

RECUBRIMIENTOS EN BASE CARBONO TIPO “DLC” CARACTERISTICAS, PROPIEDADES Y APLICACIONES

Sonia P. Brühl, Eugenia L. Dalibón, J. Nahuel Pecina - Grupo de Ingeniería de Superficies - Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay -Ing. Pereira 676, E3264 BTD Concepción del Uruguay, Argentina. sonia@frcu.utn.edu.ar, sbruhl@gmail.com

Resumen

El DLC (“Diamond Like Carbon”) es un recubrimiento fino en base a carbono similar al diamante, que posee excelentes propiedades mecánicas, térmicas, electrónicas y ópticas. Entre las aplicaciones en el área mecánica, se destaca por su bajo coeficiente de fricción, su alta dureza y se utiliza para recubrir insertos, herramientas de corte y taladrado, sellos, válvulas y superficies expuestas al desgaste en general. En este trabajo se presentarán las características y propiedades de los recubrimientos DLC, los tipos de recubrimientos según su contenido de hidrógeno, denominados “Soft” y “Hard”, las técnicas de deposición, y análisis, y se presentarán algunos resultados que ha obtenido el GRUPO GIS de la UTN y sus colaboradores. En el país, el desarrollo a nivel industrial recién comienza, pero hay más experiencia en Brasil, y por supuesto en USA, Europa, los países asiáticos. Una empresa local, líder en tratamientos asistidos por plasma, como es IONAR S.A., ha construido un equipamiento nuevo capaz de depositar estos recubrimientos con la técnica de PACVD con tecnología propia y está en la última etapa de puesta a punto de los parámetros de proceso para lograr recubrimientos DLC.

1. Introducción – Qué es un DLC

DLC son las siglas de “Diamond-like Carbon”, es decir “carbono símil diamante”, y es el nombre que se le ha dado hace ya más de 30 años a estos recubrimientos finos logrados por diversas técnicas y con aplicaciones que van desde la microelectrónica hasta la industria metal mecánica.

El avance en la ciencia y tecnología del diamante representa un hito en la investigación y el desarrollo de nuevos y mejores materiales. Muchas de las propiedades únicas del diamante natural se han apreciado desde hace siglos y siempre se ha intentado sintetizarlo en forma artificial. Hay reportes desde mediados del siglo pasado acerca de lograr diamante a partir de precursores carbonosos. En la actualidad se ha progresado en la capacidad de sintetizar estructuras en forma de películas delgadas, con propiedades específicas, debido a que se ha avanzado mucho en la comprensión científica de cómo se forma el diamante y cómo se logran sus propiedades, a partir de métodos que usan hidrocarburos como precursores [1-3].

El diamante no es estable en condiciones normales de presión y temperatura, pero en las condiciones adecuadas, a partir de átomos de carbono provenientes de un gas, puede depositarse en forma directa sobre diversos materiales que actúan como sustrato y permanecer estable. Estas películas de sólo algunos micrones de espesor tienen propiedades excepcionales: dureza extrema, alta conductividad térmica, alta resistividad eléctrica, bajo coeficiente de fricción (equivalente al Teflón), inercia química, baja absorción en el infrarrojo, alto coeficiente de ruptura dieléctrica.

Las técnicas de superficie asistidas por plasma pertenecen a un grupo de tecnologías modernas aplicadas con éxito industrialmente, para generar recubrimientos o modificar la cercana superficie de materiales. En los últimos años la mayoría de los recubrimientos DLC se logran con alguna técnica de plasma o combinación de ellas [4,5].

Dependiendo del contenido de hidrógeno, los tipos de uniones entre los átomos de carbono varían, las cuales se denominan sp^3 y sp^2 .

Existen diferentes tipos de recubrimientos, desde los que tienen casi todos sus átomos con uniones sp^2 llamados "glassy Carbon" hasta aquellos donde las uniones sp^3 alcanzan un 80% y reciben el nombre de carbono tetraédrico (ta-C), como puede observarse en el diagrama ternario. También se pueden mencionar los films denominados carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), que pueden contener hasta 60 % de hidrógeno y 60 % de uniones sp^3 C-C y C-H. Esto determina la dureza y el módulo elástico, si son altos, son llamados "Hard", y si son bajos, más parecidos a los polímeros, reciben el nombre de "Soft" [1-2,6].

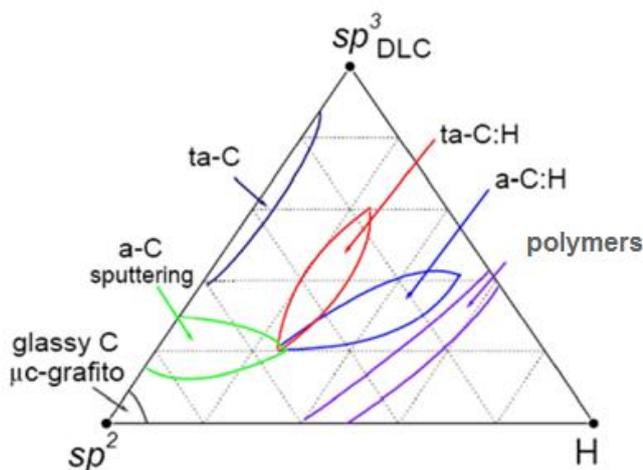


Diagrama ternario de recubrimientos DLC

Hoy es posible depositar películas DLC Soft gruesas, hasta 60 micrones.

Las aplicaciones de estos dos tipos de películas son diferentes, por ejemplo, el DLC "Hard" se aplica a instrumentos de corte, como cuchillas o instrumentos quirúrgicos, y el "Soft" para recubrir materiales más blandos, o roscas, donde se necesita que la película absorba energía sin quebrarse.

Los recubrimientos DLC presentan múltiples ventajas en cuanto a su resistencia al desgaste y a la corrosión como ya se ha mencionado [2]; no obstante, no resulta conveniente depositarlos sobre un sustrato

metálico blando sin ninguna interfase, por problemas de adhesión y estructurales. Por esta razón, la nitruración previa a la deposición de estos recubrimientos es una buena opción.

2. Técnicas de deposición

Estudios recientes muestran que es posible depositar recubrimientos DLC en equipos de nitruración por plasma con ligeras modificaciones y en un rango de parámetros que se usa normalmente para nitrurar aceros. Es posible construir equipos a escala industrial con dimensiones de varios metros, y que piezas con geometría compleja y superficies interiores puedan ser nitruradas y recubiertas sin mover o girar las partes durante el proceso. Además del PACVD que se describirá brevemente a continuación, se han depositado films con CVD por medios térmicos a altas temperaturas y también por la técnica de PVD (Physical Vapour Deposition) a baja temperatura, la misma que se usa para lograr nitruro de titanio, pero en este caso a partir de un blanco de grafito. Los resultados de PVD son todavía muy nuevos y se conocen pocos equipos industriales.

2.1. Deposición química en fase vapor asistida por plasma (PACVD)

La técnica de PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) es una de las más utilizadas para generar recubrimientos DLC. Los films se sintetizan en un plasma a baja presión a partir de precursores gaseosos que provean hidrógeno y carbono, como metano o acetileno. También se usa algún gas portador de silicio pues es necesario para la adhesión y para regular las propiedades mecánicas de la película. La descarga eléctrica que genera y sostiene al plasma puede ser DC pulsada, o también de RF. En este artículo se presentan dos ejemplos de procesos en que se lograron dos tipos de DLC [4,5].

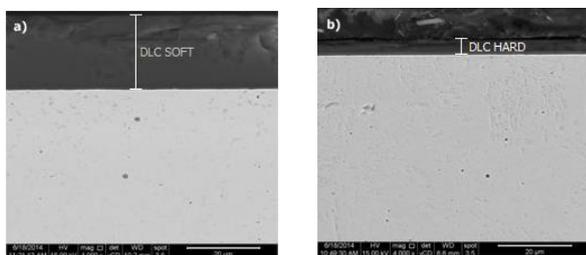
Los recubrimientos se depositaron mediante la técnica de PACVD en una descarga DC pulsada. Para los recubrimientos Hard (finos y duros) se utilizó el metano (10 sccm) como gas precursor. Este tratamiento se realizó a 150 °C, a una presión de 0,05 mbar y durante 2 horas. Previa a la deposición se le aplicó una intercapa de Si. Estos recubrimientos son del tipo a-C:H (carbono amorfo hidrogenado).

En las películas Soft (blandas y gruesas), en cambio, los gases precursores fueron acetileno y HMDSO (hexametildisiloxano). Se obtuvieron con un tratamiento a 400 °C y una presión de 2 mbar. Éstas presentan Si en su composición, por consiguiente son tipo a-C:H:Si (carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio). La velocidad de deposición fue, en ambos casos, de 0,5 a 1 µm/h.

3. Técnicas de caracterización – Tipos de DLC

3.1. Microscopía

La microscopía óptica permite observar los recubrimientos, aunque se ven negros y como son delgados, no se distinguen bien de la resina fenólica. Con microscopía electrónica, en cambio, se pueden observar los recubrimientos con mayores aumentos y determinar su espesor con mayor precisión. A continuación se muestran dos imágenes SEM de recubrimientos DLC, gruesos Soft con espesores de más de 20 µm y finos Hard de 1,5-2 µm.

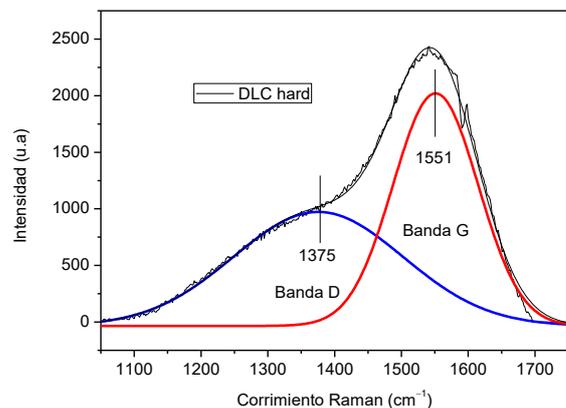


SEM de recubrimientos DLC a) Soft, b) Hard.

3.2. Espectroscopía Raman

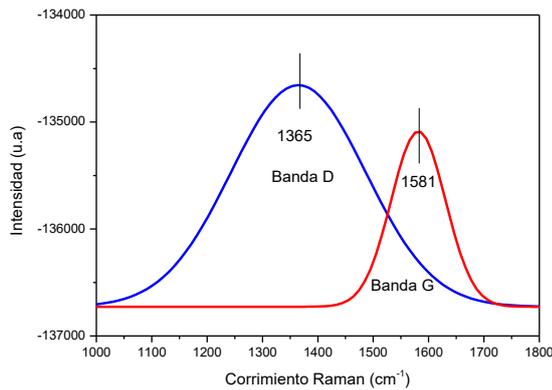
La espectroscopía Raman es un método rápido y no destructivo para caracterizar materiales carbonosos. En el caso de los recubrimientos tipo DLC, el espectro típico consiste de dos bandas: D (desorden) y G (grafito) ubicadas en 1350 cm⁻¹ y 1530 cm⁻¹ aproximadamente. La relación de intensidades I_D/I_G da información del tamaño de los “clusters” o dominios sp². De manera indirecta se puede determinar que un alto valor de la relación I_D/I_G indica una baja proporción de uniones sp³. La presencia de hidrógeno, silicio u otro elemento que se le agregue al recubrimiento afecta su estructura y la cantidad de uniones sp³. Además del espectro Raman se puede estimar el contenido de hidrógeno en estos recubrimientos, a partir de las pendientes del ajuste del fondo de fotoluminiscencia en el espectro Raman visible, siguiendo la metodología descrita por Casiraghi y colaboradores [6].

A continuación se presentan a modo de ejemplo dos espectros Raman.



Espectro Raman de una muestra con bajo porcentaje de hidrógeno

El primero corresponde a un recubrimiento con bajo contenido de hidrógeno y una relación de I_D/I_G de 0,50; tipo “Hard”. El segundo espectro corresponde a un recubrimiento altamente hidrogenado con una relación de I_D/I_G de 0,90, es decir, tipo Soft.



Espectro de una muestra con alto contenido de H

Para determinar exactamente el porcentaje de uniones sp^3 y sp^2 se utiliza la técnica de XPS. Mediante esta técnica los estados químicos pueden ser identificados por las energías de ligadura de los electrones para niveles atómicos específicos.

4. Propiedades mecánicas y tribológicas

4.1 Dureza

Las propiedades mecánicas de los DLC, como la dureza y el módulo elástico o de Young, son medidas por nanoindentación. En esta técnica, una pequeña punta de diamante es progresivamente indentada en el recubrimiento y se mide la curva en el ciclo de la carga y la descarga en función del desplazamiento [7]. Se mide con cargas muy bajas (alrededor de 9 mN) para evitar la influencia del sustrato en la medición, dado que la profundidad de la impronta no debe superar el 10% del espesor del recubrimiento [8].

La siguiente Tabla muestra los valores de dureza y del módulo de Young de los distintos recubrimientos DLC, indicando también el contenido de hidrógeno [7].

Propiedades mecánicas de los recubrimientos

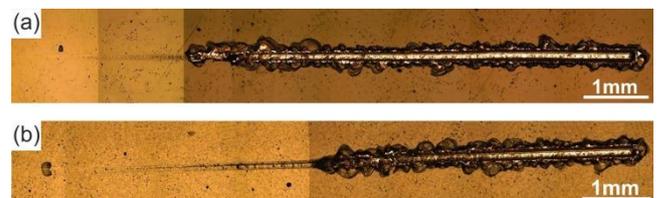
	a-C:H Soft	a-C:H Hard	ta-C
Dureza (GPa)	< 10	10-20	80
Mód. de Young (GPa)	60-210	175-290	210-650
H (%)	40-50	30-40	0

4.2 Adhesión

La adhesión se puede medir a través de dos métodos: scratch test o rayado con carga variable o constante y el de indentación Rockwell C según la Norma VDI 3198. Esta última es recomendable en recubrimientos finos.

En el grupo GIS, se evaluó la adhesión de recubrimientos DLC gruesos-Soft y finos-Hard depositados sobre aceros inoxidable. En ambos casos, la adhesión mejoró cuando se utilizó la capa nitrurada como pretratamiento. Por ejemplo, las muestras dúplex (nitruradas y recubiertas con DLC Hard) presentaron una carga crítica de rotura de 28 N y las muestras sólo recubiertas tuvieron una carga crítica de 9 N [9]. En los recubrimientos Soft, la carga crítica fue de 27 N en las muestras dúplex y de 16 N en las sólo recubiertas [10].

A continuación, a modo de ejemplo, se presentan las microfotografías ópticas de las huellas de scratch test para una muestra recubierta con DLC Soft y una dúplex.



Micrografías ópticas de las huellas de scratch test para las muestras: a) sólo recubierta, b) dúplex.

4.3 Fricción

En general, el bajo coeficiente de fricción de los recubrimientos DLC es atribuido a la formación de capas llamadas de transferencia o "transfer layers". Durante el deslizamiento, se generan partículas muy finas (de las puntas de las asperezas del film, de la contraparte o del medio) que pueden ser atrapadas en la interfase o ser adheridas a la superficie de la contraparte. Éstas están sometidas a

compresión y son sinterizadas para formar capas sólidas y compactas que soportan la carga, tienen características gráficas y actúan como lubricante entre el recubrimiento y la contraparte, reduciendo el coeficiente de fricción [11,12].

Generalmente, cuando se realiza un proceso de nitruración previo a la deposición de los recubrimientos, el coeficiente de fricción resulta mayor que en la muestra sólo recubierta (debido al aumento de rugosidad) pero aun así queda dentro del rango de valores de los coeficientes de fricción para los DLC que es como máximo 0,2 [3,13]. Este valor es aproximadamente un orden de magnitud menor con respecto al acero, con o sin nitrurado.

A continuación se presenta un gráfico del coeficiente de fricción en función del tiempo correspondiente a experimentos de Pin-on-Disk realizados en el GIS con carga de 5 N, contraparte de alúmina (6 mm de radio) y distancia de 500 m.

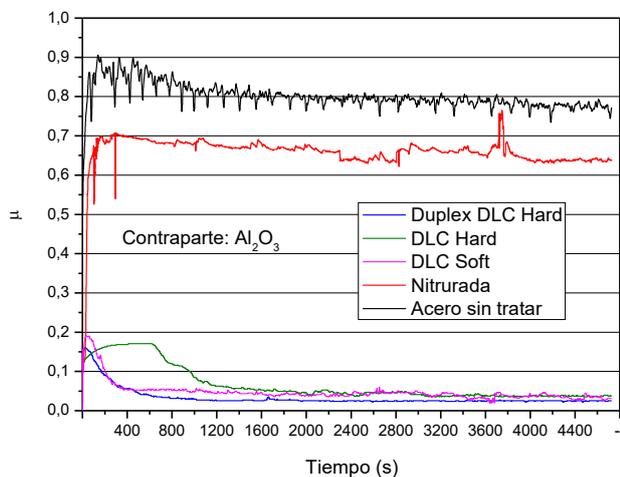


Gráfico del coeficiente de fricción en función del tiempo para las diferentes muestras.

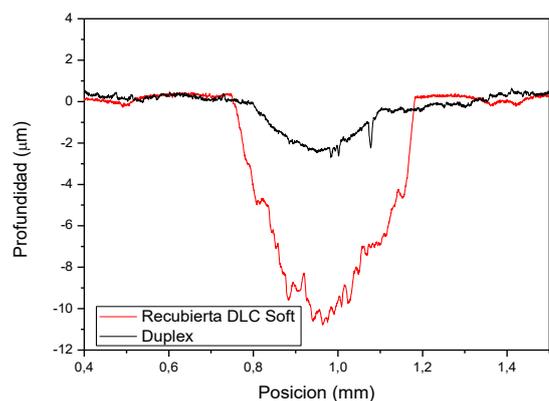
4.4 Desgaste

4.4.1. Deslizamiento

En los ensayos de desgaste por deslizamiento, estas películas presentaron bajo volumen desgastado. Se realizaron

estudios con distintas cargas o presiones hertzianas, contrapartes y distancias de deslizamiento, y en todos los casos se determinó que estos recubrimientos presentan buena resistencia a este tipo de desgaste. La influencia del sustrato se hace notable para altas cargas o presiones hertzianas.

En el Grupo GIS, se han realizado ensayos en recubrimientos DLC Soft depositados sobre aceros inoxidables utilizando diferentes cargas. La influencia del sustrato se hizo notable con una carga de 12 N, una contraparte de acero de 1,5 mm de diámetro y una distancia de 200 m, como puede observarse en el siguiente gráfico de los perfiles de las huellas.

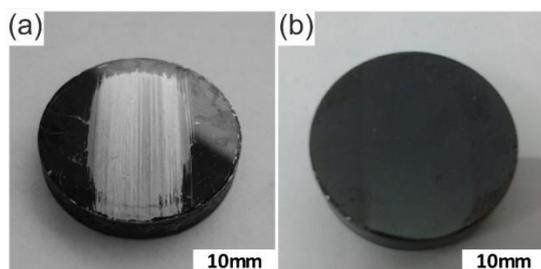


Perfiles de las huellas del ensayo de Pin-on-Disk.

Como puede observarse, la muestra Dúplex presentó mejor resistencia al desgaste que la muestra sólo recubierta. Este comportamiento indica que la capa nitrurada mejoró la capacidad de soporte de carga del sistema y la resistencia a la deformación, debido al aumento de dureza y rigidez del sustrato con relación a la muestra sin nitrurar [14,15]. Cuando aumenta la carga, las máximas tensiones de corte se localizan a una profundidad mayor y en algunos casos pueden alcanzar la interfase sustrato-recubrimiento, conduciendo a la falla de éste último.

4.4.2. Desgaste abrasivo

En este caso la remoción de material es causada por el deslizamiento de partículas duras sobre la superficie que puede causar flujo plástico o fractura frágil. El comportamiento al desgaste abrasivo está vinculado no sólo a la dureza del recubrimiento sino al módulo de Young. El cociente entre dureza y módulo de Young (H/E) da una indicación de la resistencia a la deformación plástica, se llama índice de plasticidad, y es ampliamente citado como medida en la determinación del límite del comportamiento elástico en una superficie de contacto. Los recubrimientos tipo DLC presentan un alto valor de H/E comparado al del acero sin tratar [3,16]. En el Grupo GIS, se ensayaron recubrimientos DLC Hard y Soft, y las pérdidas de masa fueron muy bajas del orden 2 mg. A pesar de ello, en las muestras sólo recubiertas con DLC Hard, el recubrimiento se desprendió como puede observarse en la figura siguiente.

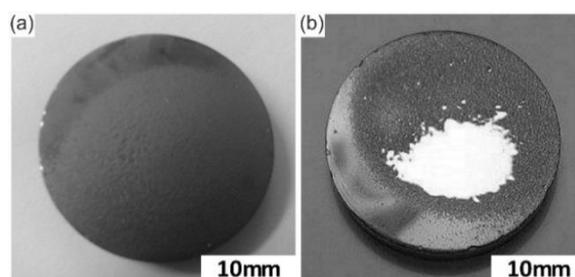


Huellas de desgaste abrasivo a) muestra recubierta con DLC Hard, b) muestra recubierta con DLC Soft

El comportamiento al desgaste en este caso estuvo vinculado a la adhesión, el recubrimiento fino y duro depositado sobre el sustrato sin ningún pretratamiento no soportó este tipo de ensayo sin desprenderse [3,9]. Sin embargo, los recubrimientos Soft presentaron un comportamiento viscoplástico, es decir, ellos tienen la propiedad de recuperar parte de la deformación independientemente del sustrato [3,10,17].

4.4.3 Erosión

El desgaste por erosión es un fenómeno complejo donde diferentes factores tienen influencia, como la velocidad, el tamaño y la forma de las partículas erosivas, flujo y ángulo de impacto. Se realizaron ensayos de erosión en recubrimientos Soft y la pérdida de masa fue muy baja, de alrededor de 10 mg pero se produjo el desprendimiento del film en algunas regiones como puede observarse en la imagen siguiente.



Superficie de las muestras después del ensayo de erosión a) muestra dúplex, b) muestra recubierta.

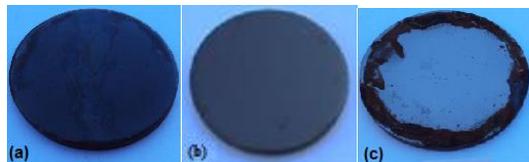
En los DLC el comportamiento al desgaste en este tipo de ensayos, está vinculado a la adhesión y a la presencia de defectos, estos últimos pueden ser sitios propicios para que se formen algunas fisuras en la superficie, éstas crezcan por los sucesivos impactos de las partículas erosivas, alcanzando la interfase y produciendo la falla del film [18,19]. Los recubrimientos con buena adhesión presentaron mejor comportamiento a la erosión como puede observarse en la imagen que corresponde a la muestra dúplex.

5. Resistencia a la Corrosión

5.1. Niebla salina

Se practicaron ensayos de Niebla Salina bajo la Norma ASTM B117. Éstos consisten en someter a las probetas a una atmósfera salina durante 100 horas, a 37°C. Posteriormente, se analiza la superficie y en el caso de no haber corrosión general se realiza un recuento de pits de corrosión. Los recubrimientos Soft y

Hard resultan químicamente inertes en este tipo de ensayos, como puede observarse a continuación.



Probetas después del ensayo de niebla salina: (a) DLC-Soft; (b) DLC-Hard; (c) Nitridada

También se comprobó que estos recubrimientos, mejoran notablemente la resistencia a la corrosión con respecto al acero sin tratar o nitruado.

5.2. Inmersión en HCl

Se realizaron ensayos de inmersión que consisten en sumergir las muestras en una solución de HCl al 1%, durante 100 horas. Se realizaron mediciones parciales cada 24 horas para evaluar la pérdida de masa a medida que transcurre el tiempo, como se muestra en el gráfico siguiente.

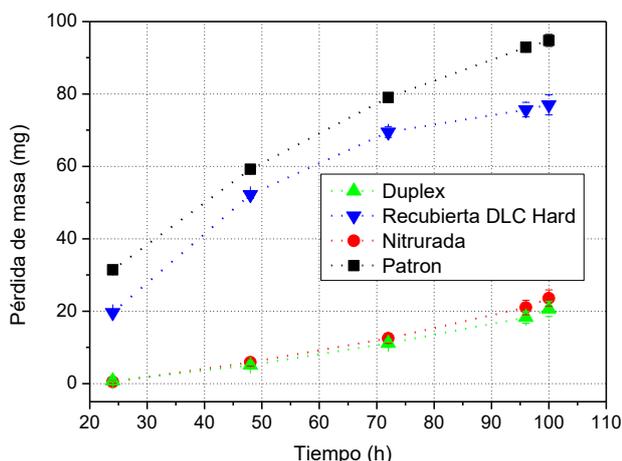


Gráfico de pérdida de masa en función del tiempo

El recubrimiento no presentó una buena resistencia a la corrosión en este medio. Este comportamiento está estrechamente vinculado a la presencia y al tipo de defectos. Si éstos son pasantes, la solución ácida alcanza el sustrato que es donde se produce

la corrosión. En este caso, la capa nitruada presentó buen comportamiento a la corrosión en medio ácido [20].

6. Estabilidad térmica

Los DLC son utilizados en diferentes aplicaciones industriales tales como herramientas donde se pueden alcanzar altas temperaturas durante las operaciones de trabajo. En diferentes situaciones, éstos son expuestos a un calentamiento localizado causado por fricción [21,22]. Las películas grafitizan a temperaturas mayores a 400 °C, lo cual limita un poco sus aplicaciones. Para incrementar su estabilidad térmica, se han dopado con Si, N u otros elementos o se han incorporado nanopartículas [21,23].

En el Grupo de FRCU-UTN, se estudió la estabilidad térmica de los DLC Hard depositados sobre acero inoxidable (muestra dúplex) y sin nitruar (muestra recubierta). Se realizaron recocidos durante una hora, en vacío a diferentes temperaturas 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C. Posteriormente al tratamiento se midió nanodureza con 15 mN, los valores obtenidos se presentan a continuación.

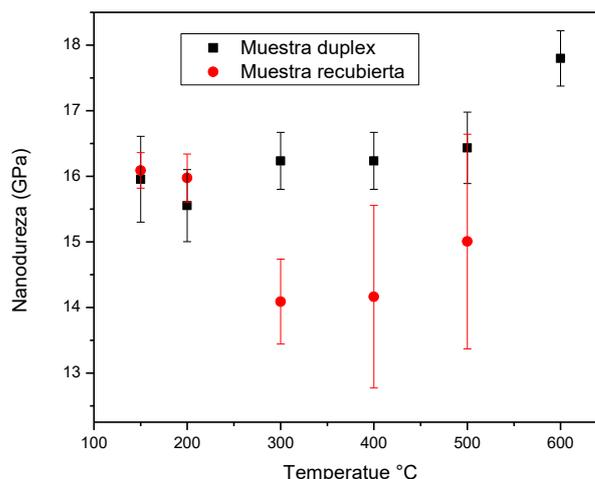


Gráfico de nanodureza en función de la temperatura para la muestra dúplex y recubierta

En la muestra duplex, la nanodureza no disminuyó, permaneció constante hasta 500 °C. Sin embargo, en la muestra recubierta la dureza disminuyó a los 300 °C, probablemente en este caso aumentó el porcentaje de uniones sp² en el recubrimiento. En esta muestra, no fue posible obtener un valor para la nanodureza a 600 °C porque la dispersión resultó muy alta.

De acuerdo a los resultados presentados, puede indicarse que los recubrimientos no grafitizaron completamente debido a que la dureza no disminuyó notablemente en ninguno de los dos casos hasta 500 °C.

7. Conclusiones

De acuerdo a los resultados anteriormente presentados puede indicarse que las características diferentes entre películas DLC Hard y Soft, se deben a su estructura, concretamente a la presencia de hidrógeno y el tipo de uniones de C-C predominantes. Con el mismo equipamiento, sólo cambiando gases precursores, temperatura y tiempo de proceso, se puede definir la estructura y lograr ambos tipos de recubrimientos.

La nitruración iónica mejora la adhesión pero sólo mejora el comportamiento mecánico en los recubrimientos duros y finos, los DLC Hard. Los DLC Soft tienen la ventaja de ser más blandos y tener una gran capacidad de absorción de energía, por lo tanto la influencia de la dureza del sustrato se hace notable sólo para ensayos severos de alta carga. Para aplicaciones donde se requiere alta dureza, como por ejemplo la conservación de un flanco de corte, se recomienda el DLC Hard, aunque para aplicaciones sobre sustratos blandos y situaciones de erosión o abrasión, por ejemplo, se recomienda el DLC Soft.

Con respecto al comportamiento a la corrosión, éste está estrechamente vinculado a la presencia de defectos. Si éstos son pasantes, la resistencia a la corrosión del

sistema está determinada por el comportamiento del sustrato.

Referencias

- [1] J. Asmussen, D.K. Reinhard (Eds.), *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker Inc., Nueva York. 2002.
- [2] C. Donnet, A. Erdemir (Eds.), *Tribology of Diamond Like Carbon Films. Fundamentals and Applications*, Springer, USA, 2010.
- [3] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings Tribology Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Eng.*, Elsevier, UK, 2009.
- [4] J. R. Davis, *Surface hardening of steels*, ASM International, Ohio, USA, 2002.
- [5] S. P. Brühl, *Procesamiento de materiales por plasma*, Revista de la Asociación Argentina de Tribología N° 3, etribos (2014) 6-10.
- [6] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon, *Phys. Rev. B72* (2005) 1–13.
- [7] J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* R37 (2002) 129–281.
- [8] P. Jedrzejowski, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite TiN/SiN_{1.3} coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 426 (2003) 150-159.
- [9] E. L. Dalibón, V. Trava Airoldi, L. A. Pereira, A. Cabo, S. P. Brühl, *Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel*, *Surf. Coat. Technol.* 255 (2014) 22-27.
- [10] E. L. Dalibon, D. Heim, C. Forsich, A. Rosenkranz, M. A. Guitar, S. P. Brühl, *Characterization of thick and soft DLC coatings deposited on plasma nitrided austenitic stainless steel*, *Diamond Relat. Mat.* 59 (2015) 73-79.
- [11] J. Jiang, R. D. Arnell, J. Tong, *An investigation into tribological behaviour of DLC coatings deposited on sintered ferrous alloy substrate*, *Wear* 214 (1998) 14–22.
- [12] R. Hauert, *An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications*, *Tribol. Int.* 37 (2004) 991–1003.
- [13] A. Erdemir, C. Donnet, *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*, *J. Phys. D. Appl. Phys* 39 (2006) R311–R327.
- [14] H. Ronkainen, S. Varjus, K. Holmberg, *Tribological performance of different DLC coatings in water-lubricated conditions*, *Wear* 249 (2001) 267–271.
- [15] F. Platon, P. Fournier, S. Rouxel, *Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses*, *Wear* 250 (2001) 227–236.