

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ALAN ROGER MORENO DE SOUZA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE a-C:H(N)**

Sorocaba  
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ALAN ROGER MORENO DE SOUZA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE a-C:H(N)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.  
Orientação: Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

Sorocaba  
2018

Souza, Alan Roger Moreno

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE a-C:H(N) / Alan Roger Moreno Souza. -- 2018.

98 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Luciana Sgarbi Rossino

Banca examinadora: Elidiane Cipriano Rangel, Nazir Monteiro dos Santos

Bibliografia

1. DLC. 2. a-C:H. 3. a-C:H(N). I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Alan Roger Moreno de Souza, realizada em 03/10/2018:

---

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino  
Fatec-SO

---

Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel  
UNESP

---

Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos  
INPE



Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Nazir Monteiro dos Santos e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

---

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Marino e Suzana e ao meu irmão Eric por todo carinho e ajuda.

A minha esposa Daniela, agradeço por toda paciência frente a todo tempo que me ausentei para me dedicar às pesquisas.

A Doutora Luciana Sgarbi Rossino por todo conhecimento que dividiu comigo e todo incentivo. Professora ímpar, que investe seu tempo e recursos para o aprendizado dos alunos.

Aos Professores do programa de pós-graduação de ciência dos materiais, Marystela, Ana Lucia, Adriana, Johnny, Francisco, Airton, Andréa, Walter, Fábio.

Agradeço aos amigos e colegas de classe, Rodolfo, Renan, Carol, Gabriela, Juliana, Etiane, Daniel, Sergio, José e Thiago.

Aos amigos do nosso grupo de pesquisa do LabTes : Larissa, Prof.M.e. Dorigão, Dr. Jeferson, M.e. Daniel, Bruno e Rafael.

Agradeço também a todos amigos do LapTec: Prof. Nilson, Prof. Rita, Jamille, Parra, Thais, Daniela, Lucas, Paulo, Ricardo, Fernando, Milena e Lívia.

Da UNICAMP agradeço ao Prof. Hudson Zanin e Lenon (Carbon Sci-Tech Labs).

Da Corus Equipamentos Industriais Ltda. ao meu amigo Roberto Roman, por todos recursos disponibilizados.

Agradeço a todas as instituições de ensino, de pesquisa e de fomento que me possibilitaram fazer os agradecimentos nesta dissertação de mestrado UFSCAR, FATEC, UNESP, UNICAMP, CNPEM e FAPESP.

## RESUMO

SOUZA, Alan Roger Moreno. Produção e Caracterização de Filme de a-C:H(N). 2018. 98 f. Monografia (Mestrado em Ciência dos Materiais.) – Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, Sorocaba, 2018.

O grande interesse no uso de filmes finos de carbono amorfo tipo diamante (“Diamond-Like Carbon” – DLC) é justificado por suas notáveis propriedades. O filme de DLC pode ter incorporação de outros elementos atômicos dependendo do gás precursor e das condições de deposição dos filmes, que proporcionam diferentes propriedades ópticas e mecânicas ao filme. A incorporação de nitrogênio no filme DLC (a-C:H(N)) causa o decréscimo na quantidade de átomos de carbono em estado de hibridização  $sp^3$  e diminui a tensão interna do filme, aumentando assim a adesão do filme ao substrato. Portanto os parâmetros de deposição foram estudados a fim de evitar altas tensões internas presentes nos filmes que prejudicam a adesão deste sobre o substrato metálico e promover propriedades de interesse. O objetivo deste trabalho foi produzir e estudar o efeito da incorporação do nitrogênio nos filmes DLC (a-C:H) em suas propriedades químicas, mecânicas e estruturais. Os filmes a-C:H e a-C:H(N) foram depositados em substratos de vidro, liga de titânio (Ti6Al4V) e em ferramenta de usinagem de carbetto de tungstênio e cobalto (WC-Co). Para tanto, foi empregada a técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) utilizando fonte DC-pulsada, tendo como precursor o gás metano com argônio diluído, para a reprodução do filme de a-C:H, e nitrogênio diluído em gás metano para a produção e caracterização do filme de a-C:H(N). Foram feitos os estudos a respeito da limpeza física, deposição do filme de intercâmara (a-Si), crescimento do filme de a-C:H(N) e estudo da incorporação do nitrogênio no filme de a-C:H. Para as caracterizações foram empregadas às técnicas de avaliação visual, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), perfilometria, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) via microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), nanoindentação e ensaio de usinagem. Como resultados foram obtidos filmes aderentes de a-C:H e a-C:H(N). Foi constatada que a aderência, a taxa de deposição e as propriedades mecânicas e ópticas dos filmes de DLC estão relacionadas aos parâmetros: fluxo total dos gases, proporção dos gases, potência, temperatura e os pré-tratamentos empregados, como a limpeza física e a

deposição de filmes de intercâmara de silício. A limpeza física do substrato apresentou o melhor resultado quando feita a concentração dos gases de argônio e hidrogênio em proporções iguais e com pressão total dos gases de aproximadamente 2 Torr. O filme de a-C:H apresentou concentração de hidrogênio de 26,64%, dureza de 14 GPa e 39,1% de ligações hibridizadas  $sp^3$  entre carbonos. Com as características descritas o filme produzido pode ser classificado como um filme duro de a-C:H, de acordo com pesquisas anteriores (Robertson, 2002). Para os filmes de a-C:H(N) foi observado o aumento na quantidade de nitrogênio incorporado ao filme com o aumento no fluxo do gás  $N_2$  diluído durante o tratamento. A concentração atômica de nitrogênio no filme apresentou o aumento de 2 para 8% quando foi aumentada a proporção de nitrogênio inserida durante o tratamento, de 10 a 60%, respectivamente. Foi observado o aumento na espessura do filme depositado quando o nitrogênio foi inserido diluído em concentrações de 10 a 40% no metano, porém em concentrações de nitrogênio maiores como 50 e 60%, ocorreu a diminuição na taxa de deposição. A análise dos espectros obtidos por FTIR apresentaram ligações C-C e C-H<sub>2</sub> com maioria de ligações  $sp^3$ , para o filme a-C:H, enquanto que a presença de bandas nitrogenadas foi encontrada para o filme a-C:H(N). Para a caracterização por espectroscopia Raman, a mudança do posicionamento da banda G para maiores números de onda denotam o decréscimo de carbono com ligações hibridizadas  $sp^3$ , isso ocorre devido o aumento da incorporação de nitrogênio no filme. Não foi observada alteração significativa na dureza do filme com diferentes incorporações de nitrogênio. No ensaio de usinagem por fresamento foi observado que, entre os filmes a-C:H(N) produzidos, o filme com diluição de 20% de nitrogênio em metano proporcionou maior vida útil à ferramenta de corte. A ferramenta sem deposição de filme apresentou a vida útil de 6,2 minutos e a ferramenta com filme de a-C:H(N) com 8,1 minutos de usinagem. Porém o filme de a-C:H ainda apresentou a melhor vida útil para a ferramenta, com seu tempo total de usinagem de 9,2 minutos. O corpo de prova apresentou menor rugosidade superficial para as ferramentas com a deposição de filme de DLC quando comparado com o corpo de prova usinado com a ferramenta sem deposição.

**Palavras-chave:** DLC, a-C:H, a-C:H(N), XPS, Raman, Usinagem

## ABSTRACT

SOUZA, Alan Roger Moreno Production and characterization of a-C:H(N) film. 2018. 98 f. Monografia (Mestrado em Ciência dos Materiais.) – Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, Sorocaba, 2018

The great interest in using diamond-like carbon (DLC) thin films is justified by their remarkable properties. The DLC film may incorporate other atomic elements depending on the precursor gas and the deposition conditions of the films, which provide different optical and mechanical properties to the film. The incorporation of nitrogen in the DLC film (a-C:H(N)) causes the decrease in the amount of carbon atoms in the state of hybridization  $sp^3$  and decreases the internal tension of the film, thus increasing the adhesion of the film to the substrate. Therefore the deposition parameters were studied in order to avoid high internal stresses present in the films that impair its adhesion to the metallic substrate and promote properties of interest. The objective of this work was to produce and study the effect of nitrogen incorporation in DLC (a-C:H) films on their chemical, mechanical and structural properties. The a-C: H and a-C: H (N) films were deposited on glass substrates, titanium alloy (Ti6Al4V) and cobalt (WC-Co) carbide machining tool. The plasma-assisted vapor deposition technique (PECVD) using DC-pulsed source was used as the precursor methane gas with dilute argon, for the reproduction of a-C:H film, and nitrogen diluted in methane gas for the production and characterization of the aC:H(N) film. Studies on the physical cleaning, deposition of the interlayer film (a-Si), growth of a-C:H(N) film and study of the incorporation of nitrogen into the a-C:H film were made. For the characterizations, the techniques of visual evaluation, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), profilometry, dispersive energy spectroscopy (EDS) using scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, photoelectron spectroscopy, X (XPS), nanoindentation and machining test. The results obtained were a-C:H and a-C:H(N) adherent films. The adhesion, deposition rate and mechanical and optical properties of DLC films are related to the following parameters: total gas flow, gas ratio, power, temperature and pre-treatments used, such as physical cleaning and deposition of silicon interlayer films. The physical cleaning of the substrate showed the best result when the concentration of the argon and hydrogen gases were made in equal proportions and with total gas pressure of approximately 2 Torr. The a-C:H film had a hydrogen concentration of 26.64%, hardness of 14 GPa and 39.1% of  $sp^3$



hybridization between carbons. With the characteristics described the film produced can be classified as a hard film of a-C:H, according to previous research (Robertson, 2002). For the a-C:H(N) films the increase in the amount of nitrogen incorporated into the film was observed with the increase in the N<sub>2</sub> gas flow diluted during the treatment. The concentration increased from 2 to 8% when the proportion of nitrogen inserted during the treatment was increased, from 10 to 60%, respectively. It was observed the increase in the deposited film thickness when the nitrogen was inserted diluted concentrations of 10 to 40% in methane, but in nitrogen concentrations higher than 50 and 60%, the deposition rate decreased. The spectra obtained by FTIR showed C-C and C-H<sub>2</sub> bonds with most sp<sup>3</sup> bonds for the a-C:H film, while the presence of nitrogen bands was found for the a-C:H (N) film. For characterization by Raman spectroscopy, the change of the position of the G band to higher wave numbers denote the decrease of carbon with hybridized bonds sp<sup>3</sup>, this is due to the increase of the incorporation of nitrogen in the film. No significant change in film hardness was observed with different nitrogen incorporations. In the milling test, it was observed that, among the a-C:H(N) films produced, the film with a 20% dilution of nitrogen in methane provided a longer life for the cutting tool. The tool with no film deposition with a life of 6.2 minutes and the tool with a-C:H(N) film with 8.1 minutes of machining. However, the a-C:H film still had the best tool life with its total machining time of 9.2 minutes. The test specimen presented lower surface roughness for the tools with the deposition of DLC film when compared to the test body machined with the tool without deposition.

**Keywords:** DLC, a-C: H, a-C: H (N), XPS, Raman, Machining

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1 Filmes a-C:H e a-C:H(N).....	13
2.2 Adesão do a-C:H.....	18
2.3 Técnicas Físicas e Químicas para a Deposição de Filmes de a:C-H e a-C:H(N) .....	24
2.4 Filmes Finos de a-C:H e a-C:H(N) nas Operações de Usinagem.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
3.1 Materiais .....	32
3.2 Deposição dos Filmes .....	33
3.3 Caracterização dos Filmes Produzidos .....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
4.1 Estudo dos Parâmetros da Limpeza por Plasma .....	44
4.2 Estudos da Formação da Interface .....	47
4.3 Caracterização dos Filmes a-C:H e a-C:H(N) .....	51
4.3.1 Formação de Filme a-C:H.....	51
4.3.2 Estudo da Formação do Filme a-C:H(N).....	57
4.4 Ensaio de Usinabilidade para os Filmes de a-C:H e a-C:H(N).....	74
5 CONCLUSÕES .....	82
6 REFERÊNCIAS.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades físicas do diamante natural.....	10
Tabela 1.2 – Propriedades dos filmes finos de carbono amorfo tipo diamante.....	11
Tabela 2.1 – Classificação dos diferentes filmes de DLC.....	14
Tabela 2.2 – Coeficiente de expansão térmica para o silício, diamante natural, vidro e titânio.....	20
Tabela 3.1 – Parâmetros para limpeza superficial dos substratos de liga de titânio, vidro e ferramenta de corte.....	35
Tabela 3.2 – Parâmetros da deposição do filme de interface.....	36
Tabela 3.3 – Parâmetros da reprodução do filme de a-C:H.....	36
Tabela 3.4 – Parâmetros das deposições para a formação dos filmes de a-C:H(N).....	37
Tabela 3.5 – Parâmetros das deposições dos filmes de a-C:H e a-C:H(N).....	37
Tabela 3.6 – Regiões e ligações atômicas dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) para o FTIR.....	39
Tabela 4.1 – Concentrações de oxigênio residual obtidas por EDS após o tratamento de sputtering.....	46
Tabela 4.2 – Concentrações de oxigênio e silício obtidas por EDS nos filmes de intercamada .....	49
Tabela 4.3 – Espessura média e rugosidade média dos filmes de intercamada de silício amorfo utilizando a técnica de perfilometria.....	50
Tabela 4.4 – Medidas da espessura média (Ra) e rugosidade dos filmes a-C:H(N).....	58
Tabela 4.5 – Dados obtidos do espectro Raman na condição da amostra DLC 20N180W.....	62
Tabela 4.6 – Ligações presentes nos filmes de a-C:H(N) em função da variação da diluição de nitrogênio no tratamento .....	68
Tabela 4.7 – Deslocamento Raman da banda G (comprimento de onda 514 nm).....	71
Tabela 4.8 – Dados obtidos dos espectros Raman para a posição da banda G (Pos. G), concentração I(D)/I(G), inclinação do espectro ( <i>m</i> ) e concentração teórica de hidrogênio (H) em função da concentração de nitrogênio inserido no tratamento.....	71
Tabela 4.9 – Concentração de ligações sp <sup>2</sup> e sp <sup>3</sup> entre carbonos nos filmes produzidos.....	72

Tabela 4.10 - Concentração atômica de carbono, oxigênio e nitrogênio medidas por XPS nos filmes de a-C:H e a-C:H(N).....	72
--	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Número de publicações sobre o DLC no período de 1960 a 2015.....	11
Figura 2.1 – Modelo da estrutura molecular do carbono amorfo hidrogenado.....	14
Figura 2.2 – Concentração atômica de nitrogênio em função dos gases precursores $N_2-CH_4$ , $NH_3-CH_4$ e $C_2H_2-CH_3-NH_2$ .....	16
Figura 2.3 – Topografia do filme de a-C:H(N), com a incorporação de nitrogênio ao filme em partes por milhão (ppm).....	17
Figura 2.4 – Estrutura da rede atômica com a incorporação atômica de nitrogênio.....	18
Figura 2.5 – Interação entre o íon e as camadas atômicas do filme.....	19
Figura 2.6 – Imagem da delaminação do filme de a-C:H.....	20
Figura 2.7 – Superfície do substrato após limpeza.....	22
Figura 2.8 – Ilustração da atuação como barreira da intercamada de silício amorfo entre o filme de carbono amorfo e o substrato ferroso.....	24
Figura 2.9. – Esquema para a deposição por técnica de PVD por sputtering.....	25
Figura 2.10 – Etapas de formação de filme de a-C:H pelo processo CVD.....	27
Figura 2.11 – Principais operações de usinagem.....	29
Figura 2.12 – Imagem obtida por MEV da ferramenta de corte, com adesão de alumínio na aresta (aresta postiça).....	30
Figura 2.13 – Imagem da aresta postiça de corte em ferramenta de HSS.....	31
Figura 3.1 – Substratos utilizados para o processo de deposição dos filmes.....	32
Figura 3.2 – Esquema do sistema para a deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N).....	33
Figura 3.3 – Espectros Raman de diferentes carbonáceos.....	40
Figura 4.1 – Fotos dos substratos após o processo de limpeza a plasma.....	44
Figura 4.2 – Fotos das amostras com deposição do filme de intercamada.....	48
Figura 4.3 – Espectros obtidos por FTIR do filme de silício amorfo depositados em substrato de titânio polido.....	49
Figura 4.4 – Delaminação dos filmes de a-C:H decorrente de arcos elétricos.....	51
Figura 4.5 – Delaminação de filme a-C:H decorrente de tensão interna.....	52
Figura 4.6 – Filmes a-C:H produzidos nas amostras de vidro e liga de titânio.....	53
Figura 4.7 – Espectroscopia FTIR do filme de a-C:H produzido no substrato da liga de titânio (Ti6Al4V) polida automaticamente .....	54

Figura 4.8 – Deconvolução do pico FTIR na região de $2800\text{ cm}^{-1}$ a $3000\text{ cm}^{-1}$ para o filme a-C:H.....	55
Figura 4.9 – Deconvolução do espectro Raman em duas bandas, D e G do filme a-C:H.....	56
Figura 4.10 – Ligações de carbono encontradas com a espectroscopia de alta resolução para a região C1s por XPS para o filme a-C:H .....	56
Figura 4.11 – Foto do filme de a-C:H(N) nos substratos de vidro e liga de titânio.....	58
Figura 4.12 – Espectro de FTIR para o filme da amostra DLC 20N150W.....	59
Figura 4.13 – Deconvolução do espectro do filme DLC 20N180W (40sccm).....	60
Figura 4.14 – Espectro Raman do filme da amostra DLC 20N150W (30sccm).....	61
Figura 4.15 – Espectro Raman do filme obtido na condição DLC 20N180W.....	62
Figura 4.16 – Vidro e liga de titânio com filme de a-C:H e filmes de a-C:H(N) com variação de concentração de nitrogênio na deposição.....	64
Figura 4.17 – Espessura média dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) com concentração de 10 a 60% de nitrogênio diluído durante o tratamento.....	65
Figura 4.18 – Taxa de deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) com concentração de 10 a 60% de nitrogênio diluído durante o tratamento.....	66
Figura 4.19 – Rugosidade dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) com concentração de 10 a 60% de nitrogênio diluído durante o tratamento.....	67
Figura 4.20 – Bandas encontradas no espectro FTIR em função da concentração de nitrogênio.....	69
Figura 4.21 – Espectros Raman para os filmes depositados com variação na diluição de nitrogênio (10 a 60%).....	70
Figura 4.22 – Incorporação de nitrogênio ao filme em função da diluição de nitrogênio na deposição.....	73
Figura 4.23 – Dureza dos filmes em função da concentração de nitrogênio diluído no processo de deposição.....	74
Figura 4.24 Fotos das ferramentas de corte com a deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N).....	75
Figura 4.25 – Ferramenta de corte polida sem deposição de filmes após 1 metro linear de usinagem.....	75
Figura 4.26 – Camada de alumínio na superfície de saída e aresta postiça após 2,9 metros lineares de usinagem na ferramenta sem a deposição de filme.....	76
Figura 4.27 – Adesão de aresta postiça na amostra <i>DLC</i> após 1 metro linear de usinagem.....	77

Figura 4.28 – Crescimento da aresta postiça de corte DLC após 5,7 metros lineares de usinagem.....	77
Figura 4.29 – Delaminação do filme de DLC20%N <sub>2</sub> após 1 metro de usinagem.....	78
Figura 4.30 – Adesão de alumínio na superfície de saída da ferramenta com filme DLC 20%N <sub>2</sub> após 3,2 metros lineares de usinagem.....	78
Figura 4.31 – Aresta postiça na ferramenta com filme DLC20%N <sub>2</sub> após 5,7metros lineares de usinagem.....	79
Figura 4.32 – Aresta postiça na ferramenta com filme DLC 30%N <sub>2</sub> após 3,2 metros lineares de usinagem.....	79
Figura 4.33 – Ferramenta com adesão severa de alumínio filme DLC 30%N <sub>2</sub> após 9,9 metros lineares de usinagem.....	80
Figura 4.34 – Ferramenta com adesão severa de alumínio filme DLC 40%N <sub>2</sub> após 1,9 metros lineares de usinagem.....	80

## 1 INTRODUÇÃO

O diamante natural tem alta dureza, é quimicamente inerte, resistente ao desgaste e a corrosão, possui baixo coeficiente de atrito, é opticamente transparente as radiações ultravioleta (UV) e à radiação para o comprimento de onda do infravermelho distante, com o número de ondas entre 6 a 15  $\mu\text{m}$ . (ASHFOLD et al., 1994). As propriedades inerentes aos diamantes estão apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Propriedades físicas do diamante natural

Dureza	$\sim 100 \text{ GPa}$
Módulo de compressibilidade	$\sim 444 \text{ GPa}$
Coefficiente de expansão térmica	$\sim 1,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica	$\sim 2 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Resistividade	$\sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$

Fonte: Adaptado de Ashfold et al., 1994

Devido a importância desse material, sua síntese passou a ser pesquisada em laboratório. Uma das primeiras técnicas desenvolvidas para obtenção do diamante utiliza altas pressões e altas temperaturas (high pressure and high temperature - HPHT) (TENNANT, 1976).

Como possibilidade à produção de filmes a base de carbono, são citados os filmes finos de carbono amorfo tipo diamante – DLC (Diamond-like carbon), os quais apresentam propriedades de dureza, módulo de compressibilidade, coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica e resistividade próximas às encontradas para o diamante natural (LOPES, 2014; ROBERTSON, 2002).

Sendo então os filmes finos de carbono amorfo tipo diamante um material com propriedades similares a do diamante natural, e podendo ser depositado sobre a superfície de diversos materiais, a deposição de filmes finos de DLC apresentam soluções para aplicações técnicas em diversas áreas. As propriedades dos filmes finos de carbono amorfo tipo diamante, estão apresentadas na Tabela 1.2.



Tabela 1.2 - Propriedades dos filmes finos de carbono amorfo tipo diamante

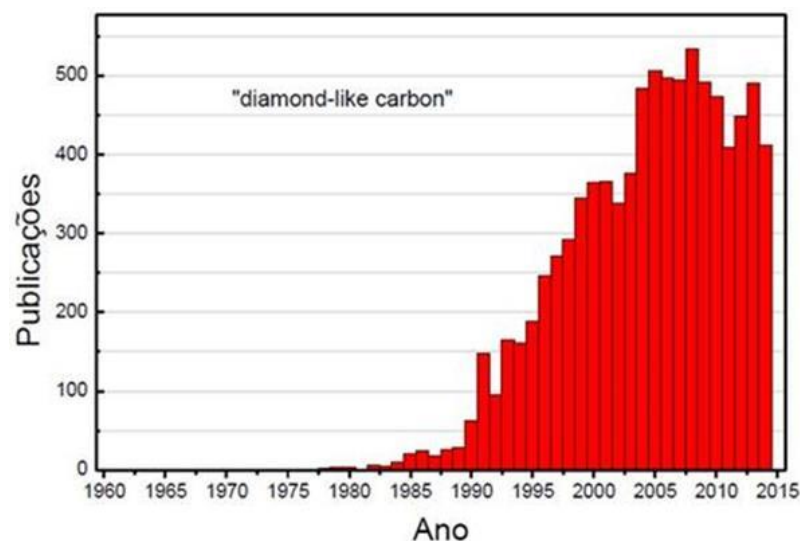
Dureza	~ 80 GPa
Módulo de compressibilidade	~ 344 GPa
Coefficiente de expansão térmica	~ $0,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica	~ $1 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Resistividade	~ $10^{10} \Omega \text{ cm}$

Fonte: Adaptado de Lopes. 2014; Robertson. 2002

Os filmes de DLC podem ser empregados em uma série de aplicações, como revestimentos protetivos contra desgaste e corrosão, em janelas ópticas (filtros ópticos), discos rígidos de armazenamento de dados, peças automobilísticas de alto desempenho, revestimentos para produtos biomédicos e microdispositivos eletromecânicos. Dentre as aplicações que requerem revestimentos protetivos estão às ferramentas de corte para a indústria de transformação (CAMPOS, 2009; DAI et al., 2000; FUKUI et al., 2004; WANG et al., 2009).

A diversidade de aplicações apresentadas para este filme explica o grande interesse em seu estudo, evidenciado dado o crescente número de publicações com o decorrer de aproximadamente 55 anos, como pode ser observado na Figura 1.1 (CEMIN, 2015).

Figura 1.1 - Número de publicações sobre o DLC no período de 1960 a 2015



Fonte: Cemin, 2015

Os filmes de DLC são produzidos a partir de gases precursores de carbono (metano, acetileno e etc..) que em sua síntese formam quantidades significativas de ligações  $sp^3$ , constituindo então estruturas amorfas de carbono com concentrações inferiores a 50% de hidrogênio. Quando apresentam concentrações inferiores a 30% de hidrogênio recebem o nome de filmes de carbono amorfo tetraédrico (ta-C). Quando o filme de DLC tem quantidade de hidrogênio em sua concentração atômica entre 30 a 50% são classificados como filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). O filme de a-C:H apresenta dureza inferior à dos filmes de ta-C, também apresenta menor tensão interna, facilitando a adesão do filme em substratos metálicos. Isto acontece devido aos átomos de hidrogênio formarem ligações com átomos de carbono, com estruturas majoritariamente de anéis aromáticos, favorecendo novas ligações  $sp^2$  em detrimento das ligações  $sp^3$ . Este comportamento é decorrente da alteração na estrutura eletrônica nos átomos do carbono. O a-C:H apresenta dureza entre 10 a 20 GPa e densidade entre 1,2 a 2,2  $g\ cm^{-3}$  (ROBERTSON, 2002).

A dificuldade em produzir um filme de DLC aderente ao substrato metálico acontece devido à existência da diferença de coeficiente elástico e coeficiente de dilatação térmica entre o filme e os substratos metálicos. O uso de camadas de filmes precedentes ao filme DLC, como por exemplo, o filme de silício amorfo, atenuam estas diferenças. Ainda, a incorporação de outros elementos ao filme proporciona a diminuição de sítios  $sp^3$ , diminuindo a tensão interna, promovendo assim a adesão destes filmes com os substratos metálicos (FREIRE, 1997; PETRY, 2016).

O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar filmes a-C:H(N) utilizando a técnica de PECVD-DC. Foram feitas as caracterizações de morfologia, identificação das ligações químicas, quantificação teórica da concentração de hidrogênio para o filme reproduzido de a-C:H, identificação dos elementos atômicos presentes nos filmes, determinação da concentração de nitrogênio e ensaio de usinagem por fresamento em ferramentas sem a deposição dos filmes e com a deposição dos filmes de filmes de a-C:H e de a-C:H(N).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Filmes a-C:H e a-C:H(N)

O elemento carbono pode formar uma variedade de estruturas (polimorfismo ou alotropia) com propriedades intrínsecas a cada material formado. Esta característica notável do carbono é explicada devido às diferentes hibridizações que este elemento pode apresentar:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  (BUENO, 2007).

A hibridização  $sp^3$  do carbono apresentam 4 ligações covalentes, que resultam de 4 ligações  $\sigma$  (sigma). Essas ligações são fortes, de interpenetração de orbitais atômicos apresentando geometria tetraédrica, como as ligações presentes no diamante. Já as ligações provenientes de hibridização  $sp^2$  possuem 3 ligações  $\sigma$  e 1 ligação  $\pi$ , sendo presentes as ligações  $\sigma$  em um plano atômico e a ligação  $\pi$  fora deste plano, formando uma geometria trigonal, estrutura do grafite. Estas ligações  $\pi$  formam ligações fracas com átomos vizinhos devido a sua força ser de atração. A ligação do tipo  $sp$ , característica dos carbonetos, possuem 2 ligações  $\sigma$  e 2 ligações  $\pi$ , tendo então uma geometria linear, sendo assim a mais fraca das ligações citadas. As ligações de carbono com hibridização  $sp^3$  são responsáveis pelas características mecânicas dos materiais, e as ligações de carbono com hibridização  $sp^2$ , por serem mais polarizáveis, são responsáveis pelas características ópticas nas redes atômicas (ROBERTSON, 1986; VANDEVELDE, 2000).

O carbono também pode formar grafenos (que dão origem aos nanotubos de carbono – NCTs), fulerenos e filmes DLC. Os fulerenos correspondem à terceira forma alotrópica mais estável do carbono cristalino. É constituída por 60 átomos de carbono dispostos nos vértices de um icosaedro truncado, lembrando a estrutura geodésica de uma bola de futebol. Já os filmes de DLC corresponde à formação de uma estrutura amorfa de carbono hidrogenado, com a presença de ligação  $sp^2$  e  $sp^3$  em proporções distintas que, juntamente com a quantidade de hidrogênio, determina o tipo e propriedades do filme DLC produzido (BAPTISTA,2003).

DLC é um termo atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo, com quantidades significativas de ligações de carbono com hibridização  $sp^3$ . As nomenclaturas dadas para os filmes de DLC, em função da concentração de hidrogênio e ligações de carbono com hibridização  $sp^3$  são: carbono amorfo tetraédrico (ta-C), carbono amorfo hidrogenado duro (a-C:H), carbono amorfo hidrogenado macio (a-C:H) e carbono amorfo

tetraédrico hidrogenado (ta-C:H), conforme apresentados na Tabela 2.1 (ROBERTSON, 2002; GRILL, 1999).

Tabela 2.1 - Classificação dos diferentes filmes de DLC

DLC	sp <sup>3</sup> (%)	H (%)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Gap (eV)	Dureza (Gpa)
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50
a-C:H duro	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H macio	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	< 10

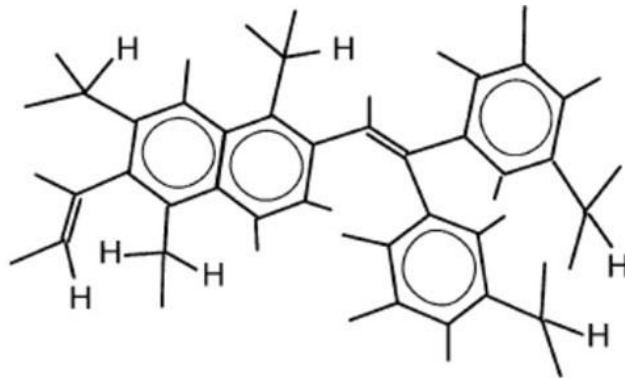
Fonte: Adaptado de Robertson, 2002.

Conforme observado na Tabela 2.1, de acordo com a concentração de ligações sp<sup>3</sup> hibridizadas de carbono e de hidrogênio, as características proporcionadas ao filme, como densidade, gap de energia e dureza são diferentes.

Segundo o modelo de Robertson (2002), a banda relativa às ligações CH<sub>2</sub> com maior concentração sp<sup>3</sup> e que apresentam terminações em ligações de carbono com hibridização sp<sup>3</sup>, podem ser encontradas por espectroscopia de infravermelho entre os comprimentos de onda de 2800 cm<sup>-1</sup> a 3000 cm<sup>-1</sup>.

A Figura 2.1 representa o modelo proposto para o carbono amorfo hidrogenado. O hidrogênio pode estar ligado ao carbono de hibridização sp<sup>3</sup> (C-C) ou a anéis aromáticos com ligações hibridizadas de carbono sp<sup>2</sup> (C=C). Neste modelo, os anéis aromáticos estão associados a uma matriz com 3 átomos de carbonos sp<sup>3</sup> e 1 átomo de hidrogênio.

Figura 2.1 - Modelo da estrutura molecular do carbono amorfo hidrogenado



Fonte: Robertson, 1986

Portanto, as propriedades dos filmes de carbono amorfo são dependentes da sua composição de hidrogênio e da proporção de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ . Quanto maior a proporção das ligações hibridizadas  $sp^3$  e menor concentração atômica de hidrogênio maior é a resistência mecânica do material, podendo alcançar dureza similar a do diamante natural. Porém os filmes com as maiores concentrações de ligações híbridas  $sp^3$  apresentam também maiores tensões, comprometendo a estabilidade do filme e causando a delaminação deste da superfície de substratos metálicos. Filmes com uma intercamada de silício amorfo e, ou com a incorporação atômica de outros elementos demonstraram bons resultados na adesão dos filmes de a-C:H em substratos metálicos (CEMIN,2015; ANDERS, 2000; PENG, 1998).

As características dos filmes DLC dopados são dependentes do elemento adicionado. Os filmes de DLC dopados com flúor, boro, prata e nitrogênio (a-C:H(N)), podem diminuir de forma controlada a quantidade de ligações  $sp^3$ , facilitando a adesão do filme aos substratos metálicos, ainda assim, não alteram as características mecânicas dos filmes DLC de maneira significativa (BARROS. 2005; MARINS. 2010; FRANCESCHINI. 2000).

O flúor, por exemplo, é adicionado ao filme DLC quando uma maior energia de superfície é requerida, fazendo com que o filme apresente características hidrofílicas. Já o tântalo e molibdênio são adicionados quando se necessita de um filme mais resistente ao desgaste. O nitrogênio, por sua vez, é responsável pela estabilidade térmica e biocompatibilidade. Os filmes de DLC nitrogenados (a-C:H(N)), produzidos pela técnica de PECVD também podem proporcionar um filme com menor rugosidade e menor coeficiente de atrito quando comparado ao filme de a-C:H. A incorporação de elementos no filme de a-C:H então, é escolhida em relação às características solicitadas (LIAO, 2012; FREIRE, 1997; SÁNCHEZ-LÓPEZ; FERNÁNDEZ, 2008).

Ainda a incorporação do nitrogênio ao filme de a-C:H reduz as concentrações de ligações híbridas  $sp^3$ , sem resultar em mudança significativa em sua dureza. A Figura 2.2 apresenta a variação da concentração atômica de nitrogênio no filme, em função da diluição de nitrogênio no processo de deposição. Os filmes produzidos a partir das misturas de  $NH_3-CH_4$  e  $C_2H_2-CH_3-NH_2$ , que apresentam comportamentos semelhantes, possuem concentrações menores de nitrogênio incorporado quando comparados com filme produzidos com a mistura  $N_2-CH_4$ . A técnica utilizada empregou uma fonte de radiofrequência (FREIRE, 1997).

Figura 2.2– Concentração atômica de nitrogênio em função dos gases precursores  $N_2-CH_4$ ,  $NH_3-CH_4$  e  $C_2H_2-CH_3-NH_2$ .

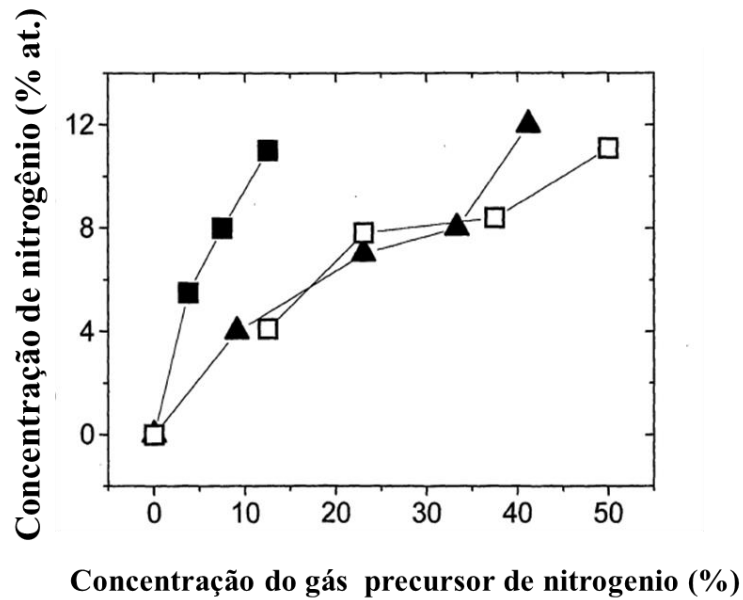
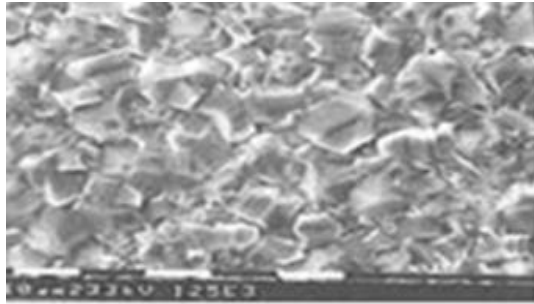


Figura 2.4 – Concentração de nitrogênio incorporado para os filmes de  $a-C:H(N)$  em função das misturas: ■ -  $N_2-CH_4$ , □ -  $NH_3-CH_4$  e ▲ -  $C_2H_2-CH_3-NH_2$

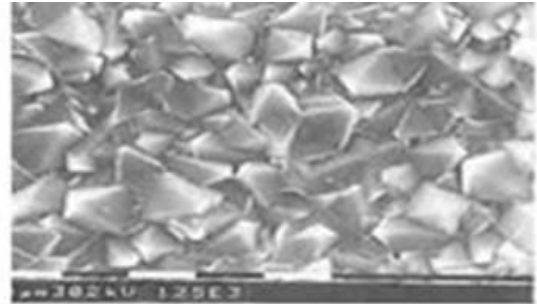
Fonte: Adaptado de Freire, 1997

Na Figura 2.3 é apresentada a microscopia eletrônica de varredura para filmes com concentrações de 0 a 380 ppm de nitrogênio incorporado ao filme e suas respectivas alterações topográficas. Pode ser constatado que o aumento na incorporação de nitrogênio propiciou uma menor rugosidade superficial e melhor uniformidade ao filme, explicado devido ao crescimento ocorrer em mais planos em função do nitrogênio incorporado. O filme foi obtido empregando a técnica de deposição de vapor químico assistida a plasma com uso de micro-ondas. Os gases empregados foram o metano, nitrogênio e o argônio.

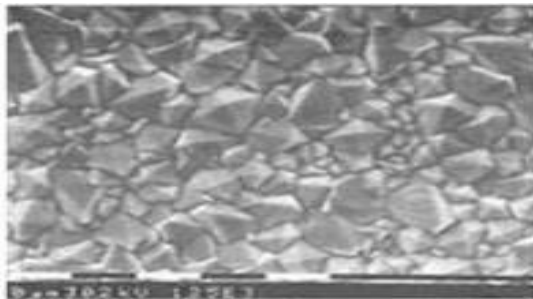
Figura 2.3 - Topografia do filme de a-C:H(N), com a incorporação de nitrogênio ao filme em partes por milhão (ppm): (a) 0 ppm, (b) 47,5 ppm, (c) 95 ppm, (d) 190 ppm (e) 237,5 ppm e (f) 380 ppm.



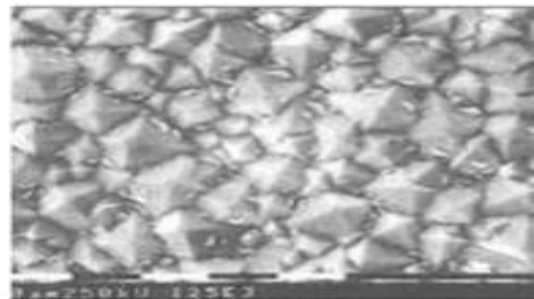
(a)



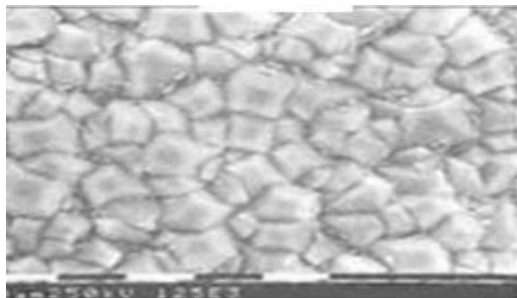
(b)



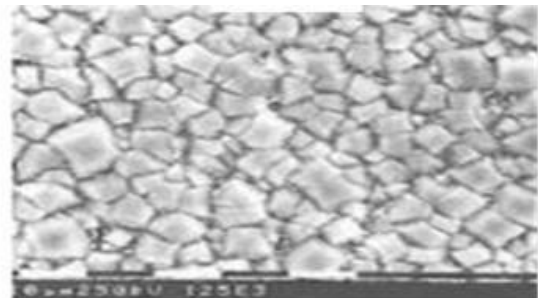
(c)



(d)



(e)



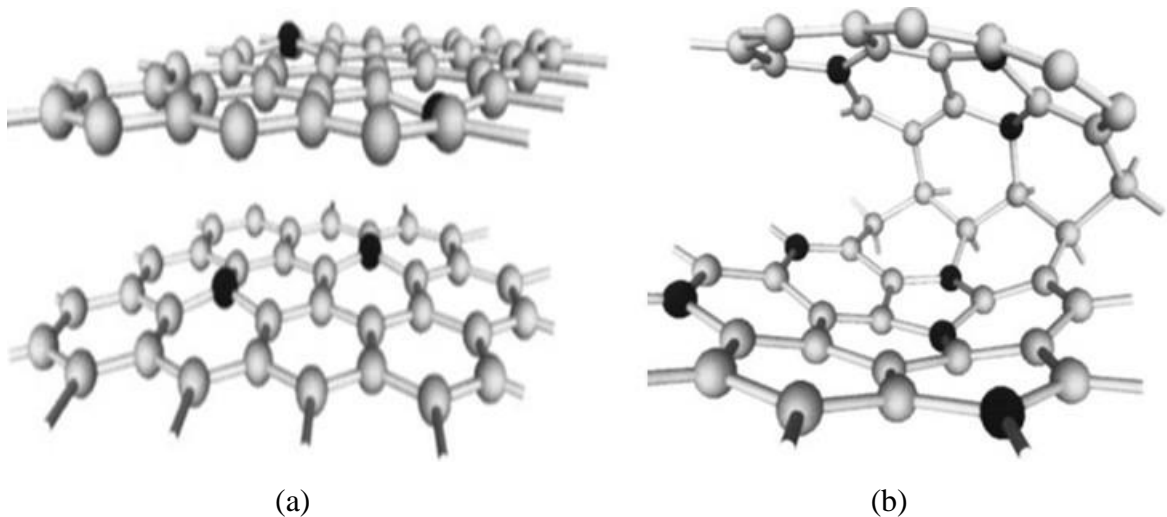
(f)

Fonte: Adaptado de Vandeveld, 2000

Para uma pequena incorporação de nitrogênio no filme, anéis aromáticos se quebram aumentando sítios atômicos com ligações  $sp^2$ , facilitando a adesão do filme ao substrato metálico e sem alterações significativas em suas propriedades mecânicas. As melhorias nas propriedades mecânicas dos filmes de a-C:H(N) estão relacionadas às tendências do átomo de nitrogênio em se ligar a átomos de outros planos atômicos (HELLGREN et al., 1999).

Na Figura 2.4(a) está apresentado um esquema ilustrativo das ligações formadas no filme de a-C:H(N) com incorporação atômica de 5% de nitrogênio. Neste caso, o nitrogênio faz ligações substituindo o carbono no plano atômico, sem a interação dos átomos entre os outros planos. Já na Figura 2.4(b), com a concentração atômica de 15% de nitrogênio no filme, ocorrem ligações tridimensionais entre os planos atômicos. Deve-se considerar que este processo foi realizado por PVD, em que o nitrogênio foi responsável pelo bombardeamento do alvo de grafite.

Figura 2.4 - Estrutura da rede atômica com a incorporação atômica de nitrogênio: (a) incorporação atômica de 5% nitrogênio e (b) incorporação atômica de 15% nitrogênio



Fonte: Hellgren et al., 1999

## 2.2 Adesão do a-C:H

A adesão do filme de a-C:H ao substrato metálico pode ser prejudicada por vários fatores, como o aumento da tensão interna, a baixa afinidade química entre o filme de a-C:H em ligas metálicas, a diferença do coeficiente de dilatação térmica e o acúmulo de gases em micro porosidades do substrato.

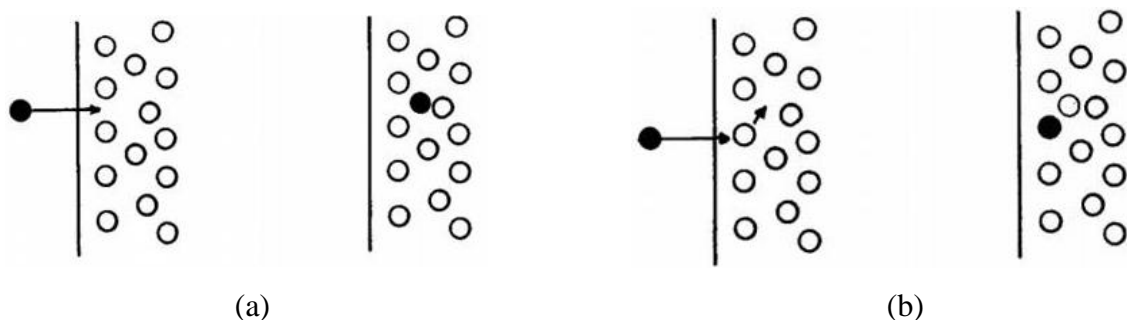
O aumento das tensões internas é decorrente do deslocamento dos átomos por colisões (implantação por “*knock-on*”) durante a deposição do filme, que ocorre quando um íon colide com os átomos presentes nos filmes com energia suficiente para deslocar estes átomos para outras camadas atômicas. O resultado das colisões atômicas durante a deposição é a maior geração de hibridizações  $sp^3$ , resultando no aumento na dureza, porém



formando um filme com altas tensões internas e conseqüentemente com menor adesão ao substrato (ROBERTSON, 1993; DAVIS, 1993).

A Figura 2.5 apresenta os modos de colisão de um átomo que atinge a rede atômica de forma intersticial e não ocasiona alteração nos planos atômicos (Figura 2.5(a)), e a colisão de um átomo que atinge os átomos presentes na superfície do substrato e é alterado de seu plano atômico original (Figura 2.5(b)).

Figura 2.5 – Interação entre o íon e as camadas atômicas do filme



Fonte: Robertson, 1993.

O primeiro tipo de interação gera menores tensões do que o segundo, que gera maiores tensões. Maiores tensões dificultam a adesão do filme sobre a superfície dos substratos. O problema da adesão dos filmes de a-C:H sobre os substratos de ligas metálicas também ocorre devido à diferença do coeficiente de expansão térmica dos materiais. Os materiais geralmente usados como substratos nas pesquisas, como o vidro e substratos metálicos, apresentam maior coeficiente de expansão térmica que o filme de DLC. Logo, com as mudanças de temperatura durante a deposição dos filmes, são geradas tensões entre a estrutura do filme e a estrutura do substrato, resultando na delaminação do filme. Portanto para haver a adesão é necessário atenuar as diferenças de dilatação entre o filme e substrato.

O filme de silício amorfo evita a geração de tensão durante a deposição do a-C:H uma vez que impede a colisão direta dos átomos presentes no plasma com a superfície cristalina do metal. Filmes de silício amorfo são utilizados como intercâmara entre o substrato metálico e o filme de a-C:H para melhorar a adesão entre eles (WEI CHENG, 2008, DONNET, C.; ERDEMIR, A., 2008).

A Tabela 2.2 apresenta os menores coeficientes de expansão térmica para o silício e diamante em comparação com vidro e o titânio, substratos utilizados nesta pesquisa.

Tabela 2.2 – Coeficiente de expansão térmica para o silício, diamante natural, vidro e titânio

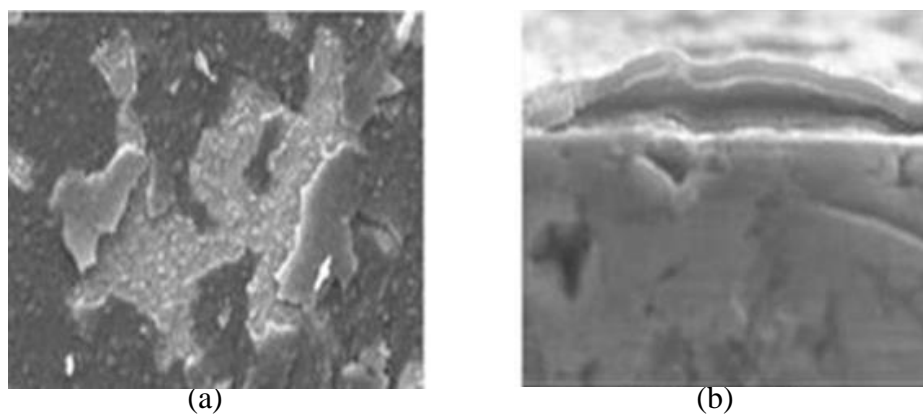
Material	Coeficiente de expansão	
	térmica ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	
Silício	$2,6(x 10^{-6})$	
Diamante	$1,1 - 1.3(x 10^{-6})$	
Vidro	$9,0(x 10^{-6})$	
Titânio	$8,5 - 9(x 10^{-6})$	

Fonte: <http://www-g.eng.cam.ac.uk>

Os gases utilizados na deposição, como hidrogênio, hidrocarbonetos ou argônio, ainda podem se acumular em micro porosidades da superfície do substrato, gerando pressões que podem romper o filme após sua deposição (CEMIN, 2015).

A Figura 2.6(a) apresenta a imagem obtida por microscopia e apresenta o registro de delaminação resultantes de tensões internas, enquanto que a Figura 2.6(b) mostra a delaminação decorrente de pressões causadas por acúmulo de gases em micro porosidades do substrato.

Figura 2.6 – Imagem da delaminação do filme de a-C:H: (a) delaminação resultante de tensões internas e (b) filme com delaminação decorrente de gases aprisionados em micro porosidades



Fonte: Cemin, 2015

Alguns elementos de liga como o cobalto também podem dificultar a adesão do filme de DLC no substrato. O cobalto apresenta afinidade química com o carbono e é difundido para a superfície da amostra, criando um filme de barreira entre o substrato e a amostra, impossibilitando assim a adesão do filme de DLC (CAMPOS, 2009).

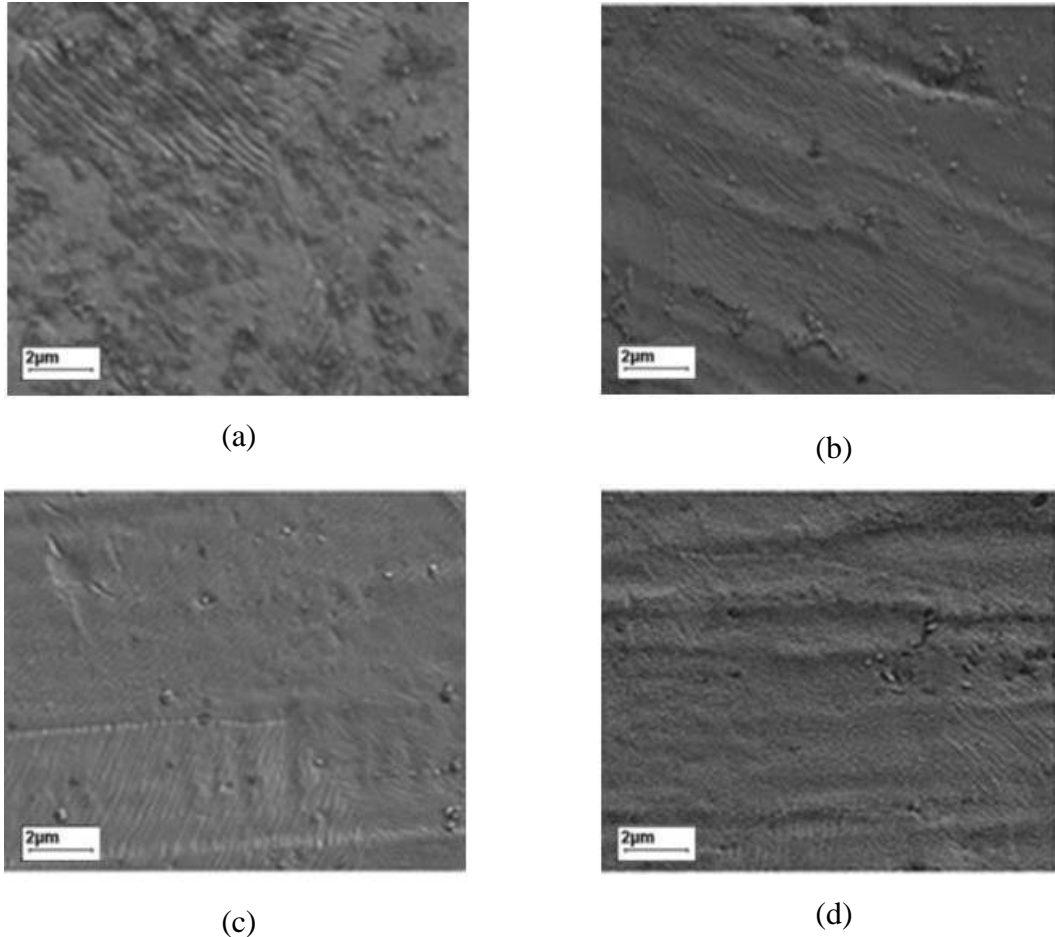
A fim de minimizar os problemas de adesão, várias técnicas vêm sendo adotadas. Dentre elas a limpeza mais efetiva do substrato, alteração da morfologia superficial do substrato, a deposição de filmes de intercâmara, dopagem dos filmes e o resfriamento gradual do substrato recoberto com filme.

O método mais utilizado para limpeza superficial, remoção de óxidos e uniformização das superfícies do substrato é o bombardeamento iônico de argônio (*sputtering*). O pré-tratamento de limpeza física, *sputtering*, é empregado para a remoção dos óxidos e também com objetivo de se obter uma morfologia superficial do substrato mais uniforme, proporcionando melhor condição para adesão dos filmes de DLC. (PENG E CLYNE, 1998).

O *sputtering* utiliza um plasma de argônio para bombardear a superfície do substrato, promovendo assim a remoção dos óxidos e a alteração morfológica superficial, resultando em um filme de DLC mais uniforme e aderente. Jones et al (2011) estudou o processo de *sputtering* e alteração da morfologia superficial utilizando a técnica de limpeza por plasma de argônio. O autor utilizou pressão de fundo de  $8 \times 10^{-5}$  Torr (0,01 Pa), pressão de trabalho de  $8 \times 10^{-2}$  Torr (10,6 Pa), durante 30 minutos de tratamento alterando a tensão em 300, 450 e 600 V. Como resultado, observou-se que a maior tensão aplicada ao sistema promove superfícies mais uniformes, promovendo assim filmes mais aderentes e com menores rugosidades.

Na Figura 2.7, a imagem da morfologia foi obtida via microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies de amostras metálicas limpas por ultrassom (Figura 2.7(a)) e limpeza por *sputtering* com tensão de 300 V (Figura 2.7(b)), 450 V (Figura 2.7(c)) e 600 V de tensão (Figura 2.7(d)). Observa-se que o processo de *sputtering* é mais efetivo na limpeza da peça.

Figura 2.7 – Superfície do substrato após limpeza: (a) por ultrassom e por *sputtering* com aplicação de (b) 300 V, (c) 450 V e (d) 600 V.



Fonte: Jones, 2011

Segundo pesquisas já existentes por meio do tratamento de limpeza física, realizado com argônio e hidrogênio são obtidos melhores resultados para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, quando comparada à limpeza por *sputtering* utilizando somente gás argônio. No tratamento de limpeza utilizando misturas de argônio e hidrogênio, o hidrogênio facilita a remoção dos óxidos, por meio da combinação deste elemento com o oxigênio, e o argônio aumenta a taxa de ionização favorecendo assim interações químicas entre os elementos presentes na superfície da amostra (SILVA, 2012; HSIEH, LI, 2006).

A pressão dos gases nos tratamentos tem influência sobre o bombardeamento iônico. A densidade iônica no plasma do tratamento pode ser relacionada à geometria do plasma. Uma luminescência mais intensa e com o contorno mais definido (bainha) indica maiores densidades iônicas. Para baixas pressões de tratamento, a região da bainha fica

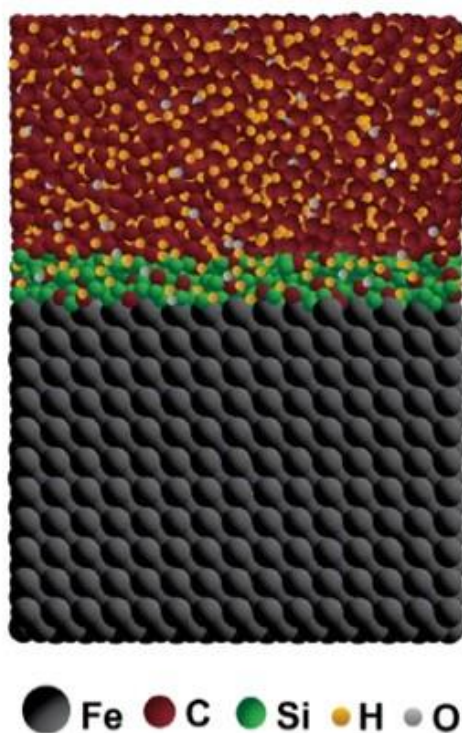
com menor definição, a luminescência apresenta um gradiente em sua região escura, o que caracteriza um tratamento não uniforme. As amostras provenientes de tratamentos não uniformes apresentam o efeito de borda, que se caracteriza por regiões sem nenhum tratamento ou com pouca camada formada. Portanto, para o *sputtering* deve-se obter uma alta densidade de íons para que ocorra uma maior incidência de bombardeamentos de alta energia na superfície da amostra, isto para que ocorram maiores interações atômicas, resultando na remoção das contaminações e oxidações. (CRUZ, 2018; COLLISON, 1998; ALVES, 1995).

Visando uma melhor adesão do filme de a-C:H em substratos metálicos e com a intenção de evitar a difusão dos elementos do substrato para o filme podem ser depositados filmes de intercamada de silício amorfo, utilizando a técnica de PECVD. Os filmes de intercamada de silício amorfo promovem um gradiente do coeficiente de dilatação térmica entre o substrato e o filme de DLC. Estes filmes de intercamada de silício amorfo também formam fortes ligações com os elementos presentes nas ligas metálicas, devido à afinidade química entre eles. Desta maneira é criada uma barreira à difusão dos elementos para a superfície do substrato, devido à formação do filme de silício, que favorece a adesão do filme de DLC.

Os filmes de intercamada de silício amorfo podem ser depositados utilizando como precursores o silano ( $\text{SiH}_4$ ) e o tetrametilsilano (TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). Os líquidos voláteis como o hexametildisiloxano (HMDSO) e tetraetoxisilano (TEOS) também são utilizados para formação de intercamadas de adesão, formando um composto de carbetto de silício amorfo hidrogenado oxidado (a-SiC:H:O) (CEMIN, 2015; AZI, 2010; MARTIN, 2009; CAPOTE, 2008; NOTHE, 2001).

A Figura 2.8 mostra a representação atômica esquemática da intercamada de carbetto de silício amorfo entre a liga ferrosa e o filme de a-C:H.

Figura 2.8 – Ilustração da atuação como barreira da intercâmara de silício amorfo entre o filme de carbono amorfo e o substrato ferroso



Fonte: Cemin, 2015

Como pode ser observado o filme de intercâmara cria um filme de barreira evitando a colisão direta entre os elementos presentes para deposição do filme de a-C:H e os elementos do substrato metálico.

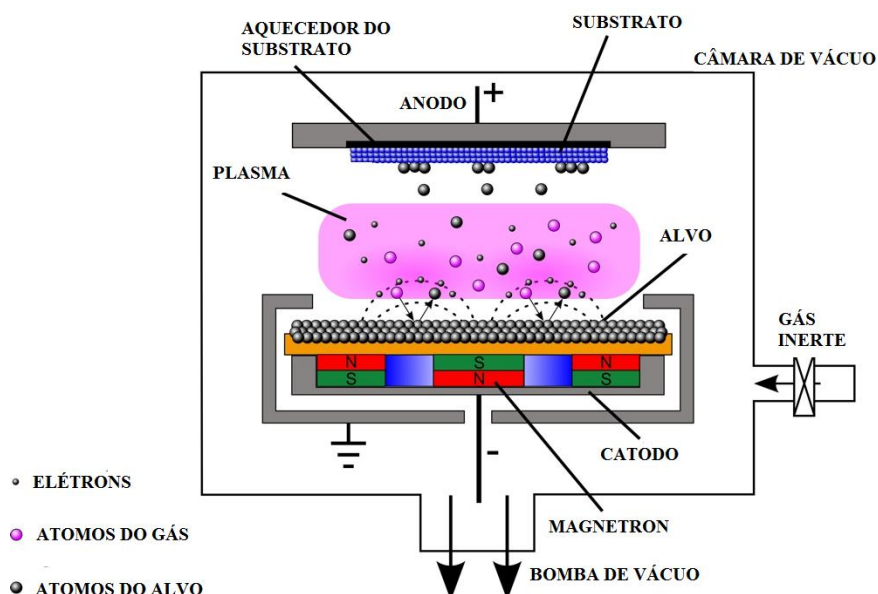
### 2.3 Técnicas Físicas e Químicas para a Deposição de Filmes de a:C-H e a-C:H(N)

As técnicas para a deposição dos filmes finos são a deposição física a partir da fase vapor (Physical Vapor Deposition - PVD) e a deposição química a partir da fase vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD). Para a técnica de PVD, um eletrodo alvo do material desejado é bombardeado por íons, arrancando partículas que se rearranjam e aderem à superfície da amostra. Na técnica CVD a dissociação de gases precursores é provocada gerando assim novos compostos que se rearranjam na superfície da amostra. Ambas as técnicas apresentam vários processos para a síntese dos filmes (HORNYAK et al., 2009).

Registros de síntese de filmes finos de diamante utilizando a técnica de deposição física a vapor (Physical Vapor Deposition - PVD) podem ser encontrados desde o ano de 1971. A técnica consistia em um feixe iônico incidindo sobre um alvo de carbono, em temperatura ambiente e câmara em vácuo de  $1 \times 10^{-6}$  Torr ( $1 \times 10^{-4}$  Pa). Um potencial elétrico foi aplicado à amostra para atrair íons positivos e quando o filme foi depositado, incitando a atração de elétrons e assim ocorrendo à neutralização da camada positiva na superfície do filme. A taxa de deposição encontrada foi de  $50 \text{ \AA}/\text{seg}$ . O filme formado apresentou resistividades da ordem de  $10^{11} \Omega$  e mostrou ser resistentes a 40 horas de exposição ao ácido fluorídrico (AISENBERG; CHABOT, 1971).

Os filmes de carbono amorfo podem ser obtidos por meio de várias técnicas PVD, sendo as técnicas principais: pulverização catódica ou *sputtering*, deposição por laser pulsado e arco catódico filtrado. Na técnica de *sputtering* um plasma de íons de argônio remove átomos de carbono de um alvo de grafite por meio da colisão dos íons de argônio, e gera um fluxo de íons de carbono que se depositam sobre o material de interesse (ROBERTSON, 2002). A Figura 2.9 apresenta o esquema para a deposição PVD por *sputtering*.

Figura 2.9 – Esquema para a deposição por técnica de PVD por *sputtering*



Fonte: Adaptado de Institute of Energy and Climate Research - Materials Synthesis and Processing

[http://www.fz-juelich.de/iek/iek-1/EN/Expertise/Duenschichttechnologien/PVD\\_CVD.html](http://www.fz-juelich.de/iek/iek-1/EN/Expertise/Duenschichttechnologien/PVD_CVD.html)

Outra técnica que utiliza feixe de íons é a deposição por laser pulsado (Pulsed Laser Deposition - PLD). Nesta técnica o feixe tem uma fonte de energia pulsada, com pulsos curtos e de altas energias que atingem o eletrodo de grafite, formando um plasma de alta intensidade de íons de carbono que são depositados sobre a superfície de interesse (ITOH, 2006).

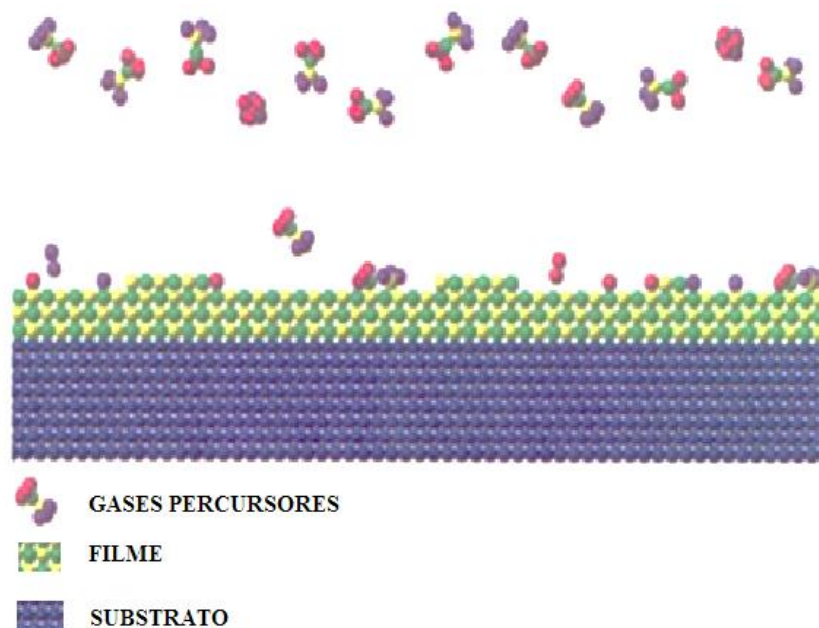
A técnica por arco catódico filtrado (Filtered Cathodic Vacuum Arc - FCA) é empregada em alto vácuo, em que um arco catódico é criado e é utilizado um solenoide magnético. O arco é direcionando para um catodo de grafite, produzindo um plasma de alta energia para que ocorra a separação das macromoléculas do catodo de grafite proporcionando a deposição do filme de carbono amorfo sobre a superfície de interesse (FALLON,1993).

O conjunto de outras técnicas que utilizam precursores a base de carbono para a deposição de filmes de a-C:H é a deposição química na fase vapor (CVD). O tratamento tem o fluxo ou a pressão dos gases controlada no interior da câmara de um reator. É aplicada uma diferença de potencial para que ocorra a dissociação atômica dos gases. As principais técnicas de CVD são: deposição em atmosfera, deposição em baixa pressão e a deposição química na fase vapor assistida por plasma.

Para todos os processos CVD ocorrem as seguintes etapas de formação do filme: primeiramente são inseridos os compostos precursores no interior de uma câmara, ocorre então a dissociação dos compostos em espécies reativas, posteriormente ocorre o transporte das espécies para a superfície do substrato ocasionando a reação das espécies na superfície do substrato e finalmente a ejeção de espécies não aderidas. O processo citado pode ser observado na Figura 2.10.



Figura 2.10 – Etapas de formação de filme de a-C:H pelo processo CVD



Fonte: University of Fribourg, Department of Physics - <http://frimat.unifr.ch/frimat/fr/page/483/> - Acessado em 05/05/2018

A técnica de deposição química da fase vapor em atmosfera ambiente emprega um filamento em alta temperatura para fornecer a energia para que ocorra a dissociação atômica dos gases. A técnica é de baixo custo, tem fácil implantação industrial, porém a técnica resulta em menor taxa de deposição e um filme de pobre uniformidade em relação às outras técnicas citadas (BUENO, 2007).

A deposição química da fase vapor de baixa pressão (Low Pressure Chemical Vapor Deposition - LPCVD) atua com alta temperatura em baixas pressões. O interior da câmara para a deposição atinge a pressão de  $7 \times 10^{-4}$  Torr (0,1 Pa). Em baixas pressões é obtida a maior velocidade de transporte das espécies e maior velocidade de reação na superfície do substrato quando comparada com a técnica de deposição em atmosfera ambiente. O processo LPCVD utiliza uma fonte de calor fornecendo energia necessária para a dissociação dos átomos dos compostos, operando entre  $600^{\circ}$  a  $1100^{\circ}\text{C}$ . Os filmes apresentam alta pureza, uniformidade de espessura, homogeneidade e reprodutibilidade. A desvantagem é a necessidade do trabalho em altas temperaturas, o que limita os substratos possíveis para a deposição (STOFFEL et al, 1996).

No método de deposição química de vapor assistida por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD), a pressão no interior da câmara é geralmente entre  $7 \times 10^{-2}$  Torr a  $7,5 \times 10^{-1}$  Torr (10 Pa a 100 Pa). As fontes mais usualmente utilizadas são as fontes de radiofrequência, micro-ondas e DC-pulsada. O processo PECVD não depende completamente de energia térmica para aceleração dos processos de reação. A energia pode ser transferida para os gases reagentes empregando uma diferença de potencial elétrico que tem como consequência a luminescência durante o processo. Porém a técnica é de difícil aplicação e os filmes apresentam baixa adesão em superfície de substratos metálicos. A técnica de deposição química de vapor assistida a plasma (PECVD) com fonte DC-pulsada proporciona maior energia cinética às partículas, podendo atingir temperaturas de até 500° C, tem baixo custo, alta taxa de deposição e apresenta melhores resultados em relação à adesão quando comparada a técnicas que empregam as outras fontes de energia citadas (KÜPPERS. 1985; MICHLER et al, 1998).

Também são descritas as técnicas em relação à pressão no interior da câmara: baixo vácuo (0,1 a 760 torr), médio vácuo ( $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  torr) e alto vácuo ( $10^{-8}$  a  $10^{-4}$  torr). Novas técnicas também são descritas na literatura, como a deposição por plasmas de alta densidade (HDP-CVD) e CVD a laser. Para os filmes de DLC os diferentes métodos de deposição contribuem para maior ou menor incorporação de hidrogênio e espessura nos filmes. Em consequência sua adesão e suas propriedades também são alteradas (HORIUCHI et al., 2009).

A técnica de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (IIP&D) também pode ser utilizada para a deposição de filmes de a-C:H. Esta técnica combina a deposição convencional por PECVD aliada à técnica de implantação iônica por imersão em plasma (IIP). Para esta técnica a deposição é realizada por meio da dissociação atômica dos gases precursores por plasma enquanto o porta amostras recebe pulsos negativos de alta intensidade.

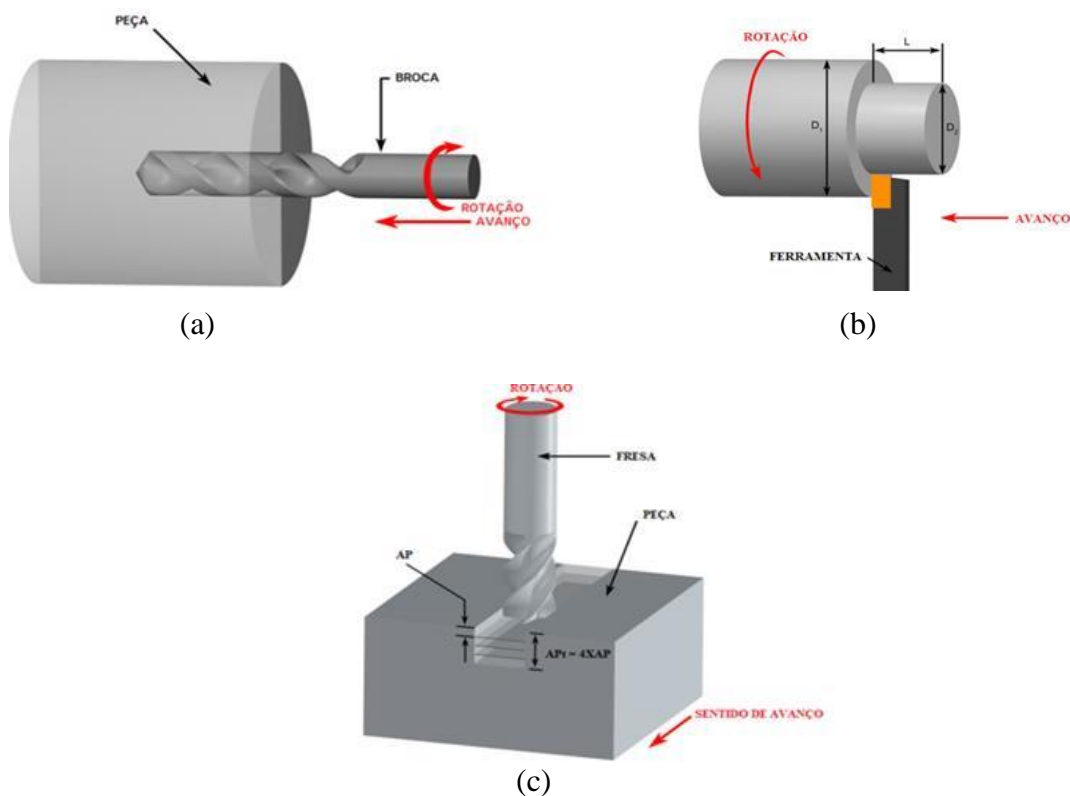
Durante a aplicação dos pulsos, os íons são acelerados com alta energia cinética e estes são implantados na superfície da amostra. No intervalo existente entre os pulsos ocorre à deposição convencional, como já descrita para o processo de deposição PECVD. Esta técnica de deposição promove ligações químicas entre o substrato e o filme ancorado a planos atômicos do substrato, resultando em melhor adesão entre eles.

Com a implantação de elementos atômicos presentes no filme na superfície do substrato, a formação de tensões internas geradas e decorrentes da diferença de dilatação térmica entre o substrato e o filme diminuem (ANDERS, 2000; SANTOS, 2011).

## 2.4 Filmes Finos de a-C:H e a-C:H(N) nas Operações de Usinagem

Como operações de usinagem podem ser admitidas aquelas que conferem à peça as formas, dimensões e/ou acabamento por meio da remoção do material em macro dimensões, por cisalhamento (FERRARESI, 1969). As operações de usinagem mais utilizadas são apresentadas na Figura 2.11, entre estas operações estão a furação, o torneamento e o fresamento .

Figura 2.11 – Principais operações de usinagem : furação (a), o torneamento (b), e o fresamento (c).



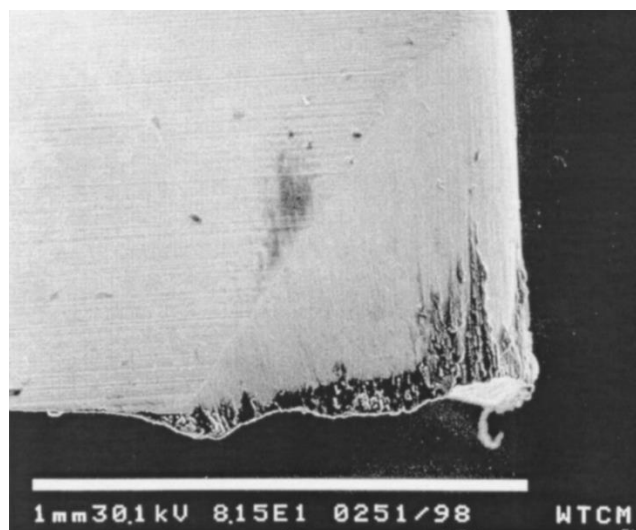
Fonte: Adaptado de <http://www.custompartnet.com>

Os processos de usinagem apresentam diferentes resistências à remoção do material (usinabilidade) dependendo do material a ser usinado, do material da ferramenta, da geometria da ferramenta e velocidades empregadas no processo. Para uma melhor usinabilidade das peças, diversos materiais são empregados para a composição das ferramentas de corte, com o objetivo de melhorar o desempenho das ferramentas para as condições solicitadas. Dentre os materiais utilizados para a usinagem estão: o aço rápido

(HSS), o carbeto de tungstênio e cobalto (WC-Co), cerâmicas à base de óxidos de alumínio e nitretos de silício; com diferentes composições e granulometrias. Atualmente, devido ao seu ótimo desempenho e versatilidade, as ferramentas de WC-Co são as mais utilizadas, sendo em sua maioria compostas por aproximadamente 15% de cobalto (Co) e 85% WC (carboneto de tungstênio), além de outros elementos em menores proporções como o carbeto de titânio e o carbeto tântalo. As proporções destes elementos são variadas visando diferentes propriedades mecânicas. O tamanho dos grãos pode ser de poucos nanômetros até no máximo de uma dezena de microns, dependendo da aplicação proposta para a ferramenta, o tamanho dos grãos também influi nas propriedades mecânicas da ferramenta. As ferramentas de corte também podem receber diferentes revestimentos, dependendo do material que será usinado e as velocidades requeridas (DINIZ, 2013).

Para os processos de usinagem em materiais não ferrosos como o alumínio e em materiais de baixo teor de carbono como o aço inoxidável austenítico, a interação entre o cavaco produzido e a superfície de saída da ferramenta resulta na ancoragem ou adesão do material removido à aresta da ferramenta de corte. Este problema recebe o nome de aresta postiça de corte (FUKUI, 2004). A Figura 2.12 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma ferramenta de WC-Co com a adesão de alumínio em sua superfície após 1,33 minutos de trabalho.

Figura 2.12 – Imagem obtida por MEV da ferramenta de corte, com adesão de alumínio na aresta (aresta postiça)



Fonte: Vandavelde, 1999

A aresta postiça de corte ocorre devido à deformação plástica do material removido, encruamento e crescimento do material aderido na superfície da ferramenta. Na Figura 2.13 é possível verificar o mecanismo de crescimento da aresta postiça em uma ferramenta de corte de aço rápido (HSS) sem revestimento, durante o torneamento do aço inox.

Figura 2.13 – Imagem da aresta postiça de corte em ferramenta de HSS



Fonte: BALZERS. Balzers\_CUT and Build Up Edge formation.MPG.  
Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=uwh3ouvz> . Acesso em: 16/08/2017

Os problemas posteriores à formação de aresta postiça são variações dimensionais, aumento da rugosidade superficial e alteração de formato nas peças usinadas e a ruptura da aresta de corte da ferramenta. Portanto para diminuir a incidência do crescimento da aresta postiça, são empregados líquidos refrigerantes e lubrificantes, os quais geralmente são nocivos ao meio ambiente (VANDEVELDE, 2000).

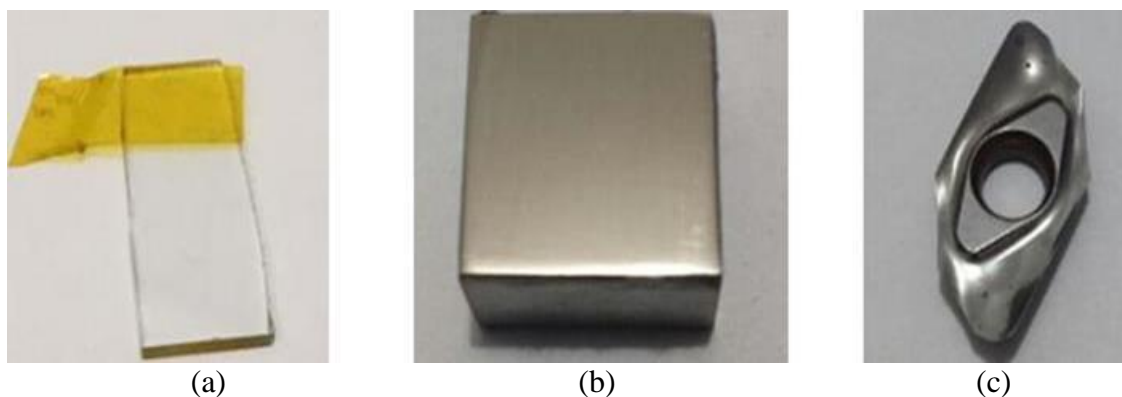
Novas técnicas de usinagem dispensam os líquidos refrigerantes e ou lubrificantes, visando um menor impacto ambiental. Nessas condições de usinagem a seco, a aresta postiça de corte ocorre mais comumente. Para evitar a adesão da aresta postiça durante a usinagem de não ferrosos e ligas de baixo carbono, novos tipos de revestimentos para ferramentas de corte vêm sendo estudados, como o filme fino de DLC. As ferramentas com filme de DLC, além de prevenir a aresta postiça, reduzem a resistência de corte resultando no aumento da vida útil da ferramenta (FUKUI et al. 2004).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

As deposições dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) foram realizadas em lâminas de vidro, blocos de titânio e ferramentas de corte. As amostras dos materiais bases para a deposição do filme de a-C:H e a-C:H(N) são apresentadas na Figura 3.1

Figura 3.1 – Substratos utilizados para o processo de deposição dos filmes:(a) vidro, (b) titânio (Ti6Al4V) polido e (c) ferramenta de corte de Wc-Co



Foram utilizadas lâminas de vidro incolor com dimensões aproximadas de 10x25x1,2 mm. Estas amostras foram analisadas em sua uniformidade, coloração, análise da espessura e rugosidade (Ra) após a deposição do filme.

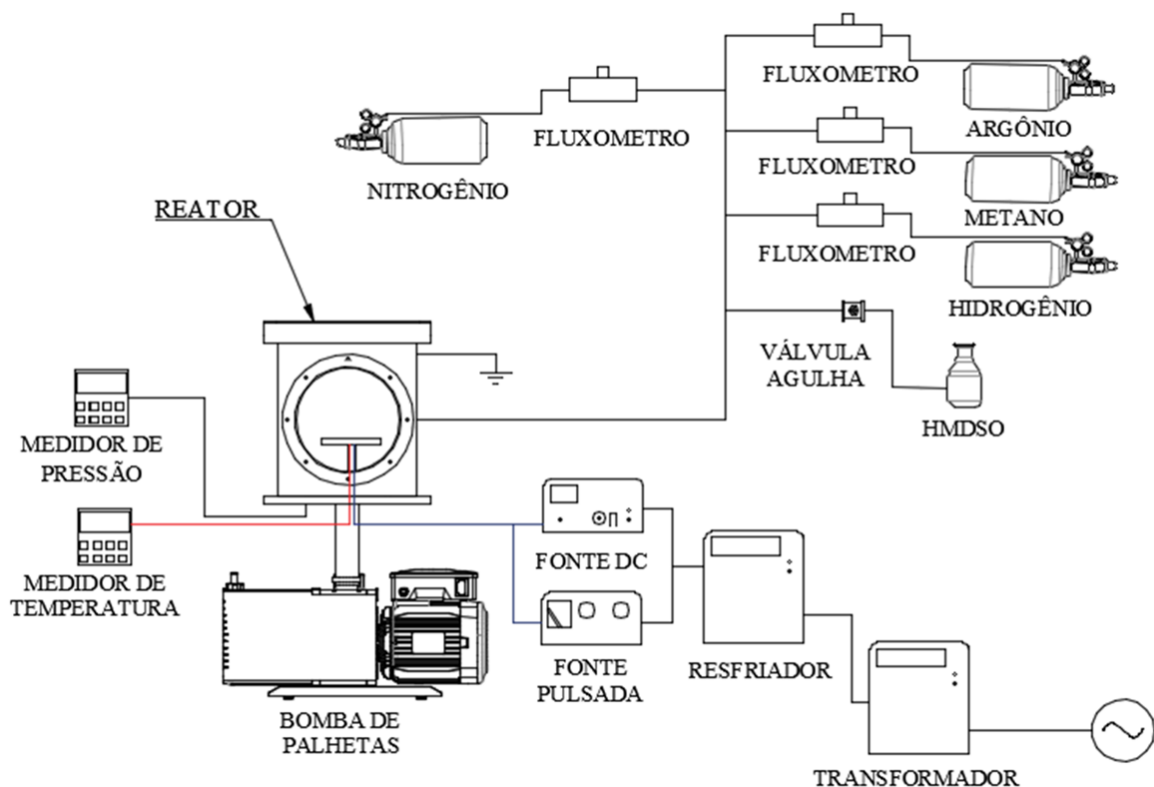
Os blocos da liga de titânio (Ti6Al4V) foram utilizados nas dimensões de 12,7x12,7x6,35 mm. Para as deposições dos filmes na liga de titânio foram feitas para as caracterizações de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X, nanoindentação e avaliação visual.

Para os estudos dos filmes no ensaio de usinagem, foram empregadas ferramentas de corte de WC-Co polidas com deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N). Foi para tanto empregada a ferramenta de corte de carbetto de tungstênio e cobalto (WC-Co), da marca Iscar modelo HM90 APCR 160502R-P. A deposição do filme sobre a ferramenta de corte teve o objetivo de estudar a usinabilidade do alumínio sem o uso de aditivos líquidos em ensaio de usinagem por fresamento.

### 3.2 Técnicas para a Deposição dos Filmes

Os filmes de a-C:H e a-C:H(N) foram produzidos pela técnica PECVD com fonte DC-pulsada. Para tanto utilizou-se o equipamento alocado no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfícies – LabTES – na FATEC Sorocaba. O sistema de tratamento utilizado está apresentado no esquema da Figura 3.2

Figura 3.2 – Esquema do sistema para a deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N)



O sistema de tratamento é um reator que possui uma câmara com um eletrodo em seu interior. O reator foi configurado com a sua carcaça como o anodo e o porta amostras como catodo. A câmara foi acoplada a uma bomba mecânica de palhetas rotativas da marca Pfeiffer (modelo Pascal 2021SD), com velocidade de 22 m<sup>3</sup>/h, podendo obter vácuo de 3,75x10<sup>-4</sup> Torr (0,04 Pa). Equipada com um medidor de pressão do tipo Pirani, da marca Pfeiffer, modelo TPR 270, com capacidade de medição de 3X10<sup>-6</sup> a 750 Torr (1X10<sup>-4</sup> a 100000 Pa) que foi utilizado para o monitoramento da pressão no interior da câmara. Para a regulagem do fluxo dos gases hidrogênio, nitrogênio e metano foram utilizados fluxômetros com capacidade de controle de fluxo de 100 e 1000 sccm (marca MKS, do modelo MFC GE50 multigás). Um termopar tipo K foi conectado ao eletrodo, o qual

estava conectado a um multímetro (Minipa Digital ET2231A), equipamento que foi empregado para medir a temperatura durante todo o tratamento.

Utilizou-se uma fonte de corrente contínua (DC), da marca ADL, modelo GX100/800, com potência máxima de 10 kW, tensão máxima de 800 V e corrente máxima de 25 A, para a geração do plasma. Esta fonte foi conectada a um gerador de pulso da marca ADL, modelo SD 150, com potência máxima de 15 kW, tensão máxima de 800 V de tensão e corrente contínua máxima 38 A (frequência de pulso fixa de 20kHz). O sistema foi controlado por software para controle dos parâmetros tensão ou corrente aplicados ao sistema (Master-Software for ADL Profibus, RS232 and RS485-Slaves – Version: 1.0.0.6). Este sistema possui contador de arcos, os quais são quantificados por software.

Para o tratamento, as amostras utilizadas passaram por um processo de limpeza, utilizando detergente e água corrente, para remoção de resíduos. Posteriormente, foram imersas em água com detergente laboratorial, para banho em ultrassom por 3 minutos. Após o banho ultrassônico as amostras passaram por mais uma limpeza em água corrente para a remoção de resíduos do detergente. As amostras foram imersas em álcool isopropílico e passaram por outro banho em ultrassom por 3 minutos. Após a limpeza as amostras foram secas com a utilização de um soprador térmico, e dispostas no porta amostras do reator.

Ao atingir a pressão de fundo de  $9 \times 10^{-2}$  Torr (11,99 Pa), iniciou-se o processo de limpeza física por plasma (*sputtering*), por 30 minutos. A limpeza por plasma da superfície das amostras foi realizada utilizando-se gás argônio e hidrogênio. Variou-se a pressão total dos gases e proporção de argônio e hidrogênio a fim de verificar a melhor condição nesta etapa de tratamento. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros utilizados para o tratamento de limpeza, as cores que subdividem a tabela têm objetivo de facilitar a comparação entre os tratamentos realizados. A nomenclatura dada para as amostras são em função da concentração de argônio e a pressão de trabalho, sendo o hidrogênio diluído na mistura à concentração complementar.



Tabela 3.1 – Parâmetros para limpeza superficial dos substratos de liga de titânio, vidro e ferramenta de corte

Amostra	Gases	Pressão (Torr)	Potência média (W)	Temperatura média (°C)
Ar 0,395	Ar (100%)	$3,95 \times 10^{-1}$	295	110
Ar 0,9	Ar (100%)	$9 \times 10^{-1}$	270	152
Ar 1,84	Ar (100%)	1,84	260	238,5
Ar 80% 0,395	Ar (80%) H <sub>2</sub> (20%)	$3,95 \times 10^{-1}$	180	101
Ar 80% 1,06	Ar (80%) H <sub>2</sub> (20%)	1,06	335	204,5
Ar 80% 1,84	Ar (80%) H <sub>2</sub> (20%)	1,84	515	210
Ar 80% 2,01	Ar (80%) H <sub>2</sub> (20%)	2,01	450	213
Ar 50% 2,11	Ar (50%) H <sub>2</sub> (50%)	2,11	350	204

A partir do estudo do efeito da limpeza nas modificações superficiais da amostra, definiu-se a melhor condição para a continuidade do trabalho, a qual é apresentada em resultados e discussões.

Após esta etapa, um filme de intercâmara de silício amorfo foi depositado sobre a superfície das amostras de liga de titânio, vidro e ferramenta de corte. Para tanto se utilizou como precursor o hexametildisiloxano (HMDSO), um líquido volátil que é inserido no reator sendo misturado ao argônio, em proporção de 70% de HMDSO e 30% de argônio. Para a inserção do HMDSO na câmara de tratamento, foi utilizada uma válvula agulha da marca EDWARDS, do modelo LV10K.

Foram variadas as condições do processo para determinar a influência dos parâmetros de tratamento na formação da intercâmara produzida. Conforme mostrado na Tabela 3.2 foram variadas a pressão total dos gases, a potência e tempo de tratamento, a fim de se obter o melhor filme de intercâmara em termos de uniformidade e espessura para a posterior deposição do filme de a-C:H e a-C:H(N). A nomenclatura das amostras indica o filme de silício amorfo (*a-Si* XXX), a pressão total dos gases (XXX 2,25T XX) e o tempo de tratamento (XXXXXX 3M).

Tabela 3.2 – Parâmetros da deposição do filme de interface

Amostra	Pressão (Torr)	Potência média (W)	Tempo (min.)	Temperatura média (°C)
a-Si 2,25T3M	$2,25 \times 10^{-1}$	150	3	213
a-Si 2,25T15M	$2,25 \times 10^{-1}$	120	15	152
a-Si 6T3M	$6 \times 10^{-1}$	125	3	114
a-Si 3,7T3M	$3,7 \times 10^{-1}$	160	3	144
a-Si 3,7T5M	$3,7 \times 10^{-1}$	140	5	150
a-Si 3,7T15M	$3,7 \times 10^{-1}$	120	15	145

Com a determinação dos parâmetros para a produção do filme de intercamada adequado, adotou-se esta condição para a continuidade do trabalho, a qual é apresentada em resultados e discussões.

Posteriormente, os filmes de a-C:H foram depositados a partir dos gases metano e argônio, e para os filmes de a-C:H(N) foram utilizados os gases metano e nitrogênio.

Para a reprodução do filme a-C:H utilizou-se os parâmetros definidos por Almeida (2017). Os parâmetros utilizados para a reprodução do filme de a-C:H estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros da reprodução do filme de a-C:H

a-C:H	Fluxo total dos gases (sccm)	Proporção dos gases	Potência (W)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)
	30	90% CH <sub>4</sub> - 10% Ar	100	120	128

A partir dos parâmetros utilizados para a formação dos filmes de a-C:H, foram feitos os estudos para determinar os melhores parâmetros para a formação do filme de a-C:H(N), variando-se a potência, que influencia diretamente na temperatura de tratamento, e o fluxo total dos gases. Os parâmetros estudados para a formação do filme de a-C:H(N) são mostrados na Tabela 3.4. A nomenclatura foi dada em função da concentração de nitrogênio inserido no processo de deposição e potencia aplicada.

Tabela 3.4 – Parâmetros das deposições para a formação dos filmes de a-C:H(N)

Amostra	Tempo (min.)	Concentração de nitrogênio (%)	Fluxo total dos gases (sccm)	Potência média (W)	Temperatura média (°C)
DLC 30N180W	120	30	30	180	100
DLC 30N210W	120	30	30	210	134
DLC 30N170W	120	30	30	170	122
DLC 30N200W	120	30	30	200	141
DLC 20N150W*	120	20	30	150	89
DLC 20N120W	120	20	30	120	70
DLC 20N150W*	120	20	30	150	89
DLC 20N180W	120	20	40	180	107

\*A repetição dos parâmetros da amostra DLC 20N150W tem objetivo de facilitar a comparação entre os tratamentos

Considerando a melhor condição do filme a-C:H(N) produzido, foi estudado o efeito da incorporação de nitrogênio ao filme. As condições dos tratamentos estão descritas na Tabela 3.5. A nomenclatura indica a concentração da diluição do nitrogênio durante o processo de deposição.

Tabela 3.5 – Parâmetros das deposições dos filmes de a-C:H e a-C:H(N)

Amostra	Tempo (min.)	Pressão Inicial (Torr)	Pressão de Trabalho (Torr)	Pressão de nitrogênio (Torr - %)	Potência média (W)	Temperatura média (°C)
DLC	120	$9,1 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-1}$	0 (0%)	100	109
DLC 10%N <sub>2</sub>	120	$8,7 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-3}$ (10%)	100	112
DLC 20%N <sub>2</sub>	120	$9,5 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-3}$ (20%)	100	118
DLC 30%N <sub>2</sub>	120	$8,27 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-1}$	$9 \times 10^{-3}$ (30%)	100	111
DLC 40%N <sub>2</sub>	120	$7,9 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-2}$ (40%)	100	117
DLC 50%N <sub>2</sub>	120	$9,3 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$1,59 \times 10^{-2}$ (50%)	100	113
DLC 60%N <sub>2</sub>	120	$8,9 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$ (60%)	100	115

### 3.3 Caracterizações dos Filmes Produzidos

As caracterizações dos filmes foram feitas a partir da avaliação visual, análise de perfilometria, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) via microscopia eletrônica de varredura (MEV), nanoindentação e ensaio de usinagem por fresamento.

A avaliação visual foi feita imediatamente após a retirada das amostras do interior do reator, para verificação da coloração, uniformidade e possíveis pontos de delaminação nos filmes obtidos. Para tanto, as imagens foram obtidas utilizando-se câmera fotográfica com 16 MP.

A análise de perfilometria foi realizada nas lâminas de vidro para determinação da espessura e rugosidade média ( $R_a$ ) dos filmes de intercâmara, filmes de a-C:H e filmes de a-C:H(N). A medida de espessura média foi feita aplicando em uma das bordas da lâmina de vidro, uma fita adesiva para altas temperaturas (KAPTON®). Após a deposição do filme e a remoção da fita, foi criado um degrau entre a área protegida pela fita isento, superfície isenta de filme, e a superfície com filme aderido. O degrau criado possibilitou a medição de espessura do filme. O perfilometro utiliza uma ponta com raio de ponta de poucos microns para fazer a varredura em distâncias e velocidades pré-determinadas e assim mapear a morfologia superficial da amostra.

Para a caracterização dos grupos funcionais existentes nos filmes, foi empregada técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Utilizando o equipamento da marca Jasco, modelo FTIR-410, alocado no LaPTec da universidade UNESP, no campus de Sorocaba. A técnica consiste em incidir uma luz do comprimento do infravermelho na amostra e medir a absorção, transmissão ou refletância de um determinado comprimento de onda eletromagnética. A partir das diferentes frequências das vibrações moleculares o equipamento gera o espectro dos diferentes comprimentos de onda incididos em função da intensidade da medida adotada (absorção, transmissão ou refletância).

Esta análise foi realizada nas amostras da liga de titânio para o estudo do filme de intercâmara de silício amorfo e para os filmes a-C:H e a-C:H(N). Como parâmetros de análise, foram realizadas 128 varreduras, na faixa de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros analisados em relação a sua absorbância. A calibração foi feita utilizando uma amostra da liga titânio polido.

A Tabela 3.6 apresenta os possíveis grupos funcionais existentes para os filmes de a-C:H e a-C:H(N), utilizados para a análise das bandas.

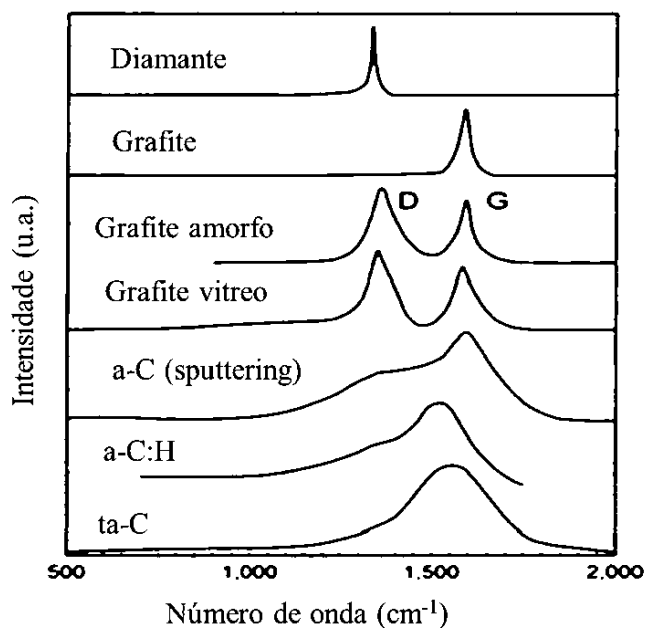
Tabela 3.6 – Regiões e ligações atômicas dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) para o FTIR

Região (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligações
1100-1700	1220-1265	C-C, C-N (C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ), C=N
	1360-1380	Raman D, CH <sub>3</sub> , C-C, C=N
	1550-1570	Raman G, C=N
	1620-1650	C=C, C=N, NH <sub>x</sub>
2000-2030	2105	Ligação de anel aromático com isonitrila (-N≡C)
	2160	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ligados a isonitrila (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -N≡C)
	2190	CH <sub>3</sub> ligados a isonitrila (CH <sub>3</sub> -N≡C)
	2215	Ligação de anel aromático com isonitrila (-N≡C)
	2245	Hidrocarboneto ligado a nitrila (-N≡C)
2800-3700	2800-3050	C-H <sub>n</sub> estiramento

Fonte: Adaptado de KHANIS. 2003

A análise do espectro do espalhamento Raman é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de estruturas de carbono, sendo uma técnica com a qual é possível saber detalhes das estruturas das ligações com hibridizações sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> entre átomos de carbono nos filmes de a-C:H e a-C:H(N). A técnica consiste em incidir um laser sobre um ponto de análise da amostra. O ponto de análise é escolhido com auxílio de um microscópio integrado ao equipamento. Da incidência do laser sobre o ponto escolhido, ocorrem interações dos fótons incididos com os elétrons das camadas atômicas na superfície da amostra. Dessas interações ocorrem espalhamentos inelásticos dos fótons, acarretando nas alterações dos níveis energéticos, devido a radiação incidente e a vibração da molécula (BHATTACHARYYA, 1998; CARDINAUD; TURBAN, 1998). Na Figura 3.3 podem ser observados os espectros Raman obtidos para cada tipo de estrutura de carbono.

Figura 3.3 – Espectros Raman de diferentes carbonáceos



Fonte: Adaptado de Robertson, 2002

Para esta técnica de caracterização é necessário que as moléculas da amostra sejam polarizáveis. Nos filmes de a-C:H e a-C:H(N) as ligações existentes em sua maioria são  $\pi$  ( $sp^2$ ), mais polarizáveis. A técnica Raman pode detectar desordens estruturais que indicam a amorfização da fase grafítica  $sp^2$ , indicando assim o aumento de ligações com hibridização  $sp^3$ . A região de estudo para os filmes de DLC é de 800 a 2000  $cm^{-1}$ .

Os comprimentos de onda de interesse para o Raman visível são a banda grafítica (G) apenas com ligações híbridas  $sp^2$ , que apresenta seu centro simétrico em aproximadamente 1580  $cm^{-1}$ , e a banda amorfa (D) que tem como centro o número de onda em 1350  $cm^{-1}$ . O deslocamento da banda G é decorrente da vibração de cadeias com ligações híbridas  $sp^2$ . Portanto para os filmes serem caracterizados como filmes de DLC, devem apresentar essas bandas com poucas variações no que tange a seus números de onda. São vários os indicadores da amorfização da banda G, sendo um deles o deslocamento da banda G para menores comprimentos de ondas.

Ainda assim, filmes de estruturas diferentes apresentam espectros iguais quando estudados apenas com a incidência do feixe com comprimento de onda de 514 nm (Raman visível), portanto se faz necessário o estudo com comprimentos de onda na faixa do UV. A dispersão G, que é a diferença entre a posição do pico G entre espectro com comprimento

de luz visível (514 nm) e o comprimento da luz UV (325 nm), podem evidenciar cadeias de ligações híbridas  $sp^2$  (CASIRAGHI, 2005)

A luminescência gerada pelo hidrogênio presente no filme resulta na inclinação do espectro Raman. Portanto o aparecimento de uma alta inclinação no espectro de Raman indica uma alta concentração de hidrogênio. Com a medida de inclinação da reta ( $m$ ) e a intensidade da banda G ( $I(G)$ ), para a medição no comprimento de onda de 514 nm, é possível obter a concentração teórica de hidrogênio nos filmes de a-C:H, determinada pela equação (3.1) (CASIRAGHI, 2005).

$$H [\text{at. \%}] = 21,7 + 16,6 \log \frac{m}{I(G)_{[\mu\text{m}]}} \quad (3.1)$$

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar os filmes de intercamada de silício amorfo e os filmes de a-C:H e a-C:H(N), utilizando-se o equipamento da marca Renishaw – modelo InVia, alocado no laboratório CarbonSci-Tech Labs da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, na Unicamp. Esta técnica foi realizada nas amostras da liga de titânio. A calibração para o deslocamento Raman foi obtida utilizando placa de silício, com pico localizado em  $520,73 \text{ cm}^{-1}$ , laser de Argônio (514 nm), feixe de 5 micrômetros de diâmetro e com potência de 100%. As análises feitas nos filmes utilizaram laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm, com 15 segundos de exposição e 2 a 3 acumulações.

Para os filmes estudados com o comprimento de ondas do visível foi feita uma linha de base e uma posterior subtração da inclinação para que fosse possível fazer a deconvolução das bandas G e D em curvas Gaussianas. A linha base e a deconvolução foram feitas com o software OriginPro 8<sup>®</sup>. Para as análises de inclinação dos espectros, intensidade das bandas e posição das bandas foram utilizados os programas Fityk 9.0.8<sup>®</sup>. e OriginPro 8<sup>®</sup>. As inclinações dos espectros foram obtidas traçando uma linha base de  $1050 \text{ cm}^{-1}$  a  $1800 \text{ cm}^{-1}$ .

Com a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) via MEV foi possível fazer uma análise elementar semi-quantitativa dos elementos presentes na superfície da amostra. Por meio da medição dos raios-X emitidos pela amostra quando é incidido um feixe de elétrons é obtida a composição elementar e a concentração dos elementos encontrados. Para a técnica de caracterização de EDS via MEV foi utilizado o equipamento de bancada marca Hitachi, modelo TM 3000, existente

no Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos, da UFSCAR no Campus Sorocaba. O equipamento foi previamente calibrado com fita de cobre. O feixe de elétrons emitidos foi de 15 kV. A localização do ponto de análise foi obtida com 300X de aumento, sendo realizadas 2 medições em cada amostra. Foram analisadas amostras depois de submetidas a processo de limpeza por plasma e amostras utilizadas para o estudo da formação da intercamada de silício amorfo depositada na amostra da liga de titânio.

Na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), é incidida sobre a amostra uma radiação eletromagnética para ejetar os elétrons. Os elementos presentes na superfície são identificados pela energia e ligação dos fotoelétrons, permitindo a análise quantitativa da superfície do material (NASCENTE; 2005). Esta técnica foi utilizada para a caracterização elementar e das ligações atômicas presentes nos filmes de a-C:H e a-C:H(N) produzidos, envolvendo o carbono, oxigênio e nitrogênio. Para tanto, foi utilizado o equipamento do modelo K-Alpha da marca ThermoScientific, alocado no laboratório LNNano no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas. O equipamento de alta resolução utiliza uma bomba turbo molecular para atingir vácuo próximo de  $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1,33 \times 10^{-5}$  Pa). Foram feitas medições em 3 pontos diferentes para cada amostra.

Para a medição da dureza dos filmes a-C:H e a-C:H(N) depositados sobre a superfície do substrato da liga de titânio foi empregada a técnica de nanoindentação, usando o equipamento existente no LaPTec, na UNESP, campus Sorocaba. Para as medições foram realizadas 16 indentações, com incremento de 15  $\mu\text{m}$ . Foi impressa uma carga máxima de 5000  $\mu\text{N}$  e carga mínima de 250  $\mu\text{N}$ . Foi considerada a dureza do filme 15% do valor de obtido em relação a sua espessura encontrada. Isto para que não seja interpretada a dureza do substrato como sendo a dureza do filme (LOPES,2012).

O ensaio de usinagem pelo processo de fresamento foi realizado para o estudo da vida útil da ferramenta de corte antes e após a deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) com 20% , 30% e 40% de nitrogênio na deposição. A situação determinante para o fim de vida útil da ferramenta foi a rugosidade superficial sendo a rugosidade máxima admitida 3,2 Ra ou alterações de geometria e ou dimensionais maiores que 0,2 mm nos corpos de prova. As ferramentas estudadas foram submetidas a ciclos de remoção de material do corpo de prova de alumínio com uma velocidade de corte (VC) de 500 m/min.



A determinação do RPM em função da velocidade de corte está expressa na equação (3.2) (DINIZ, 2013).

$$\text{RPM} = \frac{VC \times 1000}{\phi \times \pi} \quad (3.2)$$

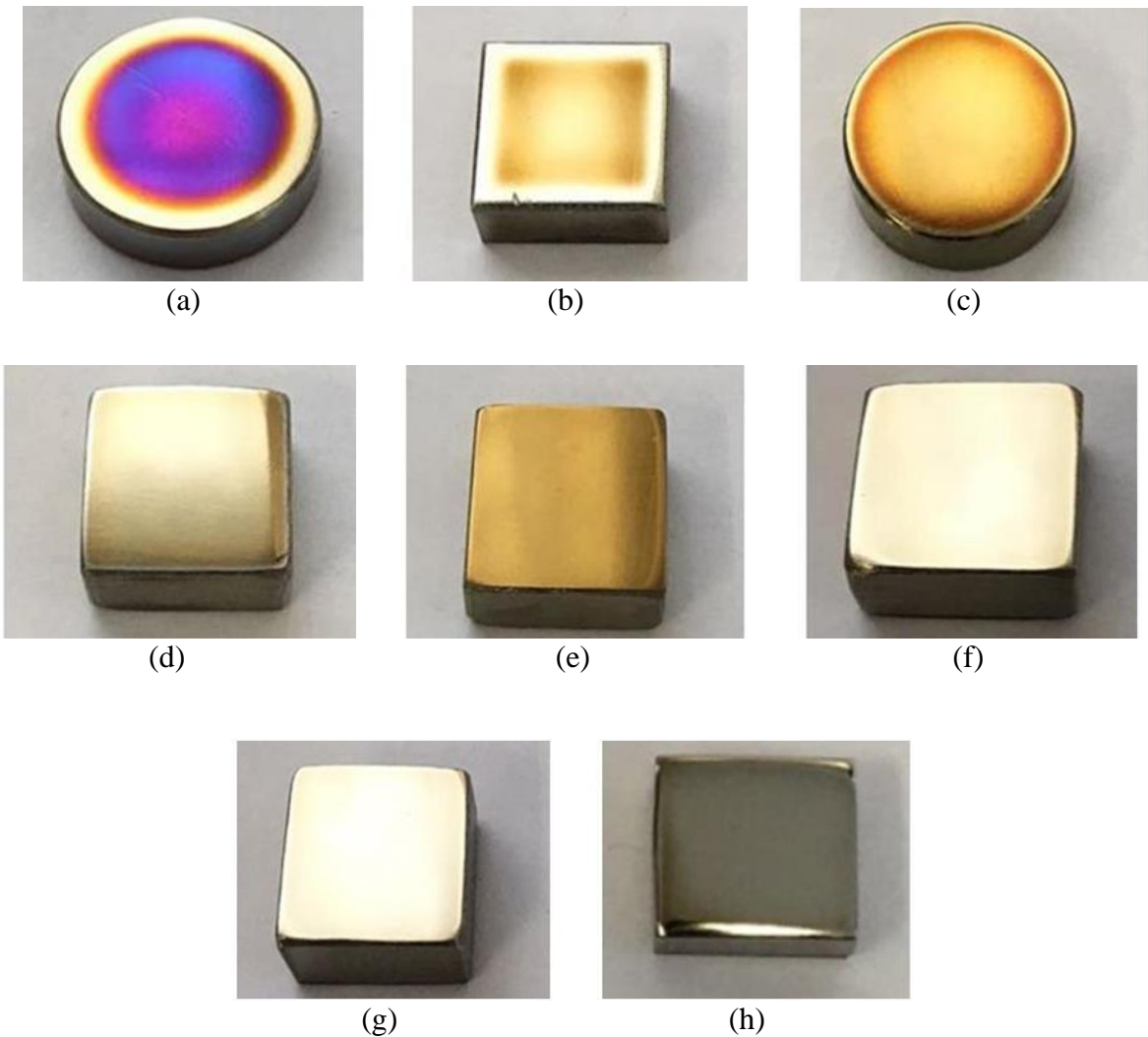
Para este estudo, utilizou-se um bloco de alumínio nas dimensões 600x200x200 mm para cada ferramenta estudada. A profundidade de remoção de material do bloco (AP) foi de 1,0 mm por passo. Foi utilizado para o corte lateral (ae) 25% do diâmetro da fresa, sendo a ferramenta utilizada de 32,0 mm. Então a penetração lateral de corte foi de 8,00 mm. A ferramenta possui 2 facas de corte e o avanço utilizado por faca (fz) foi de 0,1 mm. Durante o ensaio foram feitas medições no corpo de prova, análise de seu acabamento superficial e análise do desgaste e ou adesão do material do corpo de prova na aresta de corte da ferramenta. O equipamento empregado para o ensaio de usinagem foi um Centro de usinagem da marca Romi (modelo D1500) que foi cedido pela empresa Corus Equipamentos Industriais Ltda. O equipamento descrito tem potência de 30cv e rotação máxima de 6000 RPM. Os parâmetros de velocidade de corte foram embasados no catalogo do fabricante da ferramenta e em artigos já existentes para usinagem de alumínio com filmes de a-C:H (FUKUI, 2004; VANDEVELDE, 1999).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Estudo dos Parâmetros da Limpeza por Plasma

Na Figura 4.1 é possível observar o aspecto visual das amostras da liga de titânio submetidas à limpeza por *sputtering*. Observa-se diferença da coloração da superfície das amostras com a alteração nos parâmetros de limpeza utilizados.

Figura 4.1 – Fotos dos substratos após o processo de limpeza a plasma (a) Ar 0,395T245W, (b) Ar 0,9T270W, (c) Ar 80% 0,395T180W, (d) Ar 80% 1,06T335W, (e) Ar 1,84T260W, (f) Ar 80% 1,84T515W (g) Ar 80% 2,01T450W e (h) Ar 50% 2,11T350



As amostras apresentam colorações amareladas, com exceção da amostra Ar 0,395T245W (Figura 4.1(a)), que apresenta coloração que varia do roxo à rosa.

As amostras Ar 0,395T245W, Ar 0,9T270W e Ar 80% 0,395T180W, (Figura 4.1 (a), (b) e (c)) apresentaram coloração acentuada no centro da amostra, com efeito de borda. Estas amostras foram submetidas às menores pressões de tratamento.

A amostra Ar 80% 0,395T180W (Figura 4.1 (c)) apresenta coloração amarela uniforme com efeito de borda. Neste tratamento, além do argônio, introduziu-se hidrogênio no processo de limpeza, porém a pressão de tratamento utilizada foi menor.

Já a amostra apresentada na Figura 4.1 (d) – Ar 80% 1,06T335W, foi tratada em pressão intermediária, com mistura de 80% Ar e 20% H<sub>2</sub>. Não se observa efeito de borda, mas a superfície apresenta coloração levemente amarelada, enquanto que a amostra apresentada na Figura 4.1 (e) – Ar 1,84T260W, foi submetida ao tratamento de *sputtering* com maiores pressões de trabalho e sem a presença de H<sub>2</sub>. Não foi observado o efeito de borda, mas a coloração amarelada em toda a superfície é bem evidenciada.

As amostras Ar 80% 1,84T515W e Ar 80% 2,01T450W (Figuras 4.1 (f) e (g), respectivamente) submetidas à limpeza por plasma, apresentaram superfície sem alteração da coloração, com aspecto superficial igual à amostra antes do tratamento. Estas amostras que foram submetidas à tratamentos de maiores pressões de trabalho, apresentaram superfície uniforme, corroborando com resultados já encontrados em outros trabalhos (CRUZ, 2018). Deve-se enfatizar que este processo de limpeza foi realizado com mistura de gás Ar e H<sub>2</sub>.

A amostra apresentada na Figura 4.1 (h) - Ar 50% 2,11T350W, tratada a alta pressão de trabalho, com 50% de Ar e 50% de H<sub>2</sub>, apresentou uma superfície amarelada somente em uma das bordas. Este resultado indica que não somente a pressão a presença de H<sub>2</sub> também é importante no *sputtering*.

Estes resultados indicam que a pressão de trabalho no processo de *sputtering* é importante para evitar efeito de borda na amostra, fato constatado por Cruz (2018), e que a presença do H<sub>2</sub> nesta etapa é crucial para a retirada dos óxidos superficiais. Este resultado corrobora com a análise feita por Silva (2012), discutido no item Pressuposto Teórico deste trabalho.

Para a avaliação da limpeza a plasma das amostras em relação a remoção de óxidos da superfície da amostra, foi utilizada a técnica de EDS, cujo resultado está apresentado na Tabela 4.1. O estudo apresenta a diminuição da concentração de oxigênio quando

utilizados os gases hidrogênio e argônio para a remoção do óxido no processo de *sputtering*.

Tabela 4.1 – Concentrações de oxigênio residual obtidas por EDS após o tratamento de *sputtering*

Amostra	O (% peso atom.)	Desvio padrão
Ar 0,395	15,8	0,2
Ar 0,9	12,2	0,0
Ar 1,84	10,7	0,0
Ar 80% 0,395	6,9	0,1
Ar 80% 1,06	4,5	0,1
Ar 80% 1,84	4,2	0,0
Ar 80% 2,01	2,6	0,0
Ar 50% 2,11	2,2	0,0

As análises de EDS apresentam melhores resultados quando o tratamento foi realizado com pressões dos gases mais altas e com a mistura de Ar e H<sub>2</sub>. É possível observar que as amostras Ar 0,395T295W e Ar 0,9T270W sem a adição de hidrogênio, com pressões de respectivamente 52 e 119 Pa (0,39 Torr e 0,89 Torr) apresentam os maiores níveis de oxigênio presente na superfície da amostra. Observando a amostra Ar 1,84T260W tratada utilizando pressão dos gases de 149 Pa (1,11 Torr), sem adição de hidrogênio, a análise química indica uma concentração de 10,75% de oxigênio presente na superfície da amostra.

Os estudos também comprovam a eficácia do hidrogênio para a limpeza do substrato, utilizando a mesma pressão de tratamento (amostras Ar 0,395T295W e Ar 80%0,395T180W) observa-se que a diluição de 20% de hidrogênio em argônio resultou em uma queda na concentração de oxigênio na superfície do substrato de titânio. A concentração de oxigênio foi de 15,77 % para a amostra limpa somente com argônio e concentração de 6,94 % de oxigênio na amostra limpa com diluição de 20% de hidrogênio em argônio (80%). Quando a diluição de hidrogênio no tratamento foi de 50% (amostra Ar 50% 2,11T350W) a concentração atômica do oxigênio foi ainda menor, de 2,24 %, corroborando com os resultados encontrados por Silva (2012).

As amostras que apresentaram melhores condições de limpeza foram Ar 50% 2,11T350W e Ar 80% 2,01T450W, cuja concentração de oxigênio na superfície da amostra estudada foi de 2,2 % e 2,6 %, respectivamente.

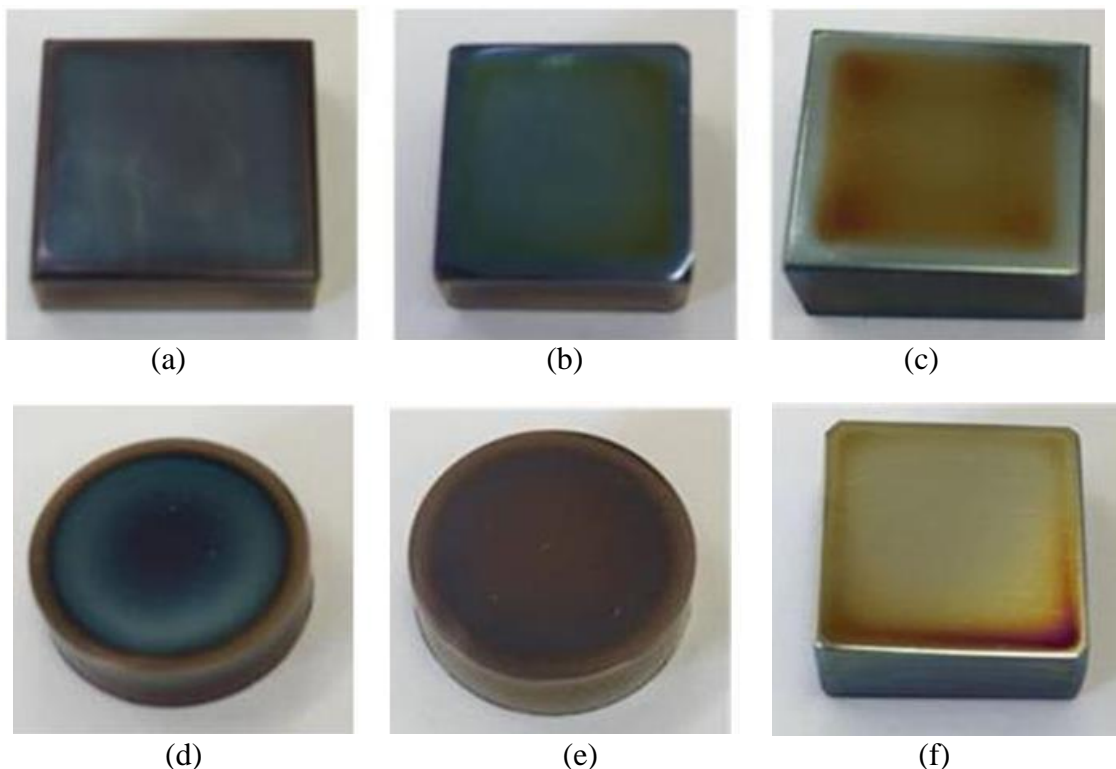
A partir destes resultados, os parâmetros do *sputtering* foram determinados para os tratamentos posteriores. As análises visuais em conjunto com a técnica de EDS permitem concluir que as melhores condições de limpeza apresentam a ausência de colorações no material após processo de *sputtering*. Adotou-se, para tanto, para a continuidade do trabalho, os parâmetros de *sputtering* definidos no tratamento da amostra Ar 50% 2,11T350W. Este parâmetro foi escolhido, uma vez que maiores proporções de argônio causam um aumento de energia acentuado na amostra, danificando a lâmina de vidro utilizada nos tratamentos.

#### **4.2 Estudos da Formação do filme de Intercamada de Silício Amorfo**

A análise visual do filme de intercamada de silício amorfo teve como objetivo avaliar o efeito dos parâmetros do tratamento de deposição com relação à coloração e homogeneidade da camada obtida.

A Figura 4.2 apresenta as fotos das amostras obtidas para cada parâmetro de tratamento adotado. Observa-se que os tratamentos realizados a pressões de  $2,25 \times 10^{-2}$  Torr e  $6 \times 10^{-2}$  Torr (3Pa e 8Pa) formaram um filme sem uniformidade (Figura 4.2 (c), (d) e (e)), enquanto que a aplicação de baixa tensão foi responsável pela formação de um filme de coloração clara (Figura 4.2(g)). Os filmes mais homogêneos foram produzidos com a pressão de tratamento de  $3,7 \times 10^{-2}$  Torr, (5Pa) com tensão superior a 120 V. Observa-se que, para os tratamentos realizados nessa pressão, o tempo de tratamento influenciou na coloração do filme, indo de azul claro (3 e 5 minutos) para verde (15 minutos), conforme ilustra as Figuras 4.2 (a), (b) e (f) respectivamente. As colorações mais escuras denotam a presença de um filme de maior espessura ou ainda mais denso.

Figura 4.2 – Fotos das amostras com deposição do filme de intercâmara (a) a-Si 3,7T140-5M, (b) a-Si 3,7T160-3M, (c) a-Si 2,25T150-3M e (d) a-Si 6T125-3M, (e) a-Si 2,25T120-15M, (f) a-Si 3,7T120-15M



A caracterização por EDS foi feita para os filmes de intercâmara com a intenção de verificar a presença de silício e oxigênio no filme de intercâmara produzido. A presença do elemento silício caracteriza a formação de um filme de silício amorfo. Já o objetivo de estudar a presença do oxigênio nos filmes de intercâmara é que o oxigênio tende a favorecer a delaminação dos filmes de a-C:H e a-C:H(N). Isso acontece devido o oxigênio causar distorções reticulares, que levam a expansão do filme (PETRY,2016).

Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados das análises de EDS via MEV dos filmes de intercâmara produzida. Observa-se que maiores tempos de tratamento produzem filmes com maior concentração de oxigênio, elemento indesejável para o filme uma vez que este acarreta na delaminação do filme de a-C:H(N) a ser depositado posteriormente. Foi observada a presença de silício, a qual não teve variação significativa em sua concentração atômica com as variações nos parâmetros de tratamento.

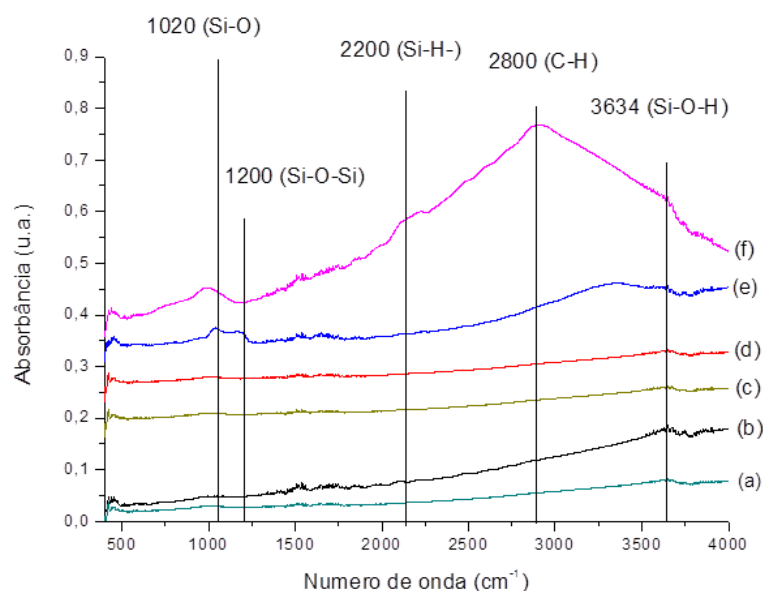
Tabela 4.2 – Concentrações de oxigênio e silício obtidas por EDS nos filmes de intercâmara

Amostra	O (% peso atom.)	Desvio padrão	Si (% peso atom.)	Desvio padrão
a-Si 2,25T150-3M	27,0	1,8	1,6	0,2
a-Si 2,25T120-15M	33,3	0,6	1,8	0,4
a-Si 6T125-3M	20,0	0,6	1,5	0,1
a-Si 3,7T160-3M	21,1	3,1	1,7	0,1
a-Si 3,7T140-5M	22,1	1,0	1,6	0,2
a-Si 3,7T120-15M	24,2	3,2	1,4	0,1

A espectroscopia FTIR dos filmes de intercâmara depositados a partir do HMDSO mostram a presença de uma banda em  $3644\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao grupo Si-O-H. Em  $1020$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , estão localizadas as bandas de Si-O e Si-O-Si. A banda entre o número de onda de  $2100$  a  $2250\text{ cm}^{-1}$  são referentes a ligações Si-H.

Na figura 4.3 são encontrados os espectros de FTIR obtidos para os filmes de intercâmara de silício amorfo. A disposição dos espectros na figura seguiu a ordem das intensidades encontradas.

Figura 4.3 – Espectros obtidos por FTIR do filme de silício amorfo depositados em substrato de titânio polido: (a) a-Si 3,7T140-5M, (b) a-Si 3,7T160-3M, (c) a-Si 2,25T150-3M, (d) a-Si 6T125-3M, (e) a-Si 2,25T120-15M, e (f) a-Si 3,7T120-15M



Para as amostras tratadas com maior pressão de trabalho e maior tempo foram encontradas as maiores intensidades para a banda de em a  $3644\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser observado na Figura 4.3. A ligação Si-O-H está presente nas amostras a-Si 2,25T120-15M (Figura 4.3 (f)) e a-Si 3,7T120-15M (Figura 4.3 (e)), porém esta última apresentou efeito de borda na avaliação visual e ambas apresentaram maior concentração de oxigênio no filme de intercâmara produzido. A amostra a-Si 3,7T120-15M (Figura 4.3 (g)) apresentou um pico acentuado de Si-O-H, com a presença da ligação C-H em  $2920\text{ cm}^{-1}$ , pico de maior intensidade do gráfico.

A partir da caracterização por perfilometria foi possível verificar que os filmes depositados em maiores tempos de tratamento (15 minutos) apresentaram as camadas de maior espessura. As rugosidades da intercâmara apresentaram pouca variação para os diversos filmes produzidos. A Tabela 4.3 apresenta as espessuras e as rugosidades encontradas para os filmes de intercâmara.

Tabela 4.3 Espessura média e rugosidade média dos filmes de intercâmara de silício amorfo utilizando a técnica de perfilometria

Amostra	Espessura (Å)	Desvio padrão	Rugosidade Ra (Å)	Desvio padrão
a-Si 2,25T150-3M	927	(±39 Å)	153	(± 7 Å)
a-Si 2,25T120 -15M	1093	(±15 Å)	135	(± 9 Å)
a-Si 6T125-3M	1583	(±35 Å)	155	(± 3 Å)
a-Si 3,7T160-3M	962	(±9 Å)	141	(± 3 Å)
a-Si 3,7T140-5M	970	(±19 Å)	123	(± 6 Å)
a-Si 3,7T130-15M	1408	(±31Å)	147	(± 17 Å)

O desvio padrão para a espessura média e rugosidade média encontrada indicam o alto grau de uniformidade do filme.

A avaliação visual, em conjunto com os resultados do EDS e FTIR, define a amostra a-Si 3,7T120-15M como a melhor condição para a produção da intercâmara, uma vez que tem baixa concentração de oxigênio (24%) presente no filme e maior espessura (137 nm). Essa condição foi utilizada para as deposições posteriores de a-C:H e a-C:H(N). Também, nesta condição, observou-se a presença de ligações C-H na intercâmara obtida.



Esta ligação é semelhante à que ocorre nos filmes de a-C:H(N) e auxilia no aumento da adesão do filme ao substrato.

### 4.3 Caracterizações dos Filmes a-C:H e a-C:H(N)

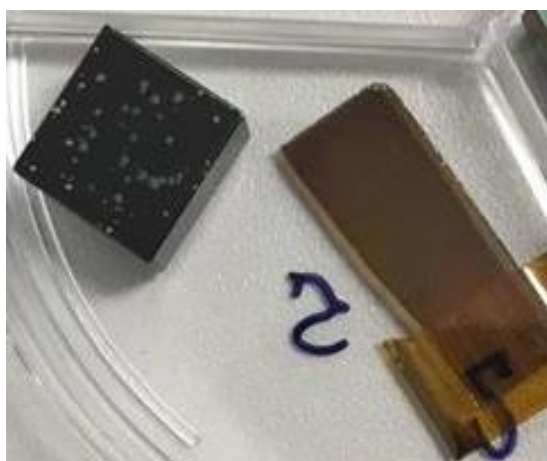
#### 4.3.1 Reprodução de Filme a-C:H

Neste trabalho foi reproduzida a deposição do filme de a-C:H, utilizando os parâmetros definidos por Almeida (2017).

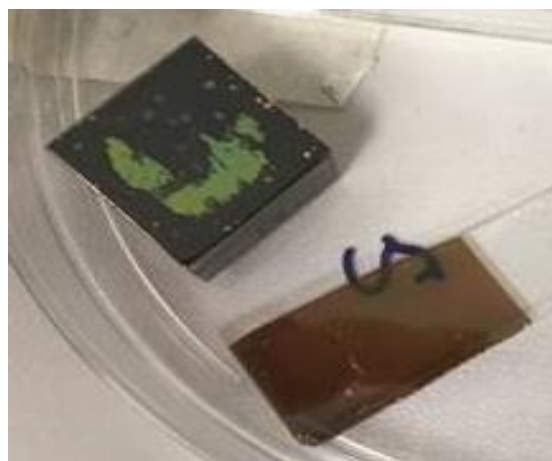
Para a avaliação da formação do filme de a-C:H foram observadas a coloração, adesão, uniformidade, espessura do filme, análise de FTIR e Raman.

Foi observado, conforme apresentado em Almeida (2017), que potências muito altas, superiores a 200 W, produzem filmes com maior quantidade de arcos, gerando pontos de delaminação e prejudicando o crescimento do filme. Na Figura 4.4(b) é possível verificar a progressão da delaminação do filme a-C:H após 120 minutos da retirada da amostra do reator, ocorrido a partir dos pontos gerados por arcos na amostra, como pode ser observado na Figura 4.4(a) .

Figura 4.4 – Delaminação dos filmes de a-C:H decorrente de arcos elétricos: (a) pontos gerados por arcos na superfície da amostra e (b) delaminação parcial do filme produzido (Almeida, 2017)



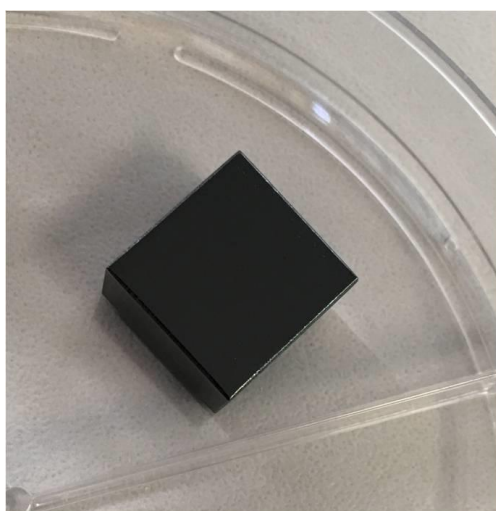
(a)



(b)

Também foram observadas nas pesquisas de Almeida (2017) que algumas amostras apresentaram delaminações parciais ou pontuais após sua retirada do reator com o decorrer do tempo. A delaminação dos filmes de a-C:H ocorreu das arestas da amostra em direção ao centro, indicando a tensão compressiva do filme. A Figura 4.5 apresenta a delaminação parcial do filme de a:C-H.

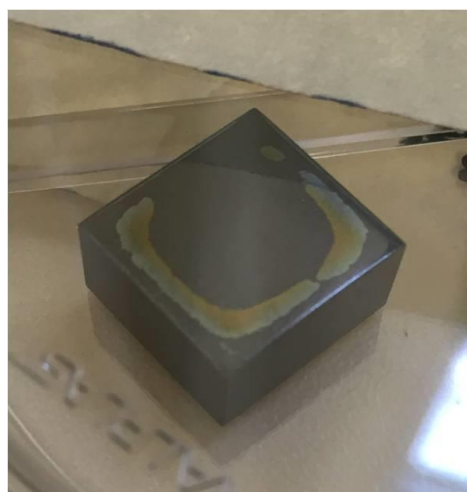
Figura 4.5 – Delaminação de filme a-C:H decorrente de tensão interna: (a) filme sem delaminação visível, (b) pontos de delaminação, (c) delaminação com geometria circular e (d) filme aderido após o fim da delaminação (Almeida, 2017)



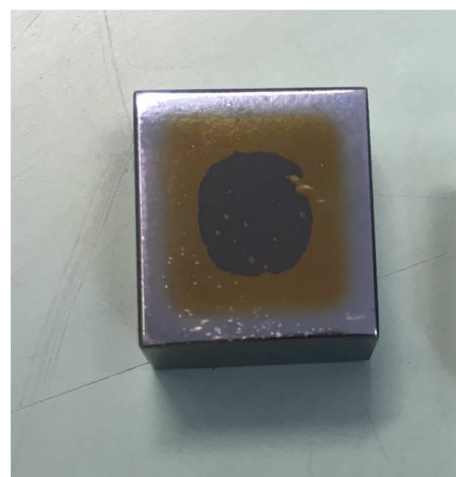
(a)



(b)



(c)



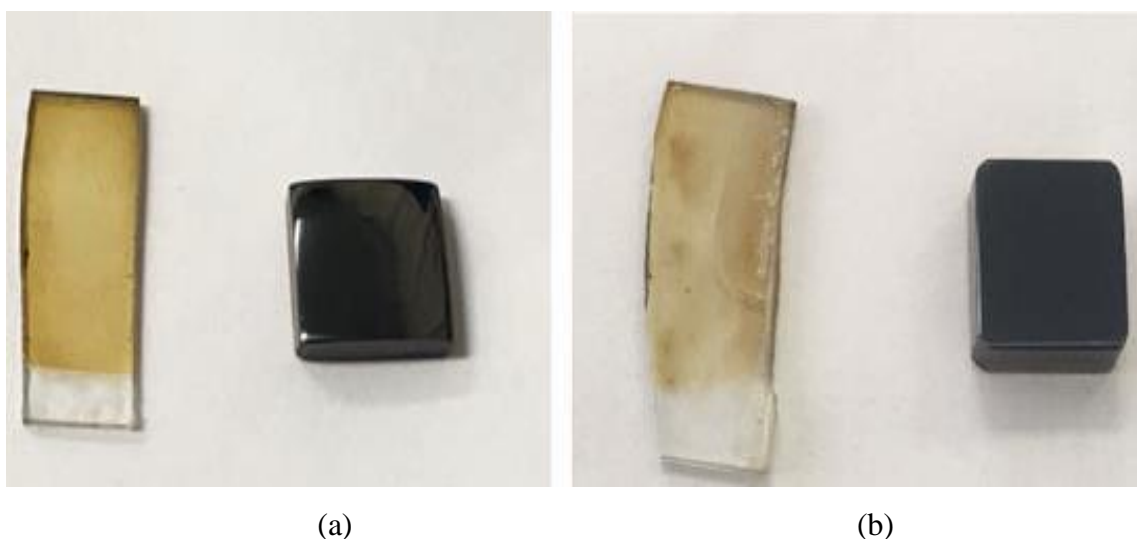
(d)

A amostra apresentada na Figura 4.5 foi produzida com fluxo de 30 sccm com a proporção de 90% CH<sub>4</sub> e 10% argônio, com potência de 290 W e por tempo de 120 minutos. É possível observar na Figura 4.5 (c) e 4.5 (d) a coloração amarela do filme de intercâmara, existente somente no centro da amostra, denotando efeito de borda ou a ausência de filme em sua borda, sendo esse o motivo aparente da delaminação do filme de a-C:H.

Já os filmes de a-C:H reproduzidos com fluxo de 30 sccm com a proporção de 90% CH<sub>4</sub> e 10% argônio, com potência de 100 W e por tempo de 120 minutos apresentaram boa adesão do filme e coloração característica dos filmes de a-C:H.

Portanto a melhor condição encontrada para o crescimento do filme de a-C:H foi utilizando um fluxo de 30 sccm, com a concentração de 10% argônio e 90% metano, com a potência aplicada ao sistema de 100 W, durante 2 horas. A Figura 4.6(a) mostra as fotos do filme obtido para as amostras da liga de titânio (Ti6Al4V) polida automaticamente e no vidro, enquanto que a Figura 4.6 (b) mostra a foto do filme depositado sobre a amostra da liga de titânio polida manualmente e sobre o substrato de vidro. O filme de a-C:H obtido apresentou coloração preta e boa uniformidade por toda extensão na amostra da liga de titânio (Ti6Al4V).

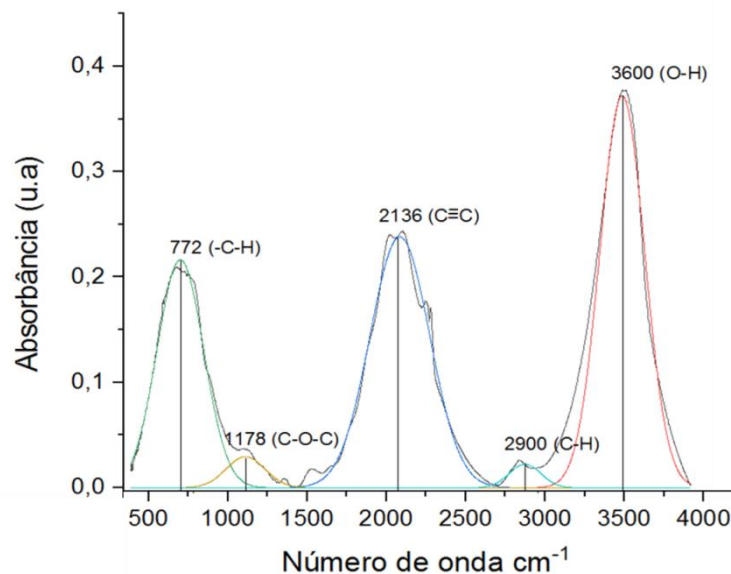
Figura 4.6 - Filmes a-C:H produzidos nas amostras de vidro e liga de titânio(a) liga de titânio polida utilizando equipamento mecânico e (b) liga de titânio polida manualmente.



A uniformidade encontrada na lâmina de vidro apresentada na Figura 4.6(a) possibilitou a análise dos resultados por perfilometria. A análise da perfilometria para a amostra de vidro na foto da Figura 4.6(b) foi inconsistente devido à falta de uniformidade no filme. A espessura do filme a-C:H produzido foi de 422 nm e rugosidade de 29 nm (Ra). A taxa de deposição foi de 211 nm/h.

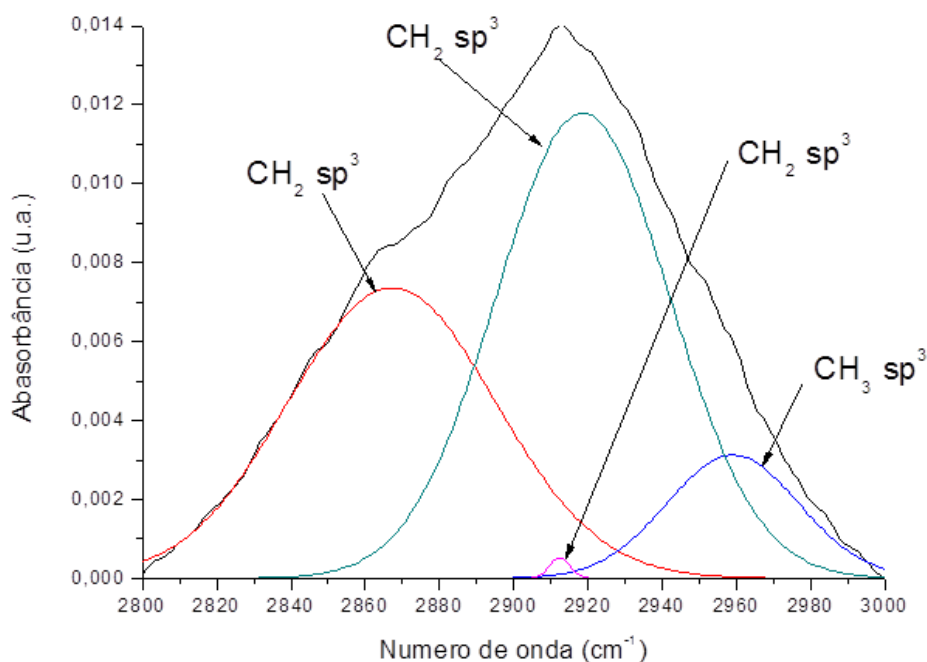
A Figura 4.7 apresenta o espectro do FTIR para o número de ondas entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  obtido para caracterização do filme a-C:H. Observa-se a presença de 3 bandas de maior intensidade O-H,  $\text{C}\equiv\text{C}$  e -C-H. A banda de baixa absorção e de interesse esta localizada entre 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo relativa a ligações C-H<sub>2</sub> com maior concentração  $\text{sp}^3$ .

Figura 4.7 – Espectroscopia FTIR do filme de a-C:H produzido no substrato da liga de titânio (Ti6Al4V) polida automaticamente



Uma vez que a banda de interesse característica para o filme de a-C:H está presente em 2800  $\text{cm}^{-1}$  a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , foi feita a deconvolução para esta região e verificada as presenças das bandas  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , ligadas em terminações de carbonos  $\text{sp}^3$  (ROBERTSON, 2002). Na Figura 4.8 estão apresentadas as bandas referentes ao espectro FTIR para o filme de a-C:H a partir da deconvolução para a região de 2800  $\text{cm}^{-1}$  a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

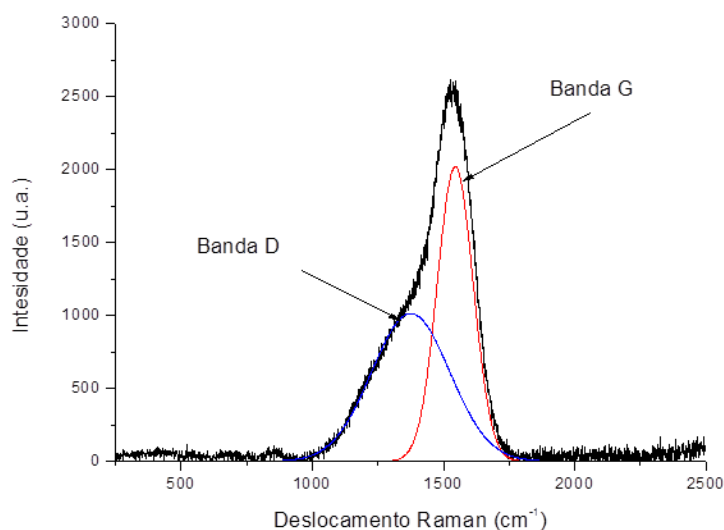
Figura 4.8 – Deconvolução do pico FTIR na região de  $2800\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  para o filme a-C:H



Na análise Raman do filme a-C:H, observa-se após a deconvolução do espectro a presença das bandas características D e G para os filmes de carbono amorfo hidrogenado. Na figura 4.9 é apresentado o espectro do filme, identificando a banda D em  $1360\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às ligações hibridizadas  $sp^3$  (característica do diamante), e a banda G em  $1544\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a ligações hibridizadas  $sp^2$  (característica do grafite).

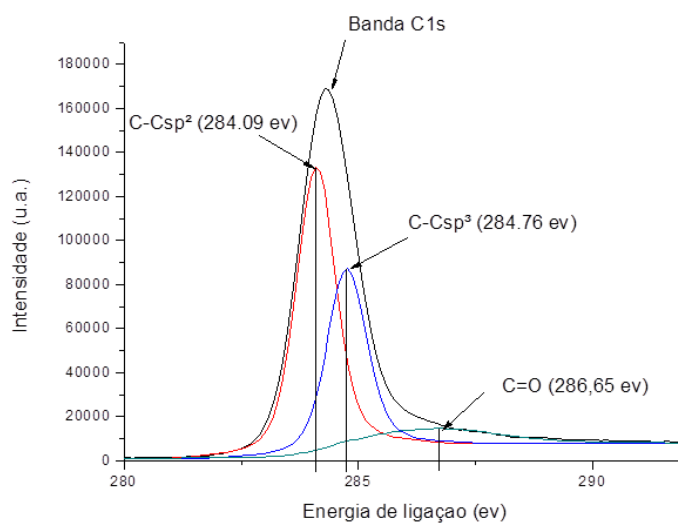
Quando empregada à equação (3.1) citada em Materiais e Métodos, com os dados obtidos por Raman, foi possível determinar a concentração de 26,6% de hidrogênio para este filme. Considerando ainda que a banda G tem como referência seu posicionamento em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , a mudança de posição da banda G para menores números de onda ( $1544\text{ cm}^{-1}$ ) representa a amorfização da banda G ( $sp^2$ ), o que corresponde ao aumento de ligações hibridizadas  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002).

Figura 4.9 – Deconvolução do espectro Raman em duas bandas, D e G do filme a-C:H



Na análise de alta resolução por XPS, observa-se a presença da banda relativa a C-C  $sp^2$  em 284,09 eV, a banda relativa a C-C  $sp^3$  em 284,76 eV e uma banda correspondente a ligações C=O em 286,65 eV. A Figura 4.10 apresenta a deconvolução da região C1s empregando o programa *CasaXPS*®. O filme apresentou uma concentração atômica de 94,6% de carbono e 5,3% de oxigênio. Empregando a deconvolução da banda C1s foi observada a concentração de 39,1% relacionada a ligações hibridizadas  $sp^3$  entre C-C.

Figura 4.10– Ligações de carbono encontradas com a espectroscopia de alta resolução para a região C1s por XPS para o filme a-C:H



Empregando a técnica de nanoindentação foi encontrada a dureza do filme a-C:H de 15 GPa. Considerando a concentração teórica de hidrogênio calculada por meio dos dados obtidos por Raman (26,6%), a dureza do filme e a concentração de ligações hibridizadas  $sp^3$  no filme (39%), Pode se afirmar que o filme produzido corresponde a um filme de a-C:H duro (ROBERTSON, 2002).

#### 4.3.2 Estudo da Formação do Filme a-C:H(N)

Após a determinação das condições ideais de deposição do filme de a-C:H, foi feito o estudo do efeito do fluxo total dos gases, potência de tratamento e concentrações de metano e nitrogênio na formação do filme a-C:H(N). Os filmes foram inicialmente depositados com um fluxo de 30 sccm, porém todos os filmes de a-C:H(N) que foram depositados nessas condições apresentaram coloração clara e típica do filme de intercâmara.

Empregando a técnica de perfilometria, o filme da amostra DLC 20N150W (30 sccm) apresentou a espessura  $230 \text{ \AA} \pm 55$ , espessura muito inferior aos filmes de a-C:H produzidos. Este resultado pode indicar ausência ou filme de espessura muito fina.

Analisando os parâmetros de deposição, observa-se que a potência de deposição para os filmes com incorporação de nitrogênio também influencia na formação e adesão do filme. Em potências de 200 W ou superiores, observaram-se pontos de arcos na superfície da amostra acarretando na delaminação do filme, como também foi observado nos filmes a-C:H. Em potências de 150 W não foram obtidos filmes com boa adesão. Outro parâmetro que apresentou grande influência foi a temperatura para os filmes com incorporação de nitrogênio. Filmes depositados com temperaturas superiores a  $100^\circ\text{C}$  apresentaram problemas de adesão ao substrato.

O fluxo total de gases também apresentou grande influência na formação e na adesão do filme de a-C:H(N), devido a forte atuação do nitrogênio na taxa de deposição destes. Por este motivo, para que fosse obtido um filme de espessura maior, foi necessário o aumento do fluxo total dos gases para a produção do filme a-C:H(N), corroborando com as discussões apresentadas por Franceschini (2000).

Alterado o fluxo total dos gases para 40 sccm (amostra DLC 20N180W), a coloração preta foi encontrada para o filme de a-C:H(N) depositado sobre o substrato de liga de titânio e de coloração cinza para o vidro (Figura 4.11(a)), enquanto que a produção do filme a-C:H(N) utilizando fluxo de 30 sccm (Figura 4.11(b)) foi produzido um filme

com coloração vermelha para o substrato de liga de titânio e cinza claro para o vidro. A coloração avermelhada obtida para a amostra com o filme depositado com o fluxo total dos gases de 30 sccm denota um filme de a-C:H(N) de fina espessura ou ainda um filme incolor possibilitando ser visualizado o filme de intercâmara (a-Si). A figura 4.11 apresenta as colorações encontradas para os filmes produzidos com fluxo total dos gases de 40 sccm e 30 sccm, sendo estas as duas condições que apresentaram a formação de filme sem sua posterior delaminação.

Figura 4.11 – Foto do filme de a-C:H(N) nos substratos de vidro e liga de titânio com fluxo total dos gases de: (a) 40sccm e (b) 30 sccm



Na Tabela 4.4 são apresentadas a espessura e a rugosidade obtidas por perfilometria dos filmes obtidos nas amostras DLC 20N180W (40sccm) e DLC 20N150W (30sccm), considerando que os filmes obtidos nas outras condições delaminaram. Para o filme DLC 20N (30sccm), a taxa de deposição foi de 115,11 nm/h, enquanto que para o filme DLC 20N (40sccm), a taxa foi de 187,19 nm/h.

Tabela 4.4 – Medidas da espessura média (Ra) e rugosidade dos filmes a-C:H(N)

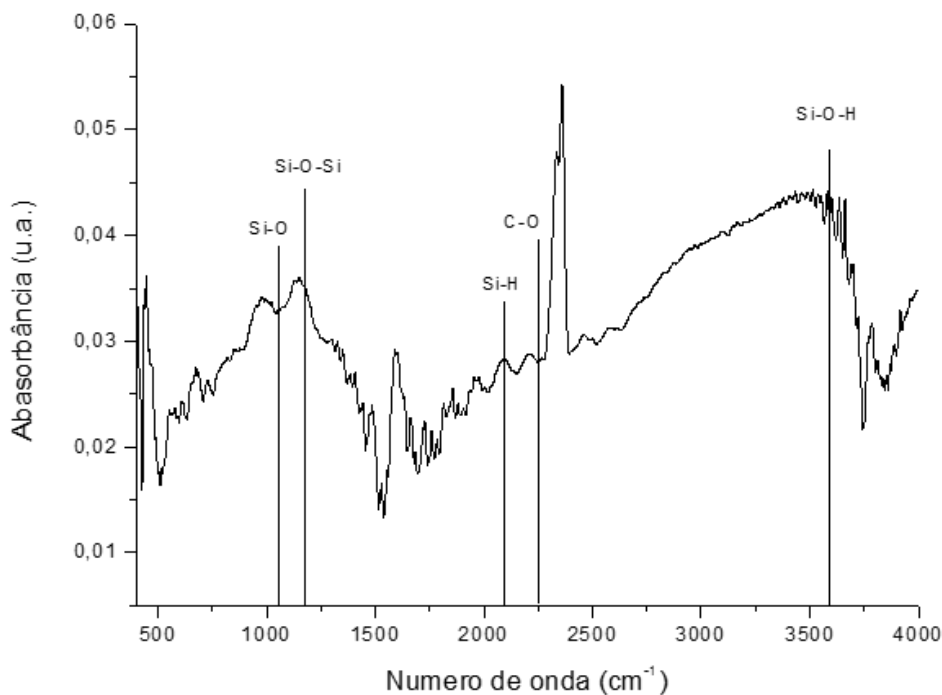
	Espessura média (nm)	Rugosidade (Ra) média (nm)
Vidro	-	65,63 ±41,62
DLC 20N150W (30 sccm)	230,22 ±55,43	27,50±6,21
DLC 20N180W (40 sccm)	374,38 ±22,25	76,81 ±51,26



Por meio do resultado da análise de perfilometria no filme da amostra (a) DLC 20N150W (30sccm), de coloração mais clara, observa-se que este apresentou menor taxa de deposição, quando comparada com a amostra DLC 20N180W, comportamento esperado para o menor fluxo total dos gases, uma vez que incorporação de nitrogênio reduz a taxa de deposição (VANDEVELD, 2000).

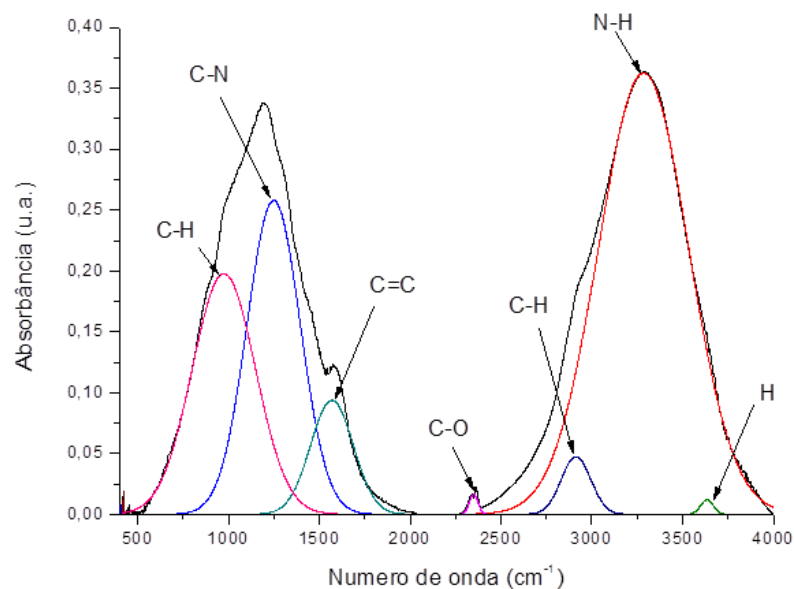
Na Figura 4.12 estão apresentados os grupos funcionais obtidos dos filmes por meio dos espectros de FTIR obtidos das amostras depositados com a potência aplicada de 125 W. Foi obtido um espectro com muitas interferências (ruídos), devido a menor espessura do filme no substrato de liga de titânio. Também pode ser observado que o filme não apresenta a banda característica para os filmes de DLC na região de  $2800\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, comprova-se que para o tratamento DLC 20N150W (30 sccm), formou-se um filme fino de carbono amorfo, sendo possível encontrar apenas as bandas características do filme de intercamada de silício amorfo. Na Figura 4.12 são destacados os picos referentes a intercamada de silício amorfo.

Figura 4.12 - Espectro de FTIR para o filme da amostra DLC 20N150W



Na Figura 4.13 é apresentado o espectro FTIR do filme referente à condição DLC 20N180W (40 sccm). Observa-se que o filme apresenta picos na região de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  contendo ligações de C-H<sub>2</sub> com modo de estiramento. Já a região de 1450  $\text{cm}^{-1}$  contem ligações de CH<sub>3</sub> apresentando o movimento de deformação. No filme também tem a presença de ligações C=C na região de 1600 a 1680  $\text{cm}^{-1}$ , e outra região com ligações de carbono é de 690 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de aromáticos, com modo de deformação fora do plano. A incorporação de nitrogênio atribuiu ao filme ligações referentes ao nitrogênio com carbono e hidrogênio, uma vez que no espectro são visíveis as bandas na região de 1000 a 1350  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a ligação de C-N, podendo ser aminas, e bandas na região de 3100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a ligação de N-H em modo de estiramento, podendo ser aminas ou amidas (PAIVA,2010).

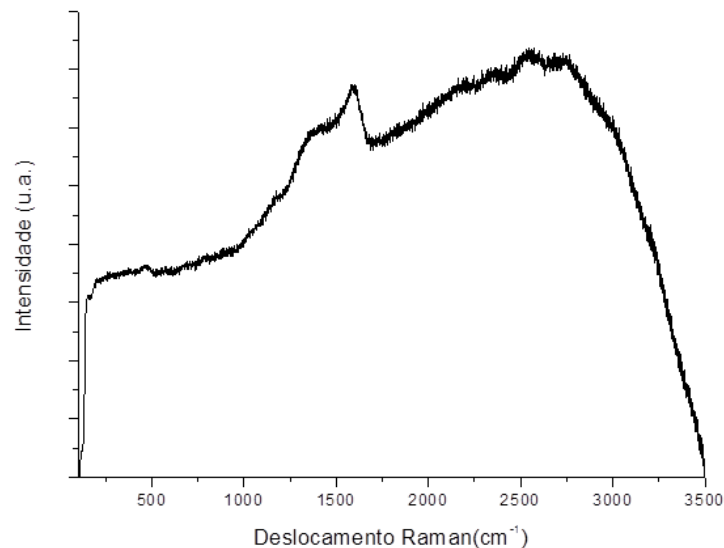
Figura 4.13 – Deconvolução do espectro do filme DLC 20N180W (40sccm)



Assim como no filme a-C:H, o filme com incorporação de nitrogênio também apresentou ligações de H na região de 3250 a 3650  $\text{cm}^{-1}$  (D'AGOSTINO, 2008). A presença de CO<sub>2</sub> na região de 2500  $\text{cm}^{-1}$  é influencia do meio atmosférico, devido a incorporação de oxigênio.

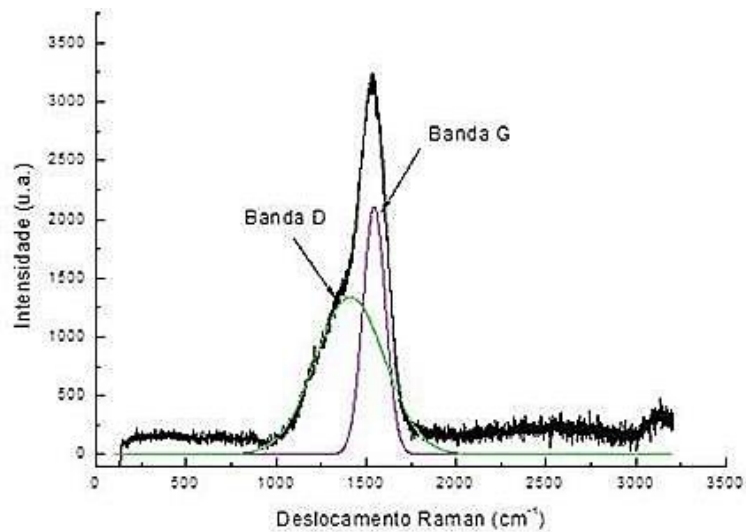
Na figura 4.14 é apresentado o espectro Raman do filme obtido na condição DLC 20N180W, realizado com a proporção de 80% CH<sub>4</sub> e 20% N<sub>2</sub>. O espectro apresenta duas bandas discretas próximas as bandas características G e D em 1360 e 1580 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Porém o espectro apresentou grande inclinação, caracterizando a luminescência proveniente da quantidade de hidrogênio que pode ser relacionado ao filme de interface a-C:Si:H:O. Supõe-se que o fluxo total dos gases de tratamento não foi suficiente para a formação do filme de carbono amorfo ou a formação deste, não foi possível obter uma deconvolução coerente para esse espectro (LOPES, 2012).

Figura 4.14 - Espectro Raman do filme da amostra DLC 20N150W (30sccm)



Na figura 4.15 é apresentado o espectro Raman do filme obtido na condição DLC 20N180W (40sccm), tratamento o qual foi aumentado o fluxo total dos gases (metano e nitrogênio) passou de 30 sccm para 40 sccm. O espectro apresentou as bandas D (1411 cm<sup>-1</sup>) e G (1544 cm<sup>-1</sup>) características dos filmes de carbono amorfo, mas as bandas características da incorporação de nitrogênio não foram visíveis, provavelmente devido à baixa incorporação de nitrogênio neste filme formado. Portanto o espectro Raman apresentado na Figura 4.15 é característico de filme DLC, mostrando a formação e espessura adequada deste tipo de filme.

Figura 4.15 - Espectro Raman do filme obtido na condição DLC 20N180W



Nas análises dos dados apresentados na Tabela 4.5 obtidos pelo espectro Raman, foi possível verificar uma alta inclinação para o espectro do filme contendo nitrogênio, com aumento da intensidade e um deslocamento da banda D para maiores números de onda em comparação ao espectro obtido do filme sem a incorporação de nitrogênio. Esta análise só foi realizada para o tratamento DLC 20N180W.

Tabela 4.5 - Dados obtidos do espectro Raman na condição da amostra DLC 20N180W

	a-C:H	DLC 20N40sccm
I (D)	1092,64	1339,13
I (G)	1866,70	2102,33
Deslocamento G	1396,13 cm <sup>-1</sup>	1411,19 cm <sup>-1</sup>
Deslocamento D	1543,68 cm <sup>-1</sup>	1544,82 cm <sup>-1</sup>
Inclinação <i>m</i>	4008,4	5898,82 cm <sup>-1</sup>
I(D)/I(G)	0,58	0,64

Após a análise das caracterizações foram adotados os parâmetros da melhor condição de formação do filme de a-C:H(N), a condição DLC 20N180W

Assim, para a continuidade do trabalho e estudo da incorporação de nitrogênio ao filme de a-C:H, adotaram-se os parâmetros de: fluxo de 40 sccm, 180 W de potência, durante 2 horas e com a diluição de nitrogênio de 10 a 60% .

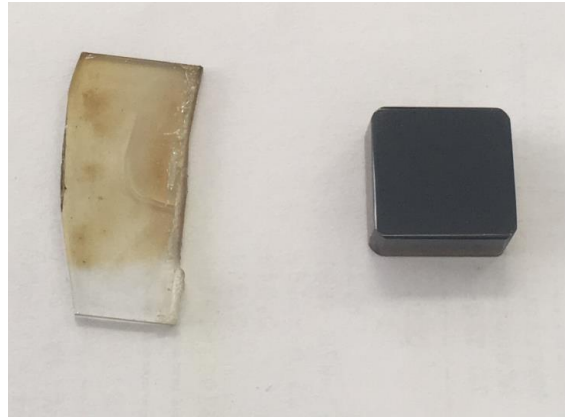
#### **4.3.3 Estudo da Incorporação do Nitrogênio nos Filmes a-C:H**

Para a análise do efeito da incorporação do nitrogênio nos filmes de a-C:H produzidos, levando em conta os parâmetros definidos no item anterior 4.3.2, variou-se a quantidade de gás nitrogênio no tratamento de 10 a 60%, o qual foi aumentado em cada tratamento subsequente à proporção de nitrogênio em 10% (10% - 20% - 30% - 40%-50% e 60%).

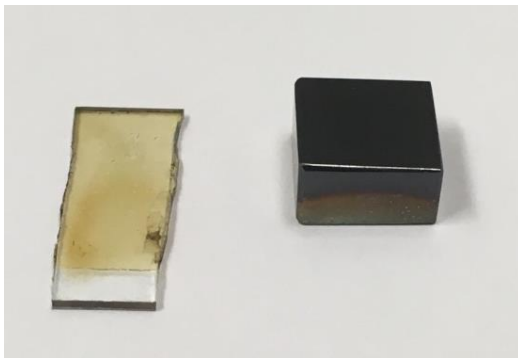
Com relação à avaliação visual dos filmes, deve-se considerar que os filmes de a-C:H e a-C:H(N) apresentaram diversas colorações. Filmes amarelados indicam um filme polimérico com alto teor de hidrogênio, enquanto filmes escuros ou pretos são característicos para filmes de DLC com menores concentrações de hidrogênio e com maior espessura e ou densidade. (LI; WANG; ZHANG, 2013).

Na Figura 4.16 as amostras de a-C:H(N) apresentadas podem ser avaliadas quanto a sua coloração e uniformidade.

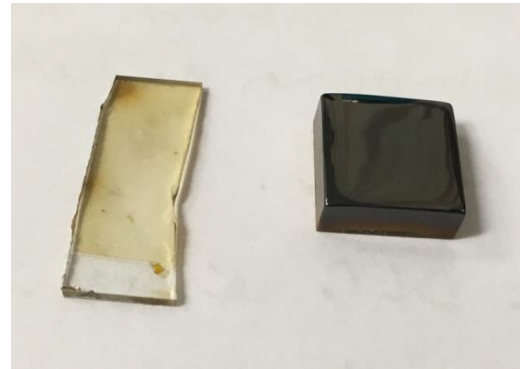
Figura 4.16 – Vidro e liga de titânio com filme de a-C:H e filmes de a-C:H(N) com variação de concentração de nitrogênio na deposição sendo: (a) DLC (b). DLC 10%N<sub>2</sub> (c), DLC 20%N<sub>2</sub> (d), DLC 30%N<sub>2</sub> (e), DLC 40%N<sub>2</sub> (f), DLC 50%N<sub>2</sub> (g) e DLC 60%N<sub>2</sub>



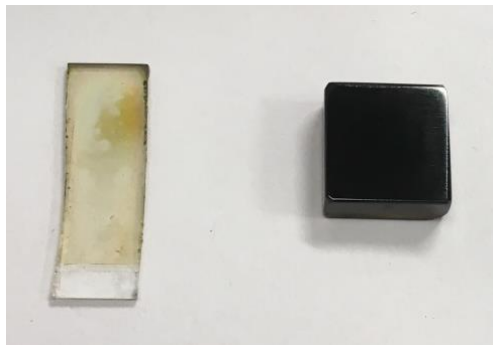
(a)



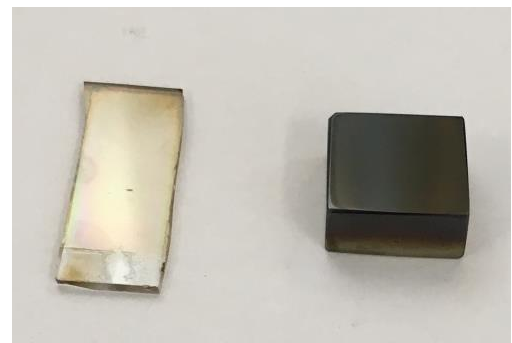
(b)



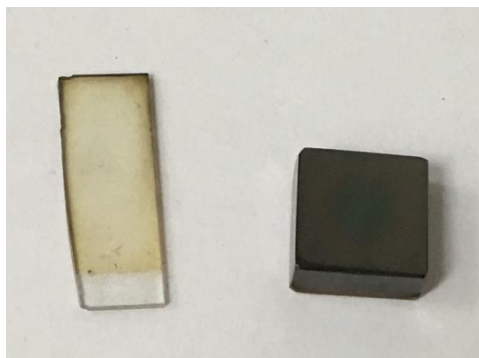
(c)



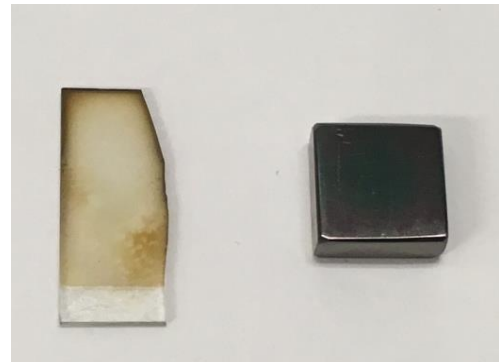
(d)



(e)



(f)

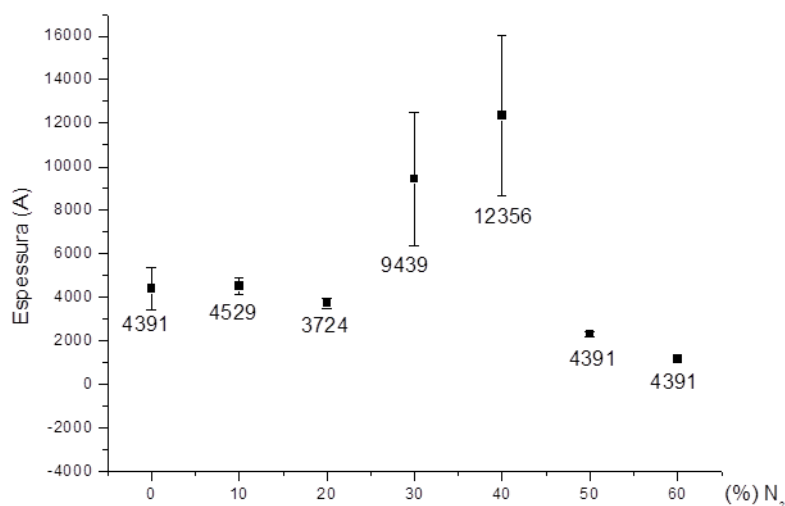


(g)

A incorporação do nitrogênio nos filmes a-C:H teve efeito na coloração do filme, que apresentou mudança sutil e gradual em função da incorporação de nitrogênio. Com o aumento da introdução de nitrogênio no tratamento, os filmes apresentaram coloração variando de preta à cinza. Os filmes mais claros apresentaram fundo furta-cor, provavelmente resultante da interface de silício amorfo, visível nos filmes com introdução de nitrogênio superior a 40%. Este resultado pode estar relacionado com a espessura do filme, supondo a obtenção de filmes mais finos com o aumento da quantidade de nitrogênio introduzida no tratamento.

Foi possível verificar, empregando a técnica de perfilometria, o comportamento irregular do crescimento do filme em função da concentração de nitrogênio no sistema de deposição. Foi verificado que para a amostra a-C:H a espessura do filme foi de 4391 Å ( $\pm 987$  Å), e com a inoculação de até 20% de nitrogênio houve uma variação muito pequena na espessura do filme. Já para proporções de 30% e 40% de nitrogênio introduzido durante a deposição do filme, a espessura aumenta de maneira expressiva, porém com um alto desvio padrão denotando uma superfície irregular. Para os filmes de 50% e 60% de nitrogênio ocorreu uma redução na espessura do filme. Este comportamento é descrito em pesquisas anteriores (VANDEVELDE, 2000). As espessuras médias encontradas para os filmes em função da variação da concentração de nitrogênio estão expressas na Figura 4.17.

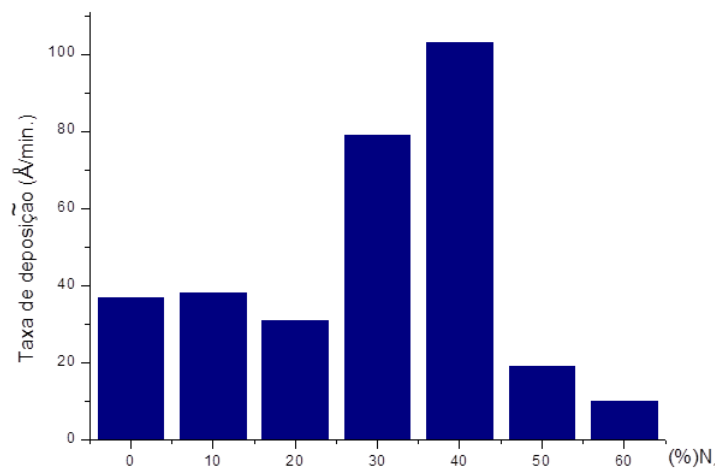
Figura 4.17 – Espessura média dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) com concentração de 10 a 60% de nitrogênio diluído durante o tratamento



A taxa de deposição foi calculada dividindo a média das espessuras pelo tempo total de deposição em minutos. Uma vez que a taxa de deposição está diretamente ligada a espessura do filme, o comportamento de crescimento é diferente para cada deposição, dependente da introdução do nitrogênio durante o tratamento. Apresentam as menores taxas de deposição os filmes com diluição de 50 e 60% de nitrogênio em sua deposição.

Na figura 4.18 é observado que 10 e 20% de introdução de nitrogênio a taxa de deposição foi semelhante ao filme a-C:H. Com a introdução 30 e 40% de nitrogênio é observado o aumento da taxa de deposição.

Figura 4.18 – Taxa de deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) com concentração de 10 a 60% de nitrogênio diluído durante o tratamento



O aumento da espessura e da taxa de deposição, é justificado devido à incorporação do nitrogênio nos filmes a-C:H. Com o aumento da concentração de nitrogênio pode-se aumentar em até 80 % a taxa de deposição desses filmes. Esse aumento se deve ao aumento da densidade do plasma, em virtude da presença do nitrogênio, consequentemente aumentando a taxa de deposição. Entretanto em maiores concentrações de nitrogênio os filmes apresentaram uma considerável diminuição da taxa de deposição (FRANCESCHINI, 2000).

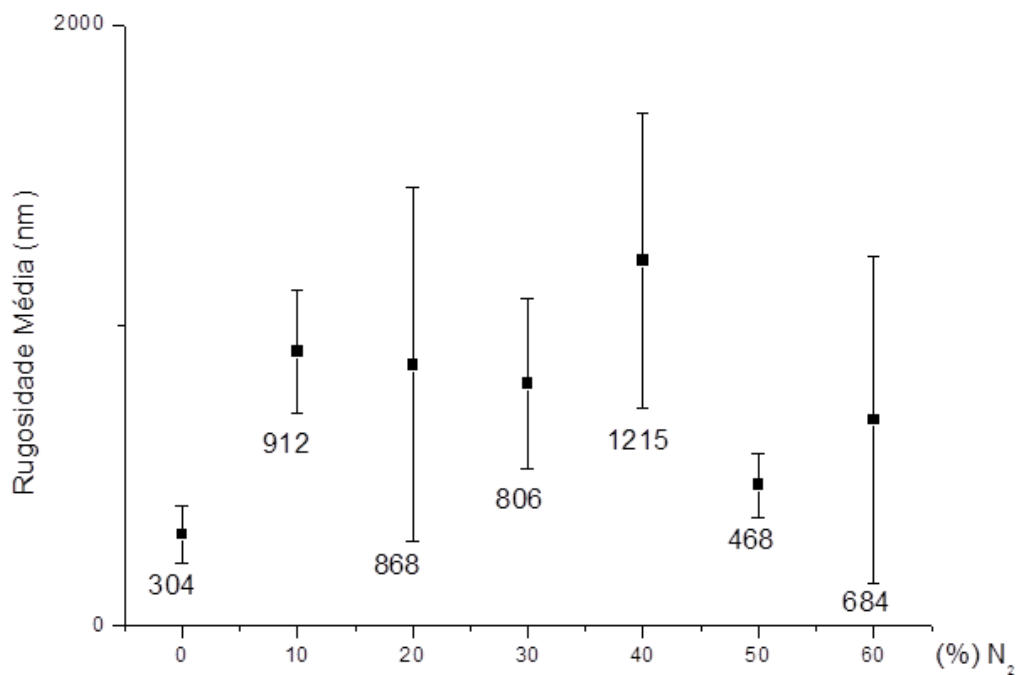
Vandavelde (2000) observa que a taxa de crescimento dos filmes aumenta em um fator de 4,2 com a adição 95 ppm de nitrogênio, sendo estável até 600 ppm de nitrogênio. Com o aumento na fração de nitrogênio é encontrado o decréscimo na taxa de crescimento do filme.



A rugosidade encontrada para a amostra DLC foi de  $304 \text{ \AA}$  ( $\pm 96 \text{ \AA}$ ), foi a menor rugosidade quando comparada aos filmes nitrogenados. Para os filmes com incorporação de nitrogênio, a rugosidade apresenta um aumento em seu valor, com alto desvio padrão, denotando filme irregular. Deve-se considerar que a rugosidade média para o vidro é de  $53,7 (\pm 10,3 \text{ \AA})$ , enquanto que o titânio sem tratamento apresenta rugosidade média de  $756 \text{ \AA}$  ( $\pm 388 \text{ \AA}$ ). A alta rugosidade da amostra de titânio se deve ao polimento manual, e desta forma esta análise foi realizada no vidro.

A figura 4.19 apresenta os resultados das rugosidades obtidas nos filmes produzidos com a variação de nitrogênio incorporado ao meio de tratamento.

Figura 4.19 – Rugosidade dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) com concentração de 10 a 60% de nitrogênio diluído durante o tratamento



Por meio da análise de FTIR dos filmes de a-C:H(N) foi possível identificar os grupos funcionais relativos às ligações C-H<sub>2</sub> sp<sup>3</sup> e às ligações C-N. As bandas de absorção no comprimento de onda de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup> apresentam ligações C-H<sub>2</sub> com maior proporção de ligações sp<sup>3</sup>. A presença do nitrogênio incorporado ao filme é relacionada às bandas entre 1000 e 1700 cm<sup>-1</sup>. A Tabela 4.6 mostra as principais ligações encontradas para os filmes de a-C:H(N).

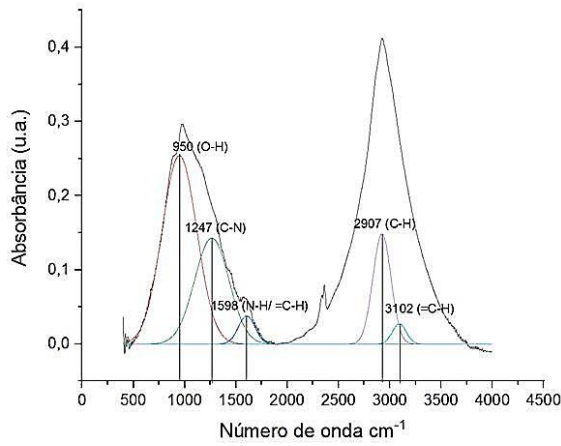
Tabela 4.6: Ligações presentes nos filmes de a-C:H(N) em função da variação da diluição de nitrogênio no tratamento

	O-H	N-H	C-H <sub>2</sub>	=C-H/N-H	C-N/C-O
DLC10%N <sub>2</sub>	-	3400 cm <sup>-1</sup>	2900 cm <sup>-1</sup>	-	1250 cm <sup>-1</sup>
DLC20%N <sub>2</sub>	3600 cm <sup>-1</sup>	-	2900 cm <sup>-1</sup>	1600 cm <sup>-1</sup>	-
DLC30%N <sub>2</sub>	3600 cm <sup>-1</sup>	-	2900 cm <sup>-1</sup>	-	1250 cm <sup>-1</sup>
DLC40%N <sub>2</sub>	3600 cm <sup>-1</sup>	-	2900 cm <sup>-1</sup>	-	1250 cm <sup>-1</sup>
DLC50%N <sub>2</sub>	-	-	2900 cm <sup>-1</sup>	1600 cm <sup>-1</sup>	-
DLC60%N <sub>2</sub>	-	3400 cm <sup>-1</sup>	2900 cm <sup>-1</sup>	1600 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>

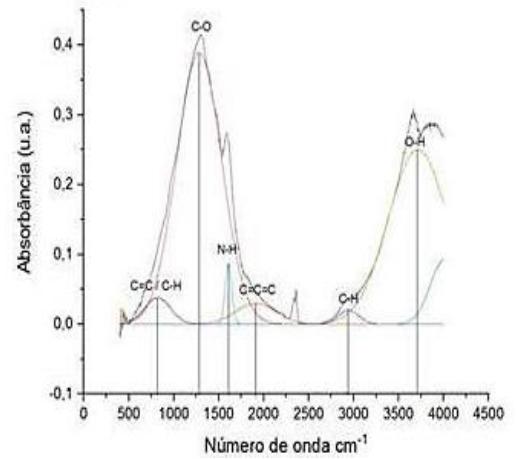
A banda de ligações CH<sub>2</sub> sp<sup>3</sup>, características para os filmes de DLC, foram encontradas por meio da deconvolução dos espectros para todas as amostras citadas. A incorporação de nitrogênio foi evidenciada pelo surgimento de bandas cujo posicionamento indica ligações nitrogenadas (1600 cm<sup>-1</sup> e 3400 cm<sup>-1</sup>).

Para todas as amostras nitrogenadas podem ser observadas as bandas relacionadas a ligações com nitrogênio, conforme ilustra a Figura 4.20.

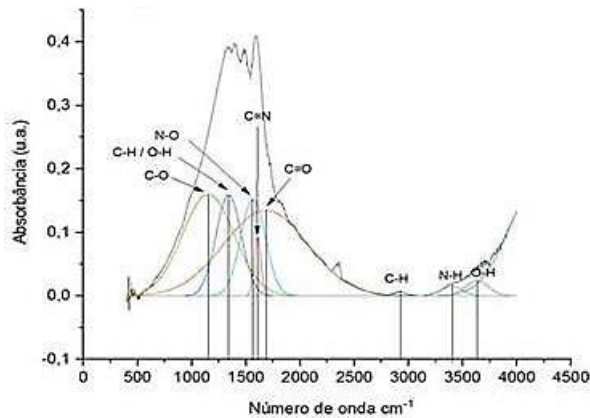
Figura 4.20 – Bandas encontradas no espectro FTIR em função da concentração de nitrogênio: (a) DLC10%N<sub>2</sub>, (b) DLC 20%N<sub>2</sub>, (c) DLC 30%N<sub>2</sub>, (d) DLC 40%N<sub>2</sub>, (e) DLC 50%N<sub>2</sub> e (f) DLC 60%N<sub>2</sub>



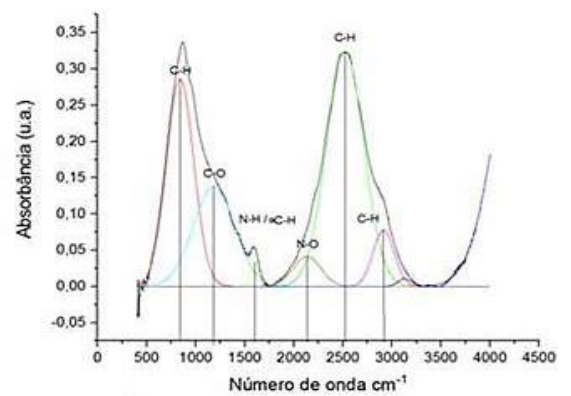
(a)



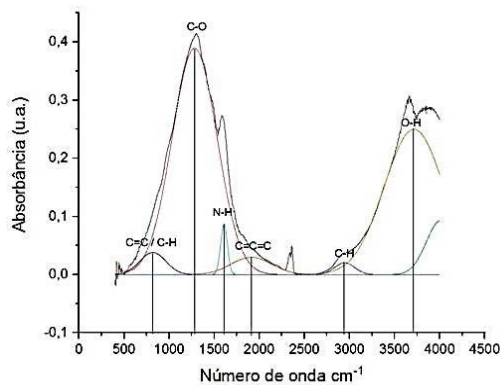
(b)



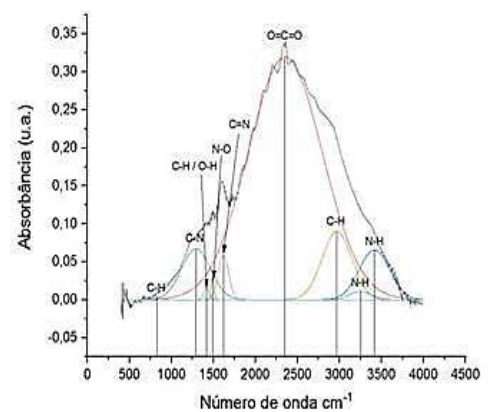
(c)



(d)



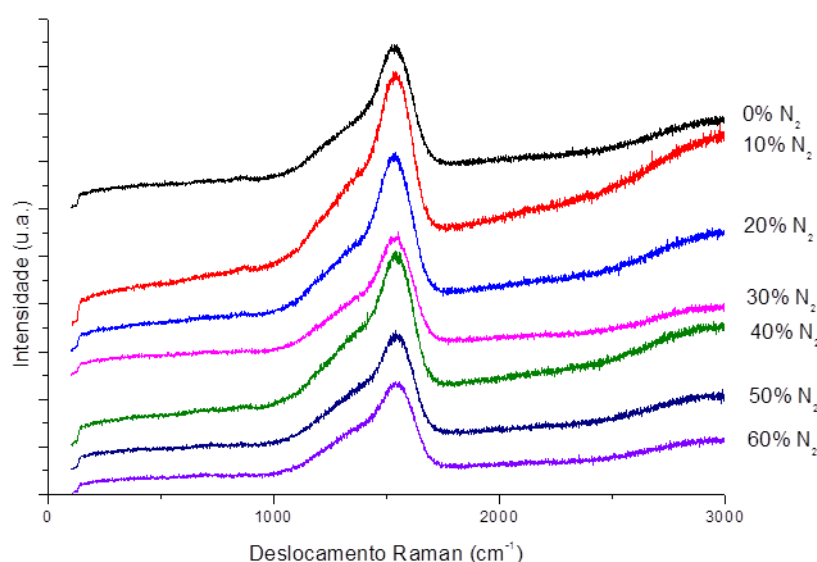
(e)



(f)

A Figura 4.21 mostra os espectros Raman encontrados para os filmes utilizando laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm. As inclinações para os espectros Raman dos filmes são decorrência da fotoluminescência do filme causada pelas ligações com hidrogênio contido. Os filmes de a-C:H e a-C:H(N) apresentaram baixas inclinações, característica dos filmes de DLC com baixa concentração de hidrogênio. O filme que apresenta maior luminescência é o filme de DLC 10%N<sub>2</sub>. As amostras que apresentaram menor inclinação em seus espectros foram as amostras DLC 50%N<sub>2</sub> e DLC 60%N<sub>2</sub>.

Figura 4.21 – Espectros Raman para os filmes depositados com variação na diluição de nitrogênio (10 a 60%)



As análises de Raman mostram uma pequena inclinação nos espectros denotando filmes pouco hydrogenados. Os espectros revelam a amostra DLC 10%N<sub>2</sub> com maior inclinação, como pode ser observado na Figura 4.21. Para o filme de DLC sem a diluição de nitrogênio a concentração teórica de hidrogênio foi de 26,6%, embora não existam registros do uso da equação para filmes nitrogenados a inclinação deste espectro pode ser a referência para análise de hidrogênio presente. Ainda se faz necessária a caracterização por outros métodos para mensurar a concentração de hidrogênio nos demais filmes.

A tabela 4.7 apresenta a posição da banda G, encontradas por espectroscopia Raman para os diferentes filmes. As bandas G apresentaram alteração de posicionamento gradual para maiores números de onda com o aumento da diluição de nitrogênio. As posições das bandas e suas intensidades apresentaram mudanças pouco significativas, indicando a alteração sutil na estrutura do filme. Observa-se que com o aumento da concentração de nitrogênio, ocorre a mudança da posição da banda G para maiores números de onda. Isto indica uma menor amorfização da banda G, ou ainda, maior quantidade de clusters  $sp^2$  em relação ao filme de a-C:H (amostra DLC) que apresenta o centro assimétrico de sua banda em  $1544\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 4.7– Deslocamento Raman da banda G (comprimento de onda 514 nm)

Amostra	Posição da Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )
DLC	1544
DLC 10%N	1539
DLC 20%N	1543
DLC 30%N	1547
DLC 40%N	1550
DLC 50%N	1553
DLC 60%N	1554

A Tabela 4.8 apresenta os resultados encontrados para o Raman das amostras. A partir dessa análise foi possível verificar que a incorporação de nitrogênio diminui de maneira gradual a amorfização da banda gráfica, uma vez que esta se desloca para maiores números de onda. Por meio da equação proposta por Casiraghi (2005) foi encontrada a concentração atômica de hidrogênio para o filme sem diluição de nitrogênio, a equação não foi aplicada para os demais filmes uma vez que não foram encontrados registros do uso dessa equação para filmes nitrogenados.

Tabela 4.8 – Dados obtidos dos espectros Raman para a posição da banda G (Pos. G), concentração  $I(D)/I(G)$ , inclinação do espectro ( $m$ ) e concentração teórica de hidrogênio (H) em função da concentração de nitrogênio inserido no tratamento

Amostra	DLC	DLC 10%N <sub>2</sub>	DLC 20%N <sub>2</sub>	DLC 30%N <sub>2</sub>	DLC 40%N <sub>2</sub>	DLC 50%N <sub>2</sub>	DLC 60%N <sub>2</sub>
Pos. G	1544,5	1539,2	1543,2	1547,6	1550,78	1553,7	1554,3
$I(D)/I(G)$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
$m$	4008,4	10444,0	5898,8	2858,6	5954,3	3264,0	2154,0
H%	26,6						

Por meio da análise de XPS, foi possível medir as proporções de ligações de carbono  $sp^2$  e  $sp^3$ . A Tabela 4.9 apresenta as concentrações de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  entre carbonos no filme.

Tabela 4.9 – Concentração de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  entre carbonos nos filmes produzidos

Amostra	Energia de ligação (eV)	C-C $sp^2$ (%)	Energia de ligação (eV)	C-C $sp^3$ (%)
DLC	284,1	52,61	284,7	39,1
DLC 10%N <sub>2</sub>	284,3	71,2	284,9	19,4
DLC 20%N <sub>2</sub>	284,4	80,4	285,5	13,1
DLC 30%N <sub>2</sub>	284,4	82,3	285,4	12,2
DLC 40%N <sub>2</sub>	284,4	75,6	285,6	18,6
DLC 50%N <sub>2</sub>	284,4	71	285,5	18,6
DLC 60%N <sub>2</sub>	284,4	66,8	285,4	19,4

Pode ser verificado que com o aumento das ligações híbridas  $sp^2$  ocorreu o decréscimo das ligações  $sp^3$  entre carbonos. Observa-se um decréscimo considerável da proporção de ligações híbridas  $sp^3$  entre carbono ao se comparar o filme a-C:H com o filme a-C:H(N). Também, este comportamento ocorreu, ao serem analisados os filmes a-C:H(N), para as amostras com 20 e 30% de nitrogênio diluído durante o processo de deposição. A diminuição das ligações híbridas  $sp^3$  entre carbonos favorece a adesão do filme no substrato (VANDEVELDE, 2000)

A concentração atômica de carbono, de nitrogênio incorporado ao filme e de oxigênio residual foram medidas por XPS, conforme pode ser observado na Tabela 4.10.

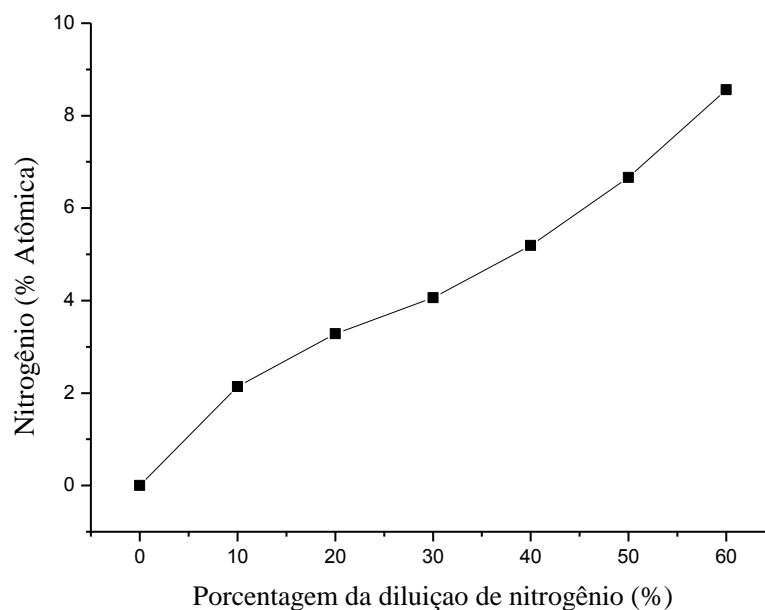
Tabela 4.10- Concentração atômica de carbono, oxigênio e nitrogênio medidas por XPS nos filmes de a-C:H e a-C:H(N)

Amostra	C (% Atom.)	O (% Atom.)	N (% Atom.)
DLC	94,6	5,4	0
DLC 10%N	89,2	8,7	2,1
DLC 20%N	89,2	7,5	3,3
DLC 30%N	91,1	4,8	4,1
DLC 40%N	88,6	6,2	5,2
DLC 50%N	86,8	6,6	6,7
DLC 60%N	86,5	4,9	8,6

Observa-se o aumento do nitrogênio incorporado no filme com a maior proporção de nitrogênio diluído durante o processo de deposição. É possível verificar também a presença de oxigênio no filme, a qual se explica pelo fato dos filmes possuírem ligações pendentes em sua superfície, que ao sair do ambiente de baixa pressão do reator para a atmosfera rica em oxigênio, estabelece ligações com este elemento (D'AGOSTINO, 2008).

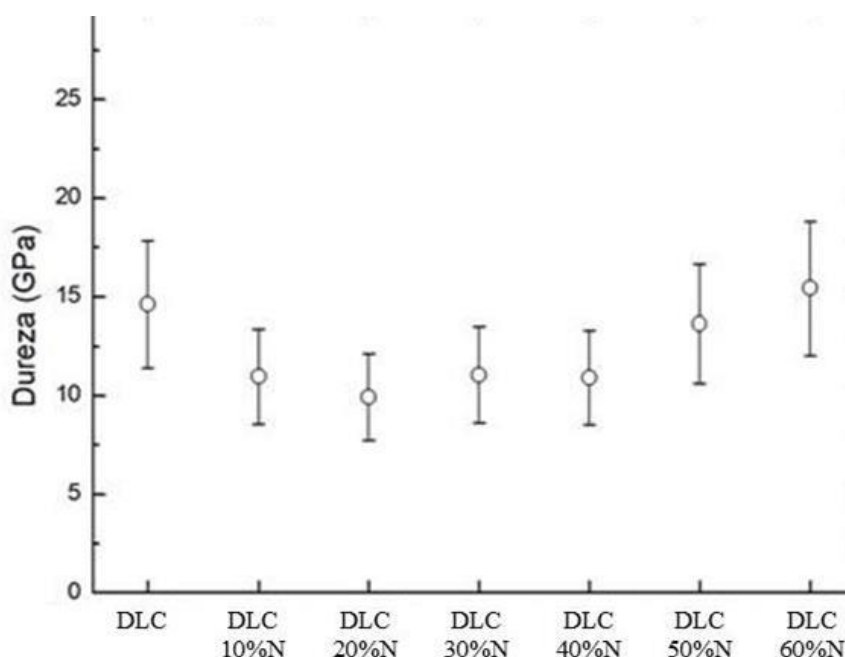
É possível verificar que a diluição de 10 % de nitrogênio no metano com o fluxo total de gases de 40 sccm foi responsável por incorporar aproximadamente 2% de  $N_2$  ao filme produzido. O aumento da incorporação de nitrogênio em porcentagem atômica no filme formado foi linear. A Figura 4.22 apresenta a incorporação de nitrogênio (% atômica) no filme em função da diluição de nitrogênio na deposição.

Figura 4.22 – Incorporação de nitrogênio ao filme em função da diluição de nitrogênio na deposição



A Figura 4.23 apresenta as durezas encontradas para os filmes de a-C:H e a-C:H(N).

Figura 4.23 – Dureza dos filmes em função da concentração de nitrogênio diluído no processo de deposição



A dureza dos filmes que foi medida empregando a técnica de nanoindentação no substrato de titânio com filme de DLC, evidenciou que a incorporação de nitrogênio não tem influência de forma significativa na dureza dos filmes de DLC. Talvez este resultado esteja relacionado com a sensibilidade do método, e este precisa ser mais bem estudado.

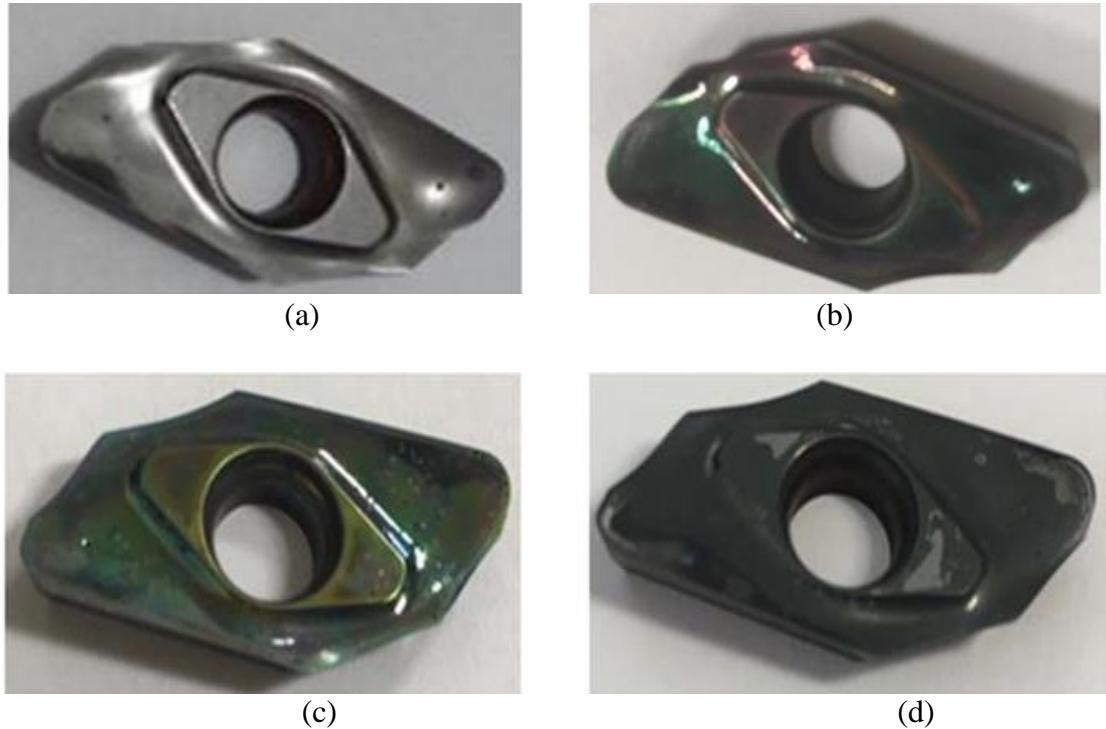
#### 4.4 Ensaios de Usinabilidade para os Filmes de a-C:H e a-C:H(N)

Para o estudo da usinabilidade das ferramentas de corte com e sem deposição de filme de a-C:H e a-C:H(N), foram empregadas as amostras com deposição de filme DLC, DLC 20%N<sub>2</sub>, DLC 30%N<sub>2</sub> e DLC 40%N<sub>2</sub>. As deposições se deram com os parâmetros empregados já citados na Tabela 3.5 – Parâmetros das deposições de a-C:H e a-C:H(N).

A coloração e uniformidade dos filmes podem ser observados na Figura 4.24. Apesar do filme tratado com 40% de N<sub>2</sub> (Figura 4.24(d)) apresentar delaminação, o filme se manteve aderente nas arestas da ferramenta, região importante para o processo de usinagem.



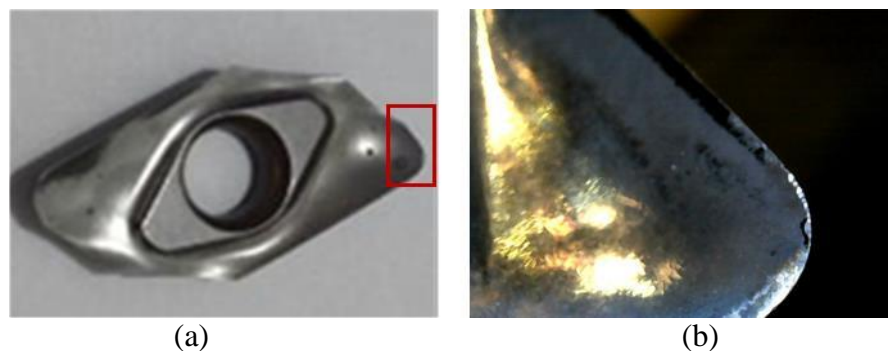
Figura 4.24 – Fotos das ferramentas de corte com a deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) : (a) ferramenta polida filme de DLC, (b) ferramenta com filme a-C:H, (c) ferramenta com filme a-C:H 30% N<sub>2</sub> e (d) ferramenta com filme a-C:H 40% N<sub>2</sub>



Para as amostras apresentadas na Figura 4.24 os parâmetros utilizados foram descritos no subtítulo 4.3.2. Na amostra da Figura 4.24(d) ocorreu delaminação pontual do filme na amostra, porém a delaminação comprometeu apenas uma aresta de corte, sendo ainda possível utilizar um dos lados da amostra no ensaio de usinagem.

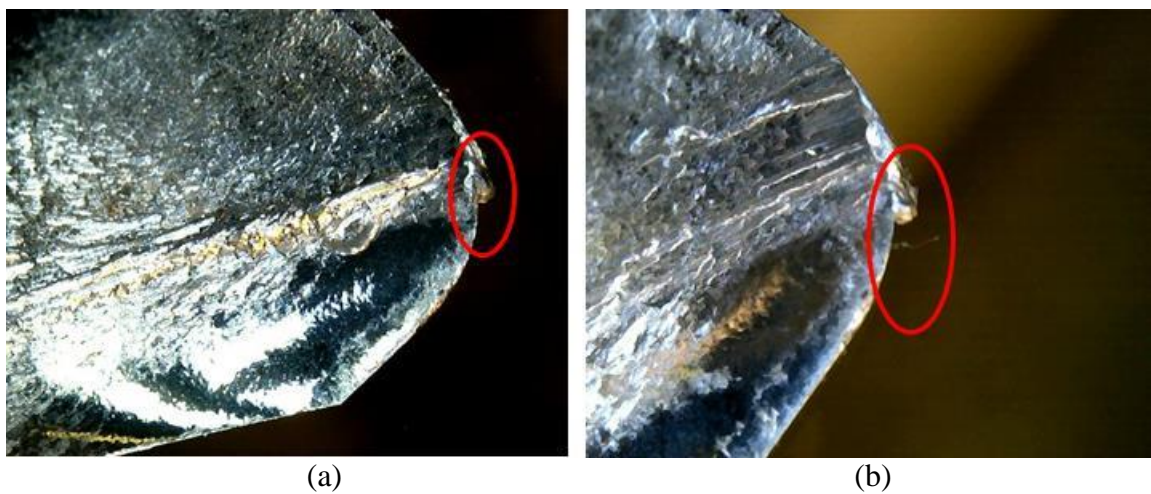
A ferramenta de corte sem deposição de filme apresentou adesão de partículas de alumínio após 1 metro linear de usinagem, conforme pode ser observado na Figura 4.25.

Figura 4.25 - Ferramenta de corte polida sem deposição de filmes após 1 metro linear de usinagem: (a) ferramenta de corte e (b) aumento da aresta de corte com adesão de alumínio



Após 2,9 metros lineares do ensaio de fresamento utilizando a ferramenta sem a deposição do filme de DLC, observa-se a superfície de saída da ferramenta recoberta de partículas de alumínio e uma aresta postiça no flanco principal desta, com espessura de 0,2 mm e 1,5 mm de comprimento, conforme pode ser vista na Figura 4.26.

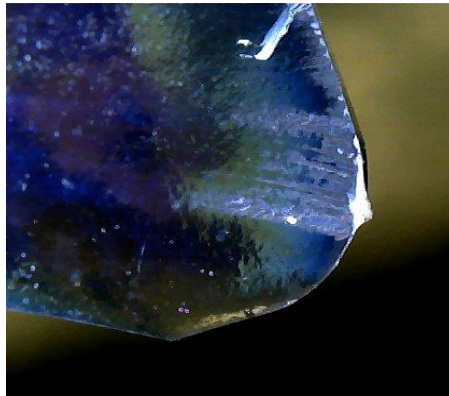
Figura 4.26 – Camada de alumínio na superfície de saída e aresta postiça após 2,9 metros lineares de usinagem na ferramenta sem a deposição de filme: superfície de saída recoberta com alumínio do corpo de prova com aresta postiça (a) e aumento da aresta de corte com adesão de aresta postiça (b).



Após 6,2 metros lineares do ensaio foram detectadas variações dimensionais de 0,2 mm no corpo de prova. O ensaio para a ferramenta sem filme depositado foi interrompida com 6,2 metros lineares após a movimentação do corpo de prova, decorrente da resistência ao corte advinda da aresta postiça.

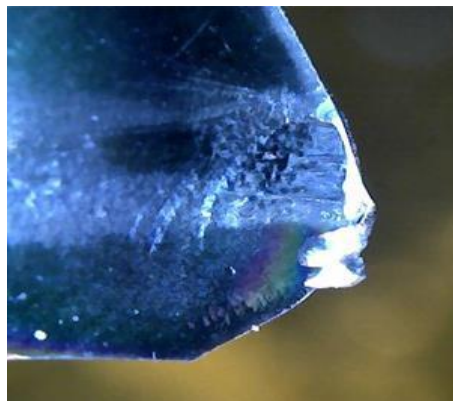
A ferramenta de corte com deposição de filme DLC apresentou uma pequena adesão do substrato do corpo de prova após 1 metro linear de usinagem. A Figura 4.27 apresenta a adesão de 0,2 mm de espessura por 1,0 mm de comprimento, medidas obtidas com paquímetro.

Figura 4.27 – Adesão de aresta postiça na amostra *DLC* após 1 metro linear de usinagem



Após 5,7 metros de usinagem a aresta postiça tem crescimento e não existe adesão do substrato de alumínio na região da superfície de saída. A adesão da aresta postiça resultou em melhor acabamento superficial, provavelmente devido à fusão do material com a área de contato da peça usinada. A alteração geométrica da aresta de corte resultou em alterações dimensionais no corpo de prova de 0,1 mm. A Figura 4.28 apresenta a adesão descrita.

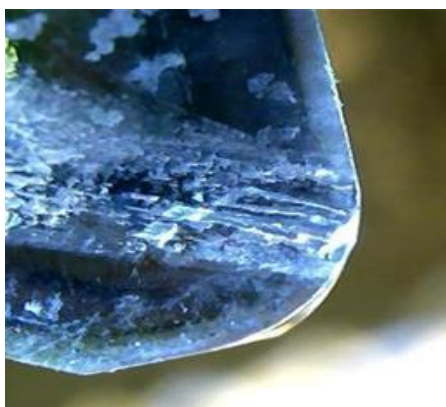
Figura 4.28 – Crescimento da aresta postiça de corte *DLC* após 5,7 metros lineares de usinagem



Após 9,7 metros lineares de corte o ensaio foi interrompido decorrente de alterações dimensionais de 0,3 mm no corpo de prova.

A ferramenta de corte com revestimento  $\text{DLCN } 20\% \text{N}_2$  apresentou, após 1 metro de usinagem linear, a delaminação localizada do filme, porém não foi verificada adesão do substrato do corpo de prova à ferramenta, como pode ser observado na Figura 4.29.

Figura 4.29 - Delaminação do filme de DLC20%N<sub>2</sub> após 1 metro linear de usinagem



Após 3,2 metros lineares de ensaio a aresta de corte apresentou adesão de alumínio sobre a maior parte da superfície de saída, mas não ocorreu o crescimento representativo da aresta postiça como pode ser observado na Figura 4.30.

Figura 4.30 - Adesão de alumínio na superfície de saída da ferramenta com filme DLC 20%N<sub>2</sub> após 3,2 metros lineares de usinagem



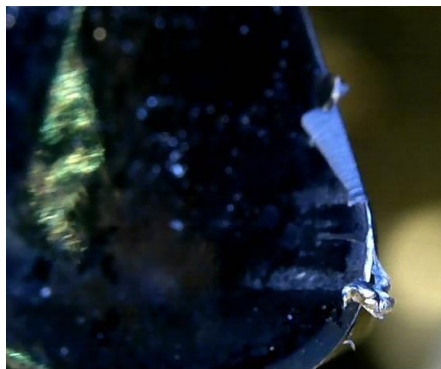
Foi observado que após 5,7 metros lineares de ensaio a aresta de corte postiça atingiu a dimensão de 0,3 mm de espessura e 2,2 mm de largura. A Figura 4.31 mostra a foto da aresta postiça nesse estágio de crescimento.

Figura 4.31 – Aresta postiça na ferramenta com filme DLC20%N<sub>2</sub> após 5,7 metros lineares de usinagem



A ferramenta com filme DLC 30%N<sub>2</sub> apresentou adesão de aresta postiça com a dimensão de 0,2 mm após 3,2 metros lineares de usinagem, porém não apresentou alteração dimensional para o corpo de prova até esta etapa da medição. A adesão da aresta de corte pode ser verificada na Figura 4.32.

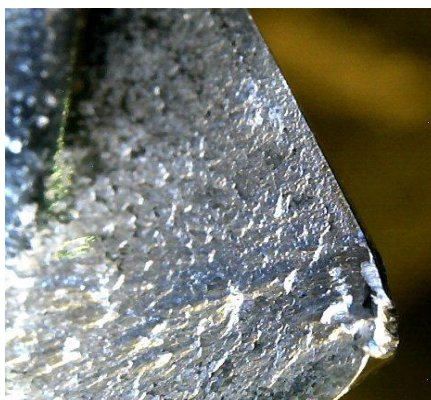
Figura 4.32 – Aresta postiça na ferramenta com filme DLC 30%N<sub>2</sub> após 3,2 metros lineares de usinagem



Após decorridos 9,9 metros lineares de usinagem, a aresta postiça manteve a dimensão de 0,2 mm e toda superfície da ferramenta apresentou a adesão de alumínio do corpo de prova. Foi verificada alteração dimencional de 0,3 mm do corpo de prova e foi determinado o fim de vida útil para esta ferramenta. A Figura 4.33 apresenta a adesão severa do material do corpo de prova na superfície da ferramenta.

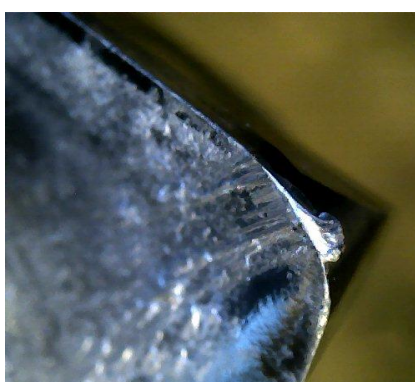


Figura 4.33 – Ferramenta com adesão severa de alumínio da amostra DLC 30%N<sub>2</sub> após 9,9 metros lineares de usinagem



A ferramenta com a deposição de DLC 40%N<sub>2</sub> apresentou adesão de alumínio em toda sua superfície após 1,9 metros lineares de usinagem, porém sem alteração dimensional ao corpo de prova. A rugosidade média (Ra) para o corpo de prova, encontrada ao final do ensaio em 6,3 metros lineares de usinagem foi de 1,4 mm (Ra). O fim da vida útil da ferramenta foi determinado devido a alteração dimensional do corpo de prova em 0,3 mm. A Figura 4.34 mostra a foto da aresta postiça formada na ferramenta após 1,9 metros lineares de usinagem.

Figura 4.34 – Ferramenta com adesão severa de alumínio filme DLC 40%N<sub>2</sub> após 1,9 metros lineares de usinagem



Conforme pode ser observado na Tabela 4.11, as amostras que apresentaram resultados de maior relevância para o ensaio de usinagem foram as DLC e DLC 20%N<sub>2</sub>, as quais apresentaram maior vida útil durante o ensaio. A amostra que produziu a melhor rugosidade no corpo de prova foi a DLC 20%N<sub>2</sub>, com Ra de 0,56 mm.

Tabela 4.11 - Resultados para o material removido em metros lineares, vida útil, alteração dimensional, tamanho da aresta postiça e rugosidade média obtida no corpo de prova.

Amostra	Material removido (m)	Vida útil (min.)	Alteração dimensional (mm)	Aresta postiça (mm)	Acabamento (Ra mm)
Sem filme	6,2	8,6	0,2	0,7	1,6
DLC	9,7	13,4	0,3	0,5	1,0
DLC 20%N <sub>2</sub>	8,1	11,2	0,3	0,3	0,6
DLC 30%N <sub>2</sub>	7,2	9,9	0,3	0,2	1,3
DLC 40%N <sub>2</sub>	6,3	8,7	0,3	0,2	1,4

Os filmes de a-C:H e a-C:H(N) produzidos apresentaram resultados positivos no ensaio de usinabilidade. O filme da amostra DLC apresentou maior tempo de usinagem, tempo de 13,4 minutos. O filme da amostra DLC 20%N<sub>2</sub> apresentou sua vida útil de 8,1 metros lineares de usinagem, indicando que mesmo um filme relativamente fino (espessura de aproximadamente 3724Å) ainda pode apresentar uma maior vida útil quando comparada a amostra sem deposição. A amostra de DLC 20%N<sub>2</sub> ainda apresentou a menor rugosidade produzida no corpo de prova, em comparação com os outros filmes produzidos.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em relação à limpeza física por sputtering mostraram a importante influência da limpeza efetiva do substrato para adesão do filme. No processo de limpeza, as variáveis analisadas foram a pressão, a concentração de hidrogênio e a potência aplicada. Foi observado por análise visual das amostras que, quando a pressão total dos gases foi maior, a limpeza foi mais uniforme abrangendo toda extensão das amostras. Além disso, as análises por EDS mostraram que as amostras tratadas em pressões próximas a 1 Torr possuem maior concentração residual de oxigênio. Ainda embasado nos dados obtidos empregando a técnica de EDS foi possível concluir que a adição do hidrogênio no processo de limpeza física por sputtering resultou na melhor condição para a remoção dos óxidos presentes na superfície da amostra estudada, uma vez que o hidrogênio faz ligações com os óxidos presentes na superfície da liga de titânio promovendo a remoção deste. A melhor condição para o tratamento de limpeza, onde se combinou a uniformidade do tratamento e a remoção dos óxidos da superfície, foi obtida a partir da concentração de hidrogênio e argônio em partes iguais em uma pressão de trabalho de 2 torr.

Sobre o filme de intercâmara de silício foi concluído que a pressão de  $3,7 \times 10^{-1}$  Torr foi responsável pela maior uniformidade, verificada por avaliação visual, para o filme produzido. Como pode ser observado por meio do EDS, o tempo de tratamento também reflete na concentração de oxigênio difuso no filme de intercâmara. Ainda foi possível concluir que a amostra que apresentou as melhores condições para as deposições posteriores do filme de a-C:H e a-C:H(N), foi encontrada na amostra a-Si 3,7T120-15M, provavelmente devido à presença da banda C-H em  $2920 \text{ cm}^{-1}$  presente no filme de intercâmara, banda com estrutura semelhante à encontrada nos filmes de a-C:H e a-C:H(N). A análise da perfilometria do filme obtido sobre o substrato de vidro apresentou o aumento da espessura do filme em função do tempo de deposição do filme e pressão total dos gases. A partir da perfilometria pode ser concluído que os filmes de intercâmara de silício apresentaram baixa rugosidade e boa uniformidade.

O filme de a-C:H foi reproduzido de forma satisfatória levando em conta o trabalho realizado por Almeida (2017), sendo observada, a partir da avaliação visual, a coloração negra típica dos filmes DLC. Ainda foi verificado por meio do espectro o grupo funcional C-H<sub>2</sub>, carbono com ligações hibridizadas sp<sup>3</sup> com concentração de 39%, concentração



teórica de hidrogênio de 26% e dureza de 14 GPa. Este resultado indica a reprodução do filme de a-C:H duro.

Em relação à formação do filme de a-C:H(N) foi observada a diminuição da taxa de crescimento do filme em função do nitrogênio diluído. Para obter o filme de a-C:H(N) com espessura similar ao filme de a-C:H, foi necessário aumentar em aproximadamente 33% o fluxo total dos gases. De acordo com a coloração e espessura do filme foi possível concluir que o filme presente na amostra depositada a 30 sccm é majoritariamente o filme de intercâmara de silício amorfo. A análise do FTIR mostrou que o tratamento a partir do fluxo total dos gases de 30 sccm (amostra DLC 20N150W) não apresentou as bandas características de C-H em  $2920\text{ cm}^{-1}$ . Para o filme encontrado na amostra DLC 20N180W (40 sccm) pode ser encontradas as bandas características de C-H, bem como bandas nitrogenadas. O Raman mostrou as bandas D e G características dos filmes de DLC. Portanto o filme depositado pode ser classificado como filme de a-C:H(N).

A partir dos estudos a respeito da incorporação de nitrogênio aos filmes de a-C:H(N) foram verificadas que para diluições de 10 e 20% de nitrogênio ocorreu à diminuição da taxa de deposição em comparação com o filme sem incorporação de nitrogênio. Por meio da análise do FTIR pode ser dito que a variação na diluição de nitrogênio resultou em diferentes grupos funcionais nitrogenados e bandas C-H. As análises das posições das bandas D e G do Raman apresentaram a diminuição de sítios  $sp^3$  em filmes realizados com a adição do nitrogênio. Pode ser concluído também que o aumento da concentração de nitrogênio na diluição total dos gases promove o aumento linear da incorporação deste elemento no filme produzido. Ainda a incorporação de nitrogênio não causou variações significativas nas durezas estudadas dos filmes.

Nos ensaios de usinagem foi possível observar que o filme de a-C:H depositado sobre a ferramenta de corte apresentou o melhor resultado em de vida útil. Entre os filmes nitrogenados, o filme com diluição de 20%  $N_2$  no meio de tratamento apresentou a maior vida útil, ainda apresentando a menor rugosidade média ( $R_a$ ) superficial encontrada no corpo de prova, de 0,6 mm.

## 6 REFERÊNCIAS

ADACHI, K.; KATO, K. **Tribology of Carbon Nitride Coatings**. In: DONNET, C.; ERDEMIR, A.. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2008. p. 331-369.

AISENBERG, Sol; CHABOT, Ronald. **Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon**. *Journal Of Applied Physics*, [s.l.], v. 42, n. 7, p.2953-2958, jun. 1971. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1660654>.

ALMEIDA, L. S. **Deposição de Filme de Carbono Tipo Diamante (DLC) em Ti6Al4V Tratados Superficialmente via PECVD**. Sorocaba: Fatec, 2017.

ANDERS, A. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. New York: John Wiley & Sons, 2000.

ANOIKIN, E. V. et al. Nanoscale scratch resistance of ultrathin protective overcoats on hard magnetic disks. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.1741-1744, maio 1998. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.581294>.

ASHFOLD, M. N. R. et al. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.21-30, jan. 1994. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/cs9942300021>.

AZZI, M. et al. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 3986–3994, 2010.

BAPTISTA, D. L. **Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes de C/sub 60/, [alfa]-C e [alfa]-C:H**. 2003. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BHATTACHARYYA, S.; CARDINAUD, C.; TURBAN, G. Spectroscopic determination of the structure of amorphous nitrogenated carbon films. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 83, n. 8, p.4491-4500, 15 abr. 1998. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367211>.

BARROS, R. C. M. et al. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I . Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.317-325, mar. 2005. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000200024>.

BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, p. 214-225, 2014

BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, [s.l.], v. 56, n. 9, p.930-933, 3 mar. 1986. **American Physical Society (APS)**. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.56.930>.

BUENO, J. E. **Caracterização do diamante CVD depositado sob atmosfera com adição de baixa concentração de N<sub>2</sub>**. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratingueta, 2007.

CAMPOS, R. A. **Estudos da deposição de filmes de diamante CVD sobre carboeto de tungstênio, com interface controlada de boreto**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais, Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://mtc-m16c.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/04.08.18.33/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2017.

CAPOTE, G. et al. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 4011-4017, 2008.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, [s.l.], v. 72, n. 8, p.1-14, 1 ago. 2005. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.72.085401>.

CEMIN, F. **Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercadas contendo silício**. 2015. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

CHEN, H et al, Growth of diamond films on stainless steel. **Thin Solid Films**, [S.l.], v. 212, 1992.

COLLISON, W. Z.; NI, T. Q.; BARNES, M. S. "Studies of the low-pressure inductively-coupled plasma etching for a larger area wafer using plasma modeling and Langmuir probe", **Journal Of Vacuum Science & Technology**. A., v. 16, n. 1, pp. 100-107, 1998

COSTA, M. E. H. M. **Propriedades estruturais, mecânicas, tribológicas e estabilidade térmica de filmes de carbono amorfo fluorado depositados por PECVD**. 2005. 92 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

CRESPI, A. et al. Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature. **Vacuum**, [s.l.], v. 144, p.243-246, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.038>.

CRUZ D. et al. Projeto, construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. In press, 2018.

D'AGOSTINO, R., et al. **Advanced Plasma Technology**. 1<sup>a</sup>. ed. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2008.

DAI, M. et al. The cutting performance of diamond and DLC-coated cutting tools. **Diamond And Related Materials**, [s.l.], v. 9, n. 9-10, p.1753-1757, set. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0925-9635\(00\)00296-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-9635(00)00296-x).

DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v. 226, p. 30-34, 1993

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acessoem: 15 ago. 2017.

DERAKHSHANDEH, M. R. et al. Diamond-like carbon-deposited films: a new class of biocorrosion protective coatings. **Surface Innovations**, [s.l.], p.1-11, 12 abr. 2018. Thomas Telford Ltd..<http://dx.doi.org/10.1680/jsuin.18.00002>.

DINIZ, A. E. **Tecnologia de usinagem**. 8. ed. São Paulo: Artliber, 2013.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. (Eds.). **Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and Applications**. Springer, 2008

ESPINOZA, V. A. A. **Incorporação superficial de nitrogênio em filmes DLC tratados em plasma de radio frequência**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Física, Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca\\_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=3884@1](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=3884@1)>. Acessoem: 15 ago. 2017.

FONTAINE, J.; DONNET, C.; ERDEMIR, A.. **Tribology of Carbon Nitride Coatings**. In: DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2008. p. 139-154.

FERRARESI, D. **Fundamentos da usinagem dos metais**. São Carlos: Blücher, 1969.

FORSICH, C.; HEIM, D.; MUELLER, T. Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrided and postoxidized steel deposited by DC-PACVD. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 521-525, 2008

FRANCESCHINI, D. F.; FREIRE, F. L.; SILVA, S. R. P..Influence of precursor gases on the structure of plasma deposited amorphous hydrogenated carbon–nitrogen films. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 68, n. 19, p.2645-2647, 6 maio 1996. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.116268>.

FRANCESCHINI, D.F.. Plasma-depositada-C(N): H films. **Brazilian Journal Of Physics**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.517-526, 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-97332000000300007>.

FREIRE, F. L. Amorphous Hydrogenated Carbon-Nitrogen Films Deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. **Japanese Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 36, n. 17, p.4886-4892, 30 jul. 1997. Japan Society of Applied Physics. <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.36.4886>.

FREIRE, F. L. **Amorphous Hydrogenated Carbon Films Deposited by PECVD: Nitrogen Incorporation during Film Growth and by Plasma Surface Processing**. Aip

Conference Proceedings, [s.l.], v. 36, n. 7, p.4886-4892, jul. 1997. AIP. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1593938>.

FUKUI, H. et al. Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 187, n. 1, p.70-76, out. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.014>.

GUERINO, M. **Utilização de filmes de carbono tipo-dimante nitrogenados e fluorados como materiais eletrônicos**. 2008. 119f. Tese de doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

GONZÁLEZ, D. C. L. **Estudo da Aderência e do Coeficiente de Atrito de Filmes de DLC em Ti-6Al-4V com Deposição de Interface de Silício para Aplicação Espacial**. 2017. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais, Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Inpe, São José dos Campos, 2017.

GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**. v. 8, n. 2-5, p. 428-434, 1999.

HSIEH J.H., C. LI. Effects of hollow cathode and Ar/H<sub>2</sub> ratio on plasma cleaning of Cu leadframe. **Surface and technology**. 101-103, 2006.

HANNAY, J. B. On the Artificial Formation of the Diamond. **Proceedings Of The Royal Society Of London**, [s.l.], v. 30, n. 200-205, p.450-461, 1 jan. 1879. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rspl.1879.0144>.

HELLGREN, N. et al. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN<sub>x</sub> thin films by reactive magnetron sputtering. **Physical Review B**, [s.l.], v. 59, n. 7, p.5162-5169, 15 fev. 1999. **American Physical Society** (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.59.5162>.

HORIUCHI, T. et al. Evaluation of Adhesion and Wear Resistance of DLC Films Deposited by Various Methods. **Plasma Processes And Polymers**, [s.l.], v. 6, n. 6-7, p.410-416, 18 jul. 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200930004>.

HORNYAK, G. L. et al. Nanoscience: Introduction. In: HORNYAK, Gabor L. et al. **Introduction to Nanoscience & Nanotechnology**. Boca Raton: Crc Press, 2009. Cap. 1. p. 25-30.

HORNYAK, G. L. et al. The Material Continuum: Two-Dimensional Materials. In: HORNYAK, G. L. et al. **Introduction to Nanoscience& Nanotechnology**. Boca Raton: Crc Press, 2009. Cap. 7. p. 371-372.

IRMER, G.; DORNER-REISEL, A.. Micro-Raman Studies on DLC coatings. **Advanced Engineering Materials**, [s.l.], v. 7, n. 8, p.694-705, ago. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200500006>.

ITOH, M. ; SUDA, Y. ; BRATESCU, M. A. ; SAKAI, Y. Plasma-assisted pulsed laser deposition of carbon films: effect of oxygen plasma on amorphous carbon film etching. **Thin Solid Films**, v. 506-507, p. 96-100, 2006.

JIAO, C. Q et al., Ion chemistries in hexamethyldisiloxane, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 23, 2005

JESUS, E. R. B. **Ferramentas de usinagem em aço rápido AISI M2 obtido por conformação por “spray”**. 2004. 207 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

JONES B.J. Argon plasma treatment techniques on steel and effects on diamond-like carbon structure and delamination. **Diamond & Related Materials**, 23 June 2011. Elsevier

KHANIS, N. H. et al. amorphous carbon template. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 138, n. 2-3, p.514-518, mar. 2013  
BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.012>. . Elsevier

KÜPPERS, J. The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material. **Surface Science Reports**, [s.l.], v. 22, n. 7-8, p.249-321, jan. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729\(96\)80002-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729(96)80002-1).

LATTELA et al. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C: H. **Nanoindentation In Materials Science**, [s.l.], v. 200, n. 8, p.179-200, 17 out. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/50278>.

LAZAR, G. et al. Infrared absorption properties of amorphous carbon films. **Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials**. România, p. 647-652. abr. 2005.

LEYENDECKER, T. et al. The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.175-178, nov. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90142-j](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(91)90142-j).

LI, Q.; WANG, F.; ZHANG, L. Study of colors of diamond-like carbon films. **Science China Physics, Mechanics And Astronomy**, [s.l.], v. 56, n. 3, p.545-550, 13 fev. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11433-013-5002-z>.

LIMA, M. M. de et al. Coefficient of thermal expansion and elastic modulus of thin films. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 86, n. 9, p.4936-4942, nov. 1999. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.371463>.

LIU, A. Y.; COHEN, M. L.. Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science*, [s.l.], v. 245, n. 4920, p.841-842, 25 ago. 1989. **American Association for the Advancement of Science** (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.245.4920.841>.

LIU, A. Y. et al. A triangular section magnetic solenoid filter for removal of macro- and nano-particles from pulsed graphite cathodic vacuum arc plasmas. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 200, n. 7, p.2243-2248, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.032>.

LOPES, B. et al. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films. In: NEMECEK, J. **Nanoindentation in Materials Science**. 1ª. ed. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 8, p. 179-202.



LOPES, N. C. F. **Estudo da interface termodifundida de carboneto de vanádio para a deposição de filmes de diamante CVD sobre aços.** 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Graduação em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais, Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2014. Disponível em: <<http://www.biblioteca.uesc.br/biblioteca/btd/201270057D.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2017.

MARINS, N. M. S. **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C:H.** 2010. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materiais, Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Science, Applications and Technology.** Los Angeles: William Andrew Publishing, 2009.

MARTINATTI, J. F. **Efeito protetivo produzido pela aplicação de um filme de carbono amorfo na superfície de um ferramental para conformação.** 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/99723>>. Acesso em: 15 ago. 2017.

MASOUNAVE, J. et al. An experimental design for surface roughness and built-up edge formation in lathe dry turning. **International Journal Of Quality Science**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.167-180, set. 1997. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/13598539710170803>.

MICHLER, T. et al. DLC Films deposited by bipolar pulsed DC PACVD. **Diamond And Related Materials**, [s.l.], v. 7, n. 2-5, p.459-462, fev. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0925-9635\(97\)00236-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-9635(97)00236-7).

MOORE, J.; LIN, J.; PARK, In-work. Nanostructure and Nanocomposite thin Films: Processing Techniques and Principles. In: HORNYAK, G. L. et al. **Introduction to Nanoscience& Nanotechnology.** Boca Raton: Crc Press, 2009. Cap. 21. p. 1109-1143.

MORI, H; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon–Si coatings and its tribological properties. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 149, n. 2-3, p.224-229, jan. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(01\)01449-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(01)01449-9).

MOTTA, E.F.; PEREYRA, I. Amorphous hydrogenated carbon-nitride films prepared by RF-PECVD in methane–nitrogen atmospheres. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 338-340, p.525-529, jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.034>.

NASCENTE, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, pp. 145-150, 2005.

NOTHE, M. et al. Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers. **Applied Surface Science**, v. 179, p. 122-128, 2001

NIU, J. et al. Deposition of hydrogenated amorphous carbon nitride films by dielectric barrier discharge plasmas. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 256, n. 22, p.6887-6892, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.106>.

OTHMAN, M. et al. Effects of rf power on the structural properties of carbon nitride thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 519, n. 15, p.4981-4986, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.065>.

PAPAKONSTANTINO, P.; LEMOINE, P.. Influence of nitrogen on the structure and nanomechanical properties of pulsed laser deposited tetrahedral amorphous carbon. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, Northern Ireland, v. 2001, n. 13, p.2971-2997, fev. 2001.

PENG, X. L.; CLYNE. T. W. Mechanical stability of DLC films on metallic substrates Part II – Interfacial toughness, debonding and blistering. **Thin Solid Films**. v. 312, n. 1-2, p. 219-227, 1998.

PETRY, E. R. **Efeito da temperatura na estrutura físico-química de intercamadas depositadas a partir de HMDSO para adesão de DLC em aço**. 2016. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Materiais, Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

PRIOLI, R. et al. Atomic force microscopy of amorphous hydrogenated carbon–nitrogen films deposited by radio-frequency-plasma decomposition of methane–ammonia gas mixtures. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [s.l.], v. 14, n. 4, p.2351-2355, jul. 1996. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.580021>.

QUINTO, D. T. Technology perspective on CVD and PVD coated metal-cutting tools. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 14, n. 1-3, p.7-20, jan. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0263-4368\(96\)83413-5](http://dx.doi.org/10.1016/0263-4368(96)83413-5).

RIEDEL, R. Novel Ultrahard Materials. **Advanced Materials**, v. 6, n 7-8, p. 549-560, 1994.

ROBERTSON, J. Deposition mechanisms for promoting sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 2, p. 984-989, 1993.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science And Engineering: R**, [s.l.], v. 37, n. 4-6, p.129-281, 24 maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0).

ROBERTSON, J.. Amorphous carbon. **Advances In Physics**, [s.l.], v. 35, n. 4, p.317-374, jan. 1986. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00018738600101911>.

RODIL, S. E. et al. Nitrogen Incorporation into Tetrahedral Hydrogenated Amorphous Carbon. **Physica Status Solidi (a)**, [s.l.], v. 174, n. 1, p.25-37, jul. 1999. Wiley-Blackwell. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1521-396x\(199907\)174:13.0.co;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1521-396x(199907)174:13.0.co;2-3).



RODRÍGUEZ, G. C. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres**. 2003. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C.; FERNÁNDEZ, A.. Doping and Alloying Effects on DLC Coatings. In: DONNET, Christophe; ERDEMIR, Ali. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2008. p. 311-338.

SANDERS, F. H. M., On the stress in plasma-deposited a-SiC:H films, **Surface and Coatings Technology**, v. 60, 1993.

SAHA, B et al. Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds. *Journal Of Micromechanics And Microengineering*, [s.l.], v. 19, n. 10, p.1-7, 22 set. 2009. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/19/10/105025>.

SANTOS, R. J. **Síntese de filmes finos a-C:H pela técnica de implantação e deposição por imersão em plasma**. 2011. 122f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia demateriais)- UNESP, Sorocaba, 2011.

SILVA, M. A. M. et al. Limpeza a plasma para melhorar a adesão superficial de filmes de oxido de titânio. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde**, Natal, v. 2012, n. 6, p.38-46, jun. 2012.

SCHULTRICH, B. et al. Deposition of superhard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition. **Surface Coatings and Technology**. v. 98, n. 1-3, p. 1097-1101, 1198.

STOFFEL, A. K., KRONAS, W., MÜLLER B. "LPCVD against PECVD for LPCVD against PECVD for micromechanical applications. **Journal Micromech. Microeng.** 6 (1996) 1-13

TEIXEIRA, C. R. et al. **Influência da anisotropia da madeira no desgaste das ferramentas diamantadas**. In: congresso brasileiro de engenharia de fabricação,6., 2011, Caxias do Sul. Anais eletrônicos. Caxias do Sul: Furg, 2011. p. 1 - 10. Disponível em: <<http://alvarestech.com/temp/cobef2011/grima.ufsc.br/cobef2011/media/trabalhos/COF11-0225.pdf>>. Acessoem: 15 ago. 2017.

TENNANT, S. On the Nature of the Diamond. **Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London**, Esq. F. R. S., v. 87, n. 1, p.123-127, dez. 1796.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L.. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 53, n. 3, p.1126-1130, ago. 1970. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674108>.

VANDEVELDE, T. **Influence of nitrogen on the growth of diamond thin films by microwave plasma assisted Chemical Vapour Deposition**. 2000. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciencias, Hasselt University, Limburg, 2000.

VANDEVELDE, T. et al. Cutting applications of DLC, hard carbon and diamond films. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 113, n. 1-2, p.80-85, mar. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(98\)00831-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(98)00831-7).

WANG, D. et al. Deposition of diamond-like carbon films containing metal elements on biomedical Ti alloys. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 200, n. 7, p.2175-2180, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.017>.

WEI, C.; CHEN, C. H. The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1534-1540, 2008

WU, W. et al. Bonding structure and optical properties of a-CN<sub>x</sub>: H films deposited in CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> system. **Vacuum**, [s.l.], v. 83, n. 11, p.1397-1401, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.04.055>.

ZOLGHARNI, M. et al. Energy efficiency improvements in dry drilling with optimised diamond-like carbon coatings. **Diamond And Related Materials**, [s.l.], v. 17, n. 7-10, p.1733-1737, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2007.11.012>.