

Desenvolvimento e Caracterização de Filme DLC dopado com Boro pela Técnica PVD HiPIMS

MARCOS DORIGÃO MANFRINATO¹; LUCIANA SGARBI ROSSINO¹; FILIPE DANIEL FERNANDES²

¹Fatec Sorocaba - Coordenadoria Fabricação Mecânica

²Instituto Superior de Engenharia do Porto

e-mail marcos.manfrinato@fatec.sp.gov.br

Development and Characterization of Boron doped DLC Film by PVD HiPIMS Technique

Eixo Tecnológico: Controle de Processos Industriais

Resumo

A dopagem do filme de carbono tipo diamante (DLC) com boro propicia propriedades diferenciadas como a estabilidade térmica, maior adesão a substratos metálicos, maior condutividade elétrica, baixo coeficiente de atrito e compatibilidade sanguínea, que são interessantes para aplicações em células fotovoltaicas e solares, peças automotivas e dispositivos médicos. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização das propriedades de filme DLC dopado com boro depositado pela técnica CVD (chemical vapor deposition) utilizando um equipamento que possui HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) utilizando como precursor o trimetilborato ($B(CH_3O)_3$), que corresponde a um líquido orgânico altamente volátil, atóxico e não explosivo. A deposição do filme DLC via técnica PVD HiPIMS serão realizados no Instituto Superior de Engenharia do Porto em Portugal. Os filmes dopados com boro serão feitos utilizando uma mistura gasosa de $CH_4/Ar/B(CH_3O)_3$, por 2 horas com variação do volume da atmosfera de trimetilborato entre 10 e 50%. Também, serão realizado filme de DLC sem dopagem produzidos pela técnica PVD HiPIMS. Os filmes de DLC e DLC dopado por boro serão depositados sobre a liga de titânio Ti6Al4V para avaliar a influencia da dopagem de boro na deposição e caracterização das propriedades do filme DLC. Estes parâmetros podem ser alterados para alcançar eficácia na camada formada, já que este trabalho é um desenvolvimento. Os filmes serão caracterizados por metalografia, adesão, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Ensaios de microdureza/nanodureza, desgaste, e ensaios de corrosão por polarização cíclica serão realizados para determinar de forma completa as propriedades dos filmes DLC e DLC dopado com boro. Assim, será possível desenvolver o tratamento, entender seu efeito, mecanismos de formação e introdução de boro no filme formado, assim como modificação das propriedades superficiais do metal tratado.

Palavras-chave: PVD, HiPIMS, trimetilborato, desgaste, corrosão

Abstract

The doping of diamond-like carbon (DLC) films with boron provides differentiated properties such as thermal stability, more excellent adhesion to metallic substrates, higher electrical conductivity, low coefficient of friction, and blood compatibility, which are interesting for applications in photovoltaic and solar cells, automotive parts and medical devices. The objective of this work is the development and characterization of the properties of boron-doped DLC films deposited by the CVD (chemical vapor deposition) technique using equipment that has HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) using trimethyl-borate ($B(CH_3O)_3$) as a precursor, which corresponds to a highly volatile, non-toxic and non-explosive organic liquid. The deposition of the DLC film via the PVD HiPIMS technique will be performed at the Instituto Superior de Engenharia do Porto in Portugal. The boron-doped films will be made using a gas mixture of $CH_4/Ar/B(CH_3O)_3$, for 2 hours with variation of the volume of the trimethylborate atmosphere between 10 and 50%. Also, doped-free DLC films produced by the PVD HiPIMS technique will be made. The DLC and boron-doped DLC films will be deposited on the titanium alloy Ti6Al4V to evaluate the influence of boron doping on the deposition and characterization of the properties of the DLC film. These parameters can be changed to achieve efficiency in the formed layer since this work is a development. The films will be characterized by metallography, adhesion, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Microhardness/nano hardness tests, wear, and cyclic polarization corrosion tests will be performed to fully determine the properties of the DLC and boron-doped DLC films. Thus, it will be possible to develop the treatment, understand its effect, formation mechanisms, and introduction of boron into the formed film, as well as modify the surface properties of the treated metal.

Key-words: PVD, HiPIMS, trimethylborate, wear, corrosion

1. Introdução

A importância de melhorar o desempenho de materiais, aumentar sua vida útil, diminuir seu desgaste e reduzir impactos ambientais tem inspirado pesquisas em várias áreas da engenharia. Se por um lado há necessidade de desenvolvimento de novos materiais, por outro lado, a inovação de tratamentos de superfícies pode ser uma alternativa viável para atingir tal objetivo em materiais já existentes [1]. Assim, há a necessidade do desenvolvimento de tratamentos de superfície que melhoram as propriedades superficiais dos metais. Como exemplo, cita-se a cementação, nitretação, nitrocementação e deposição de filmes finos como o DLC (diamond like carbon, ou carbono tipo diamante).

DLC são filmes de carbono amorfo que apresentam ligações C-C do tipo sp^2 e sp^3 em sua estrutura. Uma vez que o diamante é composto por 100% de ligação C-C do tipo sp^3 , sendo extremamente duro e transparente, e o grafite é composto por 100% de ligação C-C do tipo sp^2 , sendo macio, opaco e lubrificante, os filmes DLC apresentam características intermediárias a estes dois materiais, e sua característica final depende da proporção das ligações que formam o filme [2-4].

Diferentes técnicas são utilizadas para produção de filmes DLC, como o CVD (chemical vapour deposition - deposição química em fase vapor) e PVD (physical vapour deposition – deposição física em fase vapor), incluindo suas variações [5,6]. Devido a utilização de hidrocarbonetos como precursor, filmes DLC hidrogenados são obtidos ao utilizar a técnica CVD para sua produção. Já a produção dos filmes DLC por PVD utiliza alvos de carbono puro, obtendo filmes não hidrogenados do tipo a-C ou ta-C [5,6]. Assim, propriedades diferenciadas são obtidas em função da técnica utilizada para a deposição do DLC, já que isto determina o tipo de estrutura do filme produzido. Por exemplo, os filmes de DLC do tipo a-C ou ta-C exibem alta dureza, grande estabilidade térmica e alta estabilidade em condições úmidas comparados aos filmes DLC hidrogenados [6].

A técnica de HiPIMS é caracterizada por um alto grau de ionização do alvo, permitindo acelerar seletivamente o fluxo de íons desejado ao controlar o tempo do pulso de polarização negativa aplicado no substrato, o que permite adaptar a microestrutura e tensão intrínseca do filme crescido por esta técnica [7]. Devido à facilidade de adaptação aos sistemas já existentes, o HiPIMS tem sido foco de muitos trabalhos [8].

O método HiPIMS é uma técnica PVD relativamente nova e apresenta potencial promissor para incrementar revestimentos e superfícies pela modificação eficiente destes materiais. Porém, para que as propriedades superficiais sejam otimizadas, os parâmetros de tratamento e as propriedades dos filmes devem ser totalmente estudadas [8].

A deposição de filme de Nb por PVD utilizando a técnica de HiPIMS melhorou as características supercondutores de substrato de Cu, e que esta técnica produziu filmes de Nb com redução na rugosidade superficial, bem como nos vazios interfaciais em comparação com os filmes típicos de Nb depositados pela técnica de DCMS (direct-current magnetron sputtering). Os principais parâmetros que influenciaram nas características supercondutoras do material estudado foram a espessura do filme, a temperatura e a polarização do substrato, com menor influência da pressão de deposição, potência do cátodo, comprimento e frequência do pulso [8].

Os resultados demonstram que a aceleração seletiva de íons pode ser alcançada no BP-HiPIMS, desde que o pulso principal do HiPIMS seja mantido curto o suficiente para evitar que os íons alcancem o substrato antes de serem acelerados em combinação adequada da janela de

Anais da VIII Mostra de Docentes em RJ

aceleração. Com isto, pela aceleração seletiva dos íons, é possível crescer filmes de forma mais eficiente, a qualidade da estrutura cristalina formada e controlar a tensão residual do filme [7].

Este projeto tem como contribuição científica o desenvolvimento e realização de pesquisa em um tema relevante para a área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, sub-área de Metalurgia de Transformação, com ênfase em Tratamentos Térmicos, Mecânicos e Químicos (Tratamento de Superfície). Além disso, o desenvolvimento da internacionalização da pesquisa do proponente em um centro de pesquisa na Europa (Instituto Superior de Engenharia do Porto e, Portugal). Pode-se gerar publicação de artigos científicos em revistas renomadas, parcerias entre centros de pesquisa de ponta nacional e internacional, inovação e habilidades científicas pela busca por novos conhecimentos, além do aperfeiçoamento tecnológico ao desenvolver um projeto com temática pouco explorado na área acadêmica como será abordado neste projeto, que objetiva estudar a dopagem de filme DLC com boro pela técnica PVD HiPIMS. Outra inovação é a utilização do trimetilborato como precursor de boro.

Dessa forma, a realização do tratamento para produção de filmes de DLC dopados com boro pela técnica PVD HiPIMS utilizando precursor orgânico líquido altamente volátil pode incrementar as propriedades superficiais dos metais. Porém, deve-se desenvolver e entender como o trimetilborato pode influenciar na formação do filme, uma vez que o carbono presente em sua composição pode gerar fuligem e dificultar o processo caso os parâmetros não sejam controlados adequadamente, além do hidrogênio ser concorrente na formação do filme em relação ao boro. Assim, estudar, desenvolver e entender o tratamento por duas técnicas amplamente difundidas que utilizam o trimetilborato como precursor se torna relevante.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para as deposições de filmes DLC será utilizado como base a liga de titânio Ti6Al4V no formato de barra chata com as dimensões de 25 mm de largura e 25mm de comprimento e espessura 12 mm. As chaps serão lixadas, polidas e limpas antes dos tratamentos de superfície.

2.2. Metodologia

No desenvolvimento deste projeto de RJ a deposição filmes DLC pela técnica PVD HiPIMS já são depositados no grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) situada na cidade de Porto em Portugal. Este grupo de pesquisa já publicou muitos artigos utilizando a técnica PVD HiMIPS. Será utilizado um reator pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP. O equipamento PVD possui sistema de controle computado dos fluxos de gases, sistema de vácuo com 2 bombas de baixo e alto vácuo acopladas e um sistema magnetron de alta intensidade dos alvos e uma fonte de tensão AC/DC de alta frequência. O filme DLC dopado com boro serão depositado pela técnica PVD HiMIPS utilizando como precursor o trimetilborato ($B(CH_3O)_3$). A deposição do filme DLC dopado por boro será realizada com mistura gasosa de $CH_4/Ar/B(CH_3O)_3$, por 2 horas com variação do volume da atmosfera de trimetilborato entre 10, 25% e 50%. Também, serão realizado filme de DLC sem dopagem produzidos pela técnica PVD HiMIPS. Os filmes de DLC e DLC dopado por boro serão depositados sobre a liga de titânio Ti6Al4V serão avaliados e comparados

Para avaliar a espessura e uniformidade dos filmes formada em todas as condições de tratamento, as amostras serão cortadas transversalmente e preparadas conforme o estabelecido

Anais da VIII Mostra de Docentes em RJ

pela norma ASTM E3-2015. Após o corte e embutimento em baquelite, as amostras serão lixadas, polidas e atacadas com reagente adequado. Para avaliar a micrografia do material base e da camada formada, será utilizado um microscópio óptico (MO) Leica com câmera de captura de imagens pertencente ao ISEP e um microscópio eletrônico de varredura MEV/EDS). Será realizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar os filmes DLC produzidos, sendo este equipamento também pertencente ao ISEP. Os ensaios de microdureza/nanodureza serão realizados na superfície dos filmes produzidos e realizando 10 ensaios e reportando a média e desvio padrão e o equipamento pertence ao ISEP.

Para determinar a resistência ao desgaste do material estudado, será utilizado um equipamento de microdesgaste pino sobre disco da marca AntonParr pertencente ao ISEP. Os ensaios de desgaste serão realizados no material base e nas amostras com diferentes porcentagens de adição de trimetilborato e no metal de base. Ensaios serão realizados com carga fixa variando o tempo de ensaio que influencia diretamente na distância percorrida, sendo os tempos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos de ensaio.

Todos os materiais, sem e com o filme com diferentes porcentagens de trimetilborato serão submetidos a ensaio de corrosão em meio de solução de cloreto de sódio (3,5 % NaCl) através de curvas de potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential - OCP) por 30 minutos para estabilizar a superfície da amostra e depois realizar o ensaios de polarização potenciodinâmica (Potentiodynamic Polarization Curves - PP). Para esse ensaio será utilizada uma célula eletroquímica contendo um único compartimento de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (ET) constituído do material de estudo com uma área exposta de 1,0 cm², contra – eletrodo (CE) de platina e eletrodo de referência (ER) Ag/AgCl. Os experimentos eletroquímicos serão realizados à temperatura de (25 ± 1) °C. Os resultados serão analisados e comparados para verificar a eficiência dos tratamentos realizados em relação à resistência à corrosão do material estudado sem tratamento. Também, o comportamento de cada material estudado será comparado, a fim de se concluir o efeito da porcentagem de trimetilborado nos filmes DLC dopados com boro pela técnica PVD HiMIPS na resistência à corrosão.

3. Resultados e Discussão

Neste trabalho, pretende-se realizar um estudo sistemático da resistência ao desgaste e à corrosão por polarização cíclica da liga de titânio Ti6Al4V com e sem tratamento de DLC dopados com boro pela técnica PVD HiMIPS. Com isto, como resultado, pretende-se:

- obter gráficos que comparem a resistência ao desgaste pino sobre disco do material estudado, com e sem tratamento;
- obter gráficos que comparem a profundidade dos riscos do pino sobre o disco obtida em função do tempo de ensaio para verificar o efeito da durabilidade do filme na resistência ao desgaste, determinada quando a camada produzida é totalmente desgastada;
- determinar a severidade do ensaio nos materiais com e sem tratamento através da análise dos gráficos da resistência ao desgaste em função de diferentes cargas de ensaio;
- comparar a resistência ao desgaste com o tipo, espessura e dureza das camadas de DLC obtidas através do tratamento PVD HiMIPS dopado com boro em cada material estudado, relacionando os resultados de perda de massa com a metalografia de cada estrutura obtida.
- Em relação aos ensaios de corrosão, pretende-se obter curvas potenciodinâmicas que ilustrem o comportamento corrosivo do material ensaiado. Os ensaios de polarização potenciodinâmica permitem a obtenção de informações a respeito de mecanismos de corrosão, taxa de corrosão, passividade e susceptibilidade a corrosão por pite dos materiais em ambientes específicos.

Anais da VIII Mostra de Docentes em RJ

- Através das curvas de polarização, serão determinados os resultados referentes ao potencial de corrosão E_{corr} , que indica o potencial de início do processo de corrosão, em que a polarização muda da condição de polarização catódica para a condição de polarização anódica. Também, será obtida a corrente de corrosão i_{corr} que determina a velocidade de corrosão, e o potencial de pite E_p que corresponde ao potencial a partir do qual pelo menos um pite nucleia e cresce continuamente. Com isto, com a análise conjunta destes três parâmetros obtidos, pode-se determinar a resistência à corrosão do material estudado.

4. Considerações finais

Projeto iniciado em fevereiro de 2025

Agradecimentos

Ao ISEP e CPS pelo convênio de internacionalização

Referências

- [1] ATIK, E.; et. al. The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. **Tribology International**, v. 36, n. 3, p. 155–161, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(02\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00069-5)
- [2] GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2–5, p. 428–434, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00262-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00262-3)
- [3] FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Phil. Trans. Roy. Soc. A**, v. 362, p. 2477–2512, 2004. <http://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
- [4] BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology**, V. 242, p. 214–225, 2014. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031>
- [5] PENG, X.L.; BARBER, Z.H.; CLYNE, T.W. Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques. **Surface and Coatings Technology**, v. 18, n° 1, p. 23–32, 2001. <http://doi.org/10.1016/S0257-8972900001139-7>
- [6] HAIN, C., et. al. From pulsed-DCMS and HiPIMS to microwave plasma-assisted sputtering: Their influence on the properties of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 432, 2022. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127928>
- [7] DU, H., et. al. Corundum-structured AlCrNbTi oxide film grown using high-energy early-arruvung ion irradiation in figh-power impulse magnetron sputtering. **Scripta Materialia**, v. 234, 2023. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115578>
- [8] LEITH, S., et. al. HiPIMS deposition of superconducting Nb thin films onto Cu substrates. **Vacuum**, v. 212, 2023. <http://doi.org/10.1016/vacuum.2023.112041>