_4 para as três séries de amostras, como mostrado na tabela 4.2, além disso, apresenta-se o ângulo de contato formado com amostra padrão (filme de a-C:H).	73
Figura 4.15. Energia superficial dos filmes a-C:H tratados superficialmente com $CF_4+ Ar$, tempo de tratamento 10 minutos, (acima) gráfico mostrando o comportamento da componente polar γ_s^p e componente dispersiva γ_s^d (abaixo) resultados da energia superficial total.	77
Figura 5.1. Fluxograma das etapas realizadas.	79

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.	80
Figura 5.3. Fotografia dos substratos utilizados: peças e aço inoxidável 316L.	81
Figura 5.4. Fotografia que mostra os substratos de aços colados em pequenos cilindros de alumínio para seu posterior polimento.	82
Figura 5.5. Espectros de varredura exploratória do XPS para os filmes: A-CF, AN-CF, ACN-CF, respectivamente.	86
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.	87
Figura 5.7. Imagem da superfície dos substratos obtidas por AFM a) aço inoxidável 316L, b) aço nitretado, c) aço carbonitretado.	89
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	90
Figura 5.9. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM da interface de titânio sobre substrato de aço inoxidável 316L, a) imagem 5x5 μm^2 , b) imagem 1x1 μm^2 , c) imagem 5x5 μm^2 .	92
Figura 5.10. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM da interface de titânio sobre substrato de aço inoxidável 316L nitretado a) imagem 1x1 μm^2 , b) imagem 5x5 μm^2 .	93
Figura 5.11. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM da interface de titânio sobre substrato de aço inoxidável 316L carbonitretado, a) imagem 1x1 μm^2 , b) imagem 5x5 μm^2	94
Figura 5.12. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM do filme de a-C:F:H sobre sobre substrato de aço inoxidável 316L a) imagem 5x5 μm^2 , b) imagem 1x1 μm^2	96
Figura 5.13. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM do filme de a-C:F:H sobre substrato de aço inoxidável 316L a) imagem 5x5 μm^2 , b) imagem 1x1 μm^2 c) imagens 5x5 μm^2	97

Figura 5.14. Imagens superficial e topografica obtidas por AFM do filme de a-C:F:H sobre substrato de aço inoxidável 316L carbonitretado a) imagem 5x5 μm^2 , b) imagem 1x1 μm^2 c) imagens 5x5 μm^2 .	98
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.	99
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).	100
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.	101
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.	102
Figura 5.19. Coeficiente de atrito em função do número de ciclos, obtida para o filme a-C:F:H, medido a partir de duas forças normal (a) 2,5N e (b) 10 N.	103
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.	104
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.	105
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.	106

Lista de tabelas

Tabela 4.1. Diferentes concentrações 0,0%, 25%, 50%, 75% e 100% na mistura de $[CF_4+Ar]$.	58
Tabela 4.2. três séries de filmes crescidas de a-C:F:H, para o estudo nesta tese.	58
Tabela 4.3. Valores das energias de ligação utilizadas.	60
Tabela 4.4. Componentes da energia superficial, energia superficial total (γ_L), as componentes dos líquidos, dispersivos (γ_L^d), polar (γ_L^p).	75
Tabela 4.5. Valores de ângulo de contato com água deionizada (θ^A), gycerol (θ^{Gli}), e bromonaftaleno (θ^{Br}) para as amostras a-C:F:H (filmes de a-C:H tratados superficialmente com $[CF_4+Ar]$ ao (100 at.% F), (75 at.% F), (50 at.% F), (25 at.% F).	75
Tabela 5.1. Nomes das amostras.	81
Tabela 5.2. rms obtidos com a análise da rugosidade dos substratos.	88
Tabela 5.3. rms para as interfaces de titânio sobre os três diferentes substratos.	91
Tabela 5.4. rms obtido para os filmes de a-C:F:H.	95