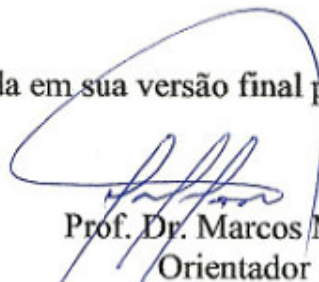


Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

Leandro Lameirão Ferreira

**INFLUÊNCIA DA CAMADA SUPERFICIAL DE SiO_x E DA
INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE
NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE DLC**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Marcos Massi
Orientador

Prof. Dr. Luis Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Ferreira, Leandro Lameirão.

Influência da camada superficial de SiOx e da incorporação de nanopartículas de diamante nas propriedades de filmes de DLC/ Leandro Lameirão Ferreira.

São José dos Campos, 2016.
112f.

Tese de doutorado – Física, Área de Física de Plasmas - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016.
Orientador: Prof. Dr. Marcos Massi.

1. Filmes Finos. 2. Tribologia. 3. Corrosão. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FERREIRA, Leandro Lameirão. **Influência da camada superficial de SiOx e da incorporação de nanopartículas de diamante nas propriedades de filmes de DLC.** 2016. 112f. Tese de doutorado em Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

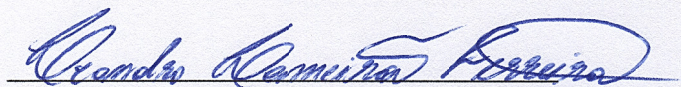
CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Leandro Lameirão Ferreira.

TÍTULO DO TRABALHO: **Influência da camada superficial de SiOx e da incorporação de nanopartículas de diamante nas propriedades de filmes de DLC.**

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2016.

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).



Leandro L. Ferreira.

Willibaldes Silveira de Souza, 116, Jardim Sofia.
CEP 89223- 380– Joinville – SC.

**INFLUÊNCIA DA CAMADA SUPERFICIAL DE SiO_x E DA
INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE
NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE DLC**

Leandro Lameirão Ferreira

Composição da Banca Examinadora:

| | | | |
|--------------------------------------|-------------------|---|------------|
| Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho. | Presidente. | - | ITA. |
| Prof. Dr. Marcos Massi. | Orientador . | - | UPM e ITA. |
| Prof. Dr. Luis Cesar Fontana. | Membro Externo. | - | UDESC. |
| Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim. | Membro Interno. | - | ITA. |
| Prof. Dr. João Paulo Barros Machado. | Suplente Externo. | - | INPE. |

ITA

À minha esposa Alessandra Moreira.

Agradecimentos

A Deus por me dar uma vida, sabedoria, alegria, felicidade, família e por me compreender.

Agradeço a minha esposa pelas sábias palavras em momentos de preocupação.

Aos meus pais João Ferreira Neto e Lúcia Lameirão Ferreira, a minha irmã Luciana Lameirão
Ferreira por todo companheirismo.

Ao meu orientador prof. Dr. Marcos Massi pela amizade, cooperação e ensinamentos.

Ao prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho pelo ensinamento nos processos experimentais
empregados nesta tese.

Ao prof. Dr. Ricardo Antonio de Simone Zanon da UDESC/CCT (Universidade do Estado de
Santa Catarina / Centro de Ciências Tecnológicas) por ter cooperado para o meu ingresso no
curso de doutorado.

Ao Bacharel em direito Daniel Gremaschi Fiorotto pelo companheirismo.

Ao Me. Roberson José da Silva pela grande ajuda com manutenção de equipamentos eletrônicos
no laboratório.

À técnica Priscila Leite da UNIVAP pela colaboração com a técnica de EDS.

Ao Dr. Luis Bonetti da CVD Vale pela cooperação com equipamentos eletrônicos e manutenção.

À Dra. Sara Fernanda Fissmer pelo ensino para operação do reator com processo de PECVD.

À Dra. Polyana Alves Radi Gonçalves pela ajuda nas caracterizações dos filmes finos.

Ao Dr. Fabiano Pinto Pereira pelas sugestões técnicas para produção de filmes finos.

Ao Dr. Tiago Moreira Bastos Campos pelas sugestões técnicas para aplicação em laboratório.

Ao prof. Dr. Abel André Cândido Recco da UDESC/CCT (Universidade do Estado de Santa
Catarina / Centro de Ciências Tecnológicas) pela cooperação na caracterização da nanodureza
dos filmes de DLC.

À profa. Dra. Lúcia Vieira Santos pelo ensino, sugestões, caracterizações e colaborações.

Ao Dr. João Paulo Barros Machado do INPE pela cooperação na caracterização dos filmes de DLC por espectroscopia Raman e das nanopartículas de diamante por meio de difração de raio-x.

Ao prof. Dr. Vladmir Trova Airoidi e ao prof. Dr. Evaldo José Corat do INPE, por disponibilizarem o uso de equipamentos para caracterização dos filmes finos.

Agradecimento especial faço ao ITA por ter dado toda a infraestrutura necessária para a realização desta tese.

Ao CNPq, AEB (Agência Espacial Brasileira), FAPESP e CAPES pelos recursos financeiros que apoiaram a execução deste projeto.

Ao INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) pelas caracterizações realizadas.

A UNIVAP (Universidade do Vale do Paraíba) pelo uso do tribômetro usado nas análises tribológicas dos filmes e do microscópio eletrônico de varredura.

“Eu quero conhecer os pensamentos de Deus; o resto são detalhes.”

(Albert Einstein).

Resumo

Neste trabalho filmes de DLC foram depositados sobre substratos de Ti6Al4V pela técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) com uma fonte DC-pulsada, com o objetivo verificar sua aplicabilidade como recobrimento de peças usadas em dispositivos do setor aeroespacial. Foram crescidos filmes de DLC puro, DLC com nanopartículas de diamante e DLC puro recoberto com fina camada rica em silício. O objetivo desta camada de topo foi aumentar a resistência contra a corrosão por oxigênio atômico, a fim de satisfazer os requisitos de lubrificante sólido em Low Earth Orbit (LEO). Os filmes produzidos foram avaliados com as técnicas de perfilometria óptica, espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), espectroscopia Raman, *scratching test* e nanoindentação. A resistência à corrosão dos filmes foi avaliada usando um plasma de oxigênio produzido num reator do tipo Reactive Ion Etching (RIE). O principal resultado desta tese relaciona-se ao filme de SiO_x-DLC que apresentou taxa de corrosão com duas ordens de grandeza menor do que o DLC puro.

Abstract

In this work DLC films were deposited on Ti6Al4V substrates by PECVD technology (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) with a DC-pulsed source, in order to check their use for covering parts used in aerospace devices. The films grown were pure DLC, DLC doped with nanoparticles of pure diamond, and DLC coated with a thin layer rich in silicon. The purpose of this top layer is increased resistance against corrosion by atomic oxygen to satisfy the requirements of a solid lubricant in Low Earth Orbit (LEO). The films produced were evaluated with the techniques of optical profilometry, energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), Raman spectroscopy, scratching test and nanoindentation. The corrosion resistance of the films was evaluated using an oxygen plasma produced in a Reactive Ion Etching (RIE) type reactor. The main result of this thesis is that the SiO_x-DLC film showed a corrosion rate two orders of magnitude lower than pure DLC.

Sumário

| | |
|---|------|
| Lista de Abreviaturas e Siglas | xiii |
| Lista de símbolos | xvii |
| 1 INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1 Objetivos | 24 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 2.1 O substrato: liga de Ti6Al4V | 25 |
| 2.2 Características tribológicas relacionadas a Solda Fria | 25 |
| 2.3 Lubrificantes para ambientes espaciais | 27 |
| 2.4 Bissulfeto de molibdênio | 27 |
| 2.5 Filmes de carbono tipo diamante (DLC) | 29 |
| 2.6 Materiais para Intercamada | 31 |
| 2.7 Nanopartículas de diamante | 33 |
| 2.8 Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD) | 33 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 Sistema de Deposição | 35 |
| 3.1.1 Parâmetros de Deposição | 38 |
| 3.2 Sistema e Parâmetros de Corrosão | 42 |
| 3.3 Técnicas usadas para caracterização dos filmes | 45 |
| 3.3.1 Análise da Adesão | 46 |
| 3.3.2 Perfilômetro Óptico | 47 |
| 3.3.3 Espectroscopia Raman | 48 |
| 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) | 50 |
| 3.3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM) | 50 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.3.6 | Dureza, módulo de Young, coeficiente de atrito e desgaste | 52 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 56 |
| 4.1 | Filmes de DLC puros (Estudo A) | 56 |
| 4.1.1 | Adesão dos filmes de DLC no substrato de Ti6Al4V | 56 |
| 4.1.2 | Espessura dos filmes de DLC | 58 |
| 4.1.3 | Espectroscopia RAMAN dos filmes de DLC | 59 |
| 4.1.4 | Porcentagem de hidrogênio nos filmes de DLC | 61 |
| 4.2 | Estudo das etapas de crescimento do filme de DLC-500 | 62 |
| 4.2.1 | Coeficiente de atrito médio das interfaces de DLC-500 | 63 |
| 4.2.2 | Composição química | 65 |
| 4.3 | Filmes de DLC com Nanopartículas de Diamante (Estudo B) e Deposição de Camada Protetora a Base de Silício Sobre os Filmes de DLC (Estudo C). | 67 |
| 4.3.1 | Aderência dos filmes ao substrato..... | 67 |
| 4.3.2 | Taxa de corrosão | 68 |
| 4.3.3 | Espessura..... | 71 |
| 4.3.4 | Rugosidade e morfologia | 72 |
| 4.3.5 | Dureza e módulo de Young..... | 77 |
| 4.3.6 | Espectroscopia Raman | 79 |
| 4.3.7 | Porcentagem de hidrogênio..... | 81 |
| 4.3.8 | Composição química..... | 82 |
| 4.3.9 | Fator de desgaste do filme (F_f) e da esfera (F_e)..... | 83 |
| 4.3.10 | Coeficiente de atrito | 86 |
| 5 | Conclusões | 89 |
| 6 | Trabalhos Futuros | 90 |
| 7 | Produção bibliográfica..... | 91 |
| 7.1 | Artigos científicos publicados | 91 |
| 7.2 | Patente publicada na Revista de propriedade industrial (RPI)..... | 92 |

| | | |
|-----|------------------------------|----|
| 7.3 | Participação de eventos..... | 92 |
| 8 | REFERÊNCIAS..... | 94 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

| | |
|---------------------------------|--|
| AEB. | Agência espacial brasileira. |
| AFM. | Microscopia de Força Atômica. |
| Al. | Relativo ao alumínio. |
| Ar ⁺ . | Relativo aos íons de argônio. |
| BRA. | Brasil. |
| C. | Relativo ao carbono. |
| C ₂ H ₆ . | Relativo ao gás de etano. |
| CAN. | Canadá. |
| CAPES. | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. |
| CCT. | Centro de ciências tecnológicas. |
| CD. | Nanopartículas de diamante. |
| CETR. | Incorporação central para tribologia (<i>center for tribology inc.</i>). |
| CH ₄ . | Relativo ao gás de metano. |
| CHN. | China. |
| CNPq. | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. |
| COF. | Coeficiente de atrito. |

| | |
|------------------|---|
| Cr. | Relativo ao cromo. |
| CVD. | Deposição química a vapor. |
| DC. | Corrente contínua. |
| DLC. | Carbono tipo diamante. |
| EDS. | Espectroscopia de energia dispersiva de raios X. |
| ERP. | Europa. |
| ESA. | Agência espacial europeia. |
| FAPESP. | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. |
| H ₂ . | Relativo ao gás de hidrogênio. |
| HiPIMS. | Plasma pulsado de alta frequência. |
| HMDSO. | Relativo ao reagente químico hexametildisiloxane. |
| Inc. | Incorporação industrial. |
| IND. | Índia . |
| INPE. | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. |
| IP&D. | Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. |
| ISR. | Israel. |
| ITA. | Instituto Tecnológico de Aeronáutica. |
| JPN. | Japão. |

| | |
|---------------------|--|
| KOR. | Koréia do sul. |
| LAS. | Laboratório Associado de Sensores e Materiais. |
| LEO. | Baixa orbita terrestre (<i>Low Earth Orbit</i>). |
| LPP. | Laboratório de Plasma e Processos. |
| MCD. | Multicamadas de diamante. |
| MEV. | Microscopia eletrônica de varredura. |
| MO. | Micro-ondas. |
| Mo. | Relativo ao molibdênio. |
| MoS ₂ . | Bissulfeto de molibdênio. |
| MPCVD. | Deposição química na fase vapor por plasma de micro-ondas. |
| NASA. | Administração nacional da aeronáutica e espaço. |
| NbSe ₂ . | Nióbio disseleneto. |
| NCD. | Diamante nanocristalino. |
| O ₂ . | Relativo ao gás de oxigênio. |
| PAPVD. | Deposição física na fase vapor assistida por plasma. |
| PECVD. | Deposição química na fase vapor assistida por plasma. |
| PFPE. | Perfluoropoliéter. |
| RF. | Rádio frequência. |

| | |
|--------------------|--|
| RIE. | Reator de corrosão a plasmas por íons energéticos. |
| RUS. | Rússia. |
| S. | Relativo a enxofre. |
| S ₂ . | Relativo a planos de sulfeto. |
| Si. | Relativo ao silício. |
| SiO _x . | Relativo a óxido de silício. |
| Ti. | Relativo ao titânio. |
| Ti6Al4V. | Liga de titânio alumínio vanádio. |
| TiC. | Carboneto de titânio. |
| UDESC. | Universidade do estado de Santa Catarina. |
| UHV. | Ultra alto vácuo. |
| UMT. | Tribômetro mecânico universal (<i>Tribometer Universal Mechanical Tester</i>). |
| UNIVAP. | Universidade do Vale do Paraíba. |
| USA. | Estados Unidos. |
| V. | Relativo ao vanádio. |
| W. | Relativo ao tungstênio. |
| WS ₂ . | Bissulfeto de tungstênio. |
| XRD. | Difratograma de raios X. |

Lista de símbolos

| | |
|--------------------|---|
| Å. | Ångström. |
| A. | Área de contato, relacionado ao ensaio de dureza. |
| E. | Energia, relacionado aos conceitos de EDS. |
| E. | Módulo de Young, relacionado ao ensaio de dureza. |
| F. | Força do ensaio de AFM. |
| F _e . | Fator de desgaste relacionado a esfera. |
| F _f . | Fator de desgaste relacionado ao filme. |
| F _{max} . | Força máxima relacionado ao ensaio de dureza. |
| F _n . | Fator de desgaste. |
| F _z . | Carga que atua na direção perpendicular a amostra, no ensaio de riscamento. |
| [f]. | Fator com magnitude de 10 ⁴ , relacionado a porcentagem de hidrogênio. |
| h. | Constante de Planck, relacionado aos conceitos de EDS. |
| H. | Dureza. |
| H/E. | Razão entre dureza e módulo de Young. |
| H [%]. | Porcentagem de hidrogênio. |
| h _c . | Profundidade de contato, relacionado ao ensaio de dureza. |

| | |
|----------------------|--|
| h_{\max} . | Valor máximo de profundidade, relacionado ao ensaio de dureza. |
| h_p . | Profundidade de recuo recuperado, relacionado ao ensaio de dureza. |
| I (G). | Pico da banda G, relacionado a porcentagem de hidrogênio. |
| I_D/I_G . | Razão entre as áreas das bandas D e G, relacionado a espectroscopia Raman. |
| L. | Carga aplicada relativo ao ensaio de desgaste. |
| L_c . | Carga crítica, relacionado ao ensaio de riscamento. |
| L_{c1} . | Carga crítica relacionado a falha adesiva, relativo ao ensaio de riscamento. |
| l_m . | Intervalo de avaliação da rugosidade. |
| l_n . | Comprimento da trilha relacionado ao ponto de carga crítica. |
| L_{start} . | Pré-carga . |
| m. | Derivada da curva do declive do fundo de fotoluminescência. |
| °C. | Grau celsius. |
| Ra. | Rugosidade média. |
| UR. | Umidade relativa. |
| V_D . | Volume desgastado relacionado ao ensaio de desgaste. |
| X_{rate} . | Velocidade da ponta de diamante Rockwell-C para fazer o riscamento. |
| y_i . | Módulos das alturas de profundidades de picos e vales respectivamente. |
| y_n . | Módulos das alturas e vales, relacionado ao ensaio de rugosidade. |

- Z. Número atômico, relativo ao ensaio de EDS.
- α . Fase da estrutura hexagonal, relacionado a propriedade da liga de titânio.
- β . Fase da estrutura cúbica de corpo centrado, relacionado a liga de titânio.
- Δx . Distância da trilha de desgaste.
- v. Frequência eletromagnética, relacionado aos conceitos de EDS.
- π . Ligação fraca, relacionado as hibridizações.
- ρ . Densidade, relacionado a concentração de nanopartículas de diamante.
- σ . Ligação forte, relacionado as hibridizações.
- (^o). Apóstrofo.

1 INTRODUÇÃO

Os investimentos da Agência Espacial Brasileira (AEB) em programas espaciais até 2009 ultrapassaram 300 milhões de reais [1, 2, 3]. Desde 2013, o desenvolvimento de recursos humanos foram estendidos e o plano espacial brasileiro prevê investimentos da ordem de 9,1 bilhões de reais até 2021. O orçamento de 47% tem sido destinado a uma série de missões espaciais, 26% para infraestrutura e 17% para projetos [4].

Em um contexto geral, os grandes projetos do setor aeroespacial são financiados pelos governos dos países mais ricos do mundo [5, 6, 7]. Os gastos governamentais em programas espaciais no mundo em 2009, ultrapassou US\$ 65 bilhões [1]. Conforme o índice de competitividade espacial, o Brasil (BRA) está em 10º lugar no indicador, Figura 1.

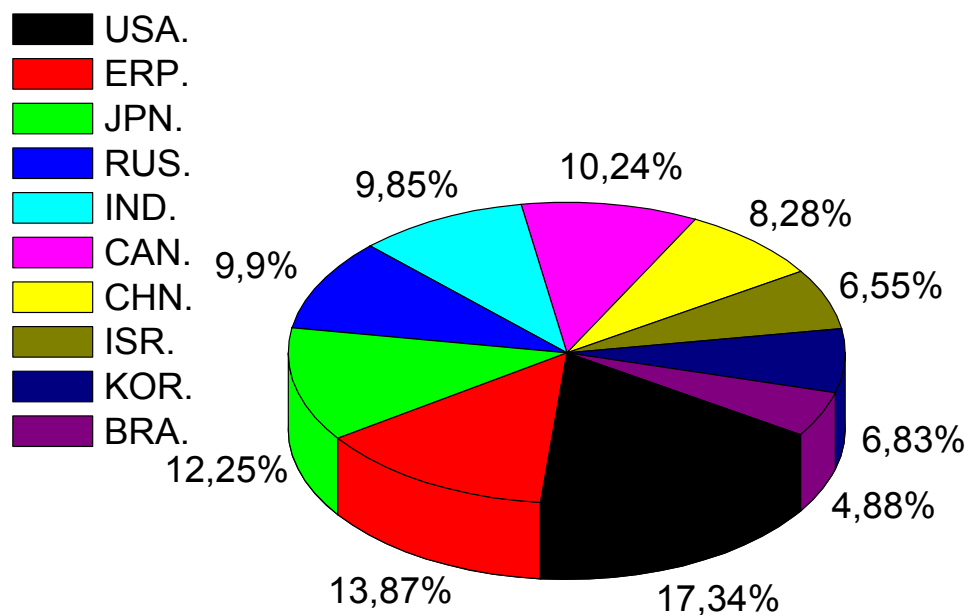


Figura 1 - Relação dos investimentos na área espacial feitas pelos Estados Unidos (USA), Europa (ERP), Japão (JPN), Rússia (RUS), Índia (IND), Canadá (CAN), China (CHN), Israel (ISR), Coréia do Sul (KOR) e Brasil (BRA). A imagem foi adaptada de [1].

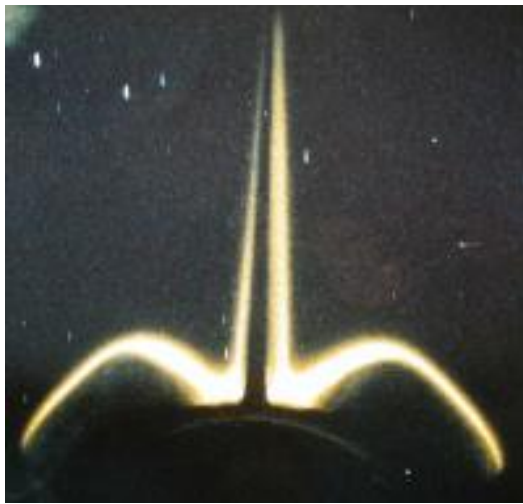
Os satélites são empregados para transmissão de informações meteorológicas, de comunicação, missões científicas e tecnológicas, assim, é necessário que parte dos recursos sejam

destinados aos seus desenvolvimentos. No entanto todo esforço e investimentos feitos em um projeto de um determinado satélite podem ser perdidos, devido a eventuais problemas tribológicos que podem ocorrer em suas peças móveis. A falta de lubrificação sólida em peças dos dispositivos móveis, por exemplo, pode comprometer o sucesso de uma missão ou vidas em caso de naves tripuladas. Como exemplo, Nelson Salgado afirmou em 2012, que as perdas financeiras podem chegar a 200 milhões de dólares se um painel de satélite não se abrir [8]. Assim a busca por filmes com características capazes de minimizar problemas com lubrificação tem se tornado o alvo de inúmeras investigações científicas [9, 10, 11, 12, 13].

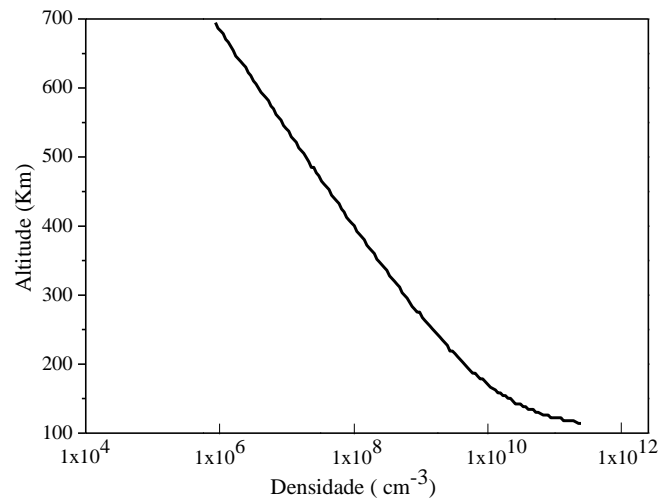
Entre os filmes usados para este fim destacam-se o bissulfeto de molibdênio (MoS_2) e o carbono tipo diamante (DLC), que é definido como uma forma metaestável do carbono [14].

O uso de filmes de DLC em aplicações espaciais tem sido promissor, devido a sua capacidade de atuar como lubrificante sólido. Entende-se por "lubrificação", o processo no qual uma substância promove o deslizamento entre duas superfícies em movimento [15]. Lubrificantes sólidos quando aplicados em ambientes de baixa pressão, como no espaço, minimizam o fenômeno de solda fria.

A utilização de recobrimentos que possuem características lubrificantes teve início na década de 70, com os filmes de MoS_2 . Entretanto aplicações específicas que demandam grandes intervalos de tempo em uso, acima de 10 anos, ainda carecem de estudos a respeito da durabilidade dos filmes [16]. Nesse contexto os filmes de DLC podem ser utilizados como, por exemplo, lubrificante de peças articuláveis de satélites. Apesar da alta eficiência do DLC para esse propósito, o bombardeamento que ele sofre por oxigênio atômico quando o satélite está em ambiente de baixa órbita (200 a 750 km), produz erosão no material [17, 1], reduzindo significativamente seu tempo de vida. Como exemplo e ilustração, a Figura 2 (a) apresenta a cauda de um ônibus espacial iluminada, devido ao decaimento radioativo de elétrons dos átomos de oxigênio. Já a Figura 2 (b) mostra a variação da densidade do oxigênio em diferentes altitudes [18].



(a)



(b)

Figura 2 – (a) Cauda do ônibus espacial iluminada por excitação de elétrons de átomos de oxigênio, em baixa órbita terrestre. A imagem foi adaptada de [19]. (b) Densidade atmosférica de oxigênio em função da altitude. A imagem foi adaptada de [20].

O estudo de lubrificação sólida com a introdução de nanopartículas com densidades controladas, apresenta um desafio relevante do ponto de vista científico e tecnológico.

A qualidade da adesão pode ser melhorada por meio da incorporação de intercamadas. Em geral os trabalhos científicos fazem uma análise a respeito da adesão real [21], que é definida como a adesão que engloba os efeitos ou defeitos relacionados aos eventos de fratura e ligação interatômica. A adesão real é facilmente medida por meio do ensaio de riscamento (*scratch test*).

Como exemplo prático de problemas de lubrificação em dispositivos espaciais, temos o caso das avarias sofridas pela sonda Galileu. Após o retorno da sonda à Terra, Miyoshi descreveu as caracterizações de materiais utilizados na sonda Galileu lançada em 1989, na direção de Júpiter. Quando estava a menos de dois anos de viagem a maior antena de 4,8 m, passou a ser implantada, mas apresentou resistência para ser aberta totalmente [22], Figura 3. As Figuras 3 (a), (b) e (c) apresentam a sonda Galileu, com a antena de alto ganho aberta, fechada e liberada do ônibus espacial, respectivamente. A investigação apontou que o pino de Ti6Al4V, não se movimentava devido a problemas de lubrificação, Figura 3 (d). A missão Galileu não foi totalmente comprometida graças a antena de baixo ganho combinada por avanços de transmissão de dados.

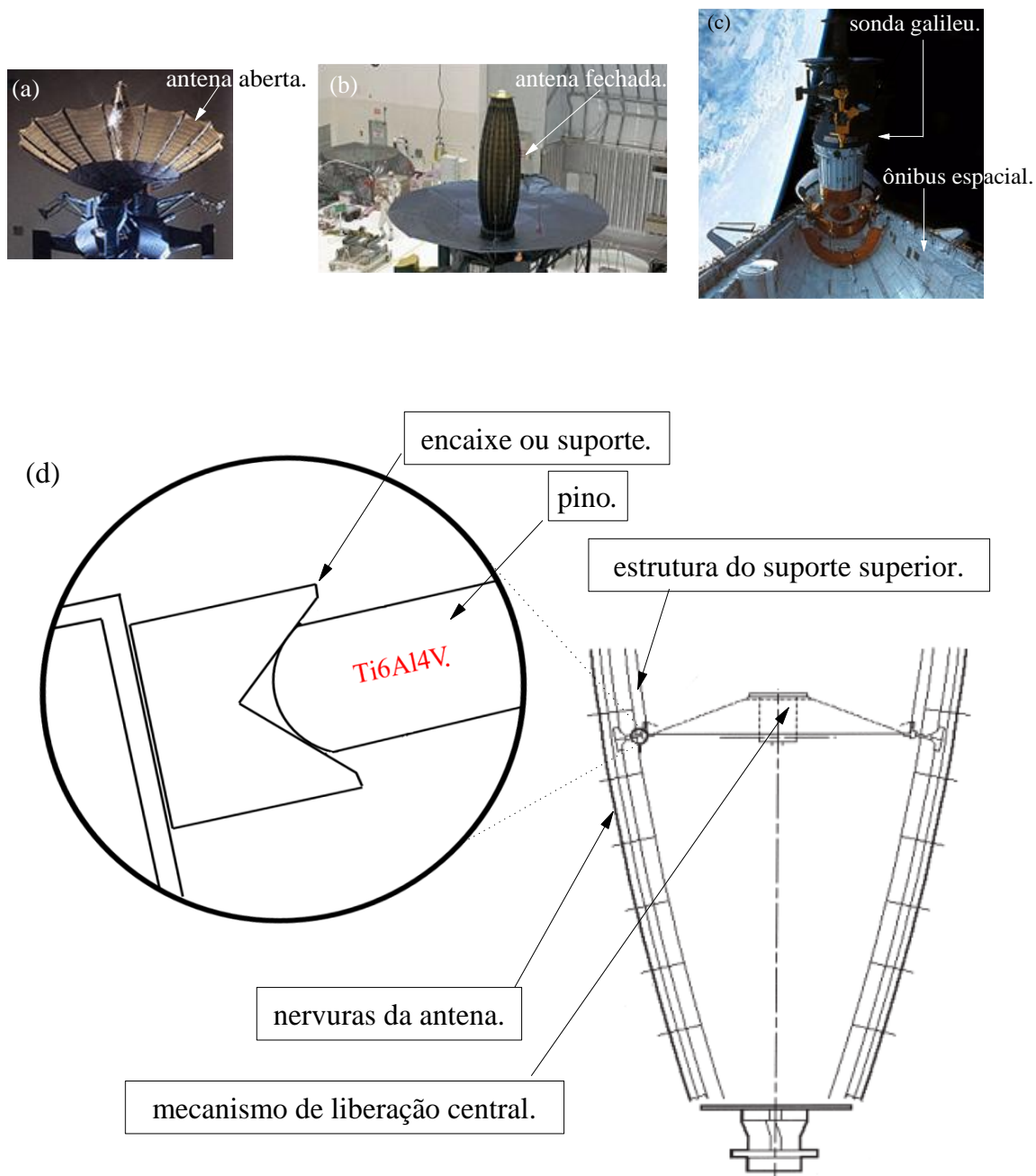


Figura 3 - (a) Sonda galileu com a antena de auto ganho aberta. A imagem foi adaptada de [23]. (b) Sonda com a antena fechada. A imagem foi adaptada de [24]. (c) Sonda galileu liberada do ônibus espacial. A imagem foi adaptada de [24]. (d) Esquema do pino de Ti6Al4V, que não se movimentou durante a fase de abertura da antena quando estava próximo a Júpiter. A imagem foi adaptada de [22].

A imagem esquemática da antena a direita, Figura 3 (d), foi ampliada apenas na região onde se encontra o pino de Ti6Al4V, que é uma peça cilíndrica posicionada sobre um suporte. O pino serve para articular as nervuras da antena de alto ganho de sinal [25].

Nesse contexto, a prioridade inicial do estudo realizado nesta tese foi depositar filmes de DLC sobre o substrato de Ti6Al4V, em diferentes temperaturas e avaliar a adesão do filme sobre o substrato. Em parte nos filmes de DLC foram adicionadas nanopartículas de diamante, a fim de proteger o filme contra corrosão de oxigênio. Com esse objetivo também foi realizado um estudo sobre o efeito do recobrimento dos filmes de DLC com uma fina camada de DLC, com óxido de silício. Com isso os filmes ficaram duas ordens de grandeza mais resistentes à oxidação que os filmes sem a camada protetora, sendo uma das contribuições desta tese.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho insere-se no emprego da tecnologia de plasmas para a deposição de filmes finos sobre a liga de Ti6Al4V, para aplicações espaciais. Para isso os seguintes objetivos foram almejados:

- Otimização do processo de produção de filmes de DLC pela técnica PECVD;
- Estudo da produção de camada entre o filme de DLC e o substrato, que propicie adequada adesão entre ambos;
- Estudo da influência da incorporação de nanopartículas de diamante no filme de DLC e sobre suas qualidades tribológicas;
- Estudo da influência da incorporação de silício, na parte superior do filme de DLC, para a redução da taxa de erosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O substrato: liga de Ti6Al4V

A liga metálica, Ti6Al4V, é utilizada industrialmente desde 1960, constituída majoritariamente por titânio (Ti), alumínio (Al) e vanádio (V). Sob temperaturas próximo a 600 °C, a liga apresentou formação de uma camada de alumínio próximo a superfície, Figura 25, fatos relacionados foram referenciados através do trabalho de Zepka e outros autores [26, 27, 28, 29]. Os valores de concentração (%) da liga encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1- Características dos elementos químicos existentes na liga Ti6Al4V [30].

| Elementos químicos. | C | Si | Mo | Ni | Al | V | Zr | Fe | Ti |
|----------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Concentração (%). | 0,03 | 0,01 | 0,007 | 0,013 | 6,33 | 4,32 | 0,002 | 0,052 | 89,19 |

No caso das aplicações espaciais, a liga de Ti6Al4V vem sendo usada, por exemplo, em partes móveis de satélites [31, 32, 33, 34], por ser resistente às forças mecânicas e de baixa densidade quando comparadas com outros metais. Entretanto surge na interface das peças móveis o fenômeno denominado solda fria [35].

2.2 Características tribológicas relacionadas a Solda Fria

Para fins práticos, algumas superfícies de materiais ainda que não estejam soldadas podem estar sob influência de solda fria, que ocorre a temperatura ambiente [36]. Esse evento físico acontece em ordem nanométrica, apesar de existirem avaliações simples que constatem sua existência apenas quando o fenômeno de solda é perceptível. A solda fria é um fenômeno espontâneo e ocorre em quatro etapas, a primária é a de contato entre materiais; a secundária é definida pela adesão [37, 35]; a terciária, se caracteriza com a coesão entre materiais e por fim

ocorre um rearranjo atômico [38, 39]. A investigação das causas do surgimento de solda fria foram realizadas por Yang Lu [39], que utilizou nanofios de ouro sob baixa pressão. Após a aproximação dos fios eles se uniram em menos de dois minutos formando uma peça única e quando o fio era rompido ele quebrava distante da região de solda fria. A Figura 4 (a), mostra o contato entre os fios de ouro e a Figura 4 (b), a rede cristalina reconstruída.

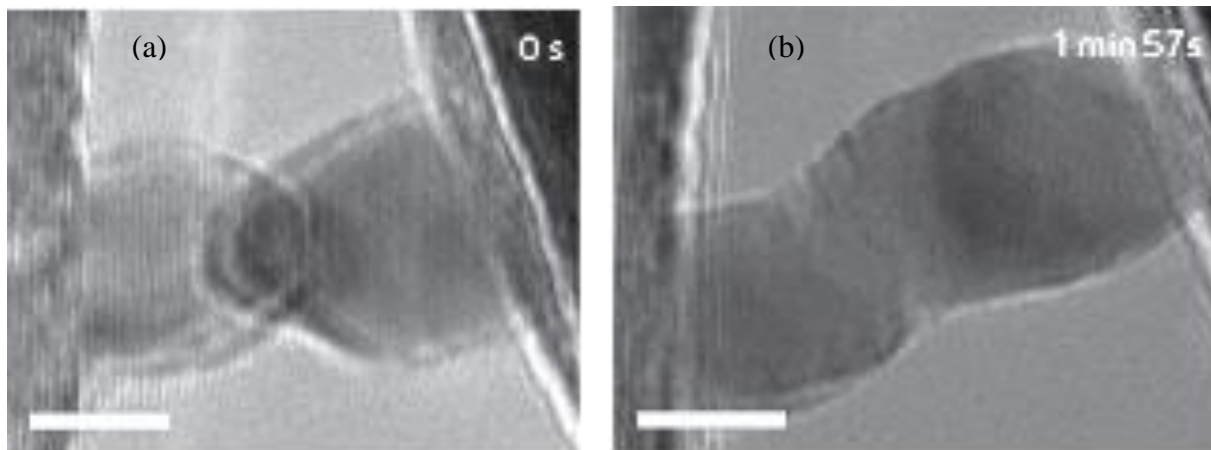


Figura 4 - (a) Contato entre os fios de ouro. (b) Rede cristalina reconstruída. A solda dos nanofios de ouro ocorreu em 117 segundos. A barra branca abaixo e a esquerda das imagens têm 5 nm. As imagens foram adaptadas de [39].

A solda fria em órbita LEO pode causar a união de peças com funções móveis havendo transferência de matéria entre superfícies durante o contato, conforme Miyoshi informou [22, 35], no entanto, há materiais que superam esse problema. Os filmes de DLC ao serem testados em ultra alto vácuo (UHV), não promoveram solda fria, conforme Santos afirma [9, 40]. Além disso sulcos profundos no filme de DLC minimizam a solda fria podendo eliminá-la [9].

Os filmes finos empregados em ambientes espaciais para fins de lubrificação devem ser bem aderidos ao substrato. Assim, para a escolha do material deve-se avaliar a frequência de sua utilização, a área de exposição ao ambiente corrosivo, a altitude da órbita e o tempo de duração da missão. Os materiais usados no recobrimento das ligas de titânio devem apresentar propriedades tribológicas que maximizem seu tempo de vida. Entre os materiais usados para esta finalidade destaca-se o bissulfeto de molibdênio (MoS_2). Filmes de carbono tipo diamante (DLC) são uma alternativa promissora para esta finalidade.

2.3 Lubrificantes para ambientes espaciais

Os lubrificantes aplicados em ambientes espaciais incluem óleos minerais, silicones, ésteres, perfluoropoliéter (PFPE) que é um polímero e hidrocarboneto sintético (Pennzane) [41]. Os lubrificantes líquidos diferem em alguns aspectos dos lubrificantes sólidos, devido a evaporação sob variação de temperatura em ambientes espaciais e indesejáveis lubrificações de componentes ópticos.

Os lubrificantes sólidos são uma alternativa quando aplicados em retentores, peças articuláveis de antena de satélite de estações espaciais, buchas, elementos de rolamento e evitam inclusive o surgimento do fenômeno de solda fria [42, 43].

Os lubrificantes sólidos espaciais mais comuns são MoS_2 , bissulfeto de tungstênio (WS_2), nióbio disseleneto (NbSe_2) e o carboneto de titânio (TiC) aplicados em componentes de naves espaciais desde 1970 a 1980. Mais recentemente têm-se estudado a viabilidade de se usar para esta finalidade filmes de DLC incorporados com nitrogênio, flúor, silício e metais [10].

2.4 Bissulfeto de molibdênio

O bissulfeto de molibdênio é um cristal com estrutura hexagonal, com estequiometria (MoS_2) e com estruturas lamelares de molibdênio (Mo) entre camadas de sulfeto (S_2) [44]. Esse conjunto de estruturas na sua vizinhança tem ligação fraca de Van der Waals, que é menor que a interação entre os átomos de enxofre (S) com o molibdênio, no qual coexistem as forças fortes ou ligações covalentes, Figura 5.

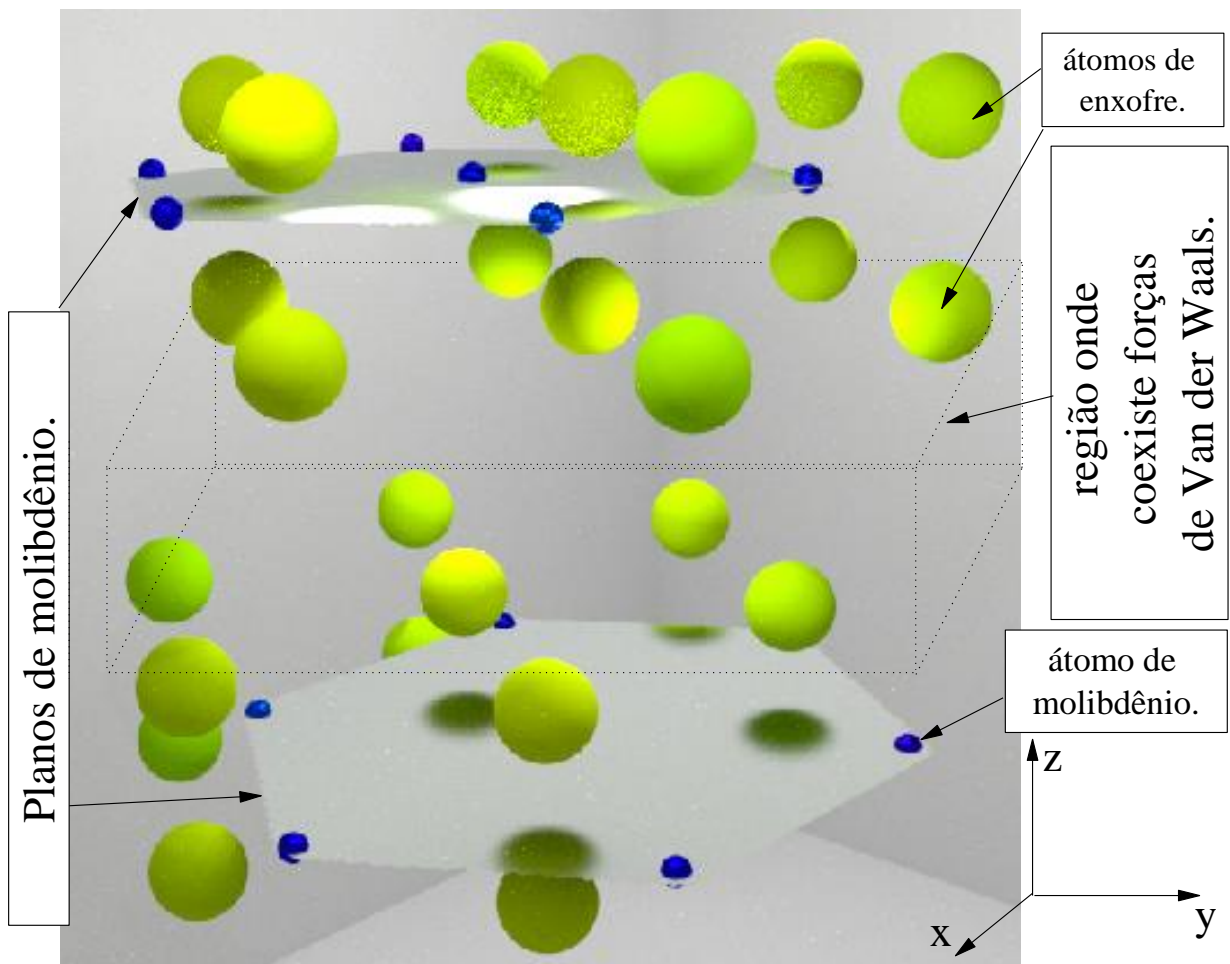


Figura 5 – Estrutura cristalina de bissulfeto de molibdênio. A imagem foi adaptada de [45].

O bissulfeto de molibdênio é mais suscetível a oxidação que o DLC em ambientes de baixa pressão [13], mas as propriedades tribológicas não são afetadas [46]. Em 1978, as avaliações realizadas pela NASA indicaram que o filme MoS_2 apresentava depleção [47]. Em 2009, estudos realizados pela Agência Espacial Européia (ESA) mostraram motivos para se preocupar com a lubrificação de MoS_2 , que foi rapidamente perdido, e não preveniu um substrato, de aço inoxidável, contra o fenômeno de solda fria [48]. Entretanto o MoS_2 continua sendo utilizado devido a algumas qualidades, que fazem dele um produto ainda necessário em ambientes espaciais, com baixo coeficiente de atrito e boa adesão sobre metais, devido as ligações covalentes. Mais detalhes são descritos por Wang [49].

2.5 Filmes de carbono tipo diamante (DLC)

Os materiais a base de carbono historicamente já foram utilizados em ambientes espaciais [50, 51, 52, 53], devido as propriedades tribológicas que ainda demandam por investigações [54, 55]. Os filmes finos a base de carbono apresentam propriedades tribológicas diferentes para cada tipo de hibridização e essa é uma vantagem desses materiais com relação ao MoS₂. As hibridizações de filmes finos de carbono tipo diamante, são sp³, sp² e sp [83, 83]. O estado sp³ é formado por um orbital s e três orbitais p. O orbital sp² é constituído por um orbital s e dois orbitais p. O sp é formado apenas por um s e um orbital p [56].

As ligações entre átomos de carbono são do tipo π e σ . A ligação forte, ligação σ , ocorre na direção internuclear. No caso do diamante, os quatro elétrons da banda de valência do carbono encontram-se no orbital sp³, tetragonalmente arranjados e formam 4 ligações σ com distância interatômica de 1,54 Å, o que o torna o material mais duro da natureza. O carbono do tipo sp³ tem diversas aplicações tecnológicas devido a sua alta dureza, altos valores de condutividade térmica e baixa condutividade elétrica.

A configuração tipo sp², que ocorre no grafite, possui três ligações σ e uma π . O grafite com as suas fracas ligações interplanares [57], tem boas propriedades lubrificantes devido ao deslizamento de um plano sobre o outro. Nas condições normais de temperatura e pressão a ligação sp² é termodinamicamente mais estável.

Já a hibridização sp, tem duas ligações σ , formadas por combinações lineares de orbitais s, px e duas ligações π , formadas pelos estados py e pz.

A concentração relativa dessas hibridizações das ligações dos átomos de carbono bem como a incorporação de outros elementos químicos, como hidrogênio, silício e nitrogênio, ditam suas propriedades que são explicitadas por diferentes nomenclaturas. O a-C:H é um filme de carbono amorfo hidrogenado. O a-C é um filme de carbono amorfo. O ta-C é um filme de carbono amorfo tetraédrico. O filme amorfo apresenta menor valor de coeficiente de atrito em vácuo, quando sua porcentagem de hidrogênio é de ~ 40% [58, 59, 60, 61].

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades de diferentes materiais constituídos a base de carbono. Em geral, filmes de DLC apresentam alta dureza, estabilidade química e baixo coeficiente

de atrito [62, 63, 64, 65, 66], são resistentes ao desgaste [67] e podem ser utilizados para revestir componentes de Ti6Al4V e assim evitar corrosões [68]. Dentro deste leque de qualidades, o filme de DLC vêm sendo progressivamente estudado e desenvolvido para o uso na indústria espacial.

Tabela 2 - Comparação entre diamante com outros materiais constituídos a base de carbono [83].

| | sp³. | H (%). | Densidade (g.cm⁻³). | Dureza (GPa). |
|---------------------|------------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------|
| Diamante. | 100 | 0 | 3,515 | 100 |
| Grafite. | 0 | 0 | 2,267 | ----- |
| ta-C. | 80-88 | 0 | 3,1 | 80 |
| a-C:H duro. | 40 | 30-40 | 1,6-2,2 | 10-20 |
| a-C:H macio. | 60 | 40-50 | 1,2-1,6 | <10 |
| ta-C:H. | 70 | 30 | 2,4 | 50 |
| Polietileno. | 100 | 67 | 0,92 | 0,01 |

Para fins práticos, a porcentagem de hidrogênio contida em filmes de DLC foi relacionada com suas propriedades tribológicas [69, 70]. Estudos em ambientes espaciais indicaram que filmes de DLC com porcentagem de hidrogênio acima de 40% apresentaram baixo coeficiente de atrito [41]. Um método foi desenvolvido para se determinar a porcentagem de hidrogênio existente nos filmes de DLC. Este método é baseado da determinação do declive do fundo de fotoluminescência gerado no espectro obtido pela técnica Raman, conforme a equação empírica, Equação 1 de Casiraghi [71], a qual foi relatada no trabalho de Radi [72].

$$H [\%] = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [f] \right\} \quad (1)$$

Nesta equação H [%] é a porcentagem de hidrogênio, m é a derivada da curva do declive do fundo de fotoluminescência, I (G) é o pico da banda G sem o declive do fundo de fotoluminescência e [f] é um fator com magnitude de 10⁴.

A fração I_D/I_G, informa a ordem das estruturas aromáticas presentes no filme de DLC [168, 167] e ainda permite termos uma projeção tribológica do material, como exemplo, para menores magnitudes da fração I_D/I_G teremos uma maior dureza. A fração I_D/I_G é obtida por meio da razão entre as áreas das bandas D e G. No diagrama da Casiraghi a razão das áreas corresponderam a porcentagem de hidrogênio [71]. Uma linha em vermelho indica a evolução da porcentagem de hidrogênio, correspondente a razão I_D/I_G, Figura 6.

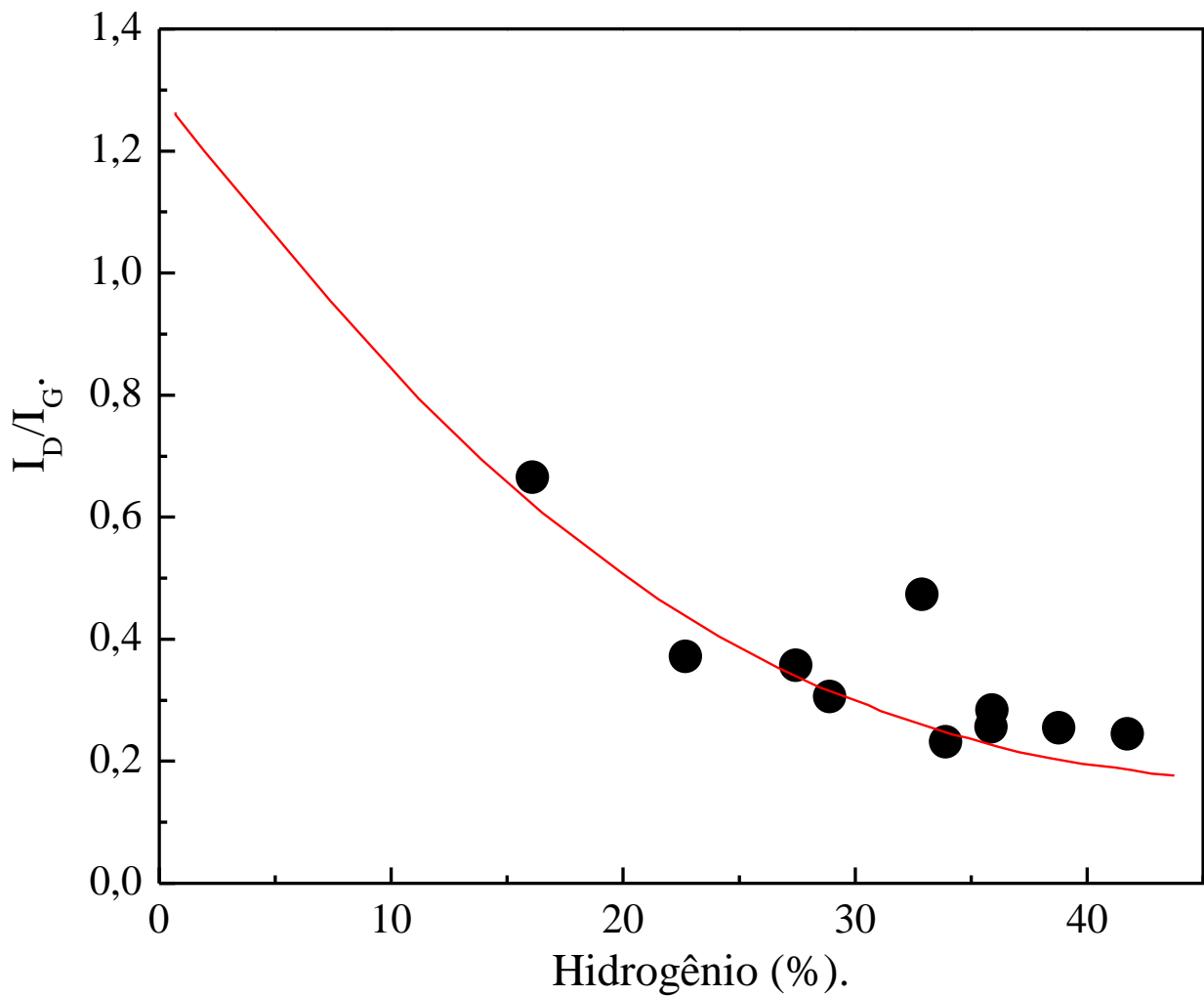


Figura 6 – Correspondência entre I_D/I_G e porcentagem de hidrogênio no filme de DLC produzido por processo PECVD. A imagem foi adaptada de [71].

2.6 Materiais para Intercamada

Filmes a base de carbono apresentam baixa adesão quando depositados sobre substratos metálicos [73].

Conforme o trabalho de Mano [74], multicamadas de silício e carbono do tipo C/Si e com o silício na região de intercamada foram depositados por plasma sobre substrato de Ti6Al4V. A

carga crítica do filme de DLC foi de 11 N e a carga crítica do filme de DLC com intercamada atingiu 28 N.

Filmes com multicamadas de a-C/a-C:Ti foram depositados sobre substrato de Ti6Al4V, utilizando um magnetron sputtering. No experimento as multicamadas foram avaliadas e apresentaram carga crítica de até 80 N, para filmes menos espessos, conforme os registros de Bai [75].

Filme com multicamadas de a-C/a-C:Ti foi produzido com diferentes ciclos de trabalho com fonte pulsada e a adesão foi avaliada. O filme foi depositado sobre substrato de Ti6Al4V, utilizando pulverização catódica (*magnetron sputtering*). A adesão entre o filme e substrato foi otimizada no intervalo de 15% a 45% de *duty cycle* ou ciclo de trabalho e diminuiu a partir de 55%, conforme Bai, a carga crítica variou de 27 N a 80 N [76].

O cromo (Cr) também foi usado para melhorar a adesão dos filmes de DLC sobre substrato de Ti6Al4V. A adesão de filmes com intercamada de cromo depositados sobre substratos de silício indicaram carga crítica de 36 N, conforme a publicação de Liu [77]. Por meio do processo PAPVD, deposição física na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*), os filmes com multicamadas de cromo foram depositados sobre substrato de Ti6Al4V e tiveram cargas de 25 N até 70 N, conforme Wiecinski, o qual indicou que a transição de intercamadas influenciou nos resultados de adesão [78].

Filmes de diamante nanocristalino (NCD), com multicamadas de diamante (MCD), produzidos por processo MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition), sobre um substrato de Ti6Al4V, apresentou carga crítica de 12,6 N, de acordo com Booth [79].

Filme de DLC produzido com intercamada de silício sobre substrato de Ti6Al4V, em um processo de RF-PECVD (*Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) conhecido como deposição química na fase vapor assistida por plasma com rádio frequência, apresentou carga crítica com falha coesiva de 20N, conforme Bonetti [80].

2.7 Nanopartículas de diamante

O diamante é constituído de átomos de carbono e uma de suas principais propriedades é a alta dureza [81, 82, 83, 84].

A produção de filmes de DLC com nanopartículas de diamante vieram da necessidade de proteger este filme em ambientes espaciais, que foi rapidamente corroído, quando exposto a oxigênio atômico.

Por meio de estudos bibliográficos, constatou-se que quando o diamante era incorporado ao filme de DLC ele apresentava algumas vantagens como atingir carga crítica de até 38 N, essa magnitude se encontra na tabela 2 do trabalho de Booth, com falha do tipo adesiva [79]. A principal característica para o diamante ser escolhido foi a sua resistência a corrosão eletroquímica [85], apesar de haver aumento do coeficiente de atrito de 0,15 para aproximadamente 0,19, conforme os dados de Radi [86]. Portanto o diamante era aparentemente promissor para ser inserido ao filme, por resistir a corrosão de oxigênio (que é reativo), devido as hibridizações do tipo sp^3 com ligações sigma. Além disso, é estável quimicamente e possui alta dureza.

2.8 Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD)

Os processos para deposição de filmes de DLC são numerosos, mas podem ser divididos em duas classes principais, os físicos [87] (Physical Vapour Deposition-PVD) e os químicos (Chemical Vapor Deposition-CVD). Esses processos podem utilizar diferentes fontes de potência sendo as mais usadas, a DC (corrente contínua), a RF (rádio frequência), a MO (micro-ondas) [88], a DC pulsada e recentemente fontes do tipo HiPIMS (*high power impulse magnetron sputtering*) conhecido como pulverização catódica por fonte pulsada de alta potência [89], tem apresentado excelente resultados na produção de filmes finos.

Entre as técnicas que envolvem processos químicos destaca-se o PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), que foi a técnica usada neste trabalho. Vale informar que

neste processo, filmes de DLC possuem baixa adesão a substratos metálicos [90, 91], sendo necessária a existência de uma intercamada de material adequado.

O processo de Deposição Química na Fase Vapor, foi utilizado tradicionalmente na fabricação de semicondutores e outros componentes eletrônicos, para revestir materiais metálicos, ópticos e sensores [92]. No entanto com a utilização do plasma pelo processo PECVD, as deposições passaram a ser feitas em temperaturas inferiores e em menores intervalos de tempo [93, 94], que proporcionou a produção de uma grande variedade de materiais, orgânicos [95], poliméricos [96], dielétricos [97], que incluem filmes de DLC, produzidos primeiramente por Aisenberg e Chabot.

O processo PECVD é realizado em um reator a baixa pressão [98] com entradas para diversos tipos de gases como metano (CH_4) [99], oxigênio (O_2) [100], hidrogênio (H_2) [101], etano (C_2H_6) [102].

As mudanças impostas na deposição por PECVD, em muitos casos são consequências da mudança de energia térmica, que está relacionado a energia cinética, Item 4.1.2 [103, 104].

No processo PECVD, a excitação de elétrons dos átomos gera um plasma que é sustentado por processos envolvendo impactos não-elásticos de elétrons com espécies gasosas presentes no reator [105].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia usada no desenvolvimento deste projeto, que incluem detalhes sobre o sistema de deposição, sobre as etapas de produção dos filmes em estudo, bem como as técnicas de caracterização empregadas.

3.1 Sistema de Deposição

O sistema de deposição usado nesta tese consiste de uma câmara de aço inoxidável de 15,8 litros e quatro janelas ópticas. O sistema tem um porta amostra com dimensões de 95,5 mm de diâmetro, com 6,5 mm de espessura e com espaçamento entre eletrodos de 140,0 mm.

A câmara foi evacuada por bomba mecânica (EDWARDS E2-M18) e o vácuo base do sistema foi da ordem de 10^{-4} Torr. A fonte utilizada foi do tipo DC pulsada, com as seguintes especificações:

- ❖ $V_{\text{máx.}} = 0\text{-}1000$ V.
- ❖ $I_{\text{máx.}} = 0\text{-}2$ A.
- ❖ Ciclo de trabalho = 5-90 %.
- ❖ Frequência = 1-20 kHz.

A duração do pulso ou ciclo de trabalho escolhido para a produção dos filmes foi de (84 %) com a frequência a 20 kHz, com a tensão nivelada em -900 volts e a corrente elétrica aferida foi da ordem de miliampère a fim de termos uma maior intensidade de plasma. A Tabela 3 e Figura 7 apresentam a lista de componentes e o esquema do sistema de deposição. Dentro deste leque de dispositivos está o distribuidor de todos os gases (1), com geometria toroidal e orifícios (2). A leitura de temperatura na amostra (4) foi feita por meio de um instrumento indicador de temperatura (24), que foi ligado por meio de junções (23), conexões (22) e extensão (21) do termopar (3), que

foi conectado por encaixe no porta amostra (5), o qual foi observado através de uma das quatro janelas ópticas (6).

A fim de evitar variações do nivelamento do porta amostra durante o experimento, foi acrescentado um cilindro de cerâmica (7). Para fins de minimização de arco voltaico (*sparks*) durante a deposição foi adicionado um cilindro de vidro (8), que revestia a haste do porta amostra (9) e o arame polarizado (10). A energização do catodo foi conduzida, por meio de um fio elétrico (11), conectado a fonte de tensão DC-pusada (12), neste cenário o sistema elétrico ficou isolado por meio de um passador (13). A válvula diafragma (14) permitiu o controle do fluxo dos gases, com sentido de escapamento para fora do laboratório (15), bombeados por meio de uma bomba mecânica (16). A vibração da bomba (16) era perdida para o ambiente por meio de uma conexão flexível (17). Para evitar sobrecargas elétricas, foi feita uma conexão de aterramento (18). A quebra de vácuo foi realizada por meio de uma válvula de admissão de ar (19). Para a medida da pressão foi utilizado um medidor tipo Pirani (20) conectado a um instrumento indicador de pressão (25).

A linha de vácuo foi constituída de diversas conexões (28) até a câmara (38). O reservatório de hexano (27) é controlado por válvulas sensível (29) e esférica (30), da mesma forma para o HMDSO (33), também com válvula sensível (32) e esférica (31). Para evitar decantação de nanopartículas de diamante no reservatório de hexano um ultrassom (26) de baixa potência foi usado durante a terceira e quarta etapa, conforme o estudo A do Item 3.1.1. O controle de argônio (Ar) foi feito por meio da válvula de operação manual (37) e esférica (36), depois através de um instrumento de medição de fluxo (34), associado a uma válvula do fluxímetro (35).

Tabela 3 - Detalhamento das partes que compõe o reator, utilizado para aplicação do processo PECVD no laboratório LPP.

| nº | Materiais. | nº | Materiais. |
|----|--|----|---|
| 1 | Distribuidor de gases. | 20 | Medidor de vácuo Pirani. |
| 2 | Orifício da distribuição de gases. | 21 | Extensão do termopar. |
| 3 | Termopar. | 22 | Conexão do termopar. |
| 4 | Amostra. | 23 | Junções do termopar. |
| 5 | Porta amostra. | 24 | Instrumento indicador de temperatura. |
| 6 | Janela óptica. | 25 | Instrumento indicador de pressão. |
| 7 | Cerâmica cilíndrica. | 26 | Ultrassom. |
| 8 | Vidro cilíndrico. | 27 | Reservatório de hexano. |
| 9 | Haste do porta amostra. | 28 | Conexão da linha de vácuo. |
| 10 | Arame polarizado. | 29 | Válvula sensível do hexano. |
| 11 | Fio polarizado. | 30 | Válvula esférica do hexano. |
| 12 | Fonte de tensão DC-pulsado. | 31 | Válvula esférica do HMDSO. |
| 13 | Atravessador da linha da fonte DC-pulsado. | 32 | Válvula sensível do HMDSO. |
| 14 | Válvula diafragma. | 33 | Reservatório de HMDSO. |
| 15 | Sentido do escapamento de gases. | 34 | Instrumento de medição do fluxo de argônio. |
| 16 | Bomba de vácuo. | 35 | Válvula (do fluxímetro). |
| 17 | Conexão flexível. | 36 | Válvula esférica do argônio |
| 18 | Aterramento. | 37 | Válvula de operação manual. |
| 19 | Válvula de admissão de ar. | 38 | Câmara de vácuo. |

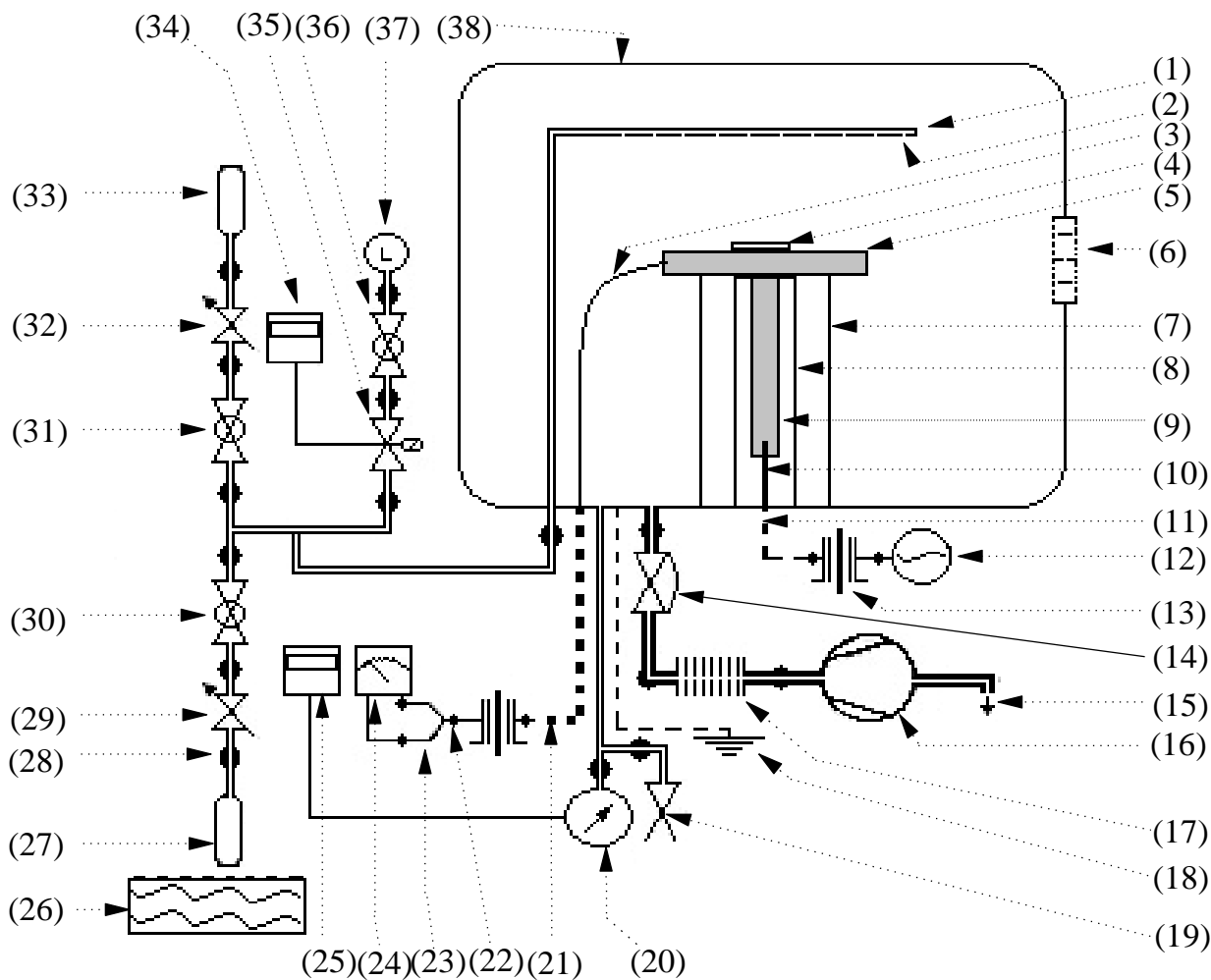


Figura 7 – Desenho esquemático do sistema utilizado para aplicação do processo PECVD com fonte DC pulsada, as simbologias foram adaptadas de [106, 107].

3.1.1 Parâmetros de Deposição

Os parâmetros de deposição foram predeterminados para produzir filmes com elevada adesão. Os processos de deposição iniciam-se com a purga das linhas de gases.

A título de ilustração, a Figura 8, apresenta uma imagem do reator operando com plasma de argônio. A metodologia usada em cada um dos processos usados é abordada a seguir.

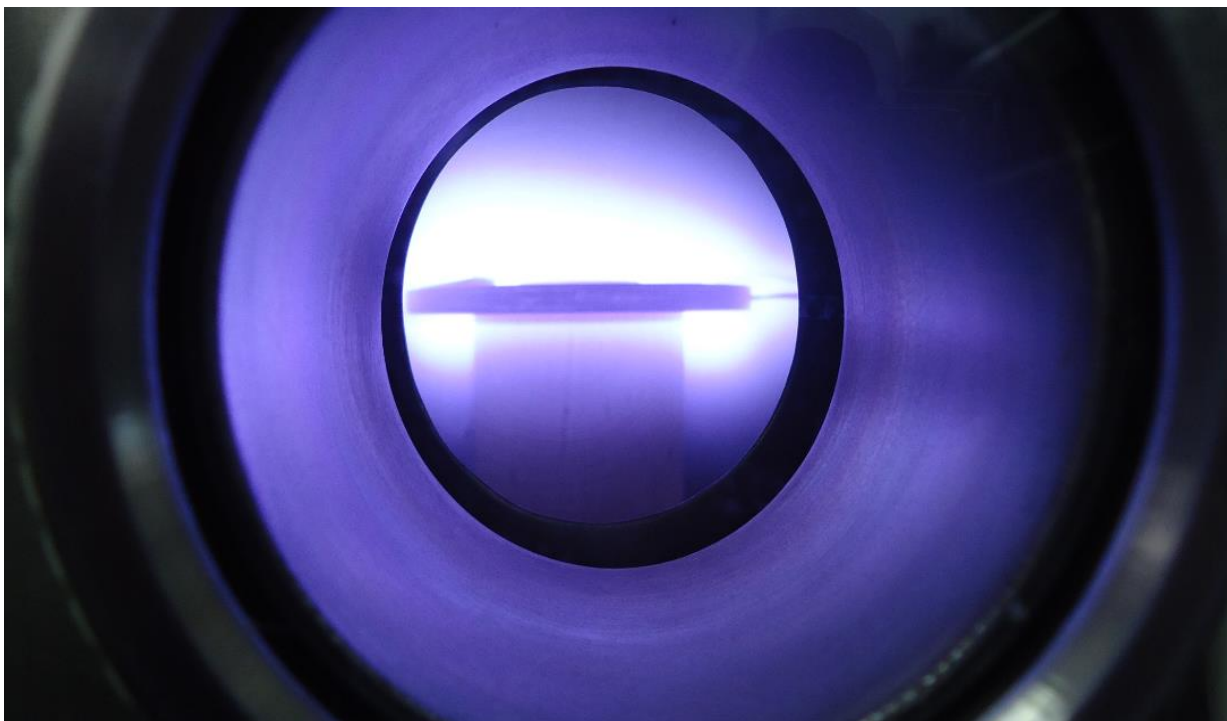


Figura 8 - Plasma de argônio no interior da câmara de vácuo.

ESTUDO A: deposição de filmes de DLC

Para a produção dos filmes de DLC foi utilizada uma metodologia com as seguintes etapas principais, mantendo-se constantes os valores de frequência da fonte de alimentação (20 kHz) com tensão de descarga (em -900 volts) sob 84% de ciclo de trabalho.

Etapa 1- Aquecimento do substrato: realizado com plasma de argônio, com fluxo de 20 sccm e pressão da ordem de 10^{-1} Torr. Foram realizados processos com 275, 350, 450, 550 e 650 °C. Após atingir esses valores de temperatura, cada processo foi mantido por um período de 40 minutos.

Etapa 2- Deposição da intercamada: produzida a partir de plasma de argônio + HMDSO ($C_6H_{18}Si_2O$). As deposições ocorreram nas seguintes temperaturas: 225, 300, 400, 500 e 600°C. A pressão usada foi da ordem de 10^{-2} Torr e a duração desta etapa foi de 30 minutos. A Tabela 4 indica as nomenclaturas usadas na denominação dessas amostras.

Etapa 3- Transição intercamada/filme de DLC: a deposição conjunta de HMDSO e DLC foi realizada por 5 minutos, com pressão da ordem de 10^{-2} Torr, para fazer um gradiente dos elementos de silício e carbono. O hexano foi usado como precursor de carbono, para a produção de DLC.

Etapa 4- Crescimento do filme de DLC: nesta etapa o hexano foi o único gás utilizado para realizar a deposição de DLC por 90 min. Para o filme de SiO_x-DLC a etapa 4 foi a penúltima deposição e foi feita por 60 min, com pressão da ordem de 10^{-2} Torr.

As amostras produzidas foram avaliadas através de perfilometria óptica, espectroscopia Raman, EDS, AFM e nanoidentificação sendo que as análises de riscamento foram feitas em 3 regiões sobre cada amostra. Já as demais caracterizações foram feitas 5 vezes sobre cada amostra. A partir das análises dos resultados de adesão, selecionaram-se para um estudo mais aprofundado as amostras crescidas a 500°C, denominadas DLC-500.

Tabela 4 - Nomenclaturas usadas na denominação dos filmes de DLC.

| Nomenclaturas. | Temperaturas de crescimento das intercamadas. |
|----------------|---|
| DLC-225 | 225 °C. |
| DLC-300 | 300 °C. |
| DLC-400 | 400 °C. |
| DLC-500 | 500 °C. |
| DLC-600 | 600 °C. |

ESTUDO B: deposição de filmes de DLC com nanopartículas de diamante (CD-DLC)

Neste estudo nanopartículas de diamante foram incorporadas nos filmes de DLC-500, durante as Etapas 3 e 4 do processo de crescimento. Para isso, as nanopartículas foram inseridas no líquido de hexano e para evitar decantação, as nanopartículas foram agitadas no ultrassom de baixa potência com frequência de 40 kHz. Foram utilizadas as seguintes concentrações de nanopartículas: 0,5, 2,0, 3,5, 5,0 e 6,5 g/l. A Tabela 5 apresenta as nomenclaturas usadas na denominação dos filmes de CD-DLC.

Tabela 5 - Nomenclaturas usadas nas denominações dos filmes de CD-DLC.

| Nomenclaturas. | Concentrações de nanopartículas de diamantes dispersas em hexano. |
|----------------|---|
| CD-DLC-0,5 | 0,5 g/l. |
| CD-DLC-2,0 | 2,0 g/l. |
| CD-DLC-3,5 | 3,5 g/l. |
| CD-DLC-5,0 | 5,0 g/l. |
| CD-DLC-6,5 | 6,5 g/l. |

As nanopartículas de diamantes sintetizados foram compradas na empresa Nanoamor, com tamanho médio de 6 nm. As nanopartículas de diamante, com picos em $43,9^\circ$ e $75,3^\circ$ estão de acordo com os estudos de Whiteside e essas foram avaliadas com comprimento de onda da ordem de \AA [108]. Do difratograma de raios X (XRD), temos a Figura 9. Este resultado indicou que as partículas de diamante são típicas de materiais cristalinos e o pó de diamante é de alta qualidade.

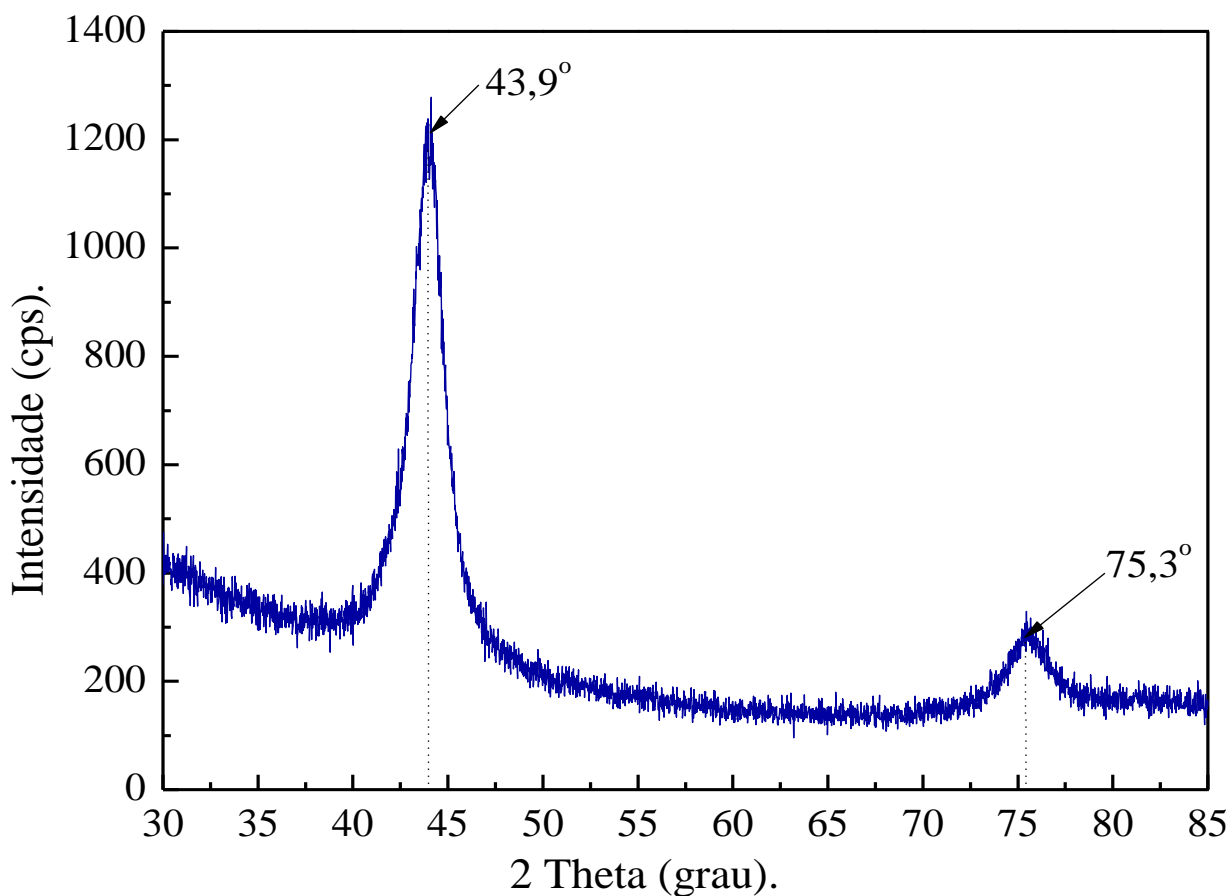


Figura 9 - XRD das nanopartículas de diamante.

ESTUDO C: deposição de camada protetora a base de silício sobre os filmes de DLC

Para a produção desta camada protetora foi necessário adicionar a seguinte etapa de trabalho:

Etapa 5 - Nesta etapa, o gás de HMDSO foi usado para a deposição de um filme de topo (top layer) por 30 minutos, para proteger todo o filme depositado em etapas anteriores.

A Figura 10, representa as camadas de filmes produzidos com (a) e sem a camada de SiOx (b).

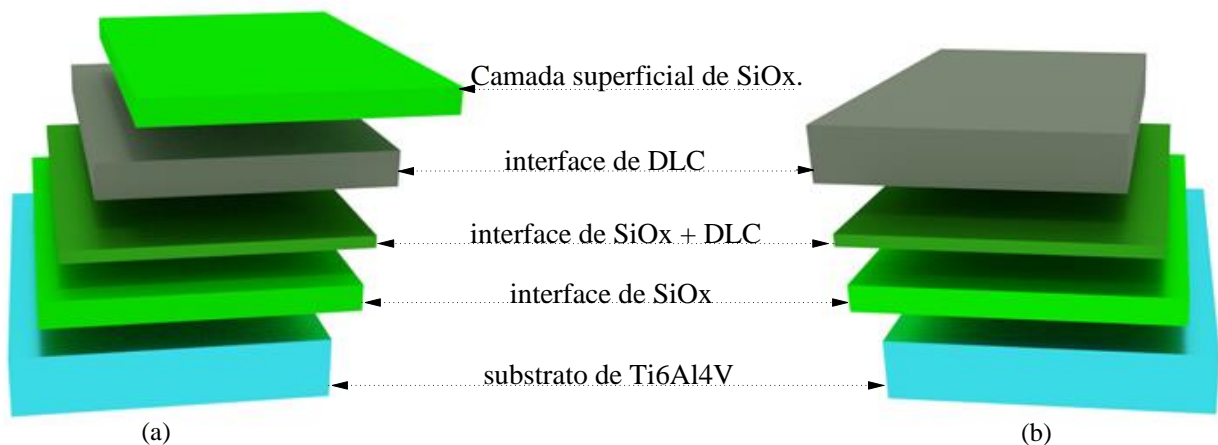


Figura 10 – Camadas do filme de (a) SiOx-DLC e (b) DLC depositados sobre substrato de Ti6Al4V.

3.2 Sistema e Parâmetros de Corrosão

Conforme o esquema da Figura 11 as amostras produzidas foram submetidas a testes de resistência a corrosão. Para isso, um plasma de oxigênio foi produzido em um reator de corrosão a plasmas por íons energéticos conhecido como *Reactive Ion Etching* (RIE) conhecido como reator de corrosão a plasmas por íons energéticos. Para visualizar a amostra (5) uma das duas janelas ópticas (17) foi usada. A câmara (18) foi confeccionada em alumínio com 230 mm de diâmetro e 135 mm de altura interna. O volume efetivo interno do reator foi de aproximadamente 4,8 litros. A pressão no interior da câmara foi mensurada com equipamento modelo Baratron (6) da marca

MKS, e observada por um leitor de pressão (7), ambos conectados a câmara (18) através de uma válvula esférica (8).

Durante os processos o reator operou com um sinal RF (13,5 MHz). O sinal foi emitido através de um fio elétrico (13) desde a fonte de tensão (11), com aterramento (12, 9) que também foi utilizado na câmara (18). O porta amostra (16) foi constituído de um eletrodo inferior com 150 mm de diâmetro feito em cobre coberto com uma placa de alumínio de 2 mm de espessura. O esquema entre câmara (18) e porta amostra (16) funcionou semelhante a configuração de placas paralelas conhecida por literatura [109]. O eletrodo foi refrigerado com um sistema autônomo de refrigeração (TE184 – Tecnal) (10) que possibilitou fixar a temperatura da amostra (5) em 23°C, usando água como líquido refrigerante (15).

O sistema de vácuo foi constituído por uma bomba mecânica (EDWARDS E2-M80) (2) acoplada a uma bomba Roots (EDWARDS EH500) (1), para auxiliar no processo e atingir uma pressão de fundo na câmara da ordem de 10^{-4} Torr. A energia vibracional das bombas (1) e (2) era perdida para o ambiente através de uma conexão flexível (4), ligada às bombas por uma válvula esférica (3).

O gás de processo utilizado neste trabalho foi oxigênio de alta pureza (99,999%) (24) conectado a válvula esférica (22) através de uma das conexões (23) que se repetiram ao longo da linha de vácuo. Com o fluxímetro (21) associado à sua válvula (20) foram lidos 12 sccm para o gás de oxigênio e o controle do gás também foi feito através de uma válvula pneumática (19). A pressão na câmara era da ordem de 10^{-3} Torr, com tensão de auto polarização de 179 V e potência de 10W. Foram realizados testes com filmes de DLC com e sem a camada protetora. A quebra do vácuo foi feita através de uma válvula de admissão de ar (14), Tabela 6.

Tabela 6 - Detalhamento das partes que compõe o processo RIE do laboratório LPP.

| nº | Materiais. | nº | Materiais. |
|----|--------------------|----|----------------------------|
| 1 | Bomba Roots. | 13 | Fio elétrico. |
| 2 | Bomba mecânica. | 14 | Válvula de admissão de ar. |
| 3 | Válvula esférica. | 15 | Líquido refrigerante |
| 4 | Conexão flexível. | 16 | Porta amostra. |
| 5 | Amostra. | 17 | Janela óptica. |
| 6 | Leitor de pressão. | 18 | Câmara. |
| 7 | Baratron. | 19 | Válvula pneumática. |
| 8 | Válvula esférica. | 20 | Válvula. |

| | | | |
|----|--------------------------|----|-------------------|
| 9 | Aterramento. | 21 | Fluxímetro. |
| 10 | Sistema de refrigeração. | 22 | Válvula esférica. |
| 11 | Fonte de tensão. | 23 | Conexões. |
| 12 | Aterramento. | 24 | Bala de oxigênio. |

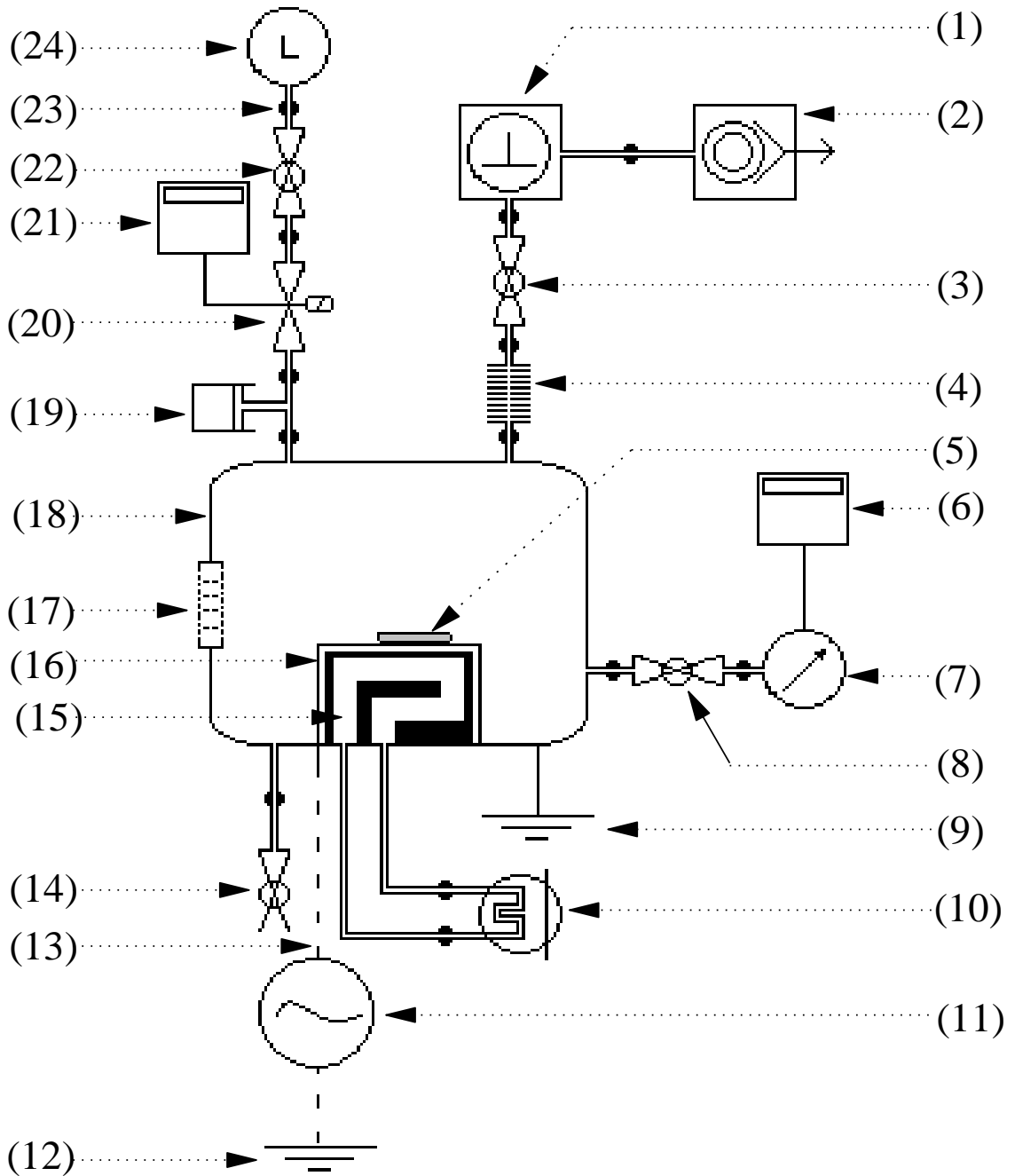


Figura 11 – Desenho esquemático do sistema utilizado para aplicação do processo RIE com fonte RF.

Os degraus de corrosão foram obtidos através de uma máscara feita com uma pequena lâmina de silício adicionada antes das corrosões. A amostra de DLC-500 e as amostras com as concentrações de 0,5, 2,0, 3,5, 5,0 e 6,5g/l de CD-DLC foram submetidas a vinte e dois minutos de corrosão por plasma de oxigênio no reator do tipo RIE [110]. Nas condições de trabalho, o plasma formado neste reator apresentava uma auto-polarização de 179 V, acelerando as partículas que adentravam na bacia com uma energia de 179eV o que é muito maior do que a energia do oxigênio atômico existente em órbita LEO, que é de 5 eV conforme Tagawa e outros autores divulgaram [111, 112, 113]. Estas energias são as energias médias dos íons durante a corrosão. O autor Tagawa afirma que a energia de 5eV é causada pela velocidade orbital de uma espaçonave a 28.800 km/h e o fluxo dos átomos variam de 10^{17} a 10^{19} átomos/m².s. A corrosão sobre o filme de SiO_x-DLC foi de 258 min.

3.3 Técnicas usadas para caracterização dos filmes

As técnicas de análise empregadas neste trabalho foram:

- Teste de riscamento para avaliar a adesão do filme sobre o substrato.
- Perfilometria óptica para medir a espessura dos filmes.
- Microscopia de força atômica para análise da morfologia.
- Nanoidentação na determinação de dureza e módulo de Young.
- Espectroscopia Raman para conhecer a estrutura do filme e porcentagem de hidrogênio.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise da morfologia antes da avaliação do EDS.
- Espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDS) para a avaliação da composição química dos filmes.
- técnica *ball-on-flat* para determinação do coeficiente de atrito e desgaste.

Os princípios de funcionamento destas técnicas e equipamentos usados são apresentados a seguir.

3.3.1 Análise da Adesão

O equipamento usado foi o tribômetro da marca Center for tribology inc. (CETR), modelo tribômetro mecânico universal, Tribometer universal mechanical tester (UMT), pertencente ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). Neste equipamento o porta amostra possui três graus de liberdade, sua velocidade de varredura vai de $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ até 10 mm.s^{-1} e a carga aplicada (F_z) pode variar de 0,2 N até 100,0 N.

O modo de compressão pode ser progressivo ou constante no sentido – Z. A ponta de diamante utilizada para riscar a amostra foi do tipo piramidal, conhecida como Rockwell-C de acordo com a literatura[114].

Por volta de 1998, Ollendorf afirmou que o ensaio de riscamento é a técnica mais adequada para analisar a adesão de um filme sobre substrato [21], por ser mais simples em comparação com outras técnicas, como teste de cavitação [115, 116], teste de impacto [117], laser-acústica [118] e microscopia de varredura acústica [119]. Aproximadamente em 1987, Burnett e Rickerby classificaram as falhas causadas após o riscamento sobre as amostras, como sendo adesivas ou coesivas [120, 121]. A falha adesiva é caracterizada pela remoção do filme sobre o substrato. A falha coesiva não expõe o substrato, mas gera trincas no filme. Neste trabalho foi avaliado apenas a falha adesiva, que expõe o substrato.

Os estudos realizados nesta Tese foram baseados na referência da norma C1624 [114, 122], porém o ponto no qual há trinca com aparecimento do substrato, neste trabalho, está sendo considerado Lc1.

A Figura 12, mostra a trilha no filme de DLC, causada pela variação da carga F_z de 0 a - 30N (da esquerda para a direita), com utilização da técnica de riscamento. Nesta figura são mensurados os comprimentos l_n (mm) e carga crítica correspondentes ao ponto de falha na trilha.

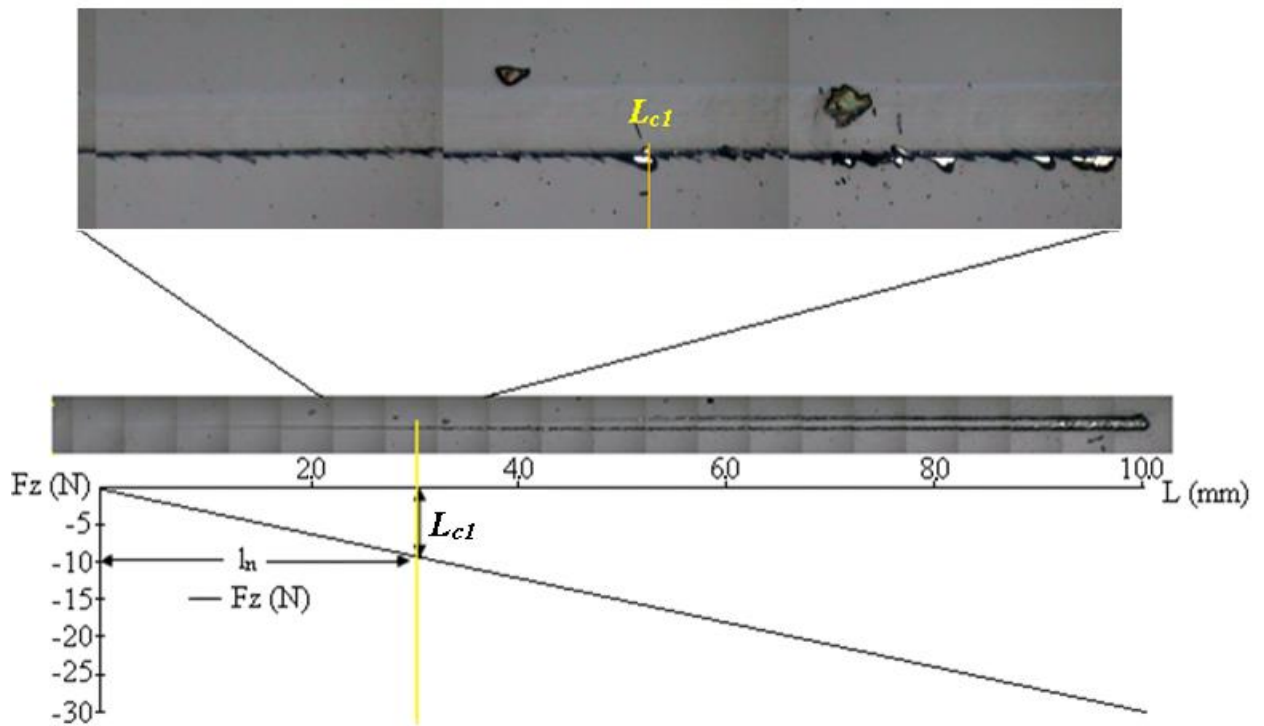


Figura 12 – Trilha no filme de DLC, devido ao riscamento gerado pela ponta do Rockwell-C.

3.3.2 Perfilômetro Óptico

O perfilômetro usado neste trabalho foi o modelo NT 1100, da marca Veeco wyco, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE). Este equipamento utiliza o princípio de interferometria luminosa de alta resolução 2D e 3D, com lente de 20X. A escala da rugosidade varre desde 0,1 nm a 1mm. O perfilômetro viabiliza as medidas de taxa de deposição, corrosão de filmes finos, conforme o manual do NT 1100.

3.3.3 Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado para avaliação da propriedade do filme de DLC foi o Renishaw 2000, pertencente ao Laboratório LAS do INPE que opera com laser de íons de Ar^+ , com comprimento de onda de 514 nm e com geometria retroespalhada, com ponto de 2,5 μm de diâmetro, com resolução de 3 cm^{-1} e chega a atingir a profundidade de 204 nm em carbono amorfo conforme afirmou Sails [123]. O equipamento foi calibrado com um diamante em 1332 cm^{-1} .

A técnica de espectroscopia Raman permite realizar o espalhamento da luz através da mudança de polarização, que causa espalhamento inelástico entre o fóton incidente e o fóton espalhado, associado a vibração de rede, de acordo com Procházka [124, 83]. A Figura 13 (a), mostra o espectro Raman típico do diamante e Figura 13 (b) do grafite, nos quais as posições características ocorrem em 1332 cm^{-1} , segundo Fadzilah [125, 126] e 1575 cm^{-1} conforme Hovsepian [127, 128], respectivamente. A Figura 14, apresenta um espectro Raman de filmes de DLC, no qual fica clara a existência de duas bandas, denominadas D e G. A banda G é resultado espectral registrado pelo detector da espectroscopia Raman, devido as vibrações de átomos, moléculas e carbonos aromáticos, segundo as referências [129, 130, 131, 132]. A banda D, de desordem, é a característica da resposta vibracional da rede microcristalina e grafite desordenado [131].

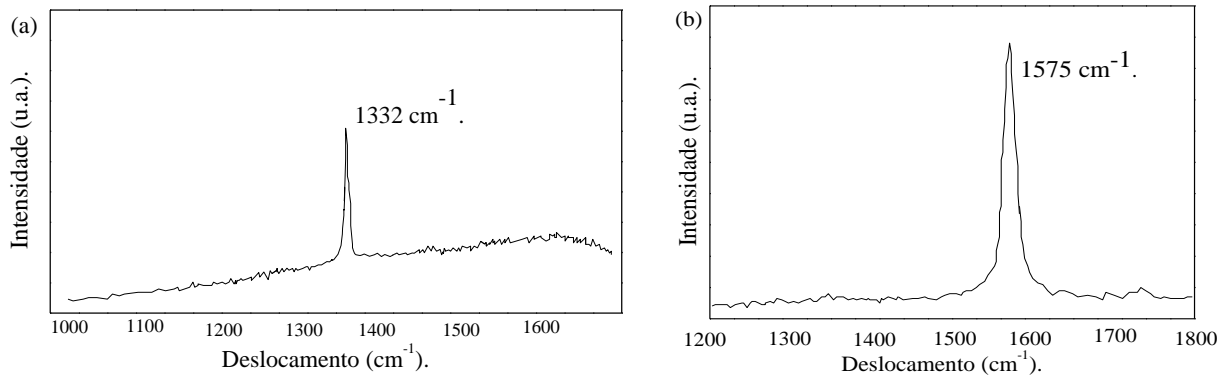


Figura 13 - Espectros Raman típicos do (a) diamante e (b) grafite, adaptados de [133, 134], respectivamente.

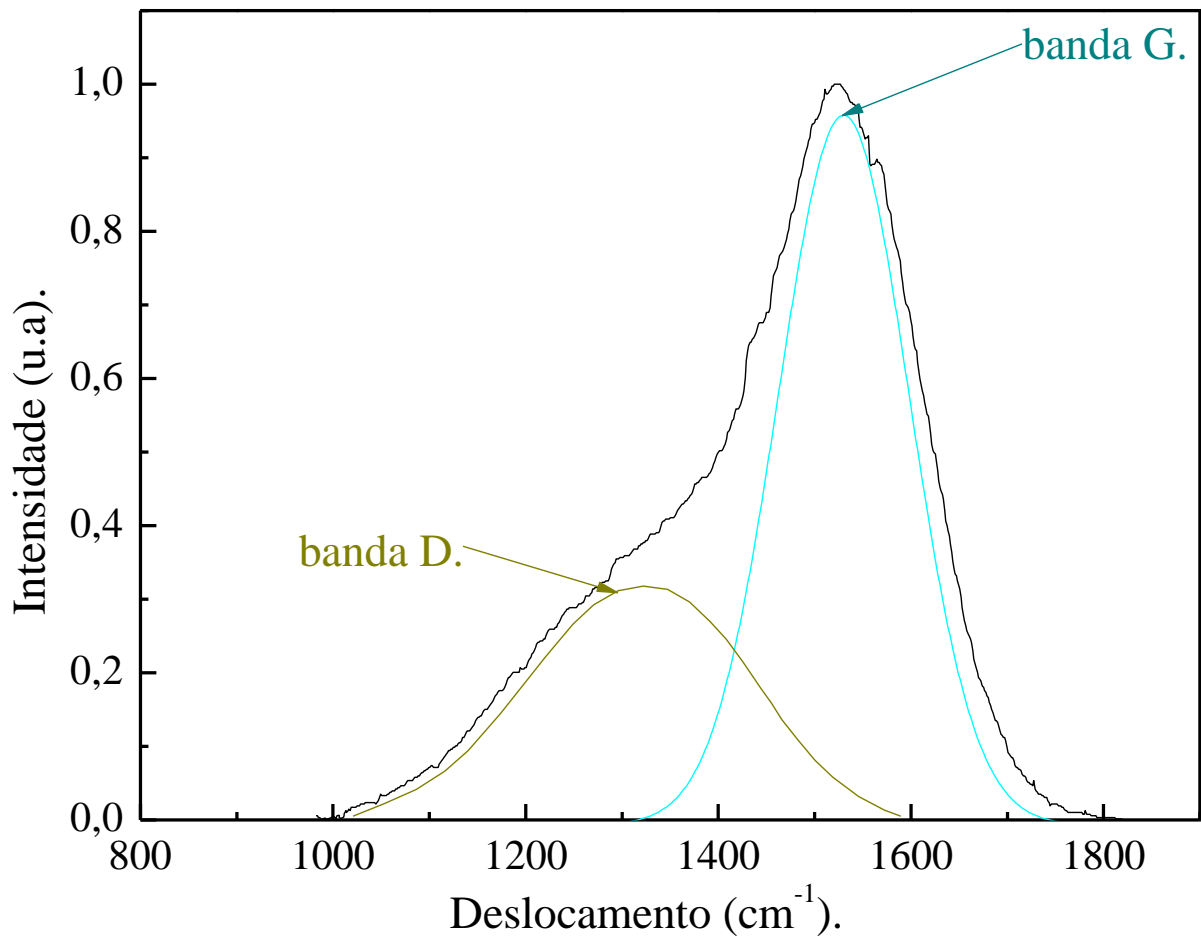


Figura 14 - Espectroscopia Raman típica de um filme de DLC. A imagem foi adaptada de [73].

Por meio da deconvolução da curva típica do DLC foi determinada a fração I_D/I_G das bandas D e G.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste na utilização de um feixe de elétrons e neste trabalho a aplicação foi pontual. O MEV possui como fonte um filamento de tungstênio (W) aquecido, que opera com 5 a 30 keV.

Através de uma bobina de deflexão o feixe é guiado para varrer a amostra com *spot* menor que 4 nm. O detector coleta os elétrons e fótons emitidos das interações que ocorreram no material. O sinal é convertido em imagens de alta magnificação das superfícies analisadas. As imagens obtidas por meio de MEV permitem analisar a morfologia dos filmes, além de ser possível verificar descolamento, trincas e qualquer outra irregularidade existente.

Acoplado ao MEV encontra-se o sistema de espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDS). Para utilizar esse recurso é necessário que o número atômico do elemento químico seja (Z) > 11, tenha massa mínima de 10^{-8} g. A profundidade de alcance de EDS chega a ser maior que 500 nm, com resolução de 180 eV. A energia (E) dos portadores de cargas nesse caso está diretamente relacionada a frequência eletromagnética (ν), pela expressão $E = h\nu$, no qual h é a constante de Planck [135, 136]. O sistema MEV-EDS usado nesta tese é da marca TESCAN, modelo Vega 3 XMU e pertence à Divisão de Mecânica Aeronáutica do ITA.

3.3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é baseada nas deflexões de uma sonda de varredura que perfila a superfície da amostra. As deflexões da sonda são causadas por forças que existem entre a sonda e a amostra. Estas forças são resultados de potenciais de interação entre dois ou mais átomos em função da distância nanométrica (r), que existem entre a ponta da sonda e a superfície, mais detalhes sobre AFM estão nas referências [137, 138, 139].

As forças coexistentes entre a ponteira e os átomos superficiais são representadas na Figura 15. A força nula indicada pela seta ocorre quando a sonda toca a superfície da amostra. Logo abaixo da linha nula as forças são atrativas e acima dela as forças são repulsivas. As forças de van der Waals são atrativas e resultam da interação entre duas moléculas ou quando moléculas e átomos se aproximam uns dos outros. As forças atrativas promovem uma aproximação da sonda com a superfície. Na medida que a distância da ponta da sonda com a superfície diminui, a força atrativa diminui e a força repulsiva eletrostática aumenta. Quando a distância entre os átomos é da ordem de ângström, a força é nula [140].

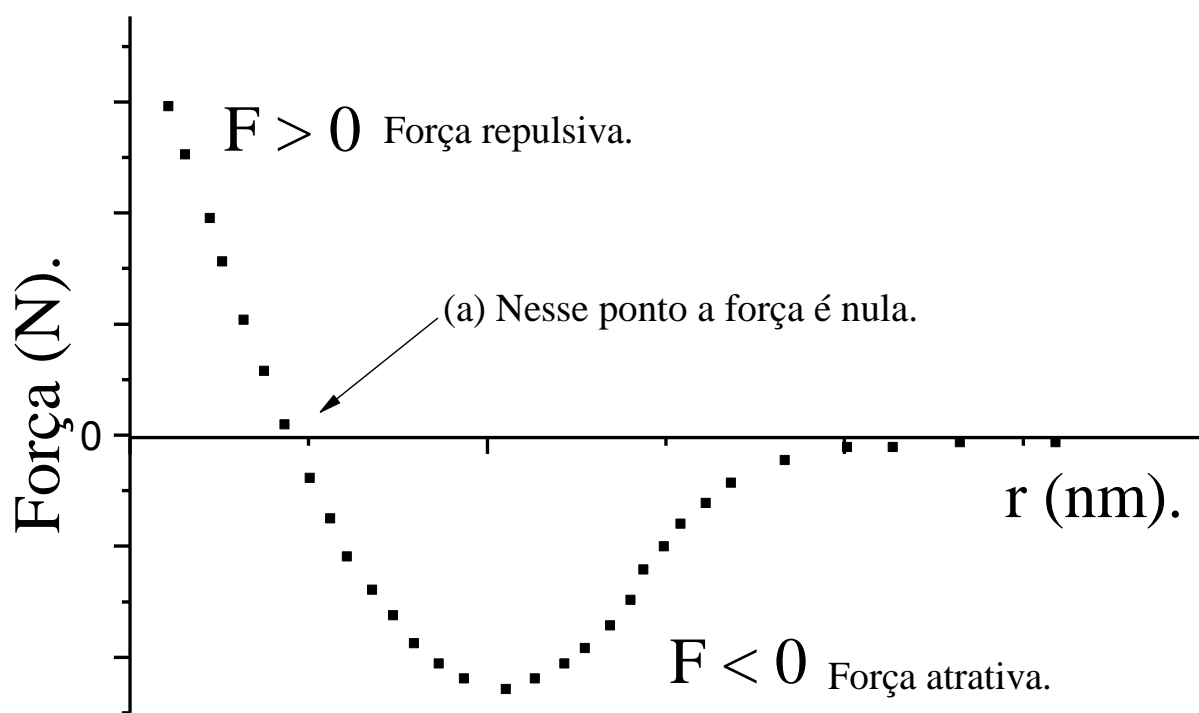


Figura 15 – Forças entre a ponteira de uma sonda de varredura do AFM e a amostra em função da distância entre elas. A imagem foi adaptada de [140].

Neste trabalho o equipamento usado foi o da marca Veeco, modelo Microscópio de sonda de varredura multimodo v, Multimode v scanning probe microscope pertencente ao Laboratório Associado de Sensores (LAS) no INPE. A sonda deste AFM foi operada no modo intermitente, onde o suporte da ponteira oscila com frequência próximo a ressonância com alta amplitude. Enquanto é feita a varredura da amostra o sistema de realimentação, que é feito sob mudanças de

amplitude de 10 a 100 nm, mantem a amplitude constante durante a varredura. Através do AFM as medidas de rugosidade foram obtidas, Figura 31.

A Figura 16 apresenta esquematicamente o perfil de rugosidade de uma superfície, que afeta o atrito e desgaste de materiais [26]. A rugosidade média (R_a) foi a usada neste trabalho.

A rugosidade R_a é caracterizada pela média dos módulos das alturas (y_i), dos picos e vales do perfil de rugosidade dentro do intervalo avaliado (l_m) [141]. A rugosidade R_a pode ser calculada pela Equação 2:

$$R_a = [(y_1+y_2+\dots+y_n)/n]. \quad (2)$$

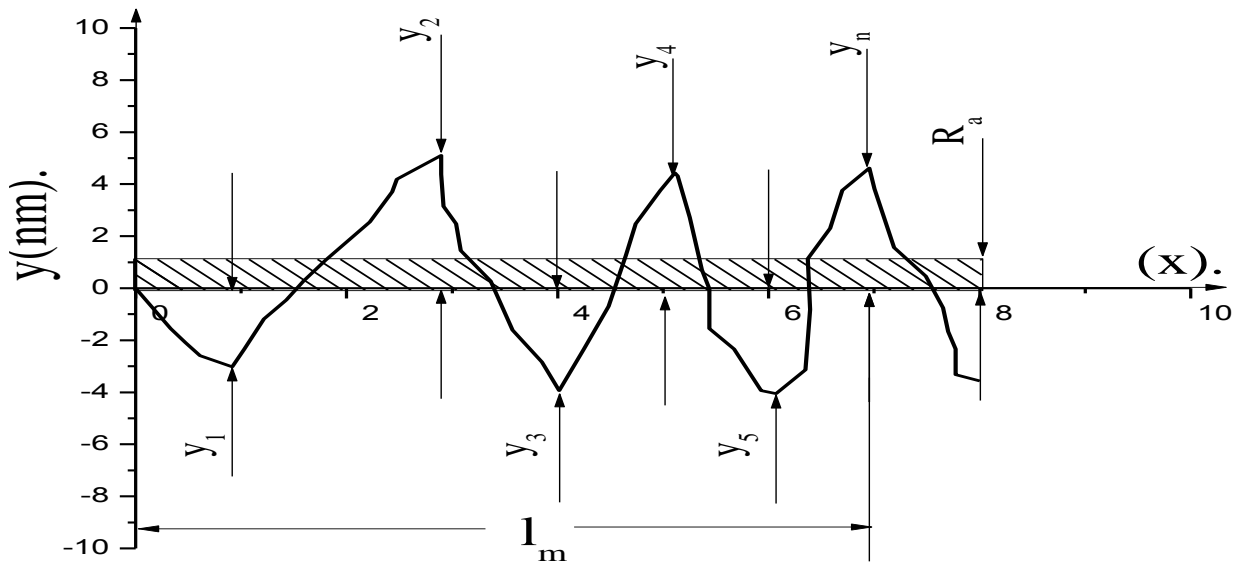


Figura 16 – Delinearização de uma superfície com as imperfeições y_i , no intervalo l_m .

3.3.6 Dureza, módulo de Young, coeficiente de atrito e desgaste

Para o estudo da dureza e módulo de Young, foi usado um nano-micro tribômetro multifuncional marca CETR, modelo UMT-2, no laboratório da mecânica da UDESC. Para a avaliação do desgaste e coeficiente de atrito foi utilizado um tribômetro multifuncional marca CETR, modelo UMT, no LAS do INPE.

3.3.6.1 Dureza

A dureza é caracterizada como a medida de resistência de um material submetido a deformação plástica por ponto de impressão. A Figura 17, mostra um esquema da geometria da superfície quando se aplica uma carga máxima, com o penetrador. O (h_{max}) é o valor máximo de profundidade. O (h_p) é a profundidade de recuo recuperado após o teste de força, também é conhecido como a profundidade da impressão residual. O (h_c) é a profundidade de contato.

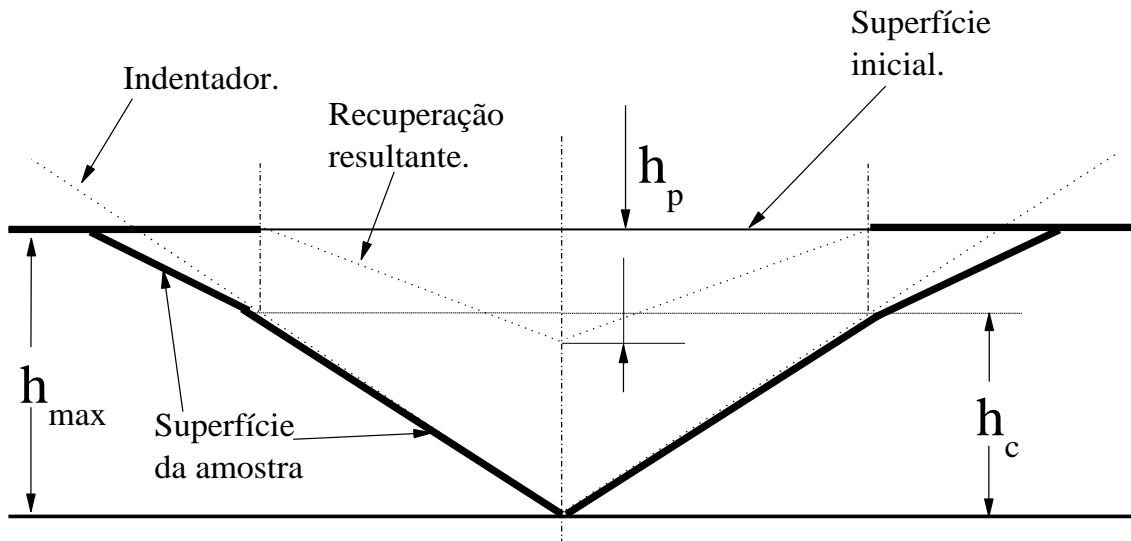


Figura 17 – Desenho esquemático para o caso antes e após a penetração máxima do nanoindentador. A imagem foi adaptada de [142].

A partir da relação entre a profundidade de contato h_c (μm), da área de contato A (m^2) $\sim 24,5 h_c^2$ e da força máxima F_{max} (N), obtém-se a equação de dureza baseado nas referências de Cripps e outros autores [143, 144, 145], Equação 3:

$$H = F_{max}/24,5 h_c^2. \quad (3)$$

Nos ensaios de dureza H (GPa) um penetrador Berkovich foi acoplado no tribômetro e a carga aplicada foi limitada em 10 mN, essa magnitude de carga foi observada primeiramente na literatura de Zong [146]. A profundidade do entalhe atingiu apenas 10% da espessura do filme, para eliminar a contribuição do substrato, essa observação também é pertinente as referências de Choi e outros autores [147, 148, 73, 149]. Foram obtidas as médias de dureza por meio de doze

penetrações [150,151]. Os padrões dos ensaios foram baseados na técnica de Oliver e Pharr [152, 153].

3.3.6.2 Módulo de Young

O módulo de Young ou módulo de elasticidade E (GPa) é definido como a mudança de tensão de um material para uma tensão elástica compressiva [154, 155]. O módulo de Young informa a magnitude de recuperação do volume comprimido ou o limite de sua elasticidade [211]. Neste caso específico, o módulo de Young informou o valor dos limites de elasticidade na deformação do filme fino por ensaios de nanoindentação, causado pelo penetrador Berkovich [156].

3.3.6.3 Coeficiente de atrito e desgaste

O coeficiente de atrito (COF) é definido como um valor adimensional resultante da divisão da força oposta ao movimento pela carga normal. O atrito é a resistência ao movimento, proporcional a carga aplicada [157]. Movimentos relativos e aumentos na carga normal sobre as superfícies promovem cruzamentos de matérias, conhecido como crescimento de junção, o que eleva a força de atrito. Para que ocorra aumento do movimento relativo, as ligações cruzadas devem ser cortadas [145, 158, 159].

Para a avaliação do desgaste do filme, uma esfera de liga de Ti6Al4V, do equipamento UMT – CETR, foi aplicada contra os filmes. A força normal foi ajustada para 5 N, sendo que todos os ensaios foram feitos a 5mm/s e com 1000 passadas, sob condições normais de temperatura e pressão [22].

A fator de desgaste F_n ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) do filme é dada pela Equação 4, no qual V_D (mm^3) é o volume desgastado, L (N) é a carga aplicada e Δx (m) é o deslocamento [160, 163].

$$F_n = V_D/L \cdot \Delta x. \quad (4)$$

As medidas de coeficiente de atrito foram realizadas utilizando-se uma esfera de titânio, com as mesmas dimensões que foi aplicada na caracterização de desgaste, com velocidade de 5

mm/s. A força aplicada foi de 5 N. O número de ciclos foi estabelecido de forma que a esfera passasse pela mesma região da trilha 200 vezes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente são apresentados os resultados dos filmes de DLC puros, ou seja, sem a inserção de nanopartículas de diamante. Os filmes com as melhores características foram selecionados e reproduzidos. Por fim são apresentados os estudos destes filmes com nanopartículas de diamante e comparados ao protegido com uma camada rica em silício.

4.1 Filmes de DLC puros (Estudo A)

As condições de deposição e nomenclaturas dos filmes de DLC puros estão apresentadas no capítulo relativo aos materiais e métodos.

4.1.1 Adesão dos filmes de DLC no substrato de Ti6Al4V

A adesão dos filmes de DLC crescidos sobre Ti6Al4V foi avaliada por meio da determinação da carga crítica (L_c) obtida pela técnica de riscamento, Figura 18. Os parâmetros adotados para a avaliação da carga crítica de DLC são $F_z = 30$ N, $X_{rate} = 0,1$ mm.s⁻¹, $L_{start} = 0,2$ N, $l_n = 10$ mm e U.R(%) = 43%. Na literatura existem resultados coesivos de 20 N [73]. As cargas críticas obtidas neste trabalho são comparáveis com resultados de Capote [161], Martini [162] e outros [163, 164]. A Figura 18 mostra resultados que contribuíram para distinguir o presente objeto (HMDSO como intercamada) com melhor adesão de DLC sobre substrato, com a intercamada depositada sob diferentes temperaturas. Mais detalhes sobre a deposição estão descritos no estudo A do Item 3.1.1.

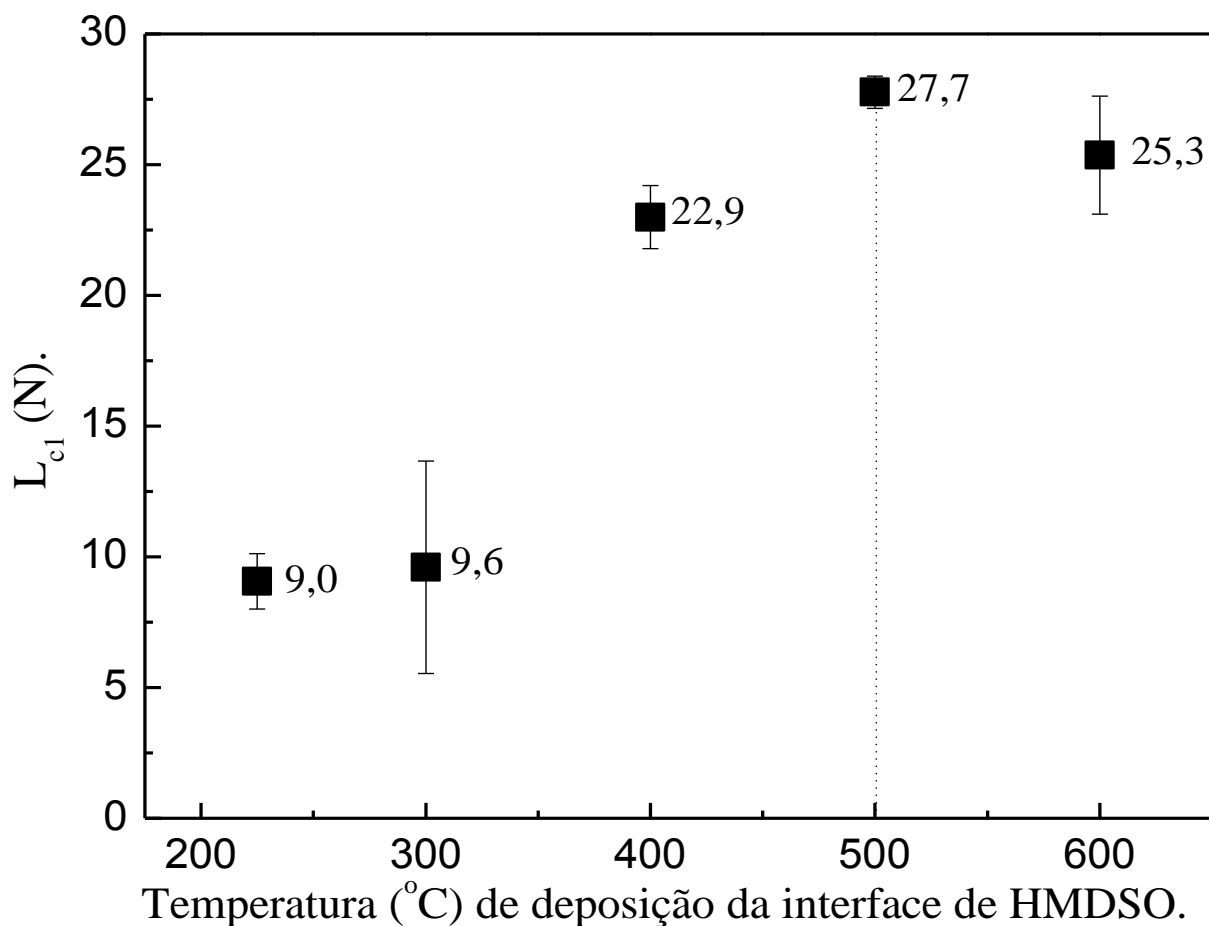


Figura 18 – Teste de aderência de filmes de DLC depositados sobre a interface de HMDSO, com utilização de uma fonte DC pulsada.

A dispersão de carga crítica para a amostra de DLC-300 indica que a adesão do filme sobre o substrato não foi homogênea. Neste caso o aumento da carga crítica está relacionado com a formação de uma intercamada de HMDSO mais fortemente ligada ao substrato de Ti6Al4V e ao filme de DLC, por meio da difusão de silício em titânio e isso pode ocorrer a partir de 300°C o que explicaria o motivo da evolução da magnitude de carga crítica até 500°C, conforme indica o trabalho de Libardi [165], apesar da liga de Ti6Al4V ter outros elementos químicos, o titânio é majoritário. O aumento da carga crítica, neste caso, está relacionado ao aumento da temperatura durante o processo de obtenção da intercamada. O melhor resultado foi obtido para o filme, cuja interface foi produzida a 500°C (filme DLC-500) e este resultado foi um dos diferenciais deste trabalho. Essa condição do filme de DLC-500 foi a escolhida para um estudo mais detalhado. A

amostra de DLC-600 não teve maior carga crítica devido a formação de óxido de alumínio próximo a superfície, que foi detectado pela concentração química na Figura 25 e serviu como barreira para a difusão do silício sobre o titânio da liga e isso ocorreu próximo aos 600°C.

4.1.2 Espessura dos filmes de DLC

Na primeira etapa o substrato de Ti6Al4V foi aquecido por plasma, utilizando o gás de argônio como precursor. Na segunda etapa o gás de HMDSO obtido via pressão de vapor (~ 48 Torr) foi depositado com auxílio do gás de argônio para não extinguir o plasma. Na terceira etapa para evitar mudanças bruscas na transição do processo, foi adicionado o hexano como precursor de carbono, o HMDSO foi mantido e o gás de argônio foi removido. Na última etapa o HMDSO foi removido e o hexano foi mantido até o final do processo, mais detalhes dessas etapas estão descritos no estudo A do Item 3.1.1. A Figura 19 mostra o comportamento da espessura dos filmes de DLC em função da temperatura de crescimento da intercâmara. Os resultados indicaram um aumento na espessura do filme. O aumento da energia cinética, somado a quantidade de espécies no plasma e elevação da densidade promoveram elevação da temperatura, em consequência ocorreu aumento de espessuras. Filmes de DLC sobre Ti6Al4V com essas espessuras são frequentemente encontrados em algumas referências [9, 160, 166, 167, 168, 169].

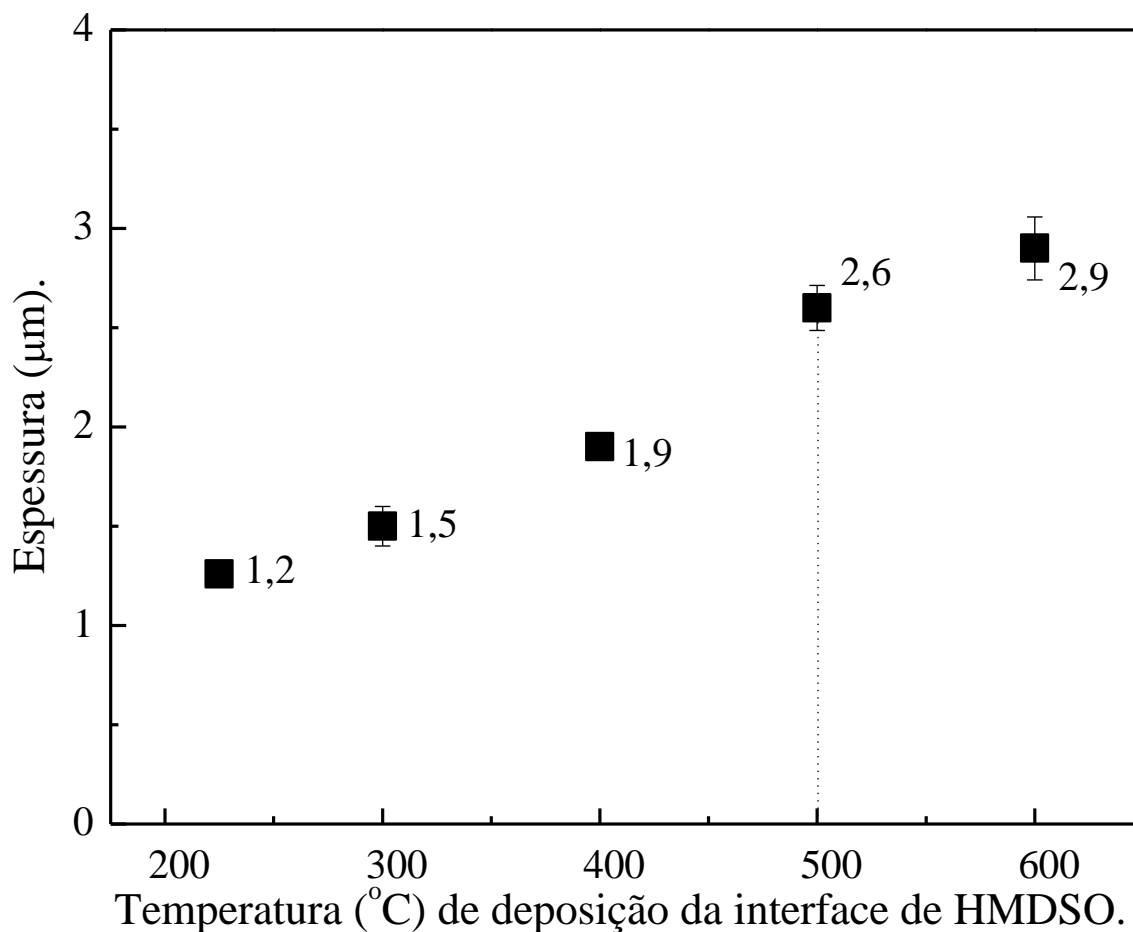


Figura 19 - Espessura dos filmes de DLC obtidos a 225, 300, 400, 500 e 600°C sobre Ti6Al4V. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.1.3 Espectroscopia RAMAN dos filmes de DLC

As Figuras 20, 21 e 22, não apresentam tendências significativas, devido a invariância dos últimos parâmetros de deposição que contribuiriam para um filme comum, até uma espessura final da ordem de nanômetros, que corresponde a uma espessura suficiente para estar dentro do alcance da luz do laser de argônio, por isso as curvas e pontos estão dentro da mesma faixa de valores. Na Figura 20 os espectros Raman dos filmes de DLC praticamente se sobrepuseram, mostrando que os filmes crescem com as mesmas características estruturais. Esta constância também foi observada

pelo comportamento da razão I_D/I_G , que praticamente ficou inalterada se for considerado os desvios padrão. A Figura 21 mostra uma média da razão I_D/I_G , conforme o autor Bhattacharjee, essas medidas são típicas de DLC e I_D/I_G atingiu 0,31 [170], indicando que o filme é do tipo a-C:H ou carbono amorfo hidrogenado, de acordo com Robertson[171], o autor Costa chegou a 0,35 [172], da mesma forma que Dufrière [173], Cora [168] e Arie [174].

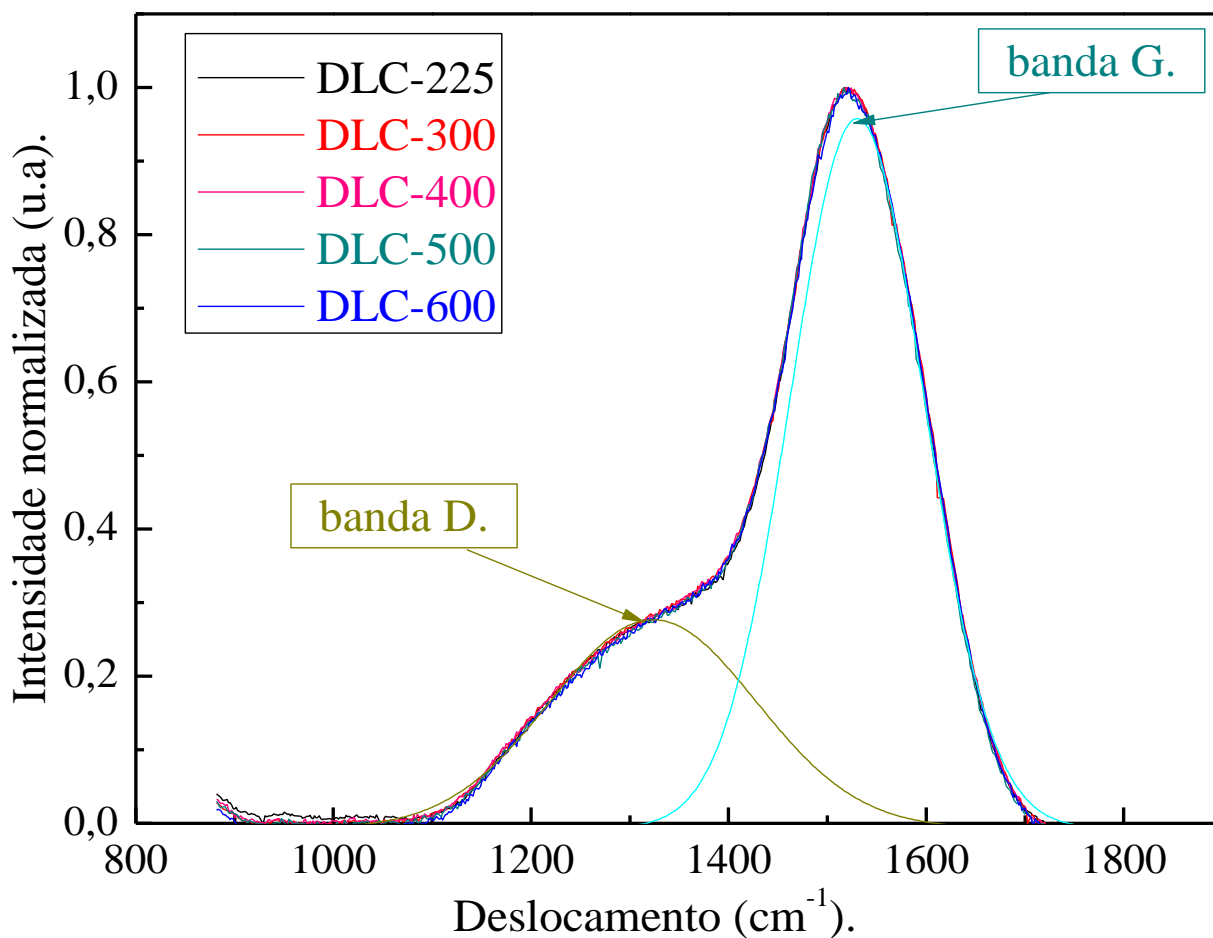


Figura 20 - Espectros Raman das amostras DLC-225, DLC-300, DLC-400, DLC-500 e DLC-600. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

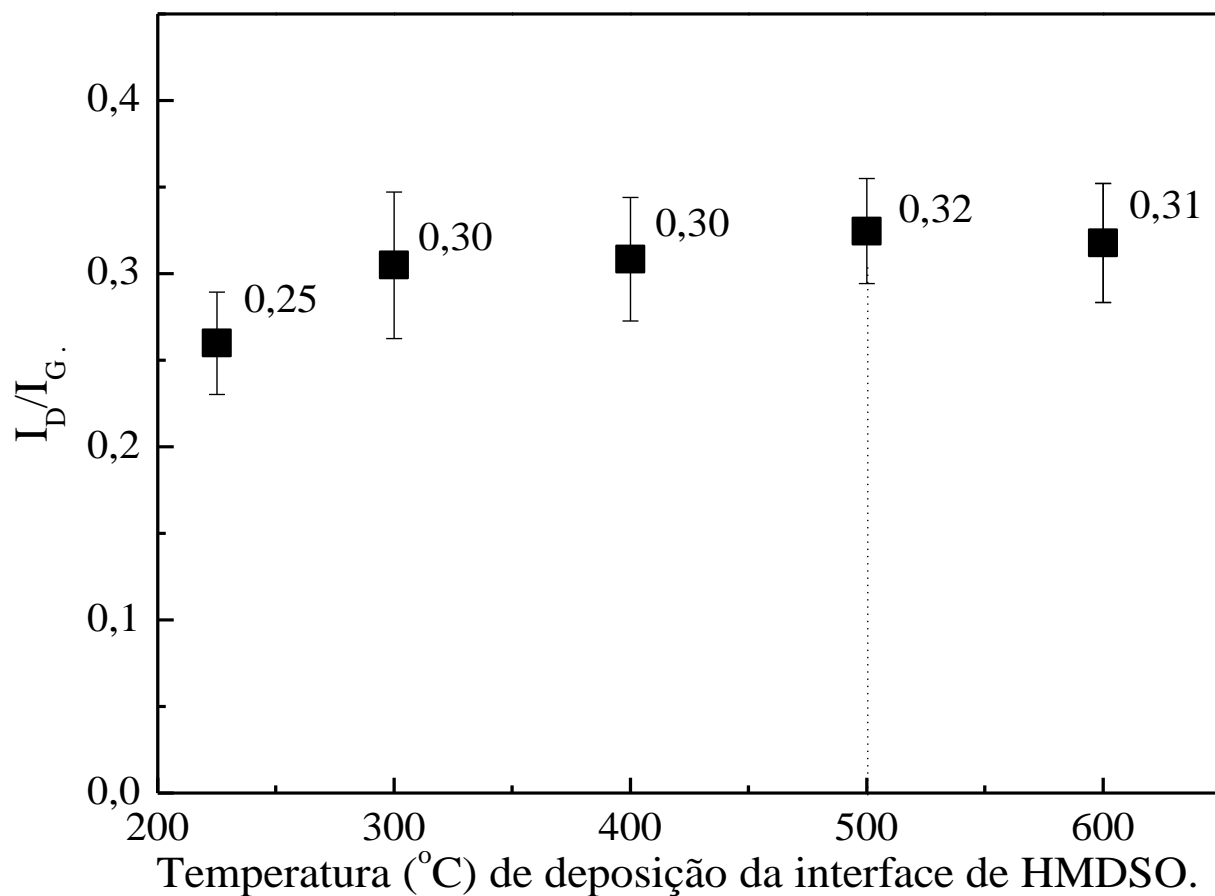


Figura 21 - Razão I_D/I_G das amostras DLC-225, DLC-300, DLC-400, DLC-500 e DLC-600. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.1.4 Porcentagem de hidrogênio nos filmes de DLC

Os trabalhos de alguns autores informam que quanto maior a porcentagem de hidrogênio no filme de DLC menor é o coeficiente de atrito conforme afirmou Jones e outros autores [41, 58, 59, 60, 61]. Por isso, decidiu-se, neste trabalho, determinar a porcentagem de hidrogênio nos filmes.

Os resultados mostrados na Figura 22 indicam que a porcentagem de hidrogênio existente nos filmes em estudo não tiveram mudanças significativas. Resultados semelhantes foram obtidos por Capote [167, 71, 199] e Ilberg [175].

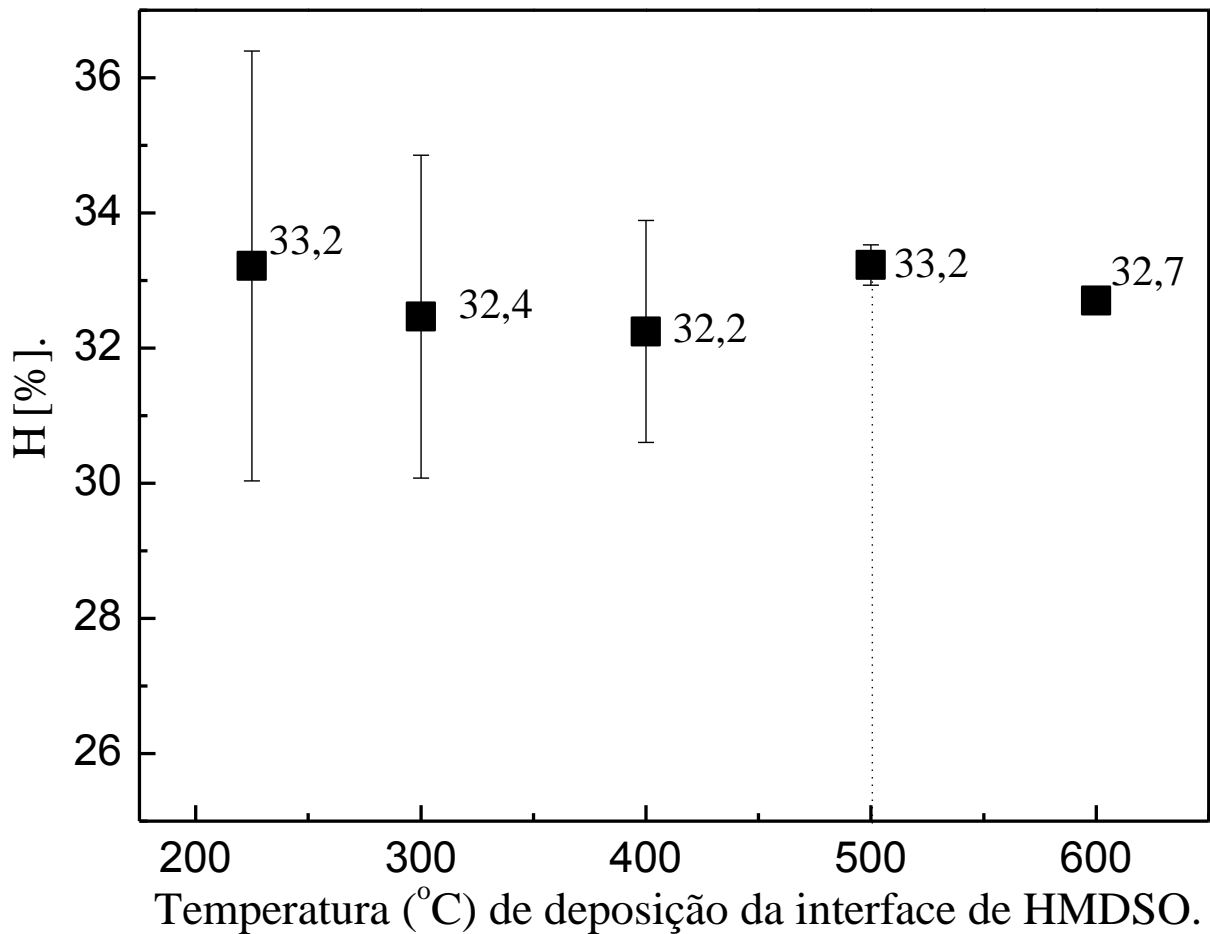


Figura 22 – Curvas de porcentagens de hidrogênios contidos nos filmes de DLC em função da temperatura das intercâmbios. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.2 Estudo das etapas de crescimento do filme de DLC-500

Como mostrado anteriormente, os filmes crescidos sobre a interface obtida a 500°C foram os que melhor aderiram ao substrato, por isso, tiveram suas características detalhadas neste trabalho.

4.2.1 Coeficiente de atrito médio das interfaces de DLC-500

As Figuras 23 e 24 indicam que conforme as etapas foram sendo obtidas uma diminuição do coeficiente de atrito foi registrada, ou seja, a etapa final que produz o filme de DLC propicia ao recobrimento um coeficiente de atrito apropriado aos objetivos desta Tese. As medidas de intercamadas indicaram qual das etapas são mais suscetíveis a um maior deslizamento, o que é relevante para trabalhos futuros, para uma seleção seletiva de uma amostra com menor coeficiente de atrito. Relembrando que as Etapas 1, 2, 3 e 4 correspondem aos processos de aquecimento, crescimento de intercamada de hexametildisiloxane, crescimento da intercamada com hexametildisiloxane mais hexano e por fim crescimento do filme de DLC, respectivamente. Mais detalhes sobre as etapas estão descritos no estudo A do Item 3.1.1.

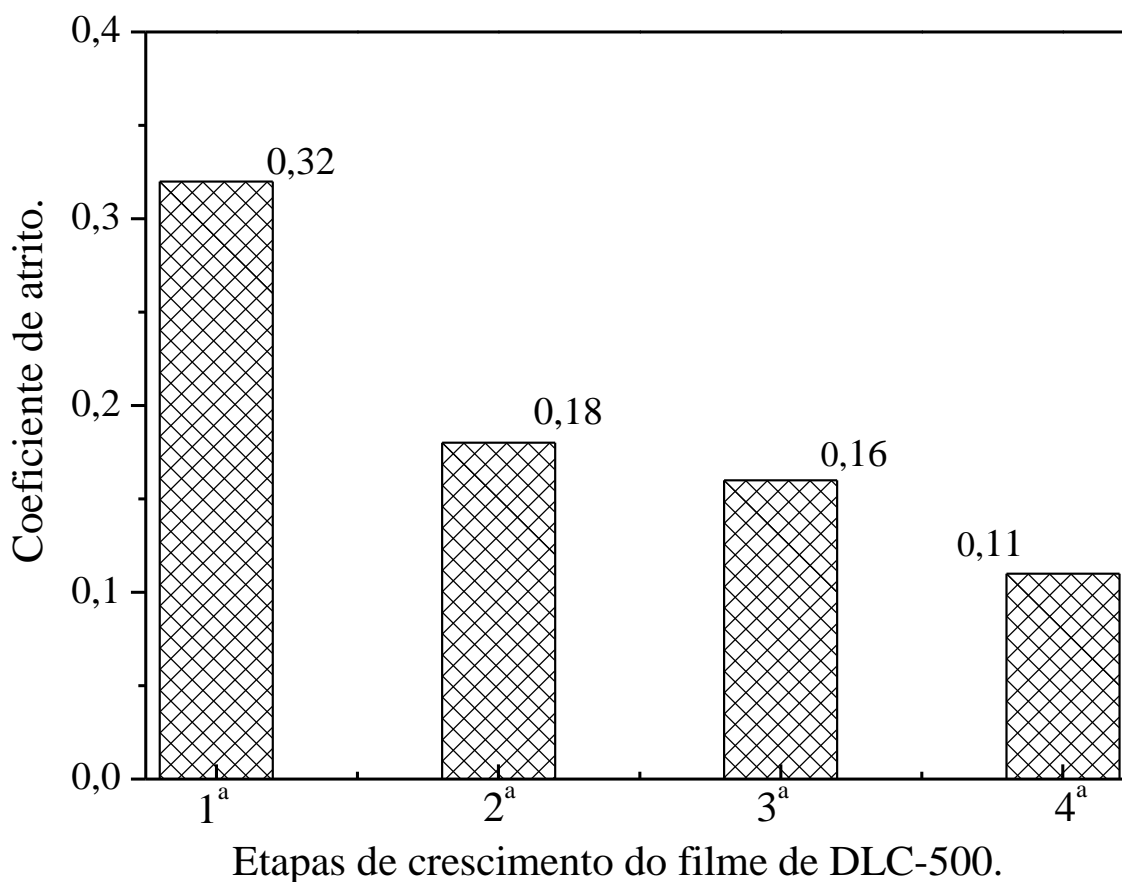


Figura 23 – Coeficiente de atrito das etapas 1ª, 2ª, 3ª e 4ª do filme de DLC-500. Estas etapas foram produzidas com a utilização de uma fonte DC pulsada.

As curvas (a), (b), (c), e (d) mostradas na Figura 24 indicam os comportamentos do coeficiente de atrito em função do tempo.

Na curva (a) o coeficiente de atrito do substrato de Ti6Al4V aumentou linearmente até 0,32, quando estabilizou. Na evolução do ensaio ocorreu o crescimento de uma camada que pode ser de óxido de alumínio, decorrentes da reação química próximo a superfície do substrato, que se rompeu por volta de 70 segundos, ainda dentro deste leque de estudo, a discrepância da curva (a) pode ter sido motivada pela presença de um terceiro corpo. Mais detalhes sobre indícios de óxido de alumínio estão na Figura 25 e Item 4.2.2. Na curva (b) observa-se que o coeficiente de atrito se estabilizou em 0,18, após 150 segundos. A elevação do coeficiente de atrito no intervalo de 20 a 80 segundos deve-se a menor dureza do filme de HMDSO (como intercamada), Figura 24, que também foi notada através das curvas de coeficiente de atrito sobre o filme de HMDSO (como filme de topo), Figura 39. Na curva (c) o coeficiente de atrito do filme da terceira etapa com magnitude igual a 0,16 na região foi estabilizado, após 80 segundos. Na curva (d) o coeficiente de atrito do filme da quarta etapa com magnitude igual a 0,11 na região foi estabilizado, após 120 segundos.

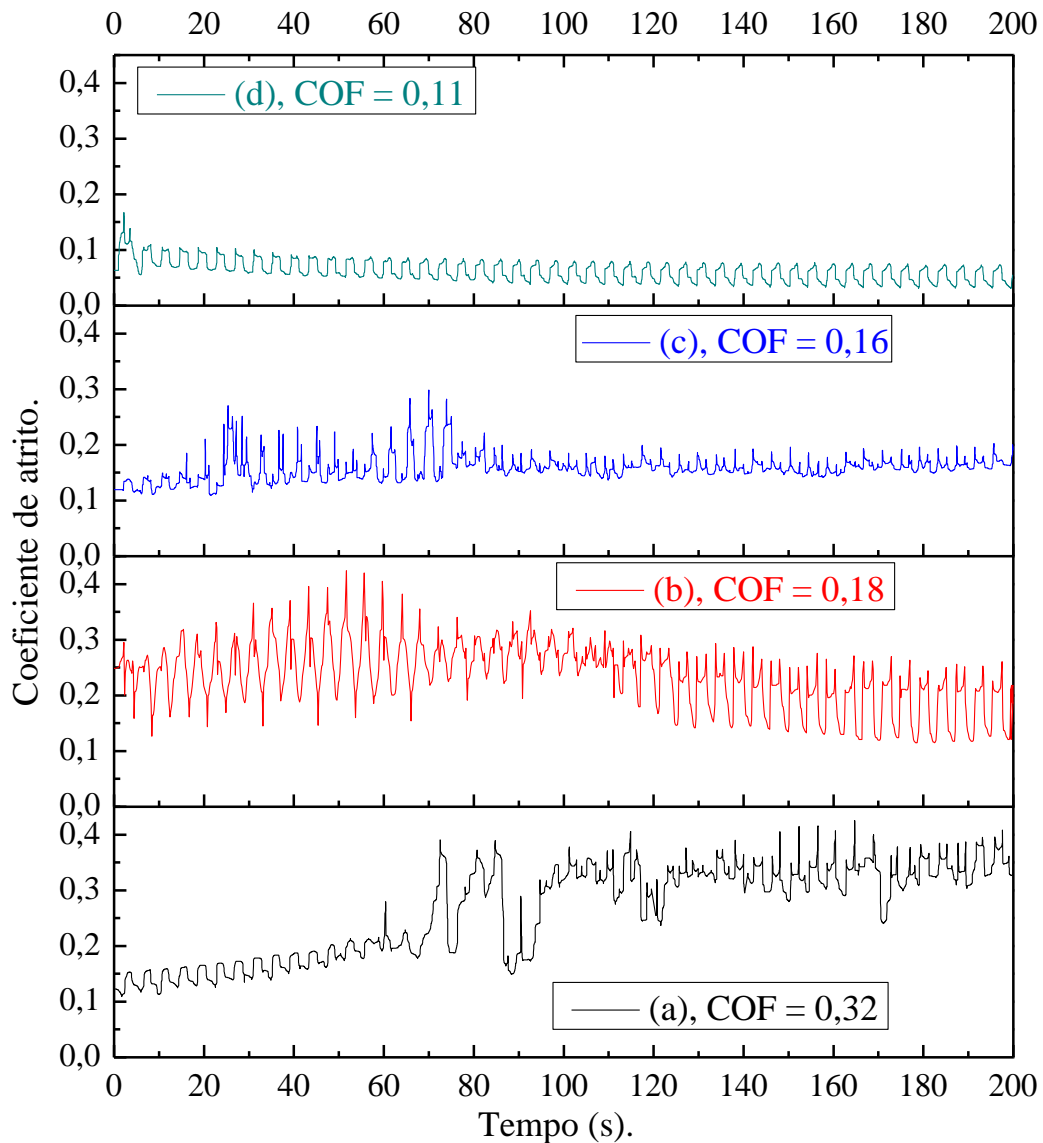


Figura 24 – COF das etapas (a) 1^a, (b) 2^a, (c) 3^a e (d) 4^a do filme de DLC-500 com relação ao tempo. Estas etapas foram produzidas com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.2.2 Composição química

Com o emprego da técnica MEV-EDS foi determinada a composição química (pelo modo pontual sempre em regiões distintas) nos filmes produzidos, após cada uma das etapas de crescimento, que são mais detalhadas no estudo A do Item 3.1.1. Na Figura 25, após a primeira etapa observa-se preponderantemente os elementos de oxigênio e alumínio, que provavelmente

deve-se à fina camada de óxido de alumínio existente no substrato indicado também por referências [28, 29]. Após a segunda etapa responsável pelo crescimento da intercamada, verificou-se a presença majoritária de silício, carbono e oxigênio provenientes do precursor hexametildissiloxane ($C_6H_{18}Si_2O$). Na terceira etapa quando o hexano (C_6H_{14}) foi utilizado com hexametildissiloxane, o índice de carbono ascendeu e o de silício decresceu com relação a segunda etapa. Na quarta etapa quando foi utilizado apenas hexano verificou-se praticamente a existência de carbono, ou seja, do filme de DLC.

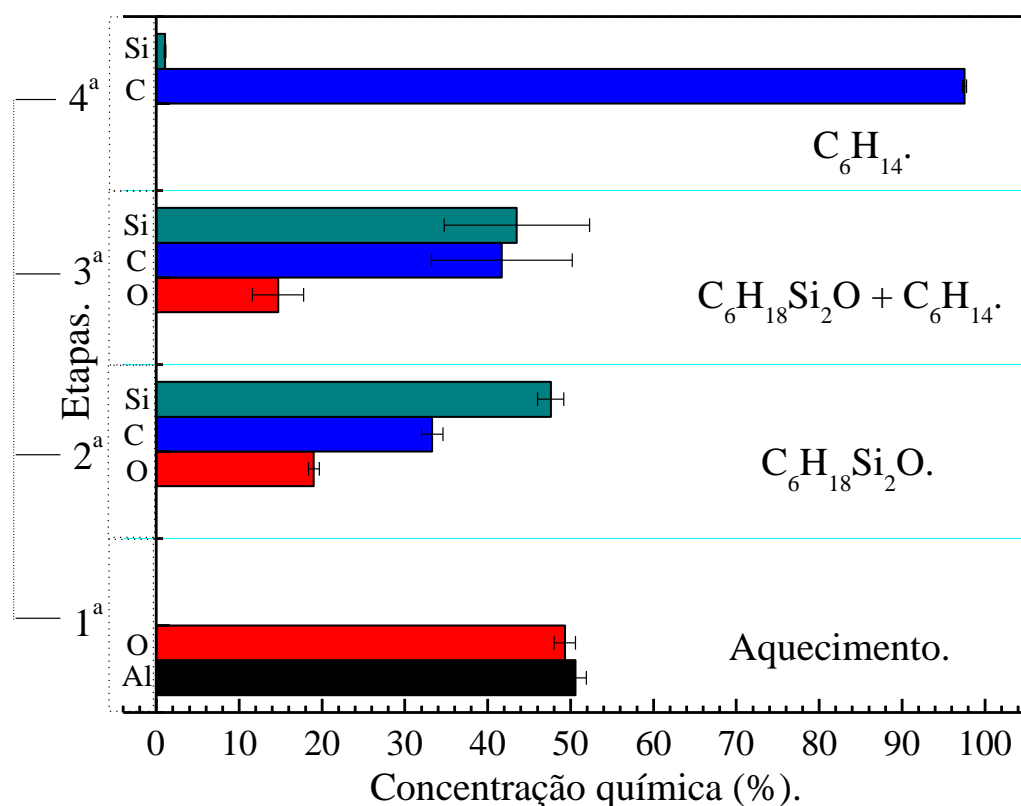


Figura 25 – EDS das etapas 1ª, 2ª, 3ª e 4ª de crescimento do filme de DLC-500. Estas etapas foram produzidas com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.3 Filmes de DLC com Nanopartículas de Diamante (Estudo B) e Deposição de Camada Protetora a Base de Silício Sobre os Filmes de DLC (Estudo C).

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios feitos nos filmes com nanopartículas de diamante, que são comparados com os resultados dos filmes DLC-500 e com o filme protegido com HMDSO. São mostrados resultados após os filmes terem sido submetidos ao processo de corrosão, por plasma de oxigênio. Para facilitar a análise, a denominação dos filmes corroídos foi acrescida do símbolo apóstrofo (').

4.3.1 Aderência dos filmes ao substrato

A técnica de riscamento foi utilizada para medir a aderência do filme no substrato. A Figura 26 mostra os valores médios de carga crítica de três medições e essa quantidade é comum ao ensaio de Socha [176]. As barras de erros foram obtidas através do desvio padrão. Em geral houve uma redução na carga crítica em relação à amostra DLC-500, que foi um resultado da redução da adesão do filme ao substrato, outras influências tribológicas e sobre nanopartículas de diamante foram discutidas no trabalho de Radi [177].

O valor médio da carga crítica de DLC-500 foi de $(27,7 \pm 0,4)$ N e esta magnitude é próximo ao que vem sendo obtido por outros autores [161, 178]. A carga crítica do filme de SiO_x-DLC foi de $(18,4 \pm 0,7)$ N. A avaliação da adesão dos filmes indicaram que o filme de DLC-500 tem uma carga crítica que chega ser 33% maior do que o filme de SiO_x-DLC. A carga crítica dos filmes em média foram superiores a 18 N, da mesma forma que os resultados obtidos por Mishra, que registrou cargas de 18 N e 24 N sobre substrato de silício e aço respectivamente [179, 180]. A tendência de crescimento da carga crítica, para as amostras de CD-DLC, deve-se ao aumento da densidade de nanopartículas.

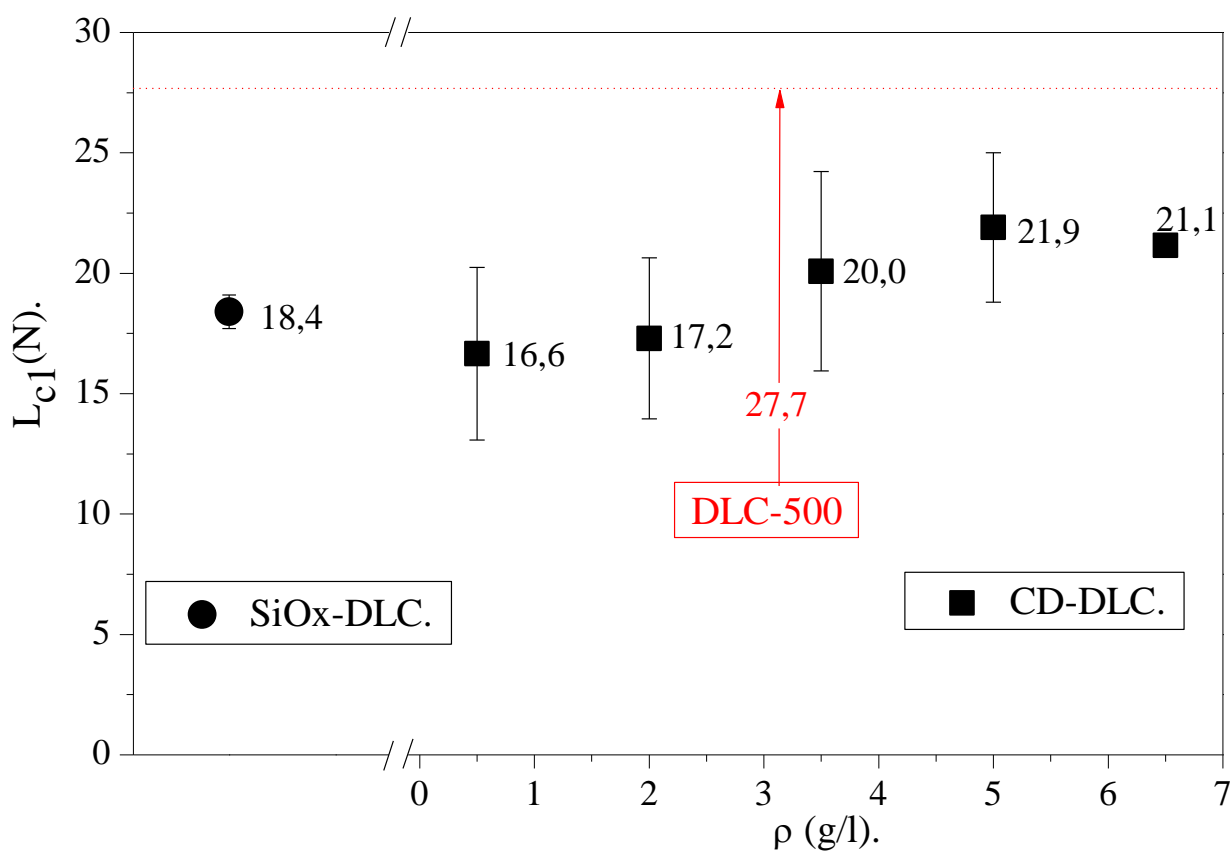


Figura 26- Evolução da carga crítica com relação a concentração de nanopartículas de diamante em comparação com os filmes de DLC-500 e SiOx-DLC. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.3.2 Taxa de corrosão

Observa-se uma redução gradativa na taxa de corrosão dos filmes CD-DLC, entretanto, essa taxa não atingiu valores significativos, por causa da presença de DLC entre aglomerados de diamante. As aglomerações são indicadas pelo trabalho de Liang [71, 181]. A aglomeração é um fenômeno espontâneo que promove o surgimento de ilhas de diamante da ordem de micrometros, em contrapartida existem regiões que não apresentam incorporação, ou seja, são lacunas, conforme foi apresentado na figura 5 do trabalho da autora Marciano [191]. Apesar da aglomeração, estudos recentes da autora Corcuera [182] apontam que as nanopartículas, podem ser dispersadas em

reagente, no entanto, os ensaios de desgaste apontam que o filme de CD-DLC-6,5 apesar de sofrer pouco desgaste, esse causou deterioração da esfera de ensaio, Figura 37. Para fins de aplicação de lubrificante, este não pode permitir muito desgaste do substrato e nem muito desgaste do corpo de ensaio ou esfera de deslizamento. Além disso o material apresenta elevação do coeficiente de atrito conforme a autora Radi afirmou [86], no entanto, esse fenômeno pode ser contornado por dispersão homogênea a ser realizada em trabalhos futuros.

Sob condições semelhantes de corrosão por plasma, o filme SiO_x-DLC foi corroído, Figura 27. Obteve-se um resultado surpreendente, pois a taxa de corrosão do filme com essa proteção foi duas ordens de grandeza menor do que a taxa de corrosão do filme de DLC-500, algumas características desse filme são observadas através dos trabalhos de Batory [183, 184, 185]. A redução da corrosão foi causada pela fina camada de óxido de silício adicionada ao processo, de acordo com Wu e Persson [88, 141] e esse é um dos principais resultados desta Tese. A Figura 28 mostra uma imagem de perfilometria óptica, na qual fica clara a diferença no perfil corroído do filme sem e com a proteção de SiO_x-DLC. As dimensões obtidas são de (229,2 x 301,3) μm e a altura em perspectiva é observável por espectro de cores. Os elementos químicos de cada filme estão na Tabela 9.

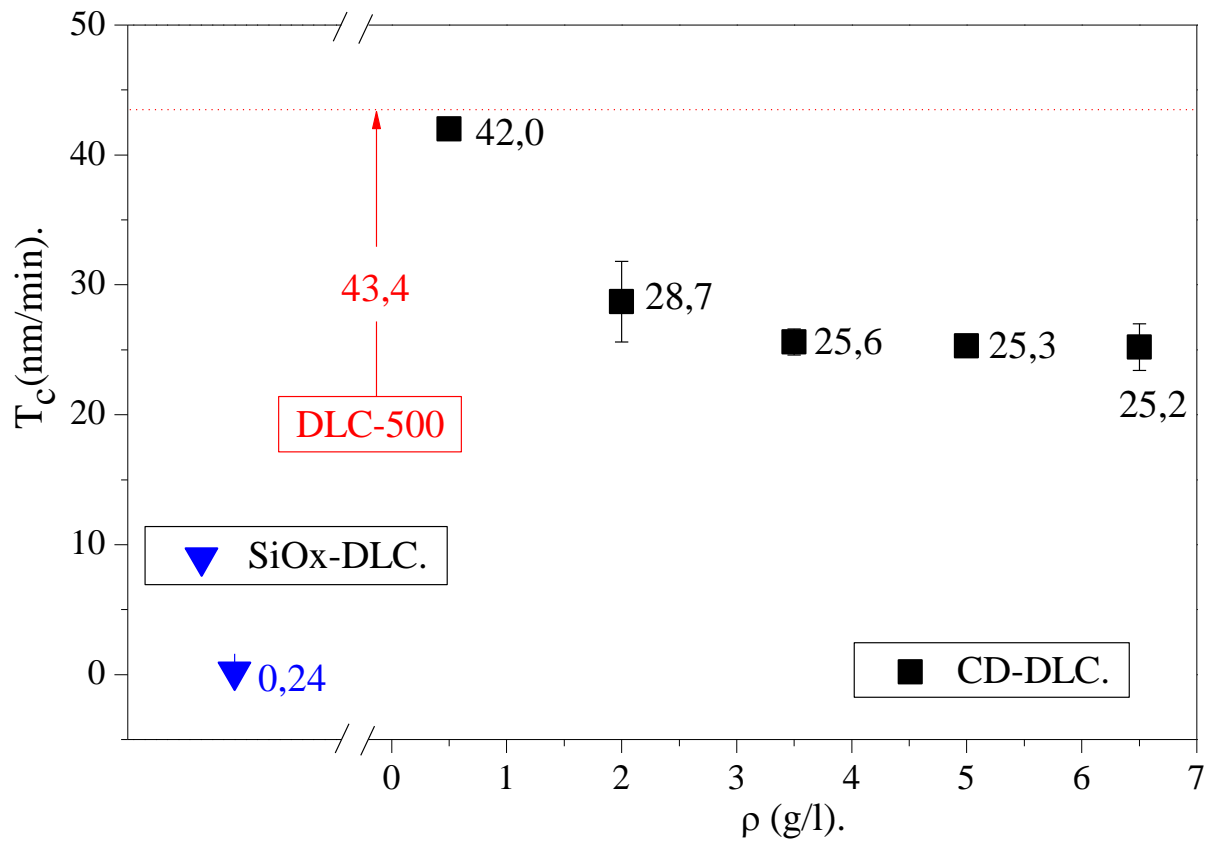


Figura 27 – Taxa da corrosão T_c (nm/min) dos filmes de CD-DLC (22 min. de corrosão) em comparação com os filmes de DLC-500 (22 min. de corrosão) e SiO_x-DLC (258 min. de corrosão). As corrosões destes filmes foram feitas com a utilização de uma fonte RF.

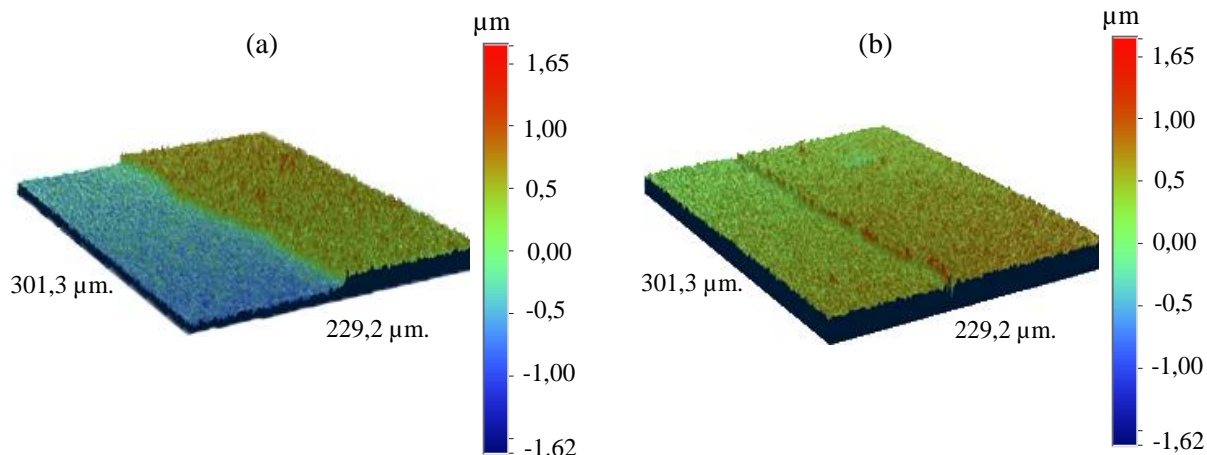


Figura 28 – Perfilometria óptica da imagem do degrau causado pelo plasma de oxigênio em (a) DLC-500 (22 min. de corrosão) e (b) filme de SiO_x-DLC (258 min. de corrosão). As corrosões destes filmes foram feitas com a utilização de uma fonte RF.

4.3.3 Espessura

A Figura 29 mostra os resultados de espessuras do filme CD-DLC, com distintas concentrações de nanopartículas de diamante (0,5, 2,0, 3,5, 5,0, 6,5 g/l) e com crescimento da intercamada em temperatura de 500°C, em outros trabalhos, de Booth e Capote, as intercamadas também promovem elevação da aderência entre filme e substrato [79, 167]. A linha pontilhada horizontal se refere ao filme de DLC-500, com espessura de $(2,6 \pm 0,1) \mu\text{m}$. O filme de SiO_x-DLC tem $(2,5 \pm 0,2) \mu\text{m}$.

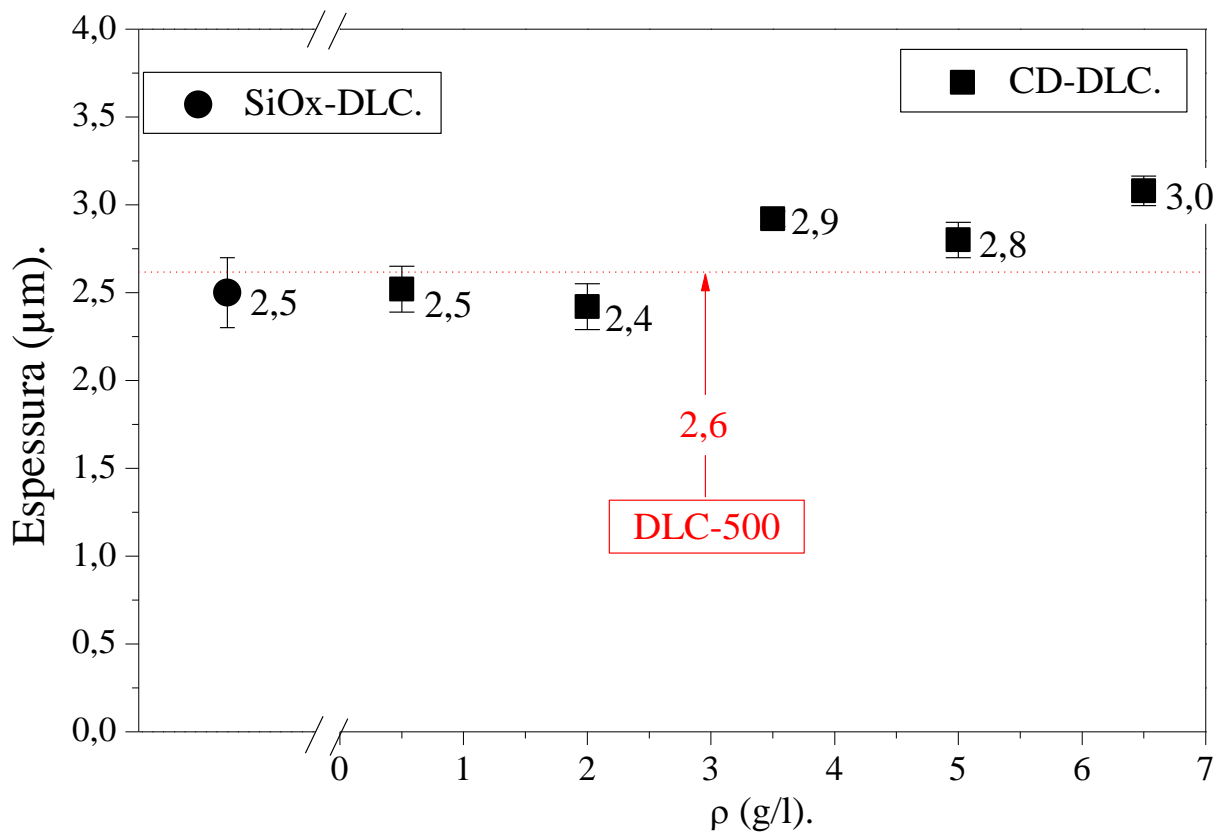


Figura 29 - Espessura de filmes de CD-DLC obtidos com temperatura da intercamada de 500°C, comparado com os filmes DLC-500 e SiOx-DLC. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

O resultado indicou que as espessuras de todas as amostras com nanopartículas de diamante não apresentaram variação significativa quando comparadas com as amostras SiOx-DLC e DLC-500.

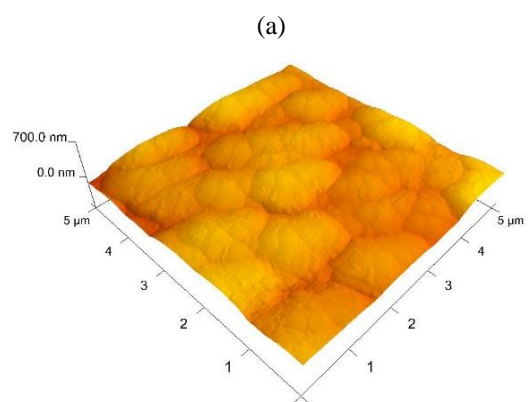
4.3.4 Rugosidade e morfologia

As Figuras 30 (a) mostram as imagens de AFM tanto dos filmes não corroídos à esquerda e as Figuras 30 (b) mostram as imagens dos filmes corroídos à direita. Na Figura 31, as curvas descrevem a evolução da rugosidade obtida por AFM. O processo de corrosão aumentou a rugosidade das amostras de CD-DLC-0,5 e CD-DLC-2,0. Esse aumento de

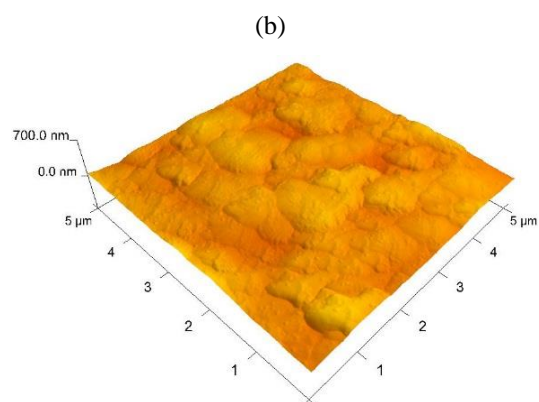
rugosidade após corrosão também foi perceptível nas análises de Meškinis sobre filme de DLC [186], isso pode estar relacionado a baixa densidade de diamante, Tabela 7. Na amostra CD-DLC-3,5 temos uma discrepância de valor, acompanhada por dispersão, que pode estar relacionada a heterogeneidade da média dos módulos das alturas e vales superficiais, causado pelas aglomerações de nanopartículas de diamante.

As amostras de CD-DLC visivelmente após a corrosão sofreram mudanças morfológicas, por causa do surgimento de saliências com quinas nas superfícies, indicando a presença de nanopartículas de forma aglomerada, essas aglomerações de nanopartículas são eminentes neste processo de acordo com Liang [181].

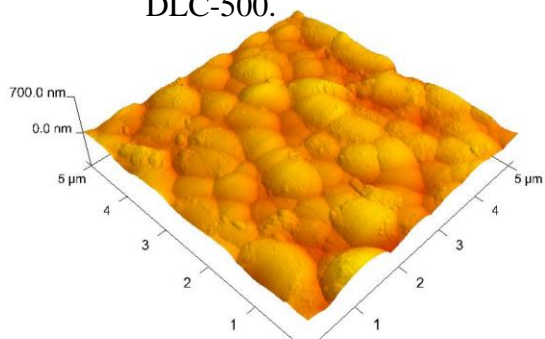
O filme de DLC-500 deste trabalho foi ~19% mais rugoso do que o filme obtido por Capote, com ~25 nm utilizando acetileno como precursor [187]. No trabalho de Chou com filme a base de silício a rugosidade de ~10 nm foi próximo a encontrada para o filme de SiO_x-DLC, considerando os desvios padrão [188]. Os filmes de DLC com silício apresentaram redução no valor da rugosidade e isso tem sido comum as referências [189, 190], mas sem tendências relativas ao coeficiente de atrito ou desgaste.



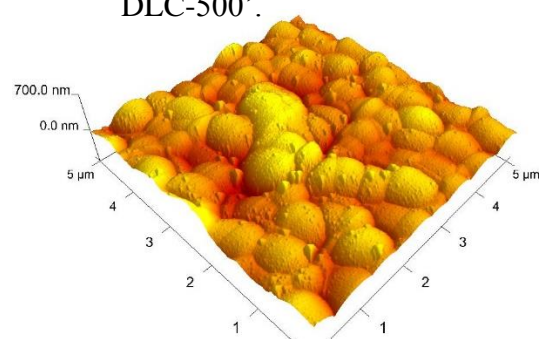
DLC-500.



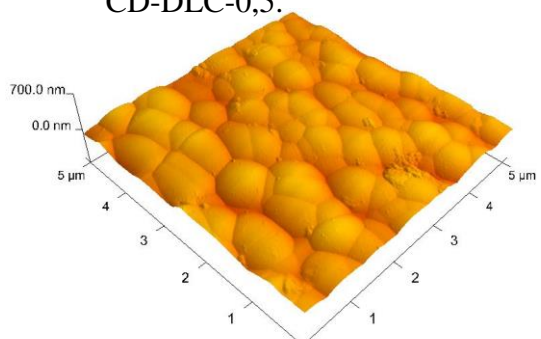
DLC-500'.



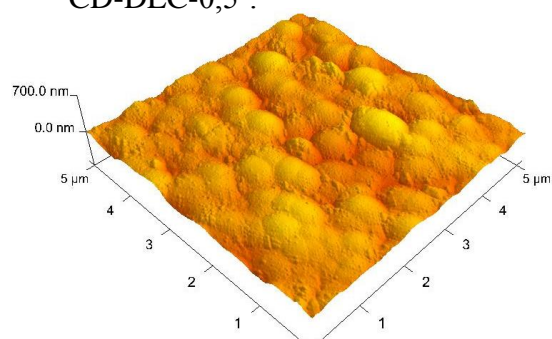
CD-DLC-0,5.



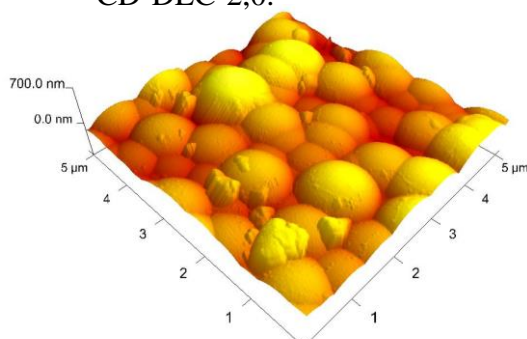
CD-DLC-0,5'.



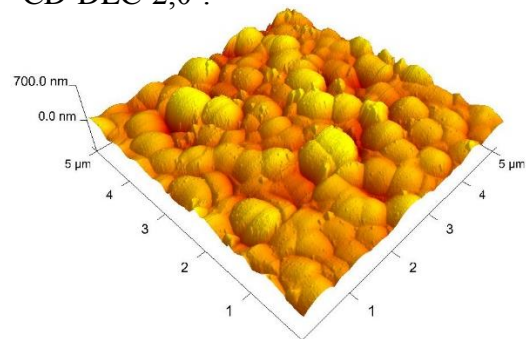
CD-DLC-2,0.



CD-DLC-2,0'.



CD-DLC-3,5.



CD-DLC-3,5'.

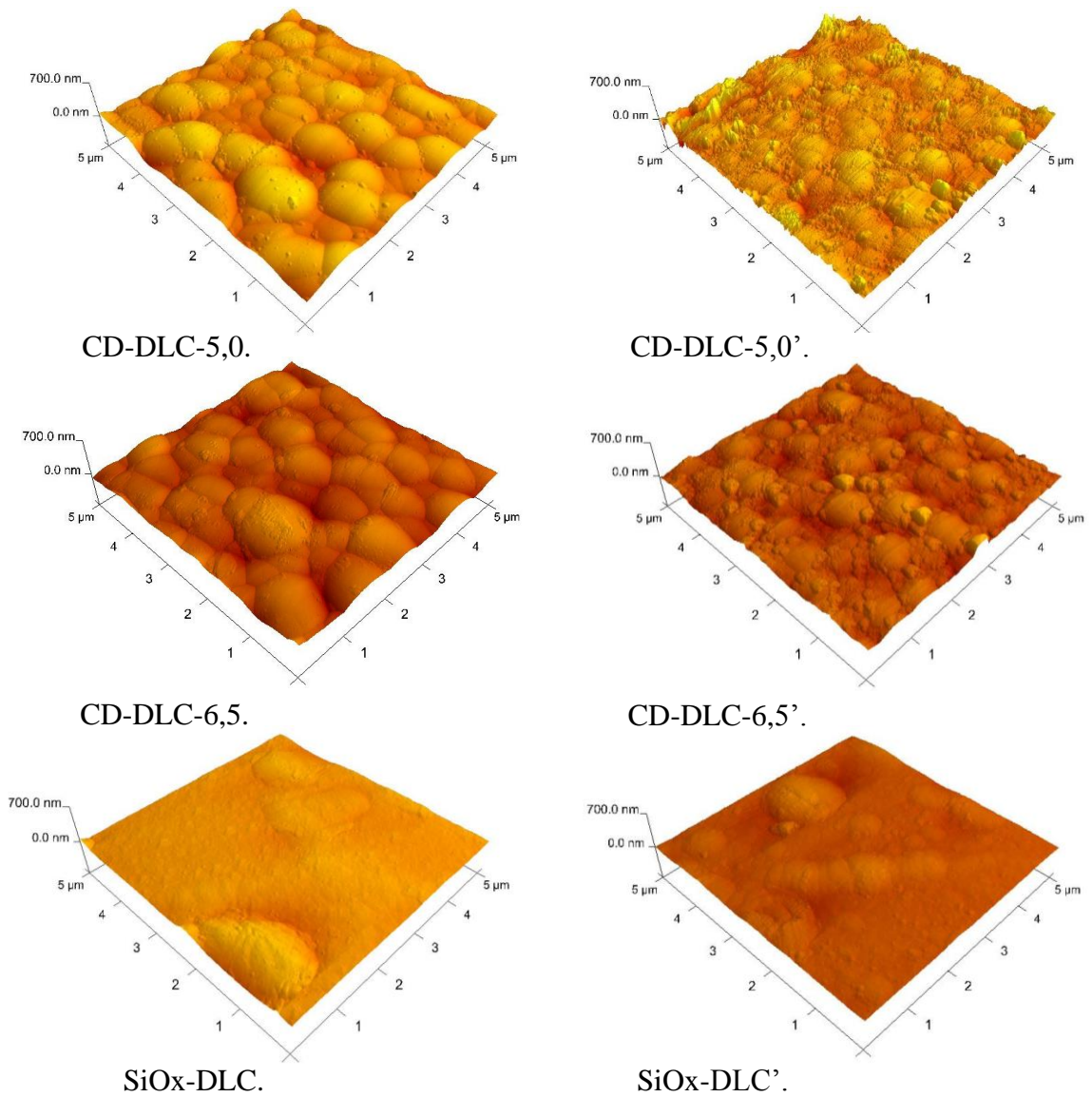


Figura 30 – (a) Imagens de AFM tanto dos filmes não corroídos (à esquerda), (b) quanto dos filmes corroídos (à direita). Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

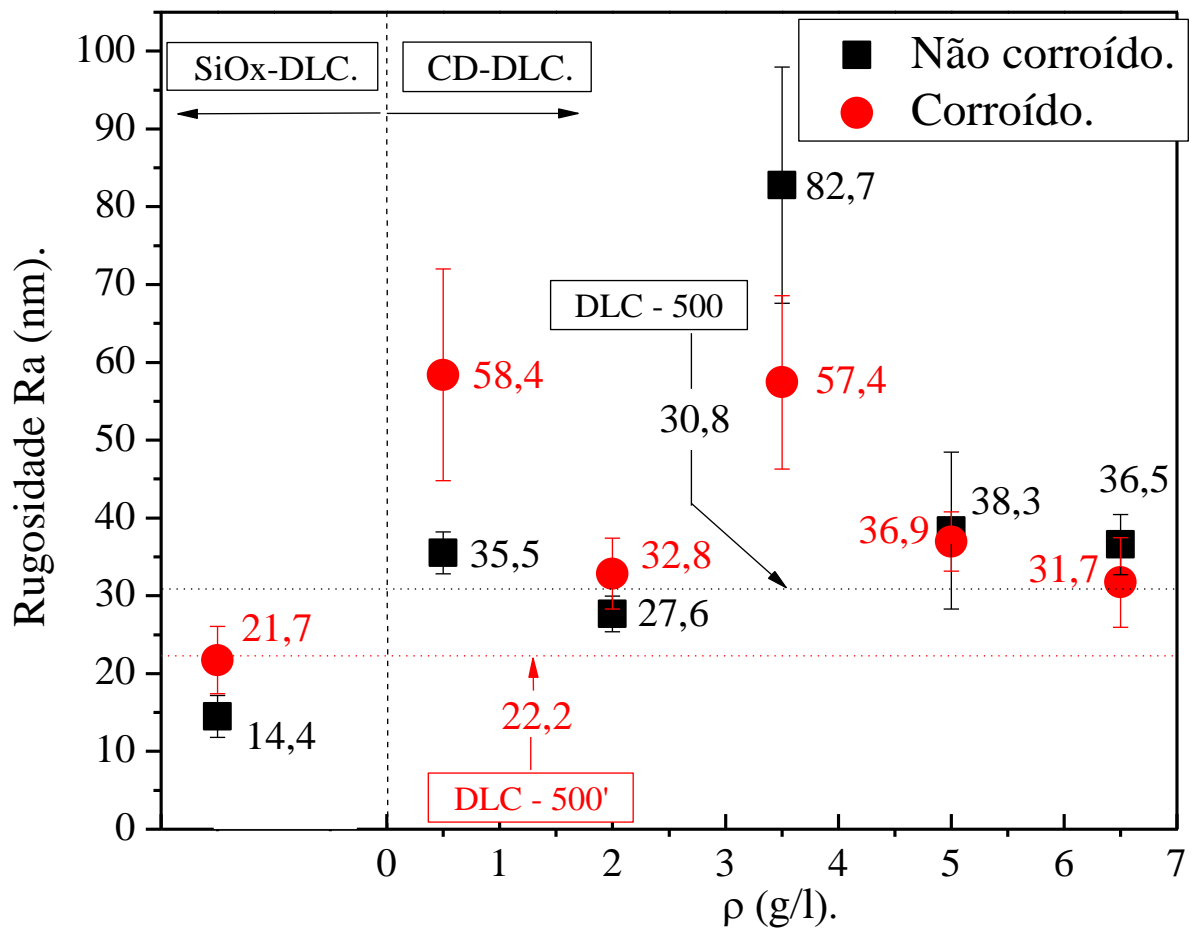


Figura 31 – Curva da rugosidade em função da concentração de filmes de DLC-500, CD-DLC e SiOx-DLC antes e após a corrosão por plasma de oxigênio. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

Tabela 7 - Valores de rugosidade Ra dos filmes de DLC-500, CD-DLC e SiOx-DLC antes e após a corrosão por plasma de oxigênio.

| Amostras. | Rugosidade Ra (nm). | |
|------------|---------------------|------------------|
| | Antes da corrosão. | Após a corrosão. |
| DLC-500 | $30,8 \pm 1,70$ | $22,2 \pm 0,10$ |
| CD-DLC-0,5 | $35,5 \pm 2,66$ | $58,4 \pm 13,6$ |
| CD-DLC-2,0 | $27,6 \pm 2,30$ | $32,8 \pm 4,56$ |
| CD-DLC-3,5 | $82,7 \pm 15,1$ | $57,4 \pm 11,1$ |
| CD-DLC-5,0 | $38,3 \pm 10,0$ | $36,9 \pm 3,81$ |
| CD-DLC-6,5 | $36,5 \pm 3,88$ | $31,7 \pm 5,76$ |
| SiOx-DLC. | $14,4 \pm 2,68$ | $21,7 \pm 4,32$ |

4.3.5 Dureza e módulo de Young

A Tabela 8 mostra os resultados de dureza - Figura 32 (a) - e módulo de Young - Figura 32 (b) - antes e após a corrosão por plasma de oxigênio. Como mencionado anteriormente para facilitar a análise dos resultados à denominação dos filmes corroídos foi acrescida do símbolo apóstrofo (').

Os resultados indicaram que os filmes com nanopartículas de diamante apresentaram praticamente a mesma dureza que o filme de DLC-500, com exceção apenas de CD-DLC-3,5. Os filmes com nanopartículas não apresentaram diferenças significativas de dureza com relação à média do filme de DLC-500, mas em geral tiveram queda de dureza após a corrosão com exceção do filme CD-DLC-5,0'. Supomos que essa queda de dureza deve-se à fragilização dos filmes. As nanopartículas aglomeradas [191], resistiram muito mais a corrosão do que DLC-500 que é comum de acordo com a literatura [205, 87, 192], que em contrapartida, perdeu volumes entre os aglomerados de nanopartículas, portanto, isso contribuiu para o aprofundamento da ponta do nanoindentador. Logo, as forças coesivas ficaram fragilizadas causando assim uma dureza menor.

O filme de SiOx-DLC apresentou baixos valores de dureza e módulo de Young quando comparado ao filme de DLC por literatura [193, 194, 195, 196, 197, 198, 10, 199], tal comportamento é típico de filme recoberto com SiOx conforme a base literária [200, 201, 183, 202, 203]. De acordo com Leyland e Matthews os baixos valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) obtidos sobre o filme de SiOx-DLC [204], também indicaram que este material tem baixa resistência ao desgaste, tanto quanto o DLC puro, Item 4.3.9.

O módulo de elasticidade dos filmes com nanopartículas de diamante antes da corrosão estão dentro da mesma faixa de valores dos filmes corroídos, ou seja, não apresentam mudanças significativas.

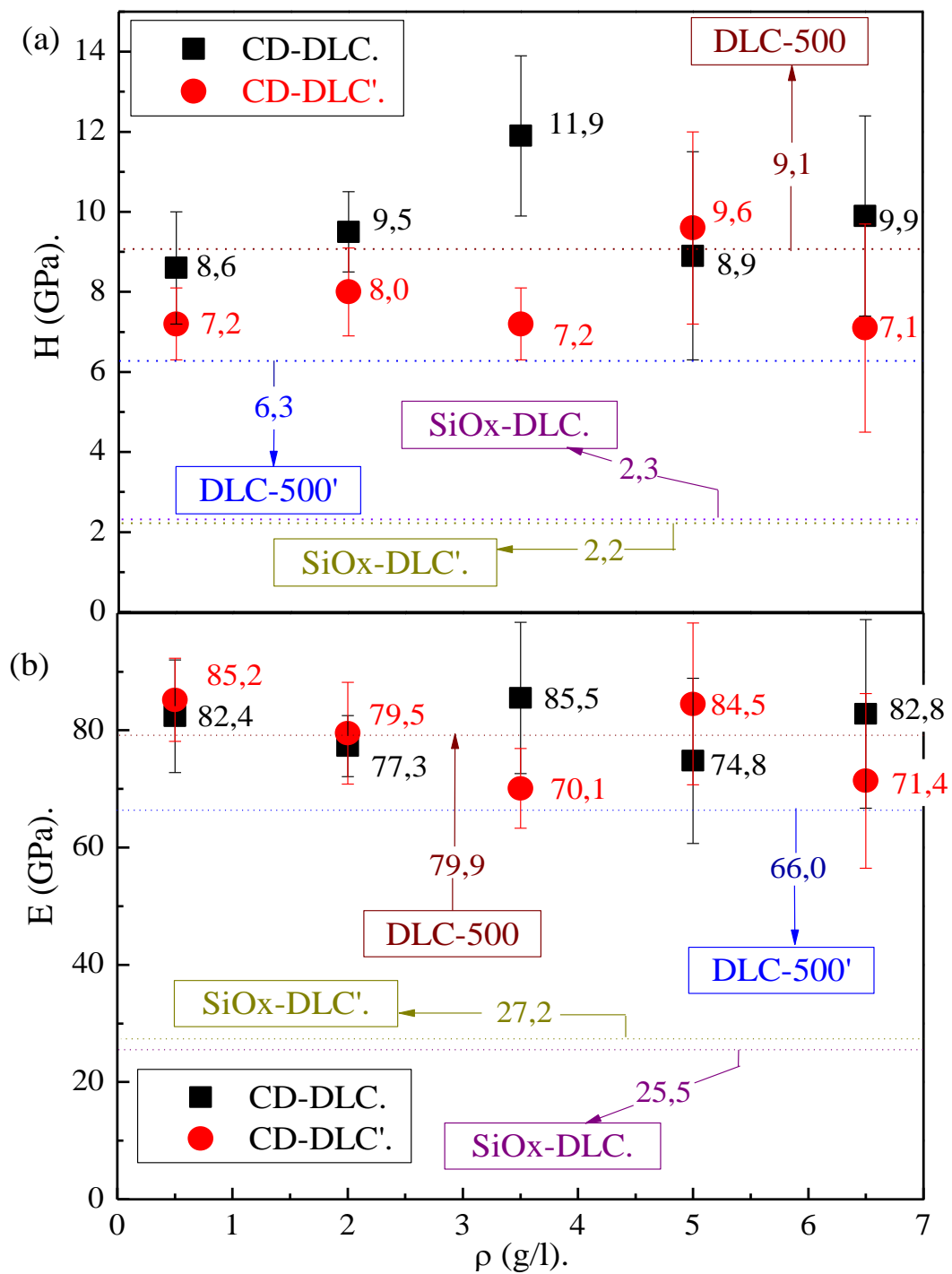


Figura 32 – (a) Curvas da Dureza (H) e (b) módulo de Young (E) dos filmes CD-DLC em comparação com os filmes DLC-500 e SiOx-DLC, antes e após a corrosão por plasma de oxigênio. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

A partir das medidas de dureza e módulo de Young calculou-se a razão H/E conforme as referências [205, 206, 207, 208]. Essa fração correspondente a resistência e ao desgaste do filme deste trabalho de acordo com Nygren e Fontaine [208, 209].

Logo, quanto maior H/E, maior será a resistência do filme ao desgaste. A razão H/E do filme de DLC foi superior ao do filme SiOx-DLC. Através dos resultados de desgaste-Figura 36, riscamento-Figura 26 e coeficiente de atrito-Figura 38, verificamos que os filmes de CD-DLC são correspondentes a razão H/E medida, Tabela 8.

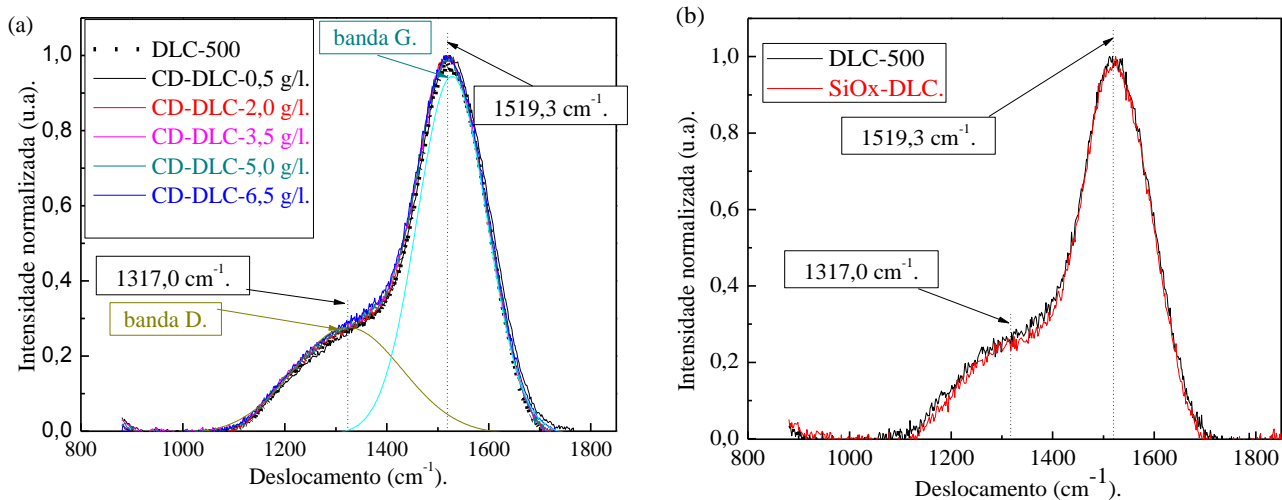
Tabela 8 -Dureza (H) e módulo de Young (E) dos filmes CD-DLC em comparação com os filmes de DLC-500 e SiOx-DLC antes e após a corrosão.

| Amostras. | Antes da corrosão. | | | Após a corrosão. | | |
|------------|--------------------|-----------------|---------------------------|------------------|-----------------|---------------------------|
| | H(GPa). | E(GPa). | H/E ($\times 10^{-2}$). | H(GPa). | E(GPa). | H/E ($\times 10^{-2}$). |
| SiOx-DLC. | $2,3 \pm 0,2$ | $25,5 \pm 1,8$ | $9,0 \pm 0,7$ | $2,2 \pm 0,1$ | $27,2 \pm 1,3$ | $8,0 \pm 0,4$ |
| DLC-500 | $9,1 \pm 2,8$ | $79,0 \pm 13,0$ | $11,5 \pm 1,64$ | $6,3 \pm 1,8$ | $66,0 \pm 13,0$ | $9,5 \pm 0,8$ |
| CD-DLC-0,5 | $8,6 \pm 1,4$ | $82,4 \pm 9,6$ | $10,4 \pm 0,48$ | $7,2 \pm 0,9$ | $85,2 \pm 7,1$ | $8,4 \pm 0,3$ |
| CD-DLC-2,0 | $9,5 \pm 1,0$ | $77,3 \pm 5,2$ | $12,2 \pm 0,46$ | $8,0 \pm 1,1$ | $79,5 \pm 8,7$ | $10,0 \pm 0,28$ |
| CD-DLC-3,5 | $11,9 \pm 2,0$ | $85,5 \pm 12,9$ | $13,9 \pm 0,23$ | $7,2 \pm 0,9$ | $70,1 \pm 6,8$ | $10,3 \pm 0,28$ |
| CD-DLC-5,0 | $8,9 \pm 2,6$ | $74,8 \pm 14,1$ | $11,8 \pm 1,23$ | $9,6 \pm 2,4$ | $84,5 \pm 13,8$ | $11,3 \pm 0,98$ |
| CD-DLC-6,5 | $9,9 \pm 2,5$ | $82,8 \pm 16,1$ | $11,9 \pm 2,78$ | $7,1 \pm 2,6$ | $71,4 \pm 14,9$ | $10,0 \pm 1,56$ |

4.3.6 Espectroscopia Raman

As Figuras 33 (a) e (b), apresentam os espectros Raman das amostras DLC, CD-DLC e SiOx-DLC com magnitudes semelhantes.

As razões I_D/I_G praticamente não apresentam alterações e estão dentro dos valores apresentados na literatura [210, 167, 71, 185], Figura 34. O resultado implica aparentemente na invariância das propriedades dos filmes, como largura ou posição das bandas D ou G.



Figuras 33 – Espectros Raman das amostras (a) CD-DLC-0,5, CD-DLC-2,0, CD-DLC-3,5, CD-DLC-5,0, CD-DLC-6,5 e (b) SiOx-DLC e DLC-500. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

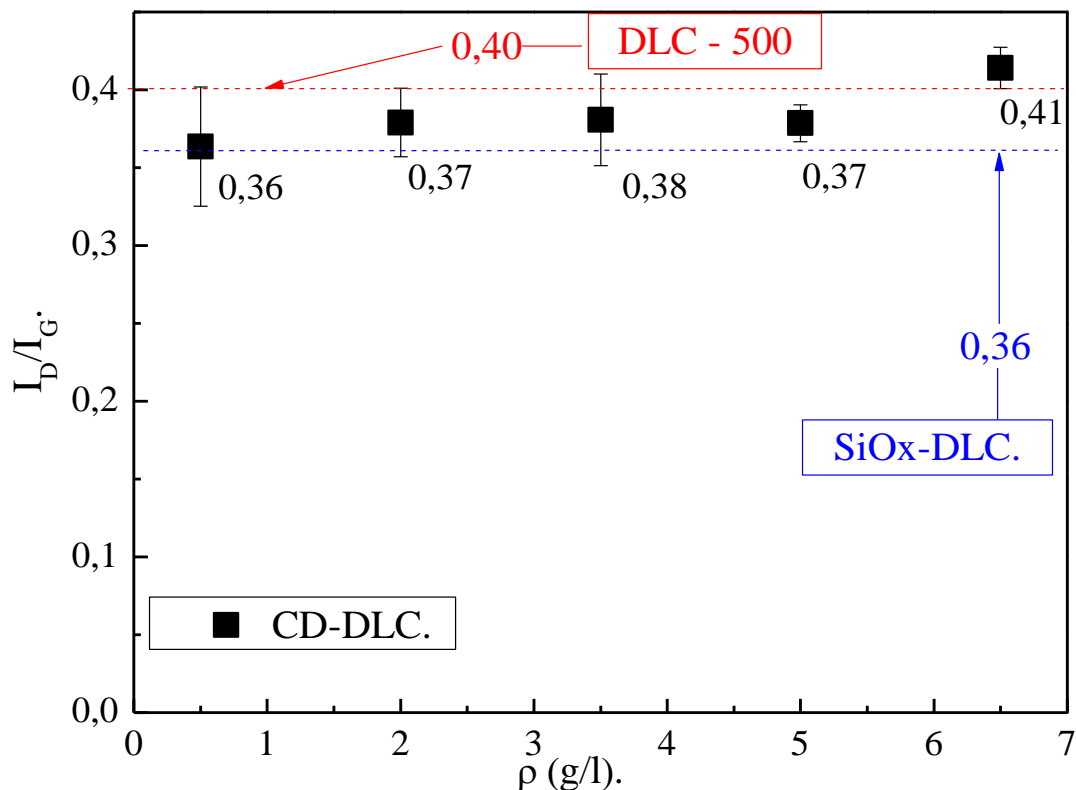


Figura 34 - Razão das intensidades I_D/I_G das amostras CD-DLC-0,5, CD-DLC-2,0, CD-DLC-3,5, CD-DLC-5,0, CD-DLC-6,5; DLC-500, linha tracejada vermelha; SiOx-DLC, linha tracejada azul. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.3.7 Porcentagem de hidrogênio

A porcentagem de hidrogênio contida no filme de SiOx-DLC foi alta devido ao precursor de hexametildisiloxane. O topo do filme de DLC-500 depositado sem a presença de hexametildisiloxane, tem 3% a menos de hidrogênio que o filme de SiOx-DLC. A Figura 35 mostra que o percentual de hidrogênio contido nos filmes de CD-DLC, reduz conforme é adicionado diamante nos filmes e o diamante de acordo com Robertson não tem hidrogênio [83, 84]. Isso implica provavelmente em aumento na estabilidade mecânica e química do material, com perda de caráter metaestável por definição de norma conforme a referência [211], ou seja, ha perda do equilíbrio aparente ou de hibridizações sp^2 e sp^3 tendendo cada vez mais ao aumento de hibridização sp^3 , por causa da elevação da densidade de diamante. No entanto, isso não garantiu melhorias significativas no resultado de adesão, Item 4.3.1. A porcentagem de hidrogênio se enquadra na categoria de filmes do tipo a-C:H com 30 a 40% de hidrogênio, com densidade de 1,2 a 2,2 g/cm³, com dureza menor e igual a dez ou até 20 GPa, de acordo com o recente trabalho de Robertson [83], relacionado a outras referências [168, 167, 210, 168].

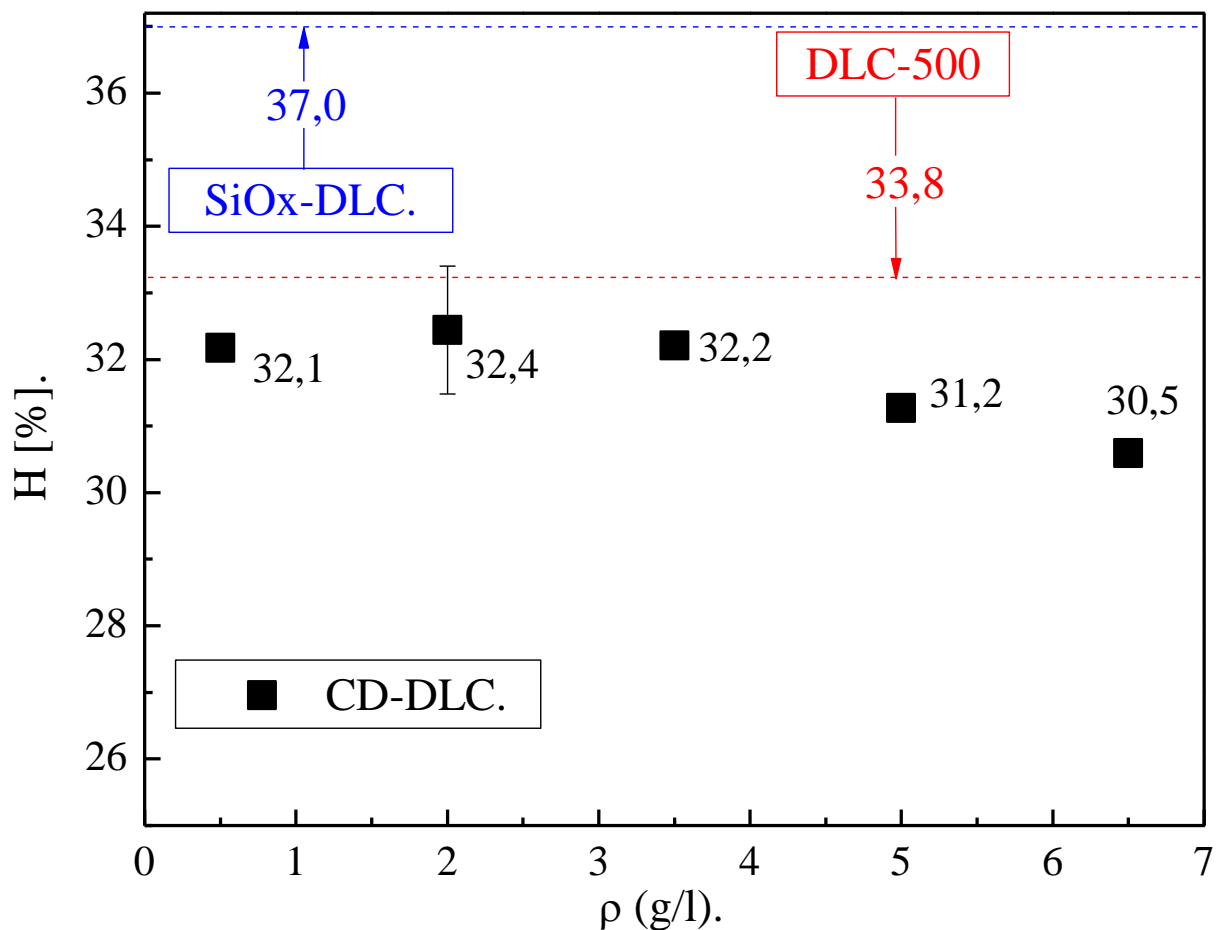


Figura 35 – Percentual de hidrogênio existente nos filmes de CD-DLC; SiO_x-DLC, linha tracejada azul e DLC-500, linha tracejada vermelha. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.3.8 Composição química

A Tabela 9 mostra a composição química dos filmes em estudo. Em todas as amostras a porcentagem de Ti, Al e V, que são elementos do substrato, não apresentam contribuições significativas. Em todos os filmes o processo de corrosão promoveu uma queda no percentual de carbono, indicando sua remoção seletiva em relação aos átomos de silício, os quais aumentaram devido a resistência a corrosão de oxigênio. No caso do DLC-500' o aumento de silício, deve-se a exposição da interface de HMDSO entre o substrato e o filme após a corrosão.

A porcentagem de silício no filme SiO_x-DLC foi indicada como a causa do aumento do tempo de vida dos filmes sob corrosão, de acordo com Marciano e Nam [85, 212]. As magnitudes de porcentagens de silício e oxigênio no filme SiO_x-DLC são semelhantes aos encontrados no trabalho de Meškinis [200] e Tamulevičienė [213].

Tabela 9 – Concentração química dos filmes de DLC-500, CD-DLC e SiO_x-DLC corroídos e não corroídos.

| Elementos químicos. | C. | O. | Si. | Ti. | Al. | V. |
|-------------------------|------|------|------|-----|-----|-----|
| DLC-500 | 97,5 | 0,9 | 1,1 | 0,4 | 0,1 | 0,0 |
| DLC-500’. | 89,6 | 2,2 | 7,3 | 0,7 | 0,2 | 0,0 |
| CD-DLC-0,5 | 97,4 | 0,7 | 1,4 | 0,4 | 0,1 | 0,0 |
| CD-DLC-0,5’. | 91,7 | 2,0 | 5,7 | 0,5 | 0,1 | 0,0 |
| CD-DLC-2,0 | 98,2 | 0,5 | 0,9 | 0,4 | 0,0 | 0,0 |
| CD-DLC-2,0’. | 95,0 | 0,6 | 3,8 | 0,5 | 0,1 | 0,0 |
| CD-DLC-3,5 | 96,8 | 1,1 | 1,7 | 0,4 | 0,0 | 0,0 |
| CD-DLC-3,5’. | 92,0 | 0,7 | 6,0 | 1,0 | 0,2 | 0,0 |
| CD-DLC-5,0 | 97,4 | 1,1 | 1,0 | 0,4 | 0,0 | 0,0 |
| CD-DLC-5,0’. | 93,5 | 1,1 | 4,9 | 0,4 | 0,1 | 0,0 |
| CD-DLC-6,5 | 98,4 | 0,5 | 0,7 | 0,4 | 0,0 | 0,0 |
| CD-DLC-6,5’. | 96,4 | 0,3 | 2,8 | 0,4 | 0,0 | 0,0 |
| SiO _x -DLC | 27,6 | 30,2 | 41,4 | 0,7 | 0,1 | 0,0 |
| SiO _x -DLC’. | 26,0 | 31,7 | 41,5 | 0,7 | 0,1 | 0,0 |

4.3.9 Fator de desgaste do filme (F_f) e da esfera (F_e)

4.3.9.1 Desgaste dos filmes

Este método abrange procedimentos laboratoriais para determinar o desgaste e coeficiente de atrito por deslizamento, usando um vaivém linear periódico. Este método é conhecido como *ball-on-flat* feito sob geometria plana de acordo com a norma referenciada [214].

A Figura 36 mostra que a fator de desgaste do filme de DLC-500 foi $2,1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, linha pontilhada vermelha e essa magnitude de desgaste é típica de DLC conforme o autor Ching [215]. O fator de desgastes dos filmes de CD-DLC-(0,5, 2,0, 3,5, 5,0 e 6,5) foram respectivamente $(21,8, 4,5, 3,9, 11,1 \text{ e } 0,4) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. O filme SiO_x-DLC, linha pontilhada azul, foi o mais

desgastado com $53,8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. O filme depositado com maior densidade de nanopartículas, o CD-DLC-6,5, ficou mais conservado com $0,4 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

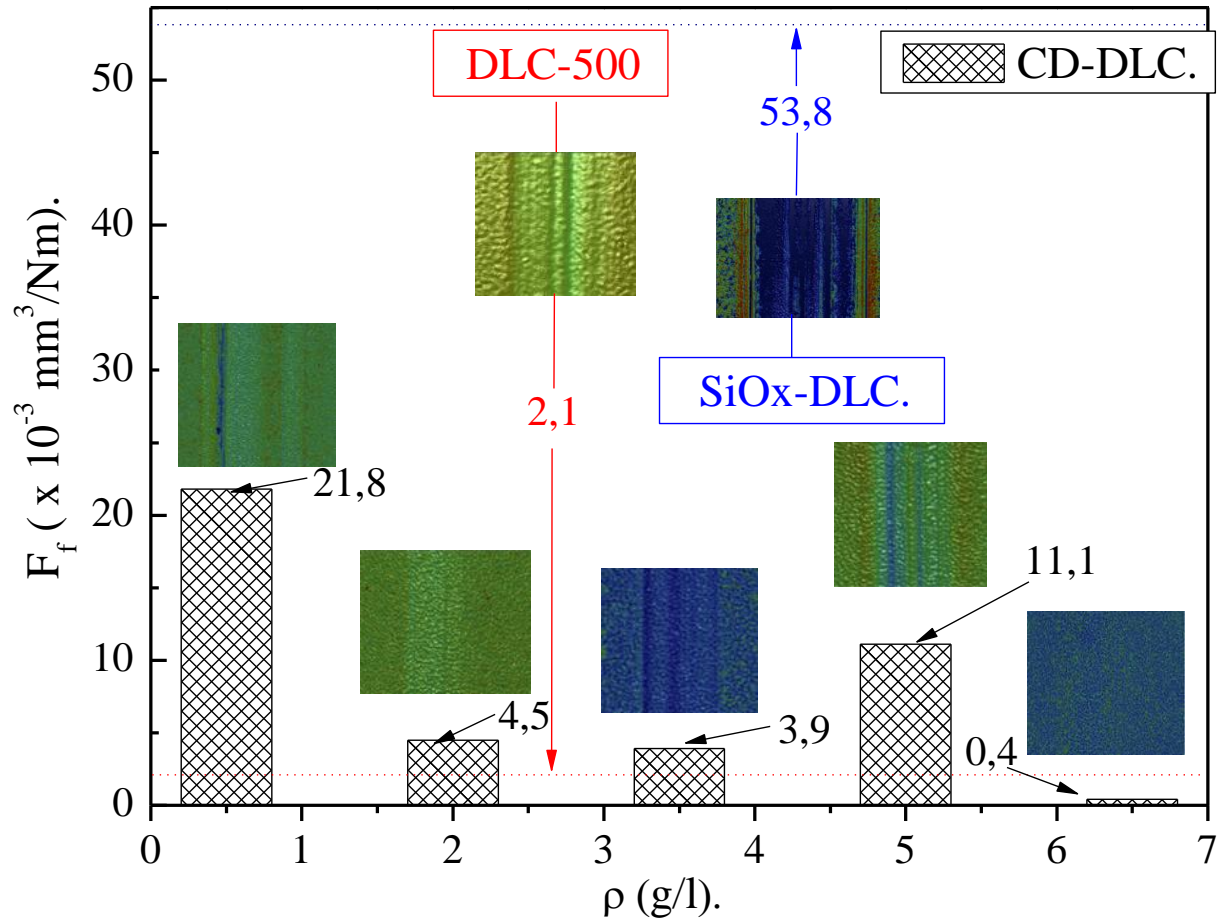


Figura 36 – Fator de desgaste dos filmes de DLC-500, linha pontilhada vermelha, CD-DLC e SiOx-DLC, linha pontilhada azul. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

O filme de SiOx-DLC apesar de indicar baixa resistência ao desgaste (~ 26 vezes) com relação ao DLC-500, exibe resistência à corrosão por oxigênio muito maior do que os demais filmes de DLC (~ 180 vezes). Além disso, deve-se levar em conta que nos satélites onde se pretende usar esses recobrimentos os mecanismos são acionados apenas uma vez, ou seja, a resistência à exposição ao ambiente é muito mais importante do que a resistência ao movimento.

4.3.9.2 Desgaste das esferas

A Figura 37 mostra que a fator de desgaste da esfera no filme de DLC-500 foi de $1,9 \times 10^{-6}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$ (linha pontilhada vermelha) e próximo disso o filme $\text{SiO}_x\text{-DLC}$ com $2,3 \times 10^{-6}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$, linha pontilhada azul. Os fatores de desgastes das esferas sobre os filmes de CD-DLC- (0,5, 2,0, 3,5, 5,0 e 6,5) foram respectivamente $(1,0, 2,5, 2,0, 1,8, 10,8) \times 10^{-6}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$.

A Figura 37 também apresenta as imagens ampliadas dos desgastes causados nas esferas. A magnitude de desgaste do filme de DLC avaliado está de acordo com o trabalho de Radi com ordem de aproximadamente $\sim 10^{-6}$ [16].

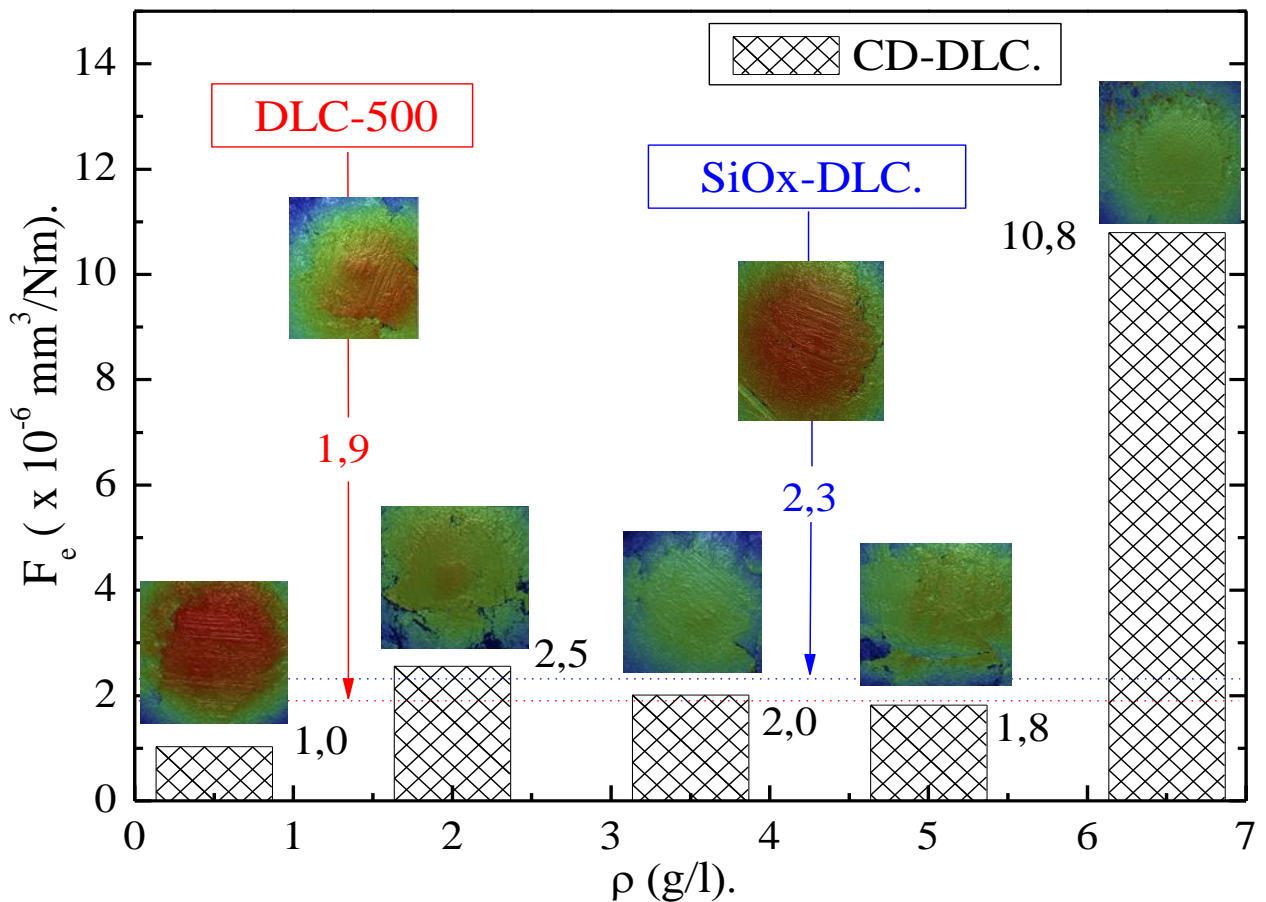


Figura 37 – Fator de desgaste das esferas sobre filmes de DLC-500, linha pontilhada vermelha, CD-DLC e $\text{SiO}_x\text{-DLC}$, linha pontilhada azul. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

4.3.10 Coeficiente de atrito

Em média o coeficiente de atrito de todas as amostras com nanopartículas foram 9 % maior que o filme de DLC-500. Já o filme SiO_x-DLC apresentou coeficiente de atrito (35%) maior, Figura 38 e Figura 39 com curvas de (a-g). Neste intervalo de 200 ciclos o coeficiente de atrito dos filmes de SiO_x-DLC, DLC-500 e CD-DLC apresentaram um tempo de vida razoável e comum a referência de Capote [168].

O coeficiente de atrito do filme com camada protetora de SiO_x-DLC mostrou ser ligeiramente maior que o valor dos demais filmes, mas dentro dos limites aceitáveis para as aplicações em baixa órbita terrestre. Estudos indicam que isso pode ser minimizado com a adição de flúor, conforme foi mostrado por Sen [216].

As amostras CD-DLC com teor de 0,5, 2,0, 3,5, 5,0 e 6,5 g/l apresentaram coeficientes de atritos mais estáveis em tempo menor do que a amostra de DLC puro, Figura 39 (c-g). As amostras de CD-DLC, com excessão de CD-DLC-0,5, tiveram um aumento suave no valor de coeficiente de atrito, Figura 38, que corresponde a uma queda suave na porcentagem de hidrogênio, Figura 35, que corresponde a literatura [58, 59, 60, 41, 61].

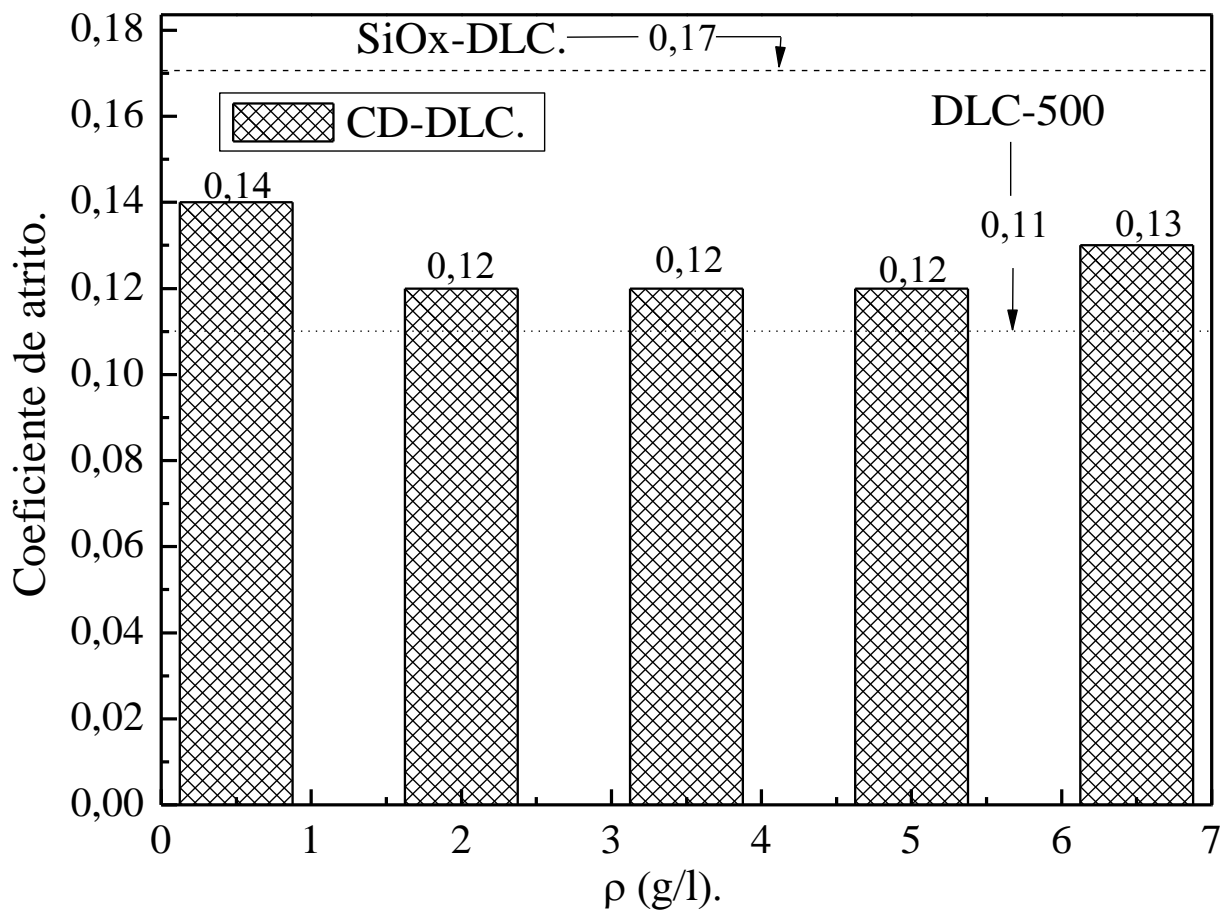


Figura 38 – Coeficiente de atrito dos filmes CD-DLC, DLC-500, linha pontilhada e SiOx-DLC, linha tracejada. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

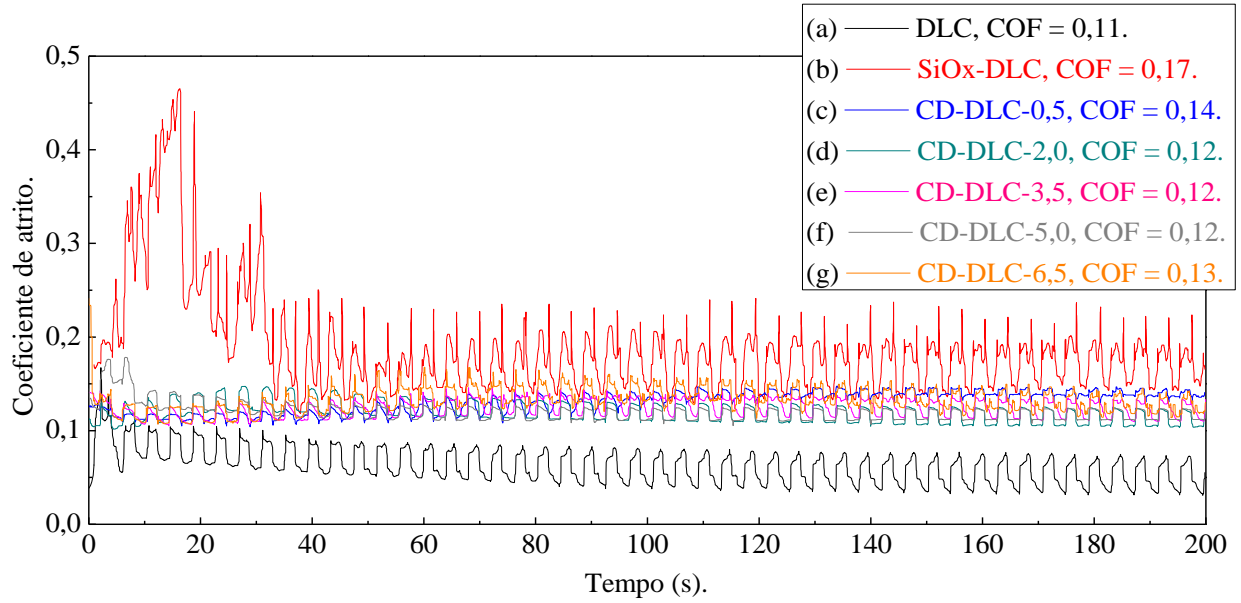


Figura 39 – COF dos filmes (a) DLC-500, (b) SiO_x-DLC, ((c) CD-DLC-0,5, (d) CD-DLC-2,0, (e) CD-DLC-3,5, (f) CD-DLC-5,0 e (g) CD-DLC-6,5)g/l, em função do tempo. Estes filmes foram produzidos com a utilização de uma fonte DC pulsada.

5 Conclusões

Durante a execução desta tese foram realizados estudos de diferentes filmes de DLC depositados sobre substrato da liga Ti6Al4V pelo processo PECVD. As principais conclusões observadas são:

- ✓ O processo PECVD foi eficiente na produção de filmes de carbono amorfo com e sem nanopartículas de diamante e silício;
- ✓ A variação de temperatura de deposição da intercamada foi um fator importante para obter filmes com boa aderência sobre substratos metálicos. Esse foi o primeiro diferencial desenvolvido neste projeto.
- ✓ O uso de precursores líquidos para a produção da intercamada de silício, que além de ser mais seguro que o tradicionalmente utilizado, silano, foi mais barato.
- ✓ O uso de uma camada protetora ultrafina de SiOx sobre o filme de DLC proporcionou um significativo aumento (em duas ordens de grandeza) em sua resistência à corrosão por oxigênio e foi o segundo diferencial desenvolvido neste projeto.

6 Trabalhos Futuros

Para fins de pesquisas futuras, as seguintes propostas são sugeridas:

- Produzir um filme fino apenas com o reagente de HMDSO a fim de avaliar primeiramente o tempo de vida do material através da adesão, taxa de corrosão, coeficiente de atrito e desgaste.
- Produzir um filme fino com a mesma técnica com a qual foi obtido o SiO_x-DLC, mas com outros reagentes a fim de minimizar o coeficiente de atrito.
- Realizar ensaios espaciais para avaliar a resistência do material em baixa órbita terrestre, para confirmar a aplicação do material como anticorrosivo a oxigênio atômico, não só como uma invenção que obtivemos, neste trabalho, mais como uma inovação.
- Produzir filmes de HMDSO com espessura maiores do que 3 μm e avaliar o tempo de vida do material.
- Desenvolver uma fonte de oxigênio que promova a produção de oxigênio atômico com energia mais próximo de 5eV, para realização de projeções do tempo de vida do filme contra a corrosão.
- Realizar ensaios de desgaste e coeficiente de atrito até a exposição do substrato.
- Realizar ensaios de solda fria em ultra alto vácuo sobre filmes de SiO_x-DLC.
- Realizar ensaios sobre o filme de SiO_x-DLC para identificar se o material ficou cristalino e quais ligações que ele possui.
- Produzir novas remessas de filmes com incorporação de nanopartículas de diamante dispersas por ultrassom com alta potência de 150 W.
- Realizar dispersão de nanopartículas de diamante em hexano, para minimizar a aglomeração em filmes de DLC.

7 Produção bibliográfica

Durante a execução deste projeto foi possível divulgar os resultados obtidos, por meio da seguinte produção científica:

7.1 Artigos científicos publicados

MAYRA CARDOSO, JORGIANA SANGALLI, CRISTIANE YUMI KOGA-ITO, **LEANDRO LAMEIRÃO FERREIRA**, ARGEMIRO SOARES DA SILVA SOBRINHO AND LAFAYETTE NOGUEIRA JR. Abutment Coating With Diamond-Like Carbon Films to Reduce Implant–Abutment Bacterial Leakage.

- ISSN: 0022-3492
- Estrato da área de avaliação: Odontologia.
- Revista: Journal of Periodontology.
- Ano: 2016
- Qualis: A1
- Fator de impacto: 2,7

LEPESQUEUR, LAURA; FIGUEIREDO, VIVIANE; **FERREIRA, LEANDRO**; SOBRINHO, ARGEMIRO; MASSI, MARCOS; BOTTINO, MARCO; NOGUEIRA JUNIOR, LAFAYETTE. Coating Dental Implant Abutment Screws with Diamondlike Carbon Doped with Diamond Nanoparticles: The Effect on Maintaining Torque After Mechanical Cycling.

- ISSN: 0882-2786
- Estrato da área de avaliação: Engenharias III.

- Revista: The international journal of oral & maxillofacial implants.
- Ano: 2015
- Qualis: A2
- Fator de impacto: 2,7

7.2 Patente publicada na Revista de propriedade industrial (RPI)

APARATO PARA REATOR A PLASMA E PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILME DE CARBONO COMPREENDENDO NANOPARTÍCULAS PELO USO DO REFERIDO APARATO, 2014. Categoria: Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Modelo de Utilidade.

- Número do registro: BR1020140323740
- Data de depósito: 22/12/2014

Depositante/Titular: Lucia Vieira Santos, Marcos Massi, Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Homero Santiago Maciel, Rodrigo Sávio Pessoa, Sara Fernanda Fissmer, **Leandro Lameirão Ferreira**, Polyana Alves Radi Gonçalves.

7.3 Participação de eventos

- **RADI, P. A.; FERREIRA, L. L.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LEITE, P. M. S. C. M.; MASSI, M.; SANTOS, L. V.** The effect of hydrogenation on DLC on Ti6Al4V tribocorrosion behaviour on ringers solution, 2015.

Nome do evento: International Conference on Diamond and Carbon Materials.

Local: Bad Homburg, Germany.

Período: De 6 a 10 de Setembro de 2015.

- **FERREIRA, L. L.**; RADI, P. A.; SILVA SOBRINHO, A. S.; SANTOS, L. V.; MASSI M. Performance of DLC and Si-DLC films on Ti6Al4V for Aerospace Applications, 2014.

Nome do evento: CIMTEC 2014 - 13th International Conference on Modern Materials and Technologies.

Local: Montecatini Terme, Itália.

Período: 08 a 13 de Junho de 2014.

- **FERREIRA, L. L.**; SILVA SOBRINHO, A. S.; RADI, P. A.; FISSMER, S. F; MASSI, M. Temperature studies on DLC film growth for space applications, 2013.

Nome do evento: 8th International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT).

Local: Rio de Janeiro, Brasil.

Período: 18 a 21 de Fevereiro de 2013.

- **FERREIRA, L. L.**; MASSI M.; SILVA SOBRINHO, A. S.; SANTOS, L. V.; FERREIRA, F. M. A.; FISSMER, S. F. Caracterização de Filmes de DLC por espectroscopia Raman, 2012.

Nome do evento: VII EVFITA – Encontro de verão de física do ITA.

Local: São José dos Campos, Brasil.

Período: 13 a 17 de fevereiro de 2012.

8 REFERÊNCIAS

-
- [1] Brasil. Presidência da República. Secretaria de Assuntos Estratégicos. **Desafios do programa espacial brasileiro, secretaria dos assuntos estratégicos**, Brasília, SAE, 276p., 2011.
- [2] DEVEZAS, T., CRISTOVÃO, F. L. M., GREGORI, M. L., SALGADO, M. C. V., RIBEIRO, J. R., DEVEZAS, C. B. C., The struggle for space: Past and future of the space race, **Technological Forecasting & Social Change**, v.79, p. 963–985, 2012.
- [3] TILLIER, L., Telecommunications for Defense. In: SCHROGL, HAYS, ROBINSON, MOURA, GIANNOPAPA et al (Ed.). **Handbook of Space Security**. New York: Springer, 2015. p.581-588.
- [4] AL-EKABI, C.; European Space Activities in the Global Context. AL-EKABI, C.; BARANES, B.; HULSROJ, P.; LAHCEN, A. **Yearbook on Space Policy 2012/2013: Space in a Changing World**. New York: Springer-Verlag. 2015.p.63.
- [5] HARLAND, D. M. Epilogue: From the depths of the ocean. In: HARLAND et al (Ed.). **Liberty Bell 7: The Suborbital Mercury Flight of Virgil I. Grissom**. New York: Springer, 2014.p.234.
- [6] GRUNSFELD, J. Service Mission 3A. In: SHAYLER, HARLAND et al (Ed.). **Enhancing Hubble's Vision: Service Missions That Expanded Our View of the Universe**. New York: Springer-Praxis, 2016, p.96.
- [7] SHAYLER, D. J.; HARLAND, M. D. A dream becomes reality. In: SHAYLER, HARLAND et al (Ed.). **The Hubble Space Telescope: From Concept to Success**. New York: Springer. 2016.p.121.
- [8] BEVILACQUA, A. F.; SOUZA, G. P.; FILHO, J. M.; SILVA, M. F.; BARBOSA, J. I. M.; LIRA, R. D. B.; VERAS C. A. G.; AU, Y. C. A hora e a vez da indústria espacial brasileira, **Revista Espaço Brasileiro**, Brasília, n.14, p. 5-30, Jul, 2012.
- [9] SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J.; NOGUEIRA, J.; LEITE, N. F. DLC cold welding prevention films on a Ti6Al4V alloy for space applications, **Surface & Coatings Technology**, v.200, p. 2587 – 2593, 2006.
- [10] VANHULSEL, A.; VELASCO, F.; JACOBS, R.; EERSELS, L.; HAVERMANS, D.; ROBERTS, E. W.; SHERRINGTON, I.; ANDERSON, M. J.; GAILLARD, L. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications, **Tribology International**, v. 40, p. 1186–1194, 2007.

-
- [11] MIYOSHI, K. Durability evaluation of selected solid lubricating films, **wear**, v. 251, p. 1061-1067, 2001.
- [12] VOEVODIN, A. A.; NEILL, J. P. O'.; ZABINSKI, J. S. Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications, **Surface and Coatings Technology**, v. 116, p. 36-45, 1999.
- [13] TAGAWA, M.; YOKOTA, K.; MATSUMOT, K.; SUZUKI, M.; TERAOKA, Y.; KITAMURA, A.; BELIN, M.; FONTAINE, J.; MARTIN, J-M. Space environmental effects on MoS₂ and diamond-like carbon lubricating films: Atomic oxygen- inducederosion and its effect on tribological properties. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 1003-1010, 2007.
- [14] CÁSSIO, A. S.; OLIVEIRA, C. A. S. Coating and Applications. In: DAVIM, J.P. et al (Ed.). **Materials Forming, Machining and Tribology: Tribology in Manufacturing Technology**. New York: Spriger, 2012. p.189.
- [15] JONES, J. R. **Lubrication, Friction, and Wear**, Washington, DC: NASA, 1971, 75 p., (NASA/SP-8063).
- [16] RADİ, P. A.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Friction and wear maps of titanium alloy against a-C:H20% (DLC) film. **Surface&Coatings Technology**, v. 203, p. 741-744, 2008.
- [17] GAO, X.; HU, M.; SUN, J.; FU, Y.; YANG, J.; WENG, L.; LIU, W. Changes in the structure and tribological property of Ag film by LEO space environment exposure, **Applied Surface Science**. v.320, 2014, p. 466–470.
- [18] MESSERSCHMID, E.; BERTRAND, R. Orbital Environment. In: MESSERSCHMID, BERTRAND et al (Ed.). **Space Stations: Systems and Utilization**. New York: Springer, 1999, p. 86.
- [19] BANKS, B. A.; GROH, K. K.; MILLER, S. K. **Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions With Spacecraft Materials**, Washington, DC: NASA, 2004. 19 p. (NASA/TM—2004-213400).
- [20] TENNYSON, R.C. Atomic Oxygen Effects on Space Inflatable Materials, **AIAA**, p.281-302, 2000.
- [21] OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D., A comparative study of adhesion test methods for hard coatings, **Surface and coatings technology**, v.113, p. 86-102, 1999.
- [22] MIYOSHI, K. Aerospace mechanisms and tribology technology case study, **Tribology International**, 32, p. 673–685, 1999.
- [23] **Documento iconográfico em meio eletrônico wikipedia**, fotografia color. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Galileo_\(spacecraft\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Galileo_(spacecraft))>. Acesso em 02 maio de 2013.

-
- [24] **Documento iconográfico em meio eletrônico wikipedia**, fotografia color. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Galileu_\(sonda_espacial\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Galileu_(sonda_espacial))>. Acesso em 02 maio de 2013.
- [25] MIYOSHI, K.; PEPPER, V. S. **Properties data for opening the galileo's partially unfurled main antena**. Cleveland: NASA, 1992. 24 p. (NASA TM-105355).
- [26] ZEPKA, S.; REIS, A. P.; SILVA, M. M.; UEDA, M.; COUTO, A. A.; CALIARI, F. R.; REIS A. G. Superficial Parameters Determination of the Ti-6Al-4V Alloy Submitted to PIII Treatment in Different Times of Implantation. In: ÖCHSNER, SILVA, ALTENBACH et al (Ed.). **Design and Computation of Modern Engineering Materials**. New York: Springer, 2014. v.54, p.376.
- [27] OLIVEIRA, H. S., REIS, D. A. P., NETO, C. M.; NETO, F. P. Caracterização mecânica e microstrutural da liga Ti-6Al-4V após tratamento superficial com laser pulsado Nd:YAG. In: 14º ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA – XIII ENCITA, 2007, São José dos Campos. **Anais....** São José dos Campos: ITA, 2007, p.1-7.
- [28] MOHAMMAD, A.; ALAHMARI, A. M.; MOIDUDDIN, K.; MOHAMMED, M. K.; ALOMAR, A.; RENGANAYAGALU, R. K. Porous γ -TiAl Structures Fabricated by Electron Beam Melting Process, **metals**, v.25. p 1-17, 2016.
- [29] BUCKHOLTZ, G. A.; GAWALT, E. S.; Effect of Alkyl Chain Length on Carboxylic Acid SAMs on Ti-6Al-4V. **Materials**. v.5, p. 1206-1218, 2012.
- [30] KUMAR, R.; BALASUBRAMANIAN, M. Experimental investigation of Ti-6Al-4V titanium alloy and 304L stainless steel friction welded with copper interlayer, **Defence Technology**, v.11, p.65-75, 2015.
- [31] KRICK, B. A.; SAWYER, W. G. Space Tribometers: Design for Exposed Experiments on Orbit, **Tribol Lett**, v.41, p. 303-311, 2011.
- [32] GUO, C; YAO, R.; KONG, H.; CHEN, J.; ZHOU, J. Space tribological properties of metal matrix space lubricant coating prepared on titanium surface, **Surface & Coatings Technology**, v. 246, p. 40-45, 2014.
- [33] RHODES, R. A.; BATTISTI, B.; YTUARTE, J. R.; et al. Development and Evaluation of Titanium Spacesuit Bearing. In: 46th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SYSTEMS, 2016, **Proceedings...**[S.I.:s.n.], 2016. p. 1-11.
- [34] KRANTZ, T.; SHAREEF, I. Wear of Steel and Ti6Al4V Rollers in Vacuum. In: 41st AEROSPACE MECHANISMS SYMPOSIUM, 2012. **Proceedings...**[S.I.: s.n.], 2012. p. 425-438.
- [35] DUNN, B. D. Metallography Applied to Spacecraft Test Failures. In: DUNN et al (Ed.). **Materials and Processes: for Spacecraft and High Reliability Applications**. New York: Springer, 2016. p. 304-307.

-
- [36] AKANDE, W. O.; CAO, Y. C.; YAO, N.; SOBOYEJO, W. Adhesion and the cold welding of gold-silver thin films, **Journal of Applied Physics**, v.107, p.1-8, Dec. 2010.
- [37] American Society for Testing and Materials (ASTM). **STP 431: Adhesion or Cold Welding of Materials in Space Environments**. Toronto, CAN, 1967.
- [38] DURGESH, V. W.; BAKER, G. A. Cold welding: a phenomenon for spontaneous self-healing and shape genesis at the nanoscale, **Mater. Horiz.**, v. 2, p. 157-167, Dec. 2014.
- [39] LU, Y.; HUANG, J. Y.; WANG, C.; SUN, S.; LOU, J. Cold welding of ultrathin gold nanowires, **NATURE NANOTECHNOLOGY**, v. 5, p.218-224, 2010.
- [40] SANTOS, L. V. **Estudos das Características Tribológicas de Filmes de DLC para Aplicações em Sistema de Lubrificação Seca**, 2004. 138 f. Tese (Doutorado em Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [41] JONES, J. W. R.; JANSEN, M. J. **Lubrication for Space Applications**, Washington, DC: NASA, 2005. 37 p. (NASA/CR—2005-213424).
- [42] FONTAINE, J.; DONNET, C.; MOGNE, T. L.; BELIN, M.; BERTHIER, Y.; HÉAU, C.; TERRAT, J. P.; PONT, G. Towards the Solid Lubrication of Space Mechanisms by Diamond-Like Carbon Coatings, **Space Mechanisms and Tribology**, v. 438, p. 297, 1999.
- [43] MIAKE, S.; WATANABE, I.; YOSHIHARA, H. Friction and Wear Behavior of Hard Carbon Films, **Tribology Transactios**, v. 30, 121, 1987.
- [44] ZECCHINA, A.; SCARANO, D.; CESANO, F. Surface properties of nanotubes. In: BENEDEK, BERTONI, CAMPI, CAPPELLINI, CESANO, CHIARADIA, FEENSTRA, FINOCCHI, GLADYS, GROSS, HLA, IANNUZZI, MATTERA, MEYER, MONACHESI, MORITZ, O'CONNOR, REPP, ROCCA, SAUVAGE-SIMKIN, SCARANO, SEDMIK, TOENNIES, ZECCHINA, CHIAROTTI, CHIARADIA et al (Ed.). **Physics of Solid Surfaces: Subvolume A**. New York: Springer, 2015. p. 689-690.
- [45] LANDSDOWN, A. R. Properties of molybdenum disulphide. In: LANDSDOWN, DOWSON, et al (Ed.). **Molybdenum disulphide lubrication**. Amsterdam: Elsevier, 1999. 35, 4, p. 32-33.
- [46] TAGAWA, M.; MUROMOTO, M.; KINOSHITA, H.; OHMAE, N. Micro and Macrotribological Properties of Solid Lubricants in 5 Electronvolts Atomic Oxygen Exposures. In: JACOB, ISKANDEROVA et al (Ed.). **Protection of Materials and Structures From Space Environment**. New York: Springer, 2003. p. 479-480.
- [47] FUSARO, R. L. Lubrication and Failure Mechanisms of Molybdenum Disulfide Films, **NASA**, v.2, n.4, p.1-29, Dec. 1978.

[48] Austrian Institute of Technology (AIT). **STM-279**: Assessment cold welding between separable contact surfaces due to impact and fretting under vacuum, Austria, 2009.

[49] WANG, Z. M. et al (Ed.). **MoS₂: Materials, Physics, and Devices**. New York: Springer. v.21, 2014, p.1-291.

[50] MIYOSHI, K. **CVD diamond, DLC, and c-BN coatings for solid film lubrication**. Cleveland: NASA, 1998. 18 p. (NASA TM-67-206314).

[51] MIYOSHI, K.; MASANORI, I.; KENICHI, G.; KICHIRO, I.; **Friction and wear properties of selected solid lubricating films**: part 3; magnetron-sputtered and plasma-assisted, chemical-vapor-deposited diamondlike carbon films. Cleveland: NASA, 2000. 22 p. (NASA TM2000-209088/PART 3).

[52] FRANCKE, M.; FRITSCHKE, B.; MOC, A.; HEIMANN, R. B.; ISKANDEROVA, Z.; KLEIMAN, J. I. Development of protective and passive thermal control coatings on carbon-based composite materials for application in space. In: KOONTZ et al KLEIMAN J. I. et al (Ed.). **Protection of materials and structures from space environment**. Toronto: Springer, 2004. Vol.32, p. 451-460.

[53] United States Patent. VARSHNEY, D.; MORELL, G.; WEINER, B. R.; MAKAROV, V. **Low-energy, hydrogen-free method of diamond synthesis**. US 8,608,850 B1, 24 março 2015.

[54] CHOUDHARY, N.; HWANG, S.; CHOI, W. Carbon nanomaterials: A Review. In: BHUSHAN, LUO, SCHRICKER, SIGMUND, ZAUSCHER et. al. (Ed.). **Handbook of Nanomaterials Properties**. New York: Springer., 2014. p. 710.

[55] BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications, **Surface & Coatings Technology**, 25 Jan. 2014, p.214-225.

[56] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípio de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, p. 208-211, 2006.

[57] CÁSSIO, A. S.; OLIVEIRA, C. A. S. Coating and Applications. In: DAVIM et al (Ed.). **Materials Forming, Machining and Tribology: Tribology in Manufacturing Technology**. New York: Springer, 2012. p.187.

[58] DONNETA, C.; BELINA, M.; AUGEA, J. C.; MARTINA, J. M.; GRILL, A.; PATEL, V. Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environments, **Surface and Coatings Technology**, v. 68, p. 626-63, 1994.

[59] KANDA, K.; FUKUDA, K.; KIDENA, K.; IMAI, R.; NIIBE, M.; FUJIMOTO, S.; YOKOTA K.; TAGAWA, M. Hyperthermal atomic oxygen beam irradiation effect on the Ti-containing DLC film, **Diamond & Related Materials**, v. 41, p.49-52, 2014.

[60] YOKOTA, K.; TAGAWA, M.; MATSUMOTO, K.; FURUYAMA, Y.; KITAMURA, A.; KANDA, K.; TODE, M.; YOSHIGOE, A.; TERAOKA, Y. Hydrogen Removal from Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films by Exposure to Photon and Energetic Atomic Oxygen Beams. In: KOONTZ, KLEIMAN et al (Ed.). **Protection of Materials and Structures From the Space Environment: Astrophysics and Space Science Proceedings**. Toronto: Springer, 2013. v.32, p. 530-532.

[61] FAN, X.; XUE, Q.; WANG, L. Carbon-based solid-liquid lubricating coatings for space applications-A review, **Springer**, v. 3, p.191-207, 2015.

[62] AIROLDI, V. J. T.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J. A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; RADY, P. A.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge, **Thin Solid Films**, v. 516, p. 272–276, 2007.

[63] CORBELLA, C.; BIALUCH, I.; KLEINSCHMIDT, M.; BEWILOGUA, K. Modified DLC coatings prepared in a large-scale reactor by dual microwave/pulsed-DC plasma-activated chemical vapour deposition, **Thin Solid Films**, v. 517, 3, p. 1125-1130, 2008.

[64] YANG, W. J.; CHOA, Y. H.; SEKINO, T.; SHIM, W. B.; NIIHARA, K.; AUH, K. H. Structural characteristics of diamond-like nanocomposite films grown by PECVD. **Materials Letters**, 57, p. 3305–3310, 2003.

[65] KIM, S. K.; LEE, J. B.; KOAK, J. Y.; HEO, S. J.; LEE, K. R.; CHO, L. R.; LEE, S. S. An abutment screw loosening study of a Diamond Like Carbon-coated CP titanium implant, **J Oral Rehabil**, v. 32, p. 346-50. 2005.

[66] FUNG, M. K.; CHAN, W. C.; BELLO, I.; LEE, C. S.; LEE, S. T. Effect of nitrogen incorporation into diamond-like carbon films by ECR-CVD, **Diamond Relat. Mater**, v. 8, p. 1732, 1999.

[67] HUANG, L-Y., XU, K-W.; LU, J.; GUELORGET, B.; CHEN, H. Nano-scratch and fretting wear study of DLC coatings for biomedical application, **Diamond and related materials**, v. 10, p. 1448–1456, 2001.

[68] NARAYAN, J.; FAN, W. D.; NARAYAN, R. J.; TIVARI, P.; STADELMAIER, H. H. Diamond, diamond-like and titanium nitride biocompatible coatings for human body parts, **Materials science engineering**, v. B25, p. 5-10, 1994.

[69] STATUTI, R. P. C. C.; RADIBI, P. A.; SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J. A tribological study of the hybrid lubrication of DLC films with oil and water, **Wear**, v. 267, p. 1208–1213, 2009.

-
- [70] FONTAINE, J.; DONNET, C.; GRILL, A.; LEMOGNE, T. Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films, **Surface and Coatings Technology**, 146–147, p. 286–291. 2001.
- [71] CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, **PHYSICAL REVIEW B**, 72, p.1-14, 2005.
- [72] RADI, P. A. G. **TRIBOQUIMICA ANALITICA: Estudo da dependências dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes a base de carbono**. 2012. 124 f. Tese (Tese em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores)-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.
- [73] OLIVEIRA, D. A. L.; COSTA, R. P. C.; MARTINS, G. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LOBO, A. O.; MARCIANO, F. R. Adhesion Studies of Diamond-Like Carbon Films Deposited on Ti6Al4V Alloy after Carbonitriding, **Open Journal of Metal**, v. 2, p. 1-7, 2012.
- [74] MANO, T.; SUGIYAMA, O.; SHIBUYA, Y.; NAKAYAMA, H.; TAKAI, O. Formation of Diamond-Like Carbon Based Double-Layer Film on Ti-6Al-4V Substrate by Ionization Deposition, **Materials Transactions**, v. 45,p. 1601 to 1606, 2004.
- [75] BAI, W. Q.; WANG, X. L.; CAI, J. B.; WANG, D. H.; GU, C. D.; TU, J. P.; Mechanical and tribological properties of a-C/a-C:Ti multilayer films with various bilayer periods, **Thin Solid Films**, v. 588, p. 176–183, 2014.
- [76] BAI, W. Q.; WANG, X.L.; GU, C. D.; TU, J. P.; Influence of duty cycle on microstructure, tribological and corrosion behaviors of a-C/a-C:Ti multilayer films, **Thin Solid Films**, v. 584, p. 214–221, 2015.
- [77] LIU, L.; ZHOU, S. G.; LIU, Z. B.; WANG, Y. C.; MA, L. Q. Effect of Chromium on Structure and Tribological Properties of Hydrogenated Cr/a-C:H Films Prepared via a Reactive Magnetron Sputtering System, **CHIN. PHYS. LETT.** v. 33, n.2, p.1-5, 2016.
- [78] WIECINSKI, P.; SMOLIK, J.; GARBACZ, H.; KURZYDŁOWSKI, J. K. Microstructure and mechanical properties of nanostructure multilayer CrN/Cr coatings on titanium alloy, **Thin Solid Films**, v. 519, p.4069-4073, 2011.
- [79] BOOTH, L.; CATLEDGE, S. A.; NOLEN, D.; THOMPSON, R. G.; VOHRA, Y. K. Synthesis and Characterization of Multilayered Diamond Coatings for Biomedical Implants, **Materials**, v.4, p. 857-868, 2011.
- [80] BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer, **Thin Solid Films**, v.515, p.375 – 379.2006.

-
- [81] JANSE, B. A. J. A. A history of diamond sources. In: Africa: Part I, **Gems & Gemology**, 31, p. 228-255, 1995.
- [82] JANSE, B. A. J. A. A history of diamond sources. In: Africa: Part II, **Gems & Gemology**, 32, p. 2-30, 1996.
- [83] ROBERTSON, J. Diamond like-carbon films, properties and applications, **Materials science and materials engineering**, Cambridge, p. 101-139, 2014.
- [84] ZHENG, Z. **Diamond-like carbon films made by sputtering and PECVD**, 1997.73 f. Tese (Master of science), submitted to the graduate faculty of Texas Tech University, Texas.
- [85] MARCIANO, F. R.; ALMEIDA, E. C.; LIMA-OLIVEIRA, D. A.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Crystalline diamond particles into diamond-like carbon films: The influence of the particle sizes on the electrochemical corrosion resistance, **Surface & Coatings Technology**, 2010, p. 2600-2604.
- [86] RADI, P. A; MARCIANO, F. R.; OLIVEIRA, D. A. L.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Influence of crystalline diamond nanoparticles on diamond-like carbon friction behavior, **Applied Surface Science**. 2011. p.7391.
- [87] BOCIAGA, D.; KAMIN´KA, M.; GUZENDA, A. S.; JASTRZEBSKI, K.; SWIATEK, L.; OLEJNIK, A. Surface properties and biological behaviour of Si-DLC coatings fabricated by a multi-target DC–RF magnetron sputtering method for medical applications, **Diamond & Related Materials**, 12 Out. 2016, p.1-26.
- [88] WU, M.; TIAN, X.; LI, M.; GONG, C.; WEI, R. Effect of additional sample bias in Meshed Plasma Immersion Ion Deposition (MPIID) on microstructural, surface and mechanical properties of Si-DLC films, **Applied Surface Science**, v.34. jul. 2016.
- [89] ZHANG, T. F.; PU, J. J.; XIA, Q. X.; SON, M. J.; KIM, K. H. Microstructure and nano-wear property of Si-doped diamond-like carbon films deposited by a hybrid sputtering system, **Materials Today: Proceedings**, v.3, p.190-196, 2016.
- [90] CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; SANTOS, L.V.; AIROLDI, V.J.T.; CORAT, E.J.; Adherent diamond-like carbon coatings on metals via PECVD and IBAD, **Braz. J. Phys**, v.36, p.986-989, Set. 2006.
- [91] CHO, H.Y.; PARK, S.; CHO, H.J.; HONG, B.; Study of the Tribological Properties of DLC Double-Layer Films Grown by Using Plasma enhanced Chemical-Vapor Deposition and Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering, **Journal of the Korean Physical Society**, v.51, p.1129-1133, Set. 2007.

-
- [92] AMORIM, H. A. **Caracterização de Filmes Finos de Carbono Depositados por PECVD**. 1995. 77 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- [93] KHALAJ, Z.; GHORANNEVISS, M.; VAGHRI, E.; Ponta, O. Diamond and Diamond-Like In: CARBON, CATALDO, MILANI et al (Ed.). **Carbon Materials: Chemistry and Physics: Diamond and Related Nanostructures**, New York: Springer, 2013, p.42-43.
- [94] STEVEN, M. S.; STEVEN, A. V.; HARLAND, T.; ANDY, H.; ALEC, A. T.; JOSEPH, V.; Nitrogen-doped plasma enhanced chemical vapor deposited (PECVD) amorphous carbon: processes and properties. **Thin Solid Films**, p. 163-169, 2001.
- [95] CHO, S. J.; BAE, I. S.; PARK, Y. S.; HONG, B.; PARK, W.; PARK, S. C.; BOO, J.H. The characteristics of organic–inorganic hybrid low-*k* thin films by PECVD, **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 5654–5658, 2008.
- [96] SHAYAPOV, V. R.; RUMYANTSEV, Y. M.; DZYUBA, A. A.; AYUPOV, B. M.; FAINER, N. I. Mechanical stresses in silicon carbonitride films obtained by PECVD from hexamethyldisilazane, **Applied Surface Science**, v.265, p.385-388, 2013.
- [97] REMES, Z.; SUN, S. J.; VARGA, M.; CHOU, H.; HSU, H. S.; KROMKA, A.; HORAK, P.; Ferromagnetism appears in nitrogen implanted nanocrystalline diamond films, **Journal of magnetism and magnetic materials**, p.477-480, 2015.
- [98] TING, J.M.; WU, W.Y.; SHARMA, S.P.; SUNG, J.C.M.; KAN, M.C. Amorphous Carbon Coatings, In: ZHANG et al (Ed.), **Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings**. New York: CRC Press, 2010. p.364-365.
- [99] KNOLL, P.; REYNVAAN, J.; MAYER, M.; SURNEV, S.; GEISTLINGER, P.; KRENN, K.; ETTINGER, K.; PRIETL, C.; HOHENAU, A.; GRUENWALD, J.; KUNERT, B.; RESEL, R. PECVD of carbon by inverted fireballs: From sputtering, bias enhanced nucleation to deposition, **Diamond & Related Materials**, p.96-104, 2016.
- [100] SAFAIE, P.; ESHAGHI, A.; BAKHSHI, S. R. Optical properties of oxygen doped diamond-like carbon thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, 05 jul. 2016. p.426-432.
- [101] AMOR, S. B.; MEDDEB, H.; DAIK, R.; OTHMAN, A. B.; SLAMA, S. B.; DIMASSI, W.; EZZAOUIA, H. Thermal post-deposition treatment effects on nanocrystalline hydrogenated silicon prepared by PECVD under different hydrogen flow rates, **Applied Surface Science**, v. 360, 2016, p.572-578.
- [102] OTHMAN, M.; RITIKOS, R.; KHANIS, N. H.; RASHID, N. M. H.; GANI, S. M. A.; RAHMAN, S. A. Effects of hydrogen dilution on CN x film properties deposited using rf PECVD from a mixture of ethane, nitrogen and hydrogen, **Materials Chemistry and Physics**, 15 abr. 2014. p.377-384.

-
- [103] MOISAN, M.; PELLETIER, J. The Plasma State: Definition and Orders of Magnitude of Principal Quantities. In: MOISAN, PELLETIER et al (Ed.). **Physics of Collisional Plasmas: Introduction to High-Frequency Discharges**. New York: Springer. 2012. p.70.
- [104] BALZAROTTI, A.; CINI, M.; FANFONI, M. Fisica atomica. In: Risolti et al (Ed.). **Atomi, Molecole e Solidi**. New York: Springer. 2015. p.97.
- [105] LONGEWAY, P. A. Plasma KINETICS, in Semiconductor and Semimetals, 21A, **Edited by J. I. Pankove**, 1984, p. 179-193.
- [106] Electronic & electrical symbols. Disponível em: <<http://www.electronic-symbols.com/>> Acesso em: 12 Abr. 2016.
- [107] MORRIS, A. Appendix A: Symbols Used in Vacuum Technology According to BS 5543:1978/ISO 3753:1977. Disponível em: <<http://www.globalspec.com/>> Acesso em: 12 Abr. 2016.
- [108] WHITESIDE, T.; PADGETT, C.; MCGUIRE, A. Properties of Diamond Nanomaterials. In: BHUSHAN, LUO, SCHRICKER, SIGMUND, ZAUSCHER et al (Ed.). **Handbook of Nanomaterials Properties**. New York: Springer. 2014, p.558.
- [109] NOJIRI, K. Mechanism of Dry Etching. In: Nojiri et al (Ed.). **Dry Etching Technology for Semiconductors**. New York: Springer. 2015. p.12 - 16.
- [110] SAMUKAWA, S. Introduction. In: SAMUKAWA et al (Ed.). **Feature Profile Evolution in Plasma Processing Using On-wafer Monitoring System**. New York: Springer, 2014, p.2-3.
- [111] TAGAWA, M.; UMENO, M.; OHMAE, N. Influence of 5eV atomic oxygen on surface properties of Ag films and graphite, **AIAA**. 1990,p. 1-8.
- [112] CHEN, C.; WANG, J.; LEE, C. H. Model for Evaluating Silica Coating Thickness Against Atomic-Oxygen Corrosion in Space Materials, **JOURNAL OF SPACECRAFT AND ROCKETS**. 2012, p. 120-129.
- [113] HUANG, W.; GALLIMORE, A. D.; SMITH, T. B.; TAO, L.; YALIN, A. P. Initial Cavity Ring-Down Density Measurement on a 6-kW Hall Thruster, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit,2011, San Diego. **Proceedings...** 31 July - 03 August 2011, San Diego, California. p.1-28.
- [114] American Society for Testing and Materials (ASTM). **C1624-05**: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramics by Quantitative Single Point Scratch Testing, West Conshohocken, 2005.

-
- [115] HENI, W.; VONNA, L.; FIOUX, P.; VIDAL, L.; HAIDARA, H. Ultrasonic cavitation test applied to thin metallic films for assessing their adhesion with mercaptosilanes and surface roughness, **J Mater Sci**, p.6750-6761.
- [116] American Society for Testing and Materials (ASTM). **G32-10**: Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. United States, 2011.
- [117] American Society for Testing and Materials (ASTM). **E23 – 07a^{e1}** : Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. United States, 2007.
- [118] ARNAOLD, W.; REITER, H.; Scanning Laser Acoustic Microscopy with some Applications to Adhesion. In: ALLEN et al (Ed.). **Adhesion 9**. New York: Springer. 1984, p.85-94.
- [119] American Society for Testing and Materials (ASTM). **STP1094**: Scanning Acoustic Microscopy for Grain Structure Studies, 1991.
- [120] BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin solid films* **154** 403-416, 1987.
- [121] BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis, **Thin Solid Films**, v. 137, p. 233. 1988.
- [122] American Society for Testing and Materials (ASTM). **C28.04**: Committee C28 on Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee on Applications. 2005.
- [123] SAILS, S. R.; GARDINER, D. J.; BOWDEN, M.; SAVAGE, J.; RODWAY, D. Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm, **Diamond and Related Materials**, v. 5, p.589-591, 1996.
- [124] PROCHÁZKA, M. Basics of Raman Scattering (R.S.) Spectroscopy. In: PROCHÁZKA et al (Ed.). **Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications**. New York: Springer, 2016.p.12-13.
- [125] FADZILAH, A. N.; DAYANA, K.; RUSOP, M.; Fabrication and characterization of camphor-based amorphous carbon thin films. In: 5th BSME INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMAL ENGINEERING, **Procedia Engineering**, 2013, Dhaka. **Proceedings...** Banglades: Procedia Engineering, v.56,p.743-749.
- [126] NIBENNANOUNE, Z.; GEORGE. G.; ANTONI, F.; AHZI, S.; RUCH, D.; GRACIO, J.; REMOND, Y. Improving diamond coating on Ti6Al4V substrate using a diamond like carbon interlayer: Raman residual stress evaluation and AFM analyses, **Diamond & Related Materials**, v.22, 2012, p.105-112.

[127] HOVSEPIAN, P. E.; MANDAL, P.; EHIASARIAN, A. P.; SÁFRÁN, G. Friction and wear behaviour of Mo–W doped carbon-based coating during boundary lubricated sliding, **Applied Surface Science**, v. 366, 2016, p.260-264.

[128] MURATA, Y.; CHOO, C. K.; ONO, H.; NAGAI, Y.; TANAKA, K. Characterization of N-doped DLC thin films prepared by hydrocarbons pyrolysis method. In: Proceedings of the International Conference on Diamond and Carbon Materials, Le Corum. **Proceedings...** Montpellier, v.3, 2016, p. 197-202.

[129] KUILA, T.; KHANRA, P.; KIM, N.H.; LEE, J. H. Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications, In: D’SOUZA, KADISH et al (Ed.). **Handbook of carbon nano materials graphene — Fundamental Properties**, Singapore: World Scientific, v.5, 2014.p.10.

[130] GUO, Y-B.; LIU, Z-z.; LIU, H-x.; ZHANG, F-y.; YIN, J-q. A new aromatic probe — The ring stretching vibration Raman spectroscopy frequency, **Spectrochimica Acta**, 2016. p. 84-88.

[131] FRANCESCHINI, D. F. Growth, Structure, and Properties of Plasma-Deposited Amorphous Hydrogenated Carbon-Nitrogen Films. In: FRANCOMBE et al (Ed.); **Thin Films and Nanostructures: Advances in Plasma-Grown Hydrogenated Films**. New York: Academic press, v.30, 2002, p. 246.

[132] BACHMANN, S.; SCHULZE, M.; MORASCH, J.; HESSE, S.; HUSSEIN, L.; KRELL, L.; SCHNAGL, J.; STARK, R. W.; NARAYAN, S. Aging of oxygen and hydrogen plasma discharge treated a-C:H and ta-C coatings, **Applied Surface Science**, v.371, p. 613-623, 2016.

[133] NARAYAN, J.; GODBOLE, V.P.; WHITE, C. W. Laser Method for Synthesis and Processing of Continuous Diamond Films on Nondiamond, 19 Abr. 1991. n.5004, p.416-418.

[134] RAMASAMY, M. S.; NIKOLAKAPOULOU, A.; RAPTIS, D.; DRACOPOULOS, V.; PATERAKIS, G.; LIANOS, P. Reduced graphene oxide/Polypyrrole/PEDOT composite films as efficient Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells, **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 276–281, 2015.

[135] ALYAMANI, A.; LEMINE, O. M. FE-SEM Characterization of Some Nanomaterial. In: KAZMIRUK et al (Ed.). **Scanning Electron Microscopy**, Croacia: InTech, 2012.p.463-464.

[136] ANINA, D. B.; ISSE, G. C.; GIOVANNA, M. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Gráfica EDIPUCRS, 2007. 60p.

[137] ASHINO, M.; WIESENDANGER, R. Revealing Subsurface Vibrational Modes by Atomic-Resolution Damping Force Spectroscopy. In: AVOURIS, BHUSHAN, BIMBERG, KLITZING, WIESENDANGER et al (Ed.). **Noncontact Atomic Force Microscopy**. New York: Springer. v.3. 2015.p.130.

-
- [138] COLAÇO, R.; CARVALHO, P. A. Atomic Force Microscopy in Bioengineering Applications. In: BHUSHAN, BHARAT et al (Ed.). **Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 3**, New York: Springer. 2013.p.401.
- [139] American Society for Testing and Materials (ASTM). **E2382-04**: Scanner and Tip Related Artifacts in Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy, 2004.
- [140] VOITLÄNDER, B. Introduction to Atomic Force Microscopy. In: VOITLÄNDER et al (Ed.). **Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy**. New York: Springer, 2015. p. 7-9.
- [141] PERSSON, B. N. T.; Applications of High Concern to Human Health, In: Mang (Ed.). **Encyclopedia of Lubricants and Lubrication**. New York: Springer-Verlag, v.1, 2014.p.92.
- [142] American Society for Testing and Materials (ASTM). **E2546-07**: Standard practice for instrumented indentation testing, 2007.
- [143] CRIPPS, A. C. F. Simulation of Nanoindentation Test Data. In: CRIPPS, WINER, BERGLES, KLUTKE, WANG, FINNIE, WELTY, BRYANT, YANG, MOW, LECKIE, GROSS et al (Ed.). **Nanoindentation**. New York: Springer, 2011.p. 107.
- [144] NGAN, A. H. W. Nanomechanical Characterization of Soft Materials. In: TIWARI et al (Ed.). **Nanomechanical Analysis of High Performance Materials**. New York: Springer. v.203. 2011, p. 156.
- [145] HU, Y. Friction and Adhesion. In: LUO, HU, WEN, S. et al (Ed.). **Physics and chemistry of micro-nanotribology**. Conshohocken: ASTM, 2008. p.182.
- [146] ZONG, W. J.; WU, D.; YAO, X. L.; SUN, T. Strength dependent evaluation method for the wear resistance of multifaceted diamond Berkovich indenter in scratch test. **Journal of Materials Processing Technology**, 2016, p.45-57.
- [147] CHOI, A.H.; NISSAN, B.B.; BENDAVID, A.; LATELLA, B. Mechanical behavior and properties of thin films for biomedical applications. In: GRIESSER et al (Ed.). **Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications**. Cambridge: Elsevier. 2016.p.124.
- [148] CRIPPS, A. C. F. Frequently Asked Questions. In: CRIPPS et al (Ed.). **Nanoindentation**. New York: Springer, 2^a ed. 2004.p. 242.
- [149] JINLONG, J.; DI, C.; QIONG, W.; HAO, H.; WEIJUN, Z.; JUNYING, H. Effect of Methane Flow Rate on Growth and Properties of TiSi-C:H Films Deposited by Middle-frequency Magnetron Sputtering, **Rare Metal Materials and Engineering**, v.43, p. 2305-2310, 2014.

-
- [150] CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J. Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, v. 209-213, 2006.
- [151] TRAVA-AIROLDI, V. J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD, **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 549 – 554, 2007.
- [152] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic, **J. mater. res.**, v. 7, p. 1564-1583, 1992.
- [153] CHEN, J.; BEAKE, B. D.; DONG, H.; BELL, G. A. Environmental Nanomechanical Testing of Polymers and Nanocomposites. In: TIWARI et al (Ed.). A. **Nanomechanical Analysis of High Performance Materials**. New York: Springer. v.203. 2011.p. 64.
- [154] American Society for Testing and Materials (ASTM). **D638-02a**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2002.
- [155] OLIVER, W. C; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, **J. mater. res.**,v.19, p. 3-20, 2004.
- [156] ZHANG, F.; MENG, B.; GENG, Y.; ZHANG, Y. Study on the machined depth when nanoscratching on 6H-SiC using Berkovich indenter: Modelling and experimental study, **Applied Surface Science**, 2016.p. 449–455.
- [157] BOVINGTON, C. H.; Friction, Wear and the Role of Additives in Controlling Them. In: Mortier et al (Ed.). **Chemistry and Technology of Lubricants**. New York: Springer, 2010.p.77.
- [158] COURTNEY-PRATT. J. S.; EISNER, E. The Effect of a Tangential Force on the Contact of Metallic Bodies, **Proc. Roy. SOC.**, v. 238, p. 529-550. 1957.
- [159] COCKS, M. Role of Displaced Metal in the Sliding of Flat Metal Surfaces, **J. Appl. Phys.**, 35, no. 6, p. 1807-1 814, 1964,
- [160] American Society for Testing and Materials (ASTM). **G40-13**: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, 2012.
- [161] CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Deposición De Películas Protectoras De DLC Sobre Superficies Metálicas Tratadas Térmicamente, **Revista Colombiana de Física**, v.43, n.3, p.723-728, 2011.
- [162] MARTINI, C.; CESCHINI, L.; CASADEI, B.; BOROMEI, I.; GUION, J.B. Dry sliding behaviour of hydrogenated amorphous carbono (a-C:H) coatings on Ti-6Al-4V, **Wear**, v. 271, 2011, p.2025–2036.

-
- [163] BERNI, M.; LOPOMO, N.; MARCHIORI, G.; GAMBARDELLA, A.; BOI, M.; BIANCHI, M.; VISANI, A.; PAVAN, P. Tribological characterization of zirconia coatings deposited on Ti6Al4V components for orthopedic applications, **Materials Science and Engineering C**, 2016, p. 643–655.
- [164] ESCUDEIRO, A.; WIMMER, M.A.; POLCAR, T.; CAVALEIRO, A. Tribological behavior of uncoated and DLC-coated CoCr and Ti-alloys in contact with UHMWPE and PEEK counterbodies. **Tribology International**, v.89, p.97-104, 2015.
- [165] LIBARDI, J.; GRIGOROV, K. G.; MASSI, M.; SILVA SOBRINHO, A. S.; PESSOA, R.S.; SISMANOGLU, B. Diffusion of silicon in titanium dioxide thin films with different degree of crystallinity: Efficiency of TiO₂ and TiN barrier layers, **Vacuum**, v. 128, p. 178-185, 2016.
- [166] VIEIRA, L.; LUCAS, F. L. C.; FISSMER, S. F.; SANTOS, L. C. D.; MASSI, M.; LEITE, P. M. S. C. M.; COSTA, C. A. R.; LANZONI, E. M.; PESSOA, R. S.; MACIEL, H. S. Scratch testing for micro- and nanoscale evaluation of tribocharging in DLC films containing silver nanoparticles using AFM and KPFM techniques, **Surface & Coatings Technology**, v. 260, p. 205-213, 2014.
- [167] CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 4011 – 4017, 2008.
- [168] CAPOTE, G.; SILVA, G.F.; AIROLDI, V. J. T. Effect of hexane precursor diluted with argon on the adherent diamond-like properties of carbon films on steel surfaces. **Thin Solid Films**, p.286–291, 2015.
- [169] NASA. KAZUHISA, M.; KENNETH, W. S. JR.; JEFFREY, S. H.; CARL, H. H. JR.; JEFFREY, Z. S.; RANDALL, V. L. **Wear Behavior of Low-Cost, Lightweight TiC/Ti-6Al-4V Composite Under Fretting: Effectiveness of Solid-Film Lubricant Counterparts**. Washington, DC: NASA, 2007. 3p. (NASA/TM—2007-214468).
- [170] BHATTACHERJEE, S.; NIAKAN, H.; YANG, Q.; HU, Y.; DYNES, J. Enhancement of adhesion and corrosion resistance of diamond-like carbon thin films on Ti–6Al–4V alloy by nitrogen doping and incorporation of nanodiamond particles, **Surface & Coatings Technology**, 2015.p. 153–158.
- [171] ROBERTSON, J. **Diamond-like amorphous carbon**, **Materials Science and Engineering**, 37, 129-281, 2002.
- [172] COSTA, R. P. C. **Estudo da lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espaciais, automotivo e médica**. 2010. 146 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

-
- [173] DUFRÈNE, S. M. M.; CEMIN, F.; SOARES, M. R. F.; AGUZZOLI, C.; COSTA, M. E. H. M.; BAUMVOL, I. J. R.; FIGUEROA, C. A. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement, **Surface & Coatings Technology**, 2014, v.258, p. 219–224.
- [174] ARIE, A. A.; LEE, J. K. Electrochemical characteristics of lithium metal anodes with diamond like carbon film coating layer, **Diamond & Related Materials**, v.20, p. 403–408, 2011.
- [175] ILBERG, L.; MANIS-LEVY, H.; RAVEH, A.; LIFSHITZ, Y.; VARENBERG, M. Effect of structure of carbon films on their tribological properties. **Diamond & Related Materials**. p.79–86, 2013.
- [176] SOCHA, V.; KUTÍLEK, P.; VITECKOVÁ, S. The Evaluation of the Practical Adhesion Strength of Biocompatible Thin Films by Fuzzy Logic Expert System and International Standards, **Journal of ELECTRICAL ENGINEERING**, v.64, p.354–360, 2013.
- [177] RADI, P. A.; MARCIANO, F. R.; OLIVEIRA, D. A. L.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Influence of crystalline diamond nanoparticles on diamond-like carbon friction behavior, **Applied Surface Science**, v.257, 2011, p. 7387–7393.
- [178] DORNER, A.; SCHÜRER, C.; REISEL, G.; IRMER, G.; SEIDEL, O.; MÜLLER, E. Diamond-like carbon-coated Ti6Al4V: influence of the coating thickness on the structure and the abrasive wear resistance, **Wear**, v.249, 2001, p.489–497.
- [179] MISHRA, S. K.; BHATTACHARYYA, A. S. Effect of substrate temperature on the adhesion properties of magnetron sputtered nano-composite Si–C–N hard thin films. **Mater. Lett.** v.62, p.398–402, 2008.
- [180] MISHRA, S. K.; BHATTACHARYYA, A. S. Adhesion and Indentation Fracture Behavior of Silicon Carbonitride Nanocomposite Coatings Deposited by Magnetron Sputtering. In: LI, WU, WANG et al (Ed.). **Silicon-based Nanomaterials**. New York: Springer, v.187, 2013, p.232.
- [181] LIANG, Y.; OZAWA, M.; KRUEGER, A. A General Procedure to Functionalize Agglomerating Nanoparticles Demonstrated on Nanodiamond. **ACSNANO**, v.3, n.8, 2009, p.2288-2296.
- [182] CORCUERA, V. C. **Filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações espaciais**, 2016. 108 f. Tese (Doutorado em Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.
- [183] BATORY, D.; JEDRZEJCZAK, A.; SZYMANSKI, W.; NIEDZIELSKI, P.; FIJALKOWSKI, M.; LOUDA, P.; KOTELA, I.; HROMADKA, M.; MUSIL, J. Mechanical characterization of a-C:H:SiO_x coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method. **Thin Solid Films**, v.590, p.299–305, 2015.

-
- [184] BATORY, D.; JEDRZEJCZAK, A.; KACZOROWSKI, W.; KOŁODZIEJCZYK, L.; BURNAT, B. The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of a-C:H:SiO_x coatings, **Diamond and Related Materials**, v.67, p.1-7,2016.
- [185] BATORY, D.; JEDRZEJCZAK, A.; KACZOROWSKI, W.; SZYMANSKI, W.; KOŁODZIEJCZYK, L.; CLAPA, M.; NIEDZIELSKI, P. Influence of the process parameters on the characteristics of silicon incorporated a-C:H:SiO_x coatings, **Surface and Coatings Technology**, v.271, p.112-118, 2015.
- [186] MEŠKINIS, S.; KOPUSTINSKAS, V.; ŠLAPIKAS, K.; GUDAITIS, R.; GUOBIENĖ, A.; TAMULEVIČIUS, S. Oxygen Ion Beam Etching of Diamond Like Carbon Films, **MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA)**, v.13, n.4,2007, p.282.285.
- [187] CAPOTE, G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Deposition of amorphous hydrogenated carbon films on steel surfaces through the enhanced asymmetrical modified bipolar pulsed-DC PECVD method, **Surface & Coatings Technology**, v. 260, p. 133–138, 2015.
- [188] CHOU, C-C.; WU, Y-Y.; LEE, J-W.; YEH, C-H.; HUANG, J-C. Characterization and haemocompatibility of fluorinated DLC and Si interlayer on Ti6Al4V, **Surface & Coatings Technology**, v. 231, p. 418–422, 2013.
- [189] KOŁODZIEJCZYK, L.; SZYMANSKI, W.; BATORY, D.; JEDRZEJCZAK, A. Nanotribology of silver and silicon doped carbon coatings, **Diamond & Related Materials**, v. 67, p. 8–15, 2016.
- [190] ZHAO, Q.; LIU, Y.; WANG, C.; WANG, S. Bacterial adhesion on silicon-doped diamond-like carbon films, **Diamond & Related Materials**, v. 16, p. 1682 – 1687, 2007.
- [191] MARCIANO, F. R.; BONETTI, L. F.; PESSOA, R. S.; MARCUZZO, J. S.; MASSI, M.; SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J. The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices, **Diamond & Related Materials**, v.17, p.1674–1679, 2008.
- [192] RAMOS, B. C.; SAITO, E.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LOBO, O. A.; MARCIANO, F. R. Diamond-like carbon electrochemical corrosion resistance by addition of nanocrystalline diamond particles for biomedical applications, **Surface & Coatings Technology**, v. 259, p. 732-736, 2014.
- [193] BOGDANOWICZ, R. Advancements in Diamond-Like Carbon Coatings. In: MAKHLOUF, SCHARNWEBER et al (Ed.). **Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials**. Massachusetts: Elsevier, 2015. 187.
- [194] KUMAR, N.; BARVE, S.A.; CHOPADE, S. S.; KAR, R.; CHAND, N.; DASH, S.; TYAGI, A.K.; PATIL, D.S. Scratch resistance and tribological properties of SiO_x incorporated diamond-like carbon films deposited by r.f. plasma assisted chemical vapor deposition, **Tribology International**. v. 84, p. 124-131, 2015.

-
- [195] TISCHLER, D.; BUDINSKA, Z.; BURESOVA, A.; STEPANEK, I. a-SiC Thin Film Prepared by PECVD Technique, **Manuf. and Ind. Eng.** 11(1) (2012) 47-50.
- [196] FEI, F.; WANG, Z.; CHEN, Q.; LIU, Z.; SANG, L. Study of functional barrier layer on PVC by PECVD for migrations resistant, **Surface & Coatings Technology**. v. 228, p. S61–S66, 2013.
- [197] DALIBÓN, E. L.; HEIM, D.; FORSICH, C.; ROSENKRANZ, A.; GUITAR, M. A.; BRÜHL, S. P. Characterization of thick and soft DLC coatings deposited on plasma nitrated austenitic stainless steel, **Diamond and Related Materials**, v. 59, p73–79, 2015.
- [198] CECH, V. Plasma Polymer Films: From Nanoscale Synthesis to Macroscale Functionality, In: ZHANG et al (Ed.), **Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings**. New York: CRC Press, 2010. p.497.
- [199] CHAO, T. M.; TAN, A.H. DLC deposition parameters optimization for head disk design interface with a thermal protrusion slider from tribological point of view, **Materials and Design**, v.48, p. 58–67, 2013.
- [200] MEŠKINIS, S., TAMULEVIČIENĖ, A. Structure, Properties and Applications of Diamond Like Nanocomposite (SiO_x Containing DLC) Films: A Review, **MATERIALS SCIENCE**, v.17,p. 358-370, 2010.
- [201] MAGUIRE, P. D.; MCLAUGHLIN, J. A.; OKPALUGO, T. I. T.; LEMOINE, P.; PAKONSTANTINO, E. T.; McADAMS, M.; NEEDHAM, A.; OGWU, A.; BALL, M.; Abbas, G. A. Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires, **Diamond & Related Materials**. V. 14, p.1277–1288, 2005.
- [202] ZAJÍČKOVÁ, L.; BURŠIKOVA, V.; PEŘINA, V.; MACKOVÁ, A.; JANČA, J. Correlation between SiO_x content and properties of DLC:SiO films prepared by PECVD, **Surface and Coatings Technology**. v. 174, p.281–285, 2003.
- [203] FONTAINEL, J.; DONNET, C.; ERDEMIR, A. Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings. In: DONNET, ERDEMIR et al (Ed.). **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2008, p.139-154.
- [204] LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, **Wear**. v. 246, p.1-11, 2000.
- [205] BEAKE, B. D.; GOODES, S.R.; SMITH, J. F.; FOX-RABINOVICH, G. S.; VELDHUIS, S.C. Using Nanomechanics to Optimize Coatings for Cutting Tools, In: ZHANG et al (Ed.), **Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings**. New York: CRC Press., p.207, 2010.

-
- [206] ROY, M. Nano Indentation Response of Various Thin Films Used for Tribological Applications. In: BOUOUDINA, DAVIM et al (Ed.). **Handbook of research on nanoscience, nanotechnology, and advanced materials**. Pennsylvania: IGI Global. 2014. p.83.
- [207] FISCHER-CRIPPS, A. C. Analysis of Nanoindentation Test Data. In: WINER, BERGLES, KLUTKE, WANG, FINNIE, WELTY, BRYANT, YANG, MOW, LECKIE, GROSS, D. et al (Ed.). **Nanoindentation**. New York: Springer. 2011.p.68.
- [208] NYGREN, K.; SAMUELSSON, M.; FLINK, A.; LJUNGCRANTZ, H.; RUDOLPHI, A. K.; JANSSON, U. Growth and characterization of chromium carbide films deposited by high rate reactive magnetron sputtering for electrical contact applications, **Surface & Coatings Technology**, v.260, 326–334, 2014.
- [209] FONTAINE, J.; DONNET, C.; ERDEMIR, A. Background on Tribological Coatings and their Friction and Wear Behavior. In: DONNET, ERDEMIR et al (Ed.). **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2008.p.142.
- [210] CAPOTE, G.; OLAYA, J. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adherent amorphous hydrogenated carbon coatings on steel surfaces deposited by enhanced asymmetrical bipolar pulsed-DC PECVD method and hexane as precursor. **Surface & Coatings Technology**, p. 276–282, 2014.
- [211] American Society for Testing and Materials (ASTM). **ASTM dictionary of engineering science & technology**, 2005.
- [212] NAM, N. D.; LEE, S.H.; KIM, J. G.; YI, J. W.; LEE, K. R. Effect of stress on the passivation of Si-DLC coating as stent materials in simulated body environment, **Diamond & Related Materials**, v.18, p. 1145–1151, 2009.
- [213] TAMULEVIČIENĖ, A.; KOPUSTINSKAS, V.; NIAURA, G.; MEŠKINIS, S.; TAMULEVIČIUS. Multiwavelength Raman analysis of SiO_x and N containing amorphous diamond like carbon films. **Thin Solid Films**, v.581, p.86-91, 2015.
- [214] American Society for Testing and Materials (ASTM). **G 133-05: Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear**, 2010.
- [215] CHING, H. A.; CHOUDHURY, D.; NINE, M. J.; OSMAN, N. A. A. Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants. **Sci. Technol. Adv. Mater**, v.15, p.21, 2014.
- [216] SEN, F.G.; BURANY, X.M.; LUKITSCH, M.J.; QI, Y.; ALPAS, A.T. Low friction and environmentally stable diamond-like carbon (DLC) coatings incorporating silicon, oxygen and fluorine sliding against aluminum, **Surface & Coatings Technology**, v.215, p. 340–34, 2013.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

| | | | |
|---|-----------------------------------|--|-------------------------|
| 1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">TD</p> | 2. DATA 07 de dezembro de 2016 | 3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TD-039/2016 | 4. N° DE PÁGINAS 112 |
| 5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Influência da camada superficial de SiOx e da incorporação de nanopartículas de diamante nas propriedades de filmes de DLC. | | | |
| 6. AUTOR(ES): Leandro Lameirão Ferreira | | | |
| 7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA | | | |
| 8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Filme fino, Tribologia, Corrosão, Aeroespacial, Física de plasma; Física. | | | |
| 9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Filmes finos; Tribologia; Corrosão, Propriedades mecânicas; Física de plasma; Física. | | | |
| 10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional () Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasma. Orientador: Marcos Massi. Defesa em 18/11/2016. Publicada em 2016. | | | |
| 11. RESUMO: Neste trabalho filmes de DLC foram depositados sobre substratos de Ti6Al4V pela técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) com uma fonte DC-pulsada, com o objetivo verificar sua aplicabilidade como recobrimento de peças usadas em dispositivos do setor aeroespacial. Foram crescidos filmes de DLC puro, DLC com nanopartículas de diamante e DLC puro recoberto com fina camada rica em silício. O objetivo desta camada de topo foi aumentar a resistência contra a corrosão por oxigênio atômico, a fim de satisfazer os requisitos de lubrificante sólido em Low Earth Orbit (LEO). Os filmes produzidos foram avaliados com as técnicas de perfilometria óptica, espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), espectroscopia Raman, <i>scratching test</i> e nanoindentação. A resistência à corrosão dos filmes foi avaliada usando um plasma de oxigênio produzido num reator do tipo Reactive Ion Etching (RIE). O principal resultado desta tese relaciona-se ao filme de SiOx-DLC que apresentou taxa de corrosão com duas ordens de grandeza menor do que o DLC puro. | | | |
| 12. GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO</p> | | | |