

ATUAÇÃO DO ACETILENO NAS PROPRIEDADES TRIBO-MECÂNICAS DE FILME DLC TRATADOS POR PLASMA

De Araújo, A.I.^{1*}; Costa, T.H.C.¹; Feitor, M.C.²; Da Silva, L.C.²; Linhares, A.A.S.²; Neves, I.B.A.²; Lima, L.L.F.¹; Libório, A.F.³; Costa, B.T.⁴; De Oliveira, E.S.².

1 - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

2 - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

3 - Instituto Metrôpole Digital, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

4 - Escola de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

Av. Senador Salgado Filho, S/N. Natal, CEP 59078-900, RN. anthunes.ikaro.072@ufrn.edu.br

Resumo: O estudo aborda a deposição de filmes DLC em aço AISI 4340 utilizando a deposição por plasma pela técnica cilindros catódicos (CCyPD). Essa abordagem, uma derivação da técnica de gaiola catódica, utiliza-se cilindros que são acoplados na tampa da gaiola, que são produzidos com o material desejado para o filme. O objetivo é depositar filmes finos com propriedades mecânicas, comparando a variação de proporção dos gases argônio (Ar) e acetileno (C_2H_2). As amostras foram submetidas a tratamentos em potencial flutuante, na temperatura de 400°C por um período de 4 horas. O cilindro foi fabricado de grafite e compactado com carga de 2 toneladas. As caracterizações foram realizadas por Espectroscopia Raman, microdureza e ensaio pino-sobre-disco. Os resultados indicaram que o aumento do acetileno resultou nas melhores propriedades encontradas no experimento, havendo uma redução no coeficiente de atrito, atingindo valor médio de 0,07, e aumento da dureza, alcançando 18,04 GPa.

Palavras-chave: DLC, Cilindros Catódicos, Tratamento por Plasma, Coeficiente de Atrito, Filmes Finos

1. INTRODUÇÃO

Os filmes de carbono em forma de diamante (DLC) têm despertado considerável interesse na pesquisa devido às suas propriedades singulares, que incluem alta dureza, baixo atrito, alta resistência ao desgaste e inércia química (Caschera et al., 2007). Em um estudo conduzido por Sharifahmadian & Mahboubi (2019), foram depositados revestimentos de dupla camada (N-DLC/DLC), alcançando propriedades tribológicas desejáveis, como um coeficiente de atrito de 0,15. Outros estudos demonstraram que filmes de Si-DLC podem atingir um coeficiente de atrito ainda mais baixo, de 0,03 (Li et al., 2019), enquanto filmes multicamadas H-DLC/MoS₂/DLC alcançam um coeficiente de atrito extremamente reduzido, de $0,004 \pm 0,001$, durante o período de fricção estável (Yu et al., 2020).

Além disso, os filmes DLC depositados por meio do método PECVD demonstraram uma dureza impressionante de 15 GPa (Kasiorowski et al., 2020). Observou-se também que o aumento do gás fonte de carbono resulta em filmes mais espessos, o

que origina revestimentos mais duros, com valores de dureza chegando a 24 GPa (Rivera-Tello et al., 2021). Uma nova abordagem na deposição de filmes, utilizando cilindros catódicos em um reator à plasma, surgiu como uma técnica derivada da gaiola catódica (Lima et al., 2023), e será empregada neste trabalho. O objetivo principal deste estudo é depositar filmes finos de carbono em forma de diamante (DLC) por meio dessa técnica, analisando as propriedades mecânicas e comportamento tribológico em função do gás acetileno.

2. METODOLOGIA

Neste estudo, foram utilizadas amostras de aço AISI 4340, adquiridas comercialmente, cuja composição química apresenta variações dentro dos seguintes intervalos: 0,38-0,43% de carbono (C), 0,15-0,35% de silício (Si), 0,60-0,80% de manganês (Mn), 0,80-1,10% de cromo (Cr), 1,65-2,00% de níquel (Ni), 0,20-0,30% de molibdênio (Mo), com o restante sendo ferro (Fe), expresso em percentagem em peso (wt%). As amostras foram moldadas em formato cilíndrico, com um diâmetro de 20 mm e uma espessura de 5 mm, e posteriormente submetidas a um processo de metalografia em conformidade com a norma ASTM E3-11 (2017). Para garantir a limpeza adequada, as amostras foram submetidas a um banho ultrassônico em álcool 99%.

Os tratamentos das amostras foram realizados utilizando o reator de deposição à plasma descrito na literatura (Libório et al., 2020). Durante todo o processo de tratamento, as amostras foram mantidas em potencial flutuante, suportadas por um disco isolante de Alumina (Al_2O_3), e cada tratamento teve a duração de 4 horas. Os tratamentos foram conduzidos por meio da deposição por plasma utilizando cilindros catódicos (CCyPD), conforme descrito por Lima et al. (2023) e Neto et al. (2023). O cilindro catódico foi fabricado a partir de grafite em pó, compactado em uma prensa com uma carga de 2 toneladas, por um período de 7 minutos. Um único cilindro catódico, com uma massa de 0,8g, foi utilizado e posicionado no furo central da tampa da gaiola catódica, enquanto os furos restantes foram preenchidos com discos fabricados do mesmo material que a gaiola, conforme a Fig. 1.



Figura 1. **Configuração da tampa da gaiola utilizada no tratamento.**

Os detalhes dos três experimentos realizados estão apresentados na Tab. 1.

Tabela 1. Tratamentos realizados nas amostras.

Amostra	Temperatura (°C)	Fluxo de Argônio (%)	Fluxo de Acetileno (%)
400C00	400	100	0
400C50		50	50
400C100		0	100

As amostras foram submetidas a uma análise detalhada utilizando técnicas de caracterização. A espectroscopia Raman foi realizada com um espectrômetro HORIBA LabRam HR Evolution, abrangendo uma faixa de varredura de 100 a 2000 cm^{-1} , nesta caracterização foi utilizada deconvolução de linha Lorentzianas para identificação da intensidade e larguras de picos. Além disso, foram conduzidos ensaios de microdureza Vickers, empregando uma carga de 5gf, e testes de pino-sobre-disco para avaliação do desgaste. Nesses testes, as amostras foram submetidas a uma velocidade constante de 60 RPM, enquanto uma carga de 10N foi aplicada ao longo de um período de 20 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas duas amostras submetidas ao tratamento com gás acetileno (C_2H_2), foram observadas distintamente as bandas D e G na análise de espectroscopia Raman, como demonstrado na Fig. 2, as quais são reconhecidas como características de materiais a base de carbono. A Figura 3 exibe a banda D com um pico identificado em torno de 1310 cm^{-1} e a banda G localizada aproximadamente em 1586 cm^{-1} , revelando que os filmes em estudo apresentam uma estrutura de carbono comparável àquela encontrada no diamante (Ferrari et al., 2000), razões I_D/I_G , largura à meia altura (G-FWHM) e posição do pico G, e tendo seus valores detalhados na Tab. 2. Esses resultados são consistentes com a presença de ligações carbono-carbono na estrutura dos filmes, indicando a formação de uma rede carbonada similar à do diamante, corroborando a eficácia do tratamento com gás acetileno na modificação da estrutura dos materiais carbonáceos em questão.

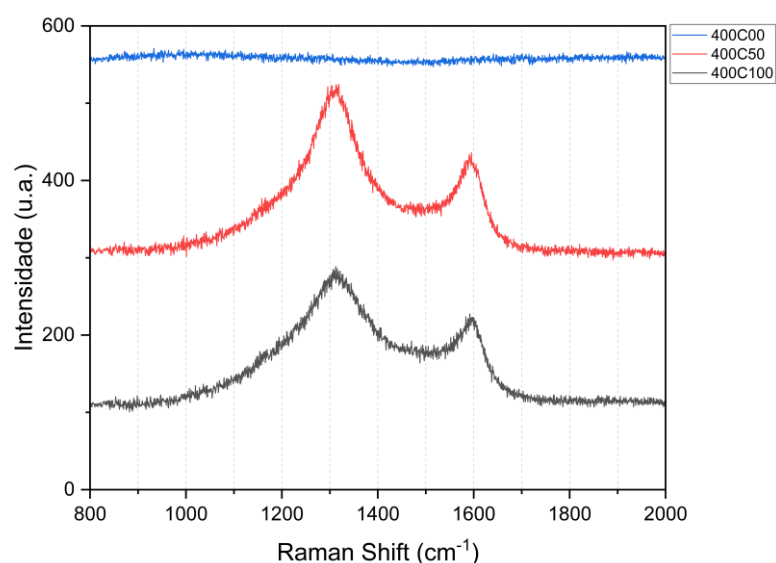


Figura 2. Espectros Raman dos filmes depositados em diferentes proporções de gases.

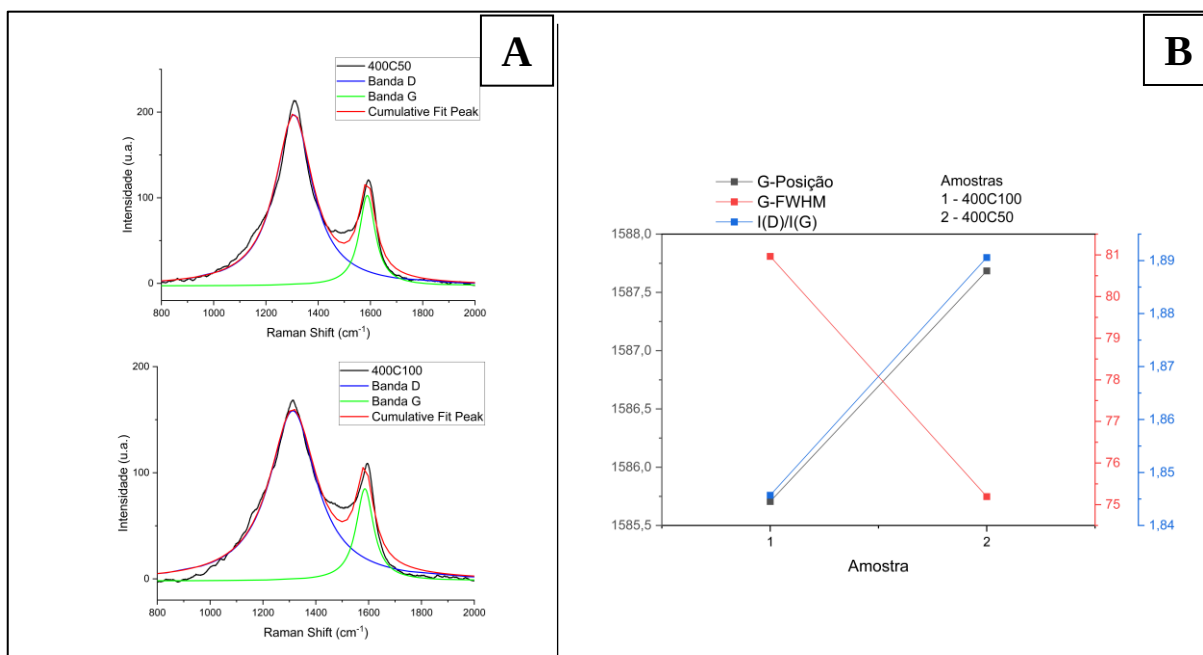


Figura 3. (a) Deconvolução dos Espectros Raman das amostras 400C50 e 400C100, (b) razões I_D/I_G , largura à meia altura (G-FWHM) e posição do pico G calculadas pelo ajuste do pico D e pico G.

Tabela 2. Dados adquiridos pela deconvolução.

Amostra	G-Position	G-FWHM	I(D)/I(G)
400C50	1587,7	75,20	1,89
400C100	1585,7	80,96	1,85

Os resultados derivados do ensaio de desgaste pino-sobre-disco revelaram descobertas notáveis. Conforme ilustrado no gráfico C contido na Fig. 4, observou-se uma redução significativa, no coeficiente de atrito em comparação com a amostra não tratada (NT), alcançando valores médios de 0,07 de coeficiente de atrito para a mostra 400C100. Além disso, a análise indicou um aumento na dureza superficial com o aumento da proporção de acetileno em relação ao argônio, como evidenciado na Tab. 3, alcançando o valor 18,04 GPa na amostra 400C100. Esses achados destacam o impacto substancial das modificações na composição gasosa sobre as propriedades tribológicas e mecânicas dos materiais investigados.

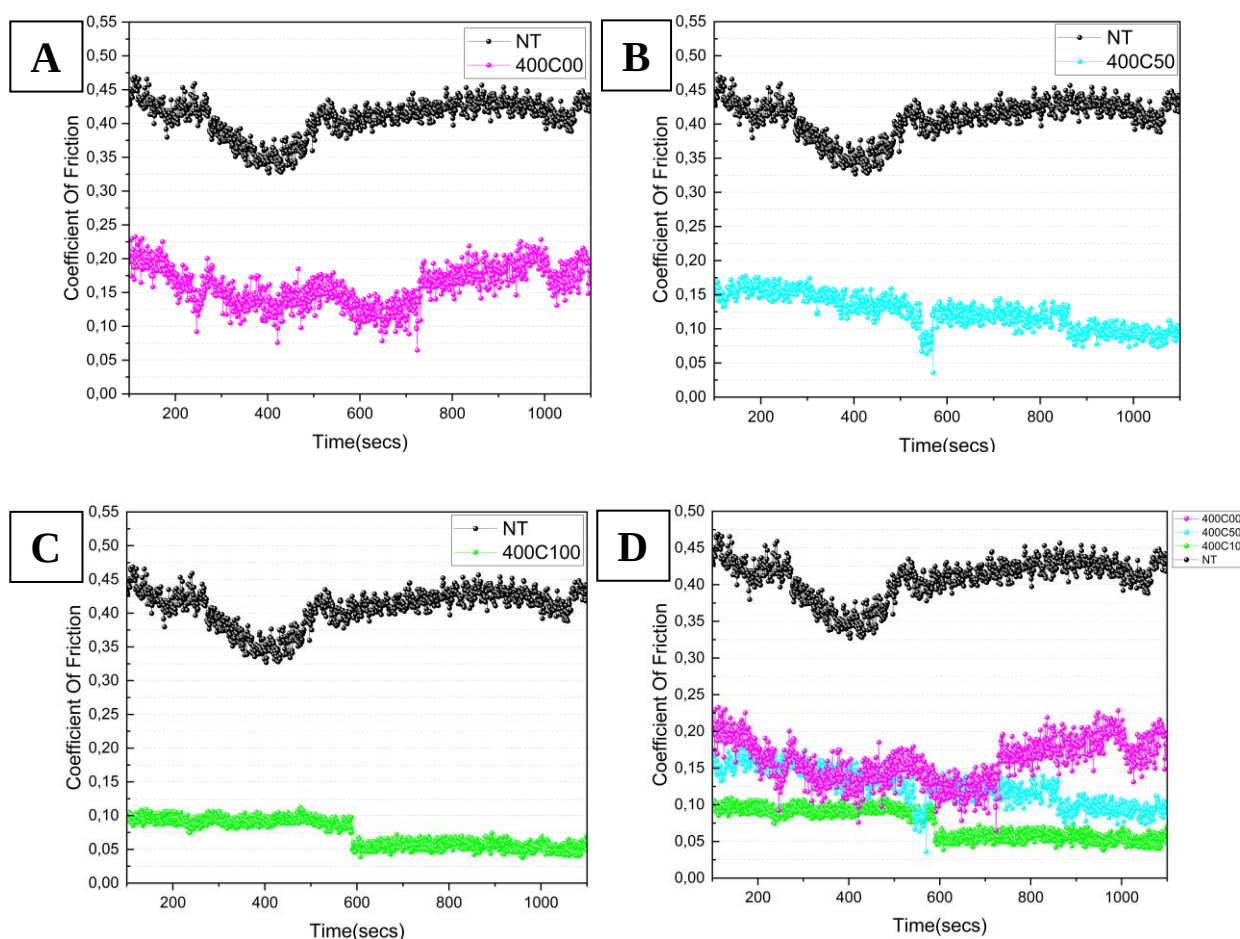


Figura 4 – Gráficos resultantes do ensaio de Pino-disco.

Tabela 3 – microdureza superficial.

Amostra	HV (5gf)	GPa
400C100	1839	18,04
400C50	1361	13,35
400C00	1010	9,91

4. CONCLUSÃO

Com base nas análises realizadas, identificou-se a presença das bandas D e G que são características típicas de materiais carbonáceos por meio da espectroscopia Raman, apresentando valores de razão de intensidade dos picos (ID/IG) de 1,89 e 1,85 para as amostras 400C50 e 400C100, respectivamente, aliadas a um coeficiente de atrito reduzido, de 0,15, 0,12 e 0,07 para as amostras 400C00, 400C50 e 400C100, respectivamente, em comparação com 0,41 da amostra não tratada. Foi observado também uma dureza superficial compatível com a estrutura de filmes de carbono em forma de diamante, alcançando valor de 18,04 GPa na amostra 400C100. Notavelmente, ao aumentar a proporção de acetileno na mistura com o argônio, observou-se uma melhoria significativa dessas propriedades. Assim, mediante a aplicação da técnica de deposição por plasma com cilindros catódicos em um reator à plasma, demonstrou-se a viabilidade de depositar filmes finos com características

semelhantes às do carbono em forma de diamante (DLC) sobre o substrato de AISI 4340. Este avanço representa um passo importante na ampliação das possibilidades de aplicação e desenvolvimento de materiais com propriedades tribológicas superiores.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho expressam profunda gratidão à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pelo suporte institucional crucial fornecido durante este trabalho. Além disso, estende-se agradecimentos aos integrantes do laboratório LabPlasma, cuja infraestrutura foi fundamental para a realização deste estudo. Sinceros agradecimentos aos dedicados amigos e colegas, cujo apoio e colaboração foram inestimáveis ao longo desta jornada.

Não se pode deixar de reconhecer o generoso suporte financeiro providenciado pelas instituições de financiamento e fomento, CAPES e CNPQ. Sem o apoio essencial dessas entidades, este trabalho não teria sido possível. Imenso ou profundo agradecimento por acreditarem no potencial desta pesquisa e por tornarem viável a sua realização.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM. ASTM E3-11: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken, PA, 2017.
- Caschera, D. et al. Deposition of Ti-containing diamond-like carbon (DLC) films by PECVD technique. *Materials Science and Engineering: C*, v. 27, n. 5–8, p. 1328–1330, 1 set. 2007.
- Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 15 maio 2000.
- Kasiorowski, T. et al. Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, v. 389, p. 125615, 15 maio 2020.
- Li, A. et al. Investigation of mechanical and tribological properties of super-thick DLC films with different modulation ratios prepared by PECVD. *Materials Research Express*, v. 6, n. 8, p. 086433, 21 maio 2019.
- Libório, M. S. et al. Surface modification of M2 steel by combination of cathodic cage plasma deposition and magnetron sputtered MoS₂-TiN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 384, 25 fev. 2020.
- Lima, L. L. F. et al. Plasma Deposition of Solid Lubricant Coating Using AISI1020 Steel Cathode Cylinders Technique. *Materials Research*, v. 26, p. e20220623, 25 ago. 2023.
- Neto, J. F. M. et al. Synthesis of Ti–Nb–C–N based composite coating on AISI-4340 steel by modified cathodic cage plasma deposition. *Journal of Materials Science*, v. 58, n. 16, p. 7182–7194, 19 abr. 2023.
- Rivera-Tello, C. D. et al. Study of the methane flow influence in the micro-tribology behavior of DLC coatings deposited by PECVD: a Raman analysis. *Carbon Letters*, v. 31, n. 1, p. 47–56, 6 fev. 2021.
- Sharifahmadian, O.; Mahboubi, F. A comparative study of microstructural and tribological properties of N-DLC/DLC double layer and single layer coatings deposited by DC-pulsed PACVD process. *Ceramics International*, v. 45, n. 6, p. 7736–7742, 15 abr. 2019.
- Yu, G. et al. Superlubricity for hydrogenated diamond like carbon induced by thin MoS₂ and DLC layer in moist air. *Diamond and Related Materials*, v. 102, 1 fev. 2020.

EFFECT OF ACETYLENE IN THE TRIBO-MECHANICAL PROPERTIES OF PLASMA-TREATED DLC FILMS

Abstract: The study investigates the deposition of DLC films on AISI 4340 steel using plasma deposition through the cathodic cylinder technique (CCyPD). This method, a variation of the cathodic cage technique, employs cylinders attached to the cage's lid, made from the desired material for the film. The objective is to deposit thin films with mechanical properties, comparing the variation in the proportion of argon (Ar) and acetylene (C_2H_2) gases. The samples underwent treatments at floating potential, at a temperature of $400^{\circ}C$ for a duration of 4 hours. The cylinder was made of graphite and compacted under a load of 2 tons. Characterizations were performed using Raman spectroscopy, microhardness testing, and pin-on-disc testing. The results indicated that increasing the acetylene proportion led to the best properties observed in the experiment, with a reduction in the coefficient of friction, reaching an average value of 0.07, and an increase in hardness, reaching 18.04 GPa.

Keywords: DLC, Cathodic Cylinders, Plasma Treatment, Coefficient of Friction, Thin Films