

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE (DLC) CRESCIDOS SOBRE O AÇO X45CRSI93 COM DIFERENTES TENSÕES DE POLARIZAÇÃO¹

Patrícia Cristiane Santana da Silva²

Lânia Auxiliadora Pereira³

Marcelo Brison Mattos⁴

Evaldo José Corat⁵

Vladimir Jesus Trava-Airoldi⁶

Resumo

O aço X45CrSi93, martensítico e de médio carbono, tem sido utilizado na indústria automobilística devido às suas propriedades, como resistência à corrosão a altas temperaturas. Contudo, é um material suscetível à corrosão à temperatura ambiente; o que pode ser solucionado com a deposição de filmes de DLC, que são conhecidos por sua baixa fricção, alta dureza e excelente resistência ao desgaste e à corrosão. As propriedades do filme são dependentes dos parâmetros de deposição. Neste trabalho, diferentes controles de ionização foram utilizados, variando-se a tensão de autopolarização durante o crescimento do filme. Utilizou-se a técnica de deposição DC pulsada PECVD modificada. Espectroscopia Raman foi utilizada para verificar o arranjo estrutural dos átomos de carbono. Testes tribológicos foram realizados para estudar a aderência, o desgaste, o coeficiente de atrito e a dureza do filme. Foi feita uma simulação da profundidade de subimplantação iônica por meio do software SRIM. Pode-se constatar que a tensão de autopolarização influencia diretamente as propriedades mecânicas e tribológicas do filme.

Palavras-chave: *Diamond-like carbon*; Tensão de autopolarização; Tribologia; Subimplantação iônica.

EVALUATION OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) FILMS GROWN OVER STEEL X45CRSI93 WITH DIFFERENT SELF-BIAS VOLTAGE

Abstract

The X45CrSi93 steel, medium carbon and martensitic, has been used in the automotive industry due to its properties such as corrosion resistance at high temperatures. However, it is susceptible to corrosion at room temperature; which can be solved by depositing DLC films, which are known due to their low friction, high hardness and excellent wear and corrosion resistance. The properties of the film depend on the deposition parameters. In this work, different ionization controls were used by varying the self-bias voltage during the film growth. It was used a modified pulsed-DC discharge PECVD. Raman spectroscopy was used to verify the structural arrangement of carbon atoms. Tribological tests were performed to study adhesion, wear, friction coefficient and hardness of the film. The depth of ionic subimplantation was simulated by using the software SRIM. It can be seen that the self-bias voltage directly influences the mechanical and tribological properties of the film.

Keywords: *Diamond-like carbon*; Self-bias voltage; Tribology; Ionic subimplantation.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro de Produção, bolsista, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, Brasil

³ Licenciado em Física, bolsista, INPE, São José dos Campos, Brasil

⁴ Engenheiro de Materiais, Eaton Corporation, São José dos Campos, Brasil

⁵ Doutor, pesquisador titular, INPE, Clorovale Diamantes, São José dos Campos, Brasil

1 INTRODUÇÃO

O aço X45CrSi93 tem sido utilizado na indústria automobilística, especialmente na fabricação de válvulas de admissão, por conta das suas atraentes propriedades e composição. É um aço martensítico e de médio carbono, moderadamente resistente à corrosão em elevadas temperaturas, mas suscetível à corrosão aquosa à temperatura ambiente.⁽¹⁾ Por meio da deposição de DLC (*Diamond-Like Carbon* – Carbono Tipo Diamante) pode-se solucionar essa deficiência, e ainda aprimorar as propriedades mecânicas e tribológicas deste material. Os filmes de DLC apresentam características peculiares que tem despertado grande interesse tecnológico e científico, tais como elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste, inércia química, entre outras.

O DLC é uma forma metaestável do carbono amorfo com uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 .^(2,3) Entre as várias formas de misturas amorfas formadas pelo carbono, a partir da deposição via PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) podem ser obtidos filmes do tipo a-C:H, carbono amorfo hidrogenado, e ta-C:H, e carbono amorfo tetraédrico hidrogenado.^(4,5) Utilizando o método de PECVD, a estrutura dos filmes é composta pelos aglomerados de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 . Aceita-se geralmente que a adsorção química da superfície dos radicais CH_3 é a forma principal para o crescimento deste tipo de filme.^(5,6) A deposição de DLC pela técnica DC pulsada PECVD trata-se de uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma e deposição dos filmes de DLC nos substratos.⁽⁷⁻⁹⁾

Vários mecanismos estão envolvidos na deposição dos filmes de a-C:H. A forte dependência das propriedades dos filmes de a-C:H depositados por PECVD com a tensão de autopolarização (*self-bias voltage*) e a energia dos íons de bombardeio indicam que estes últimos tem um papel fundamental na deposição dos filmes.⁽⁵⁾ Um modelo completo do crescimento dos filmes de a-C:H requer a descrição do processo de subimplantação iônica, e conseqüentemente, das colisões envolvidas. Estas colisões são simuladas pelo método de Monte Carlo na maioria dos programas de simulação, assim como no software livre SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), utilizado neste trabalho. O SRIM é um pacote de programas que calcula o poder de freamento eletrônico e nuclear, além do alcance dos íons implantados na matéria. Para isso, o software utiliza tratamento quântico das colisões entre íons incidentes e átomos do alvo, partindo do potencial de interação coulombiano entre eles. Entre os programas do software, o TRIM (*Transport of Ions in Matter*) aceita alvos complexos, compostos por até oito camadas, cada uma com diferentes elementos, e calcula a distribuição final em três dimensões dos íons implantados. Além disso, calcula os fenômenos cinéticos associados com a energia perdida dos íons, como danos no alvo, *sputtering*, ionização e produção de fônons.⁽¹⁰⁾

Neste trabalho, diferentes controles de ionização foram utilizados, por meio da variação da tensão de autopolarização durante a deposição do metano (CH_4). A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para verificar o arranjo estrutural dos átomos de carbono. Testes tribológicos foram realizados para estudar a aderência, o desgaste, o coeficiente de atrito e a dureza do filme. A subimplantação iônica foi simulada por meio do software SRIM para analisar a profundidade dos íons subimplantados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes de DLC foram depositados sobre amostras circulares, com diâmetro de 10 mm, do aço X45CrSi9:3, utilizando a técnica DC pulsada PECVD modificada. Em etapa anterior à deposição, as amostras foram lixadas, polidas e limpas em banho de ultrassom com acetona P.A. por 10 minutos. Em seguida, foram dispostas no catodo, dentro da câmara de plasma. Este catodo é alimentado por uma fonte de descarga DC pulsada, com pulsos de voltagem de -100 a -1000 V, frequência de 20 kHz e duty-cycle de 50% e também por uma fonte com pulsos de -1 a -10 kV, com frequência de até 2 kHz e largura de pulso de 5 μ s.

Os substratos foram adicionalmente limpos por meio de uma descarga de argônio, com um fluxo de 5 sccm, pressão de $3,5 \times 10^{-2}$ Torr e tensão de autopolarização de -600V durante 30 minutos. Com o objetivo de melhorar a adesão entre o filme de DLC e o substrato, uma interface de silício com espessura de décimos de micrometros foi depositada utilizando-se silano (SiH_4) como gás precursor, com um fluxo de 3 sccm e pressão de 5×10^{-2} Torr, tendo como referência estudos da adesão de filmes de DLC em metais,^(4,9) nos quais se percebe que a aderência é aprimorada com a deposição da camada de silício. Nesta etapa, duas tensões de autopolarização foram utilizadas. Inicialmente, a camada de silício foi depositada com uma tensão de -8 kV durante 5 minutos, e a seguir, com uma tensão de -750 V por 20 minutos. O filme de DLC começou, então, a ser depositado utilizando-se metano como gás precursor. A deposição foi realizada com um fluxo de 10 sccm, pressão de 6×10^{-2} Torr e as tensões foram variadas de -550 a -850 V. Com o objetivo de se obter filmes na mesma faixa de espessura, o tempo de deposição foi variado para cada tensão, de acordo com as taxas de deposição de cada uma, sabendo-se que a taxa está diretamente relacionada com a tensão de autopolarização, com o tempo e com a espessura do filme.

O arranjo dos átomos de carbono foi analisado por meio da espectroscopia de espalhamento Raman (Sistema Renishaw 2000) com laser visível de argônio iônico ($\lambda = 514$ nm) em geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de 0,6 mW. O diâmetro do foco do feixe de laser sobre a amostra foi de 2,5 μ m. O deslocamento Raman foi calibrado em relação ao pico do diamante, em 1332 cm^{-1} . Seguindo a metodologia proposta por Casiraghi, Ferrari e Robertson⁽¹¹⁾ para o espectro Raman, a porcentagem de hidrogênio dos filmes pode ser obtida. A tensão interna total do filme foi determinada pela medida do raio de curvatura de um substrato adicional de silício, antes e depois da deposição do DLC, através de um perfilômetro de contato (Tencor Alpha Step 500) e tratamento dos resultados por meio da equação de Stoney.⁽¹²⁾

Os ensaios tribológicos de atrito, desgaste, esclerometria e microdureza foram realizados em um tribômetro multifuncional da marca CETR - Center for Tribology. No ensaio de desgaste, o equipamento foi ajustado para o modo *ball-on-plate*, utilizando o modo recíproco linear, em ambiente controlado de umidade de $26 \pm 2\%$ RH e temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Foi utilizada uma esfera de 4 mm de diâmetro da liga Ti6Al4V contra os filmes de DLC, com uma velocidade de deslizamento de 2 mm/s, utilizando uma carga de 2 N. A cada teste, uma nova superfície da esfera foi escolhida. O coeficiente de atrito foi monitorado por meio de um sensor do tipo *strain-gauge*, projetado para medir força normal e lateral, durante 500 ciclos, com uma distância de deslocamento de 4 mm. O estudo da influência da carga aplicada no coeficiente de atrito foi realizado a partir desse ensaio. Para a obtenção da microdureza, utilizou-se uma ponta piramidal Vickers, com ângulo de 136° entre as

faces. A fim de avaliar a aderência entre filme e substrato e determinar a carga crítica, foi realizado o teste de esclerometria na superfície das amostras, de acordo com a norma ASTM C1624. Utilizou-se uma ponta cônica de diamante do tipo Rockwell C, com angulação de 120° e raio de 200 µm. O valor de carga para o qual ocorreram as primeiras trincas, ou fissuras do filme, e aumento do coeficiente de atrito foi definido como carga crítica.

3 RESULTADOS

As imagens de espectroscopia de espalhamento Raman são expostas na Figura 1, para os filmes obtidos com as tensões de -550, -650, -750 e -850 V.

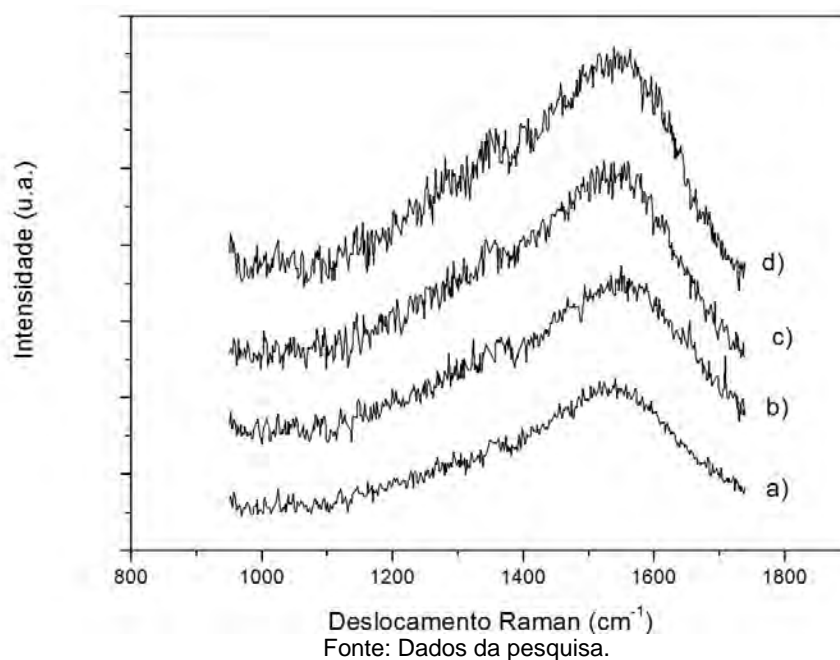


Figura 1. Espectroscopia Raman dos filmes de DLC depositados em diferentes tensões: a) -550 V. b) -650 V c) -750 V d) -850 V.

Os espectros de DLC são compostos por duas bandas largas, centradas em aproximadamente 1.350 cm⁻¹ (banda D) e 1.580 cm⁻¹ (banda G). As bandas D e G dos filmes de DLC foram determinadas pela subtração do *background* da curva e pelo ajuste do espectro por funções gaussianas. As intensidades dos picos D e G foram utilizadas para se obter a razão I_D/I_G. Os parâmetros obtidos com o espectro Raman são expostos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados da espectroscopia Raman de acordo com a tensão de autopolarização

Tensão (V)	Posição da Banda D (cm ⁻¹)	Posição da Banda G (cm ⁻¹)	FWHM (D)	FWHM (G)	I _D /I _G
- 550	1.342,193	1.545,792	318,348	206,558	0,50
- 650	1.359,712	1.552,764	331,237	200,024	0,63
- 750	1.384,684	1.561,732	361,127	176,504	0,84
- 850	1.383,001	1.560,361	370,446	160,311	1,07

Por meio da análise dos espectros Raman, a hidrogenação dos filmes foi calculada de acordo com a equação proposta por Casiraghi, Ferrari e Robertson,⁽¹¹⁾ disposta a seguir; onde m é a inclinação do ajuste linear em relação à linha de base

e I_G equivale à intensidade do pico G. O teor de hidrogênio dos filmes pode ser visualizado na Tabela 2, bem como sua classificação.

$$H (\%at) = 21,7 + 16,9 \log \left(\frac{m}{I_G} \right)$$

Tabela 2. Hidrogenação dos filmes de DLC

Tensão de autopolarização (V)	Hidrogenação (%)	Intensidade G	Caráter
- 550	26,56	254,128	Diamante
- 650	25,34	218,138	Diamante
- 750	25,29	110,000	Diamante
- 850	19,12	129,546	Diamante

A tensão interna dos filmes foi calculada de acordo com a equação de Stoney,⁽¹²⁾ exposta a seguir. Na equação, E_s é o módulo de Young; ν , o coeficiente de Poisson; t_s , a espessura do substrato; T , a espessura do filme; L , o comprimento da varredura; h e h_0 , os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato. Os valores de tensão interna são expostos na Tabela 3.

$$\sigma (GPa) = \frac{4}{3} \left[\frac{E_s \cdot t_s^2}{T \cdot L \cdot (1 - \nu)} \right] \cdot (h - h_0)$$

Tabela 3. Tensão interna dos filmes de DLC

Tensão de autopolarização (V)	h (μ m)	h_0 (μ m)	Tensão interna (GPa)
-550	1,9730	0,0115	1,39
-650	3,8041	0,0335	2,34
-750	2,0793	-00092	1,73
-850	1,3486	0,0696	0,85

Os resultados do ensaio de aderência estão resumidos na Figura 2..

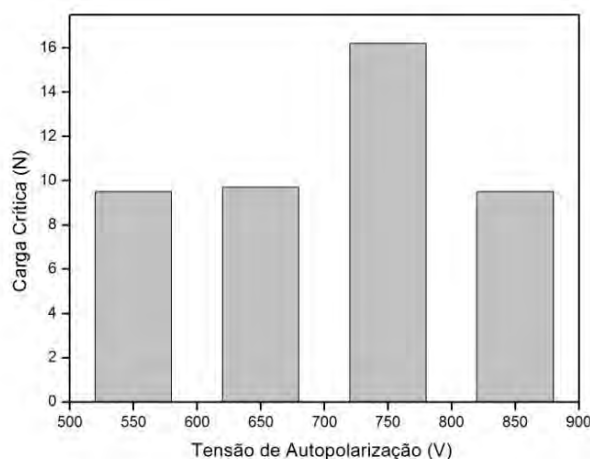


Figura 2. Teste de esclerometria.

As simulações realizadas no software SRIM/TRIM para estudo da energia de implantação são expostas nas Figuras 3 e 4.

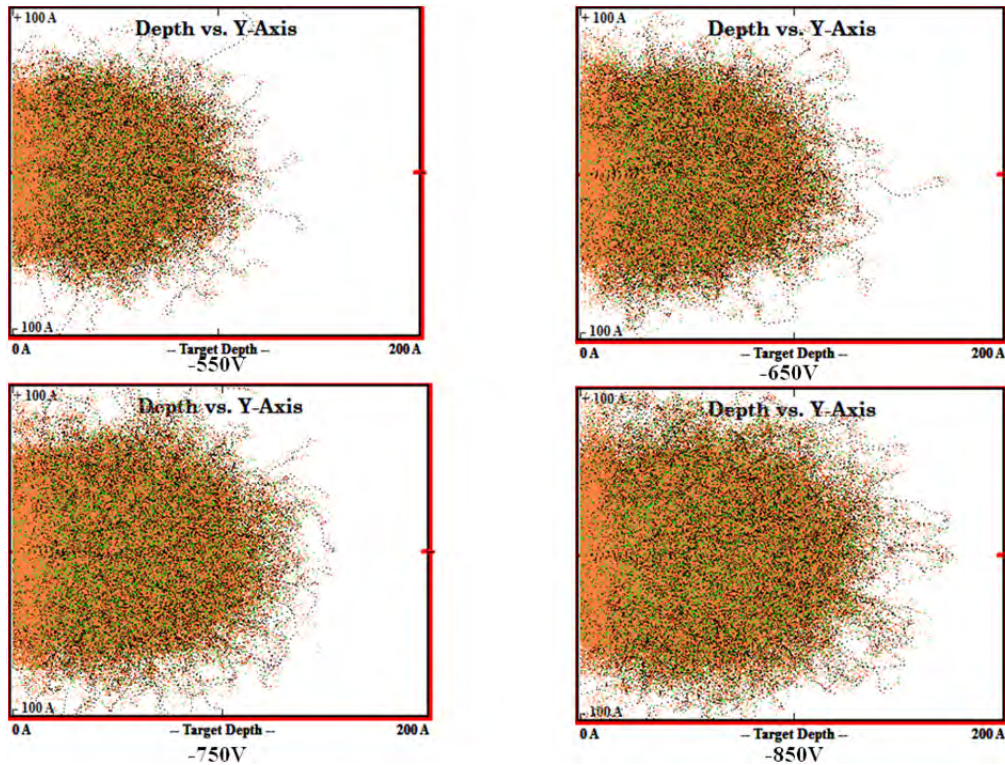


Figura 3. Simulação do alcance médio dos íons de carbono.

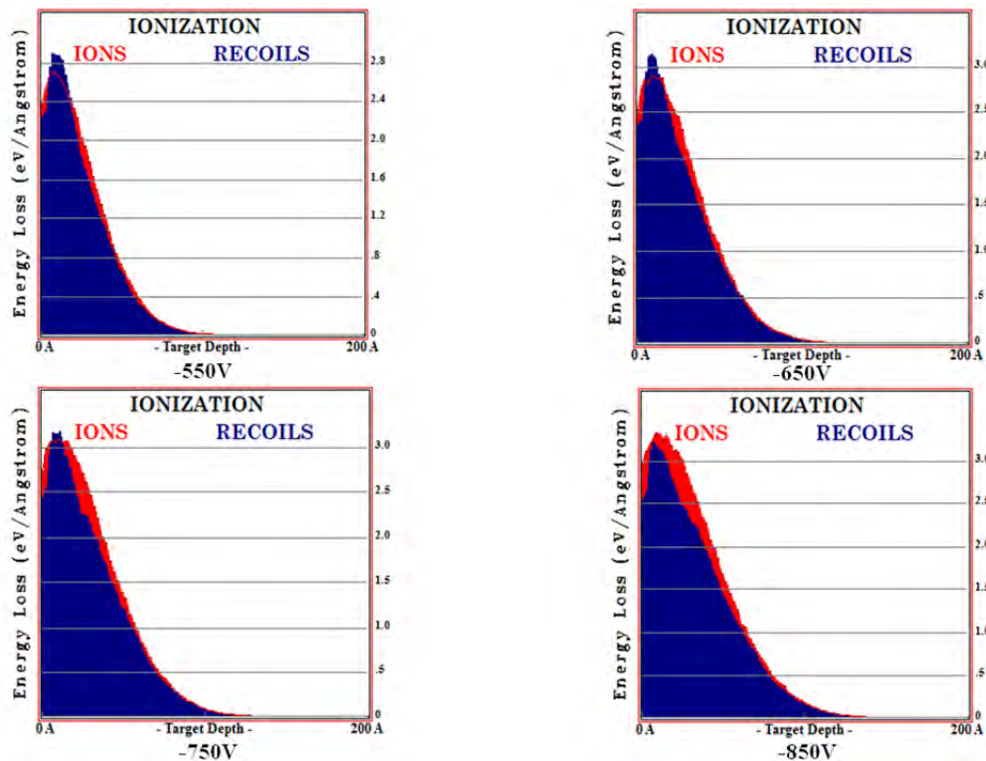


Figura 4. Simulação da energia perdida com íons e recoils.

A Figura 5 mostra o resultado do teste de desgaste e a Tabela 4 mostra o volume desgastado na esfera em cada ensaio, para cada condição. O comportamento de atrito das amostras pode ser visualizado na Figura 6.

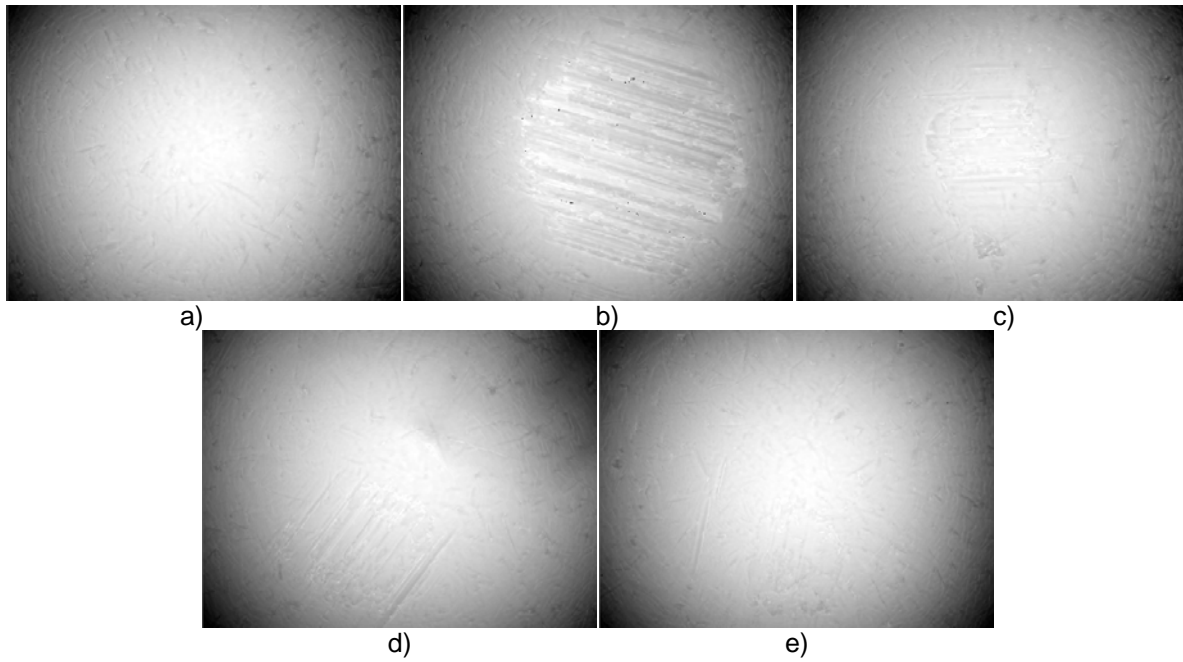


Figura 5. Imagens das superfícies da esfera antes e após o ensaio de desgaste para as diferentes tensões: a) Superfície não desgastada b) -550 V c) -650 V d) -750 V e) -850V. As imagens foram obtidas com ampliação de 50X e representam uma área de 0,069 mm².

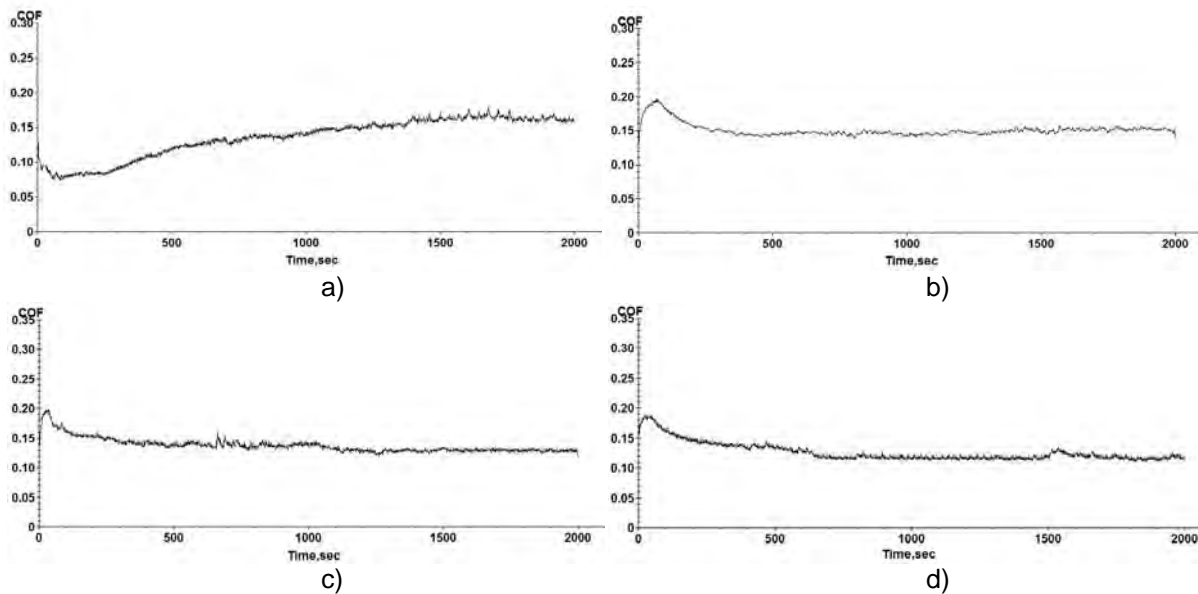


Figura 6. Coeficiente de atrito dos filmes de DLC para os filmes crescidos em diferentes tensões: a) -550 V, b) -650 V c) -750 V d) -850 V.

Tabela 4. Volume desgastado na esfera.

Tensão (V)	Volume desgastado (μm^3)
- 550	1.876,91
- 650	739,66
- 750	674,615
- 850	514,458

4 DISCUSSÃO

Por meio da espectroscopia Raman, dados sobre o caráter morfológico e a estrutura química do filme puderam ser obtidos. A Figura 1 mostra os espectros para os filmes de DLC obtidos com tensões de autopolarização de -550, -650, -750 e -850 V, verticalmente deslocados para melhor visualização e comparação. A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2, pode-se constatar que todos os filmes apresentaram aspecto diamante. No entanto, foi observado que os filmes depositados com tensões mais altas apresentam menor hidrogenação. Isto pode ser explicado por meio na análise do perfil de implantação e da energia de bombardeio. Com o aumento da tensão de polarização, a implantação se torna mais profunda e os íons mais energéticos, conforme verificado na simulação por meio do software, nas Figuras 3 e 4. O fato do bombardeio de íons ser mais energético leva à erosão preferencial do hidrogênio, e isto ocorre porque as ligações C-H são mais fracas do que as ligações C-C. Com o aumento da energia dos íons, ocorre a redução dos grupos sp^3CH_3 , e conseqüentemente uma maior fragmentação das moléculas de metano em grupos CH e CH_2 . A densidade atômica total aumenta e o conteúdo de hidrogênio diminui com o aumento da tensão. Desta forma, pode-se sugerir que com o aumento da tensão de autopolarização durante a deposição, os filmes tendem a ter a razão sp^3/sp^2 diminuída, o que é comprovado pelo deslocamento da banda G para valores maiores, e o aumento da razão I_D/I_G , conforme exposto na Tabela 1, onde se vê que a largura da banda D aumenta e a da banda G diminui com o acréscimo de tensão.

Observou-se um aumento na taxa de deposição para os valores mais elevados de tensão, isto é, para estes valores, o tempo necessário para se obter determinada espessura de filme é menor do que para valores mais baixos de tensão. Este aumento pode ser explicado pelo maior grau de dissociação/ionização do plasma em tensões mais altas, e conseqüentemente, maior presença de íons e radicais. Comportamento semelhante foi observado por Capote et al.⁽⁷⁾ Outro fator que deve ser levado em consideração é a contribuição dada pelo aumento da densidade de pontos de nucleação na superfície devido ao bombardeio de íons mais energéticos, conforme verificado na simulação pelo software. No entanto, o efeito da erosão física, ou *sputtering* é secundário, como visto na simulação.

A Tabela 3 mostra os resultados de tensão interna dos filmes em função da tensão utilizada. Os valores variam de 0,85 a 2,5 GPa. Foi observada a existência de um máximo no comportamento da tensão interna para os valores intermediários de -650 V e -750 V.

A partir do ensaio de esclerometria, dois aspectos importantes puderam ser constatados, no que diz respeito à aderência entre o carbono, a intercamada, e o substrato. A adesão entre o carbono e a intercamada de silício mostrou-se muito alta, uma vez que as trincas e delaminações evidenciaram a separação entre o conjunto filme/intercamada e o substrato, e não uma separação entre o filme e sua intercamada. Analisando-se os resultados obtidos, notou-se que, em geral, os filmes apresentaram uma aderência muito alta, exibindo sua primeira trinca numa faixa semelhante de carga crítica (entre 9-9,7 N), com exceção do filme crescido em -750 V, para o qual a carga crítica foi mais alta (16 N). Pode-se especular que esse aumento na aderência se dá pelo fato dessa condição de crescimento produzir um filme com densidade de defeitos menor do que as outras. No entanto, tendo em vista que existem outras variáveis que afetam a aderência, é necessário que um estudo

mais amplo seja realizado, e que mais variáveis sejam estudadas para que este fenômeno seja totalmente compreendido.

Por meio das simulações realizadas no programa SRIM/TRIM, pode-se reafirmar os resultados obtidos pela espectroscopia Raman. A Figura 3 mostra o alcance médio dos íons de carbono implantados na interface de silício. Os pontos em laranja representam as vacâncias criadas pelos íons de carbono na interface de silício ao colidirem com esses átomos, e os pontos verdes são as vacâncias causadas pelo recuo (*recoil*) dos átomos de silício. Portanto, percebe-se que o aumento da energia de implantação (tensão de autopolarização) provoca o aumento do alcance médio dos íons de carbono. Quando um íon de carbono atinge um átomo de silício, uma parte significativa da sua energia é transferida pelo princípio físico de colisão elástica entre duas partículas. A Figura 4 mostra que, com o acréscimo da tensão de autopolarização, uma parte significativa da energia dos íons de carbono transferidos para os átomos de silício diminui, e essa diferença de energia permanece com os íons de carbono, que possuem energia suficiente para serem implantados. A energia dos íons de carbono na tensão de -550 V é transferida quase totalmente para os átomos de silício, que são implantados por *recoil*. Já na tensão de -850 V, a energia dos íons de carbono é transferida parcialmente para os átomos de silício.

O ensaio de dureza mostrou que, para a faixa de tensão estudada, não existiram variações acentuadas na dureza das amostras com o aumento da tensão de autopolarização. A dureza dos filmes esteve em torno de 18 GPa. A partir da análise do ensaio de desgaste, pode-se constatar que o volume desgastado no contracorpo aumentou de acordo com o aumento da tensão. Concomitantemente a isso, observou-se que a hidrogenação do filme diminuiu com o acréscimo da tensão. A análise desses dois fatos em conjunto permite inferir que possivelmente existe a formação de um terceiro corpo, ou tribofilme com a realização do ensaio, e é um indicativo de que as propriedades são ligeiramente modificadas. Para valores mais baixos de tensão, existe maior densidade de hidrogênio no material, e também na superfície do mesmo. Isto provoca uma diminuição no coeficiente de atrito, o que também foi observado por Radi,⁽¹³⁾ e é especialmente verificado para o filme de -550 V. O estudo da influência da carga aplicada no coeficiente de atrito foi feito a partir do ensaio de desgaste, com o tempo de 2.000 segundos, ou 500 ciclos, em uma trilha de 4 mm. A Figura 6 mostra os gráficos de coeficiente de atrito dos filmes de DLC em função do tempo de ensaio. Pode-se observar que para as condições de crescimento de -650, -750 e -850 V, o coeficiente de atrito começa com um valor aproximado de 0,20 e após 75 ciclos, ou 300 segundos, cai para 0,15. A fase inicial que precede a estabilização do coeficiente de atrito é conhecida como período de *running-in* ou de estabilização do sistema corpo-contracorpo.⁽¹⁴⁾ Nesse período, ocorre a suavização das asperezas do corpo e contracorpo, fazendo com que a rugosidade dos mesmos seja diminuída, o que acarreta na redução do coeficiente de atrito. Para a tensão de -550 V observou-se que o coeficiente de atrito começa com um valor mais baixo, de aproximadamente 0,08 e depois de 250 ciclos, ou 1000 segundos se estabiliza no valor de 0,15. Isto mostra que houve a formação de terceiro-corpo devido à maior concentração de hidrogênio na superfície.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a influência da tensão de autopolarização no crescimento e nas propriedades dos filmes de DLC sobre o aço X45CrSi9:3. Os

resultados obtidos mostram que a estrutura, a composição, as propriedades tribológicas e mecânicas são dependentes da energia de bombardeio dos íons. A partir da espectroscopia Raman, pode-se constatar que o aumento da tensão de autopolarização provoca uma diminuição na porcentagem de hidrogênio do filme, além do aumento da relação I_D/I_G e diminuição da razão sp^3/sp^2 . No entanto, a diminuição da razão sp^3/sp^2 para esta faixa de tensão (-550 a -850 V) não é muito significativa, e as propriedades mecânicas, como a dureza do filme não apresentaram mudanças expressivas. Os ensaios de desgaste mostraram que o desgaste na esfera diminuiu com o aumento da energia de bombardeio dos íons. Isto é um indicativo de que as propriedades são ligeiramente modificadas. De uma forma geral, observou-se que a aderência dos filmes foi elevada.

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que o aço X45CrSi9:3 pode ser revestido com filmes de DLC na faixa de tensão de autopolarização estudada, pois observou-se que as propriedades sofrem pequenas alterações e a aderência dos filmes é alta, embora seja desejado estudar as melhores condições de crescimento do filme de DLC neste material, e realizar uma investigação em um maior intervalo de tensão de autopolarização.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Fapesp pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 SAE J775 – Engine Poppet valve Information Report – SAE International, Surface Vehicle Information Report – Issued – 1961-06, p. 20, revised 2004-11.
- 2 ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*, v.37, p.129-281, 2002.
- 3 GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials*, v.8, p.428-434, 1999.
- 4 TRAVA-AIROLDI, V.J. et al. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v.516, p.4011-4017, 2008.
- 5 CAPOTE, G. *Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres* – Rio de Janeiro. 181p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.
- 6 BONETTI, L.F. et al. Adherent a-C:H films deposited by IBAD method. *Brazilian Journal of Vacuum Applications*, v.25, n.4, p.227-231, 2006.
- 7 CAPOTE, G. et al. Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method. *Brazilian Journal of Vacuum Applications*, v. 25, n. 4, p.209-213, Sept. 2006.
- 8 BONETTI, L.F. et al. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. *Thin Solid Films*, v.515, p.375-379, 2006.
- 9 TRAVA-AIROLDI, V.J. et al. Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by enhanced and low-cost pulsed-DC discharge. *International Journal of Surface Science and Engineering*, v.1, n.4, p.417-427, 2007.
- 10 ZIEGLER, J.F.; ZIEGLER, M.D.; BIRSACK, J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 p.1818-1823, 2010.
- 11 CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review*, v.72, p.085401-1 – 085401-14, 2005.

- 12 PENG, X. L.; CLYNE, T. W. Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates. *Diamond and Related Materials*, v.7, p.944-950, 1998
- 13 RADI, P. A. *Triboquímica analítica: Estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes a base de carbono*. 2012. 162f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.
- 14 COSTA, R. P. C. *Estudo da lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica*. 2010. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais). - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.