



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Ministério da
Ciência e Tecnologia



Otimização dos Parâmetros de Preparação de Interface para Nucleação de Filmes de DLC em Superfície de Ti6Al4V

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Amanda Rosa da Silva (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: amanda.rosa@unifesp.br

Vladimir Jesus Trava Airoidi (INPE, Orientador)
E-mail: vladimir@las.inpe.br

Julho/2013

Sumário

1.	RESUMO	3
2.	OBJETIVO.....	3
3.	INTRODUÇÃO	3
3.1.	O DLC	4
	3.1.1. Propriedades dos filmes de DLC	5
3.2.	Espectroscopia Raman.....	
3.3.	Tribologia.....	
3.4.	Ensaio de aderência	7
3.5.	Deposição de filmes de DLC	7
3.6.	O DLC como revestimento espacial	8
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1.	Preparação e limpeza dos substratos	8
4.2.	O reator	9
4.3.	Deposição dos filmes de DLC.....	10
4.4.	Caracterização dos filmes de DLC	11
	4.4.1. Perfilometria	
	4.4.2. Espectroscopia RAMAN.....	11
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
5.1.	Perfilometria óptica dos substratos	12
5.2.	Espectroscopia Raman	13
5.3.	Observações	
6.	CONCLUSÃO	17
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18

1. RESUMO

Muitos materiais, considerados privados em termos de aplicações, podem se tornar muito ricos em caso de modificações de suas superfícies, seja por incorporação de novos elementos em sua estrutura ou pela simples deposição de um material protetor, ou ainda a soma destes dois procedimentos. Neste trabalho, foi realizada a modificação de superfície por deposição de filme de DLC (Diamond-like Carbon) para transformar a superfície da liga de titânio Ti 6Al4V e de alguns aços, em geral muito usados em aplicações espaciais e industriais. Para o alcance deste objetivo, utilizou-se a técnica de deposição DC pulsada PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Com esta técnica foi possível fazer a modificação de superfície e ao mesmo tempo efetuar o deposição do filme de DLC, efetuando manobras de trocas “in situ” de gases e alteração de parâmetros de nucleação e de crescimento dos filmes de DLC. Para tanto, foram utilizadas algumas práticas laboratoriais, inicialmente com os processos de polimento de amostras e em seguida, os procedimentos e técnicas de nucleação e crescimento dos filmes de DLC e as respectivas interfaces.

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de espalhamento Raman, Perfilometria ótica e teste de riscamento.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da alta tensão durante o crescimento de DLC na aderência do filme ao substrato de liga de titânio (Ti6Al4V). Para isso foram variadas as diferença de potencial ($\Delta\phi$'s) durante as etapas de crescimento do filme de DLC. Após o crescimento as amostras foram caracterizadas quanto à qualidade, espessura e aderência do filme de DLC no substrato.

3. INTRODUÇÃO

O estudo de filmes de DLC (Diamond Like Carbon - DLC) é atualmente de grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades como baixo coeficiente de atrito, boa dureza, inércia química, baixa fricção, elevada resistência ao desgaste e a possibilidade de deposição em substratos metálicos com diferentes formas e sua vasta área de aplicação. Esses filmes são hoje utilizados como lubrificantes sólidos e como revestimentos protetores de superfícies expostas ao ambiente espacial. Uma vez que o filme de DLC é um material biocompatível, é também utilizado como revestimento de próteses ortopédicas e catéteres.

Este projeto trata do estudo e desenvolvimento de um processo para a deposição de filmes de DLC em substratos de liga de titânio (Ti6Al4V). Esse processo visa comprovar as características dos filmes de DLC e analisar os efeitos de diferentes procedimentos de deposição PEDVD.

Para isso, filmes de DLC foram depositados sobre substratos de liga de titânio (Ti 6Al4V) pela técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD).

3.1. O DLC

O DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 [1-2]. O carbono forma uma grande variedade de estruturas, cristalinas e desordenadas, por existir em três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 [1]. A Figura 1 mostra uma representação esquemática das ligações hibridizadas do carbono.

Na configuração sp^3 , como no diamante, cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital sp^3 tetragonalmente direcionado, fazendo uma forte ligação σ com o

átomo adjacente [1-3]. A configuração típica do grafite é a sp^2 , que tem número de coordenação 3. Nela, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados, formando ligações σ com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron encontra-se em um orbital π , normal ao plano das ligações σ . Esse orbital forma ligações fracas π com um ou mais orbitais π vizinhos (Figura 1). Na configuração sp^1 , dois elétrons de valência estão em orbitais σ , cada um formando ligações σ direcionadas ao longo do eixo x ($\pm x$). Os outros dois elétrons são colocados em orbitais $p\pi$, direcionados nos eixos y e z (Figura 1) [1-3].

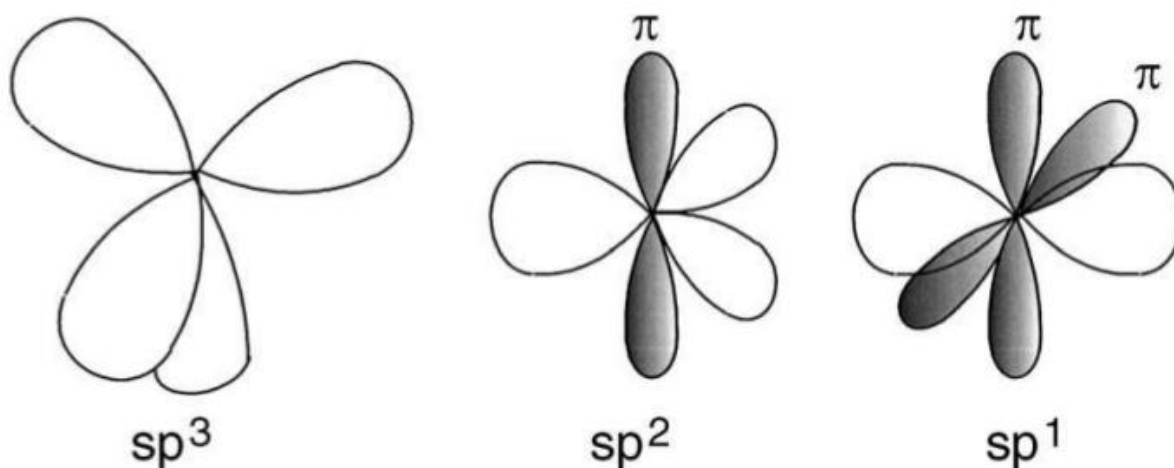


FIGURA 1: Representação esquemática das três formas de ligação do carbono. Fonte: Robertson (2002)

Os filmes de DLC contêm uma parte significativa de ligações sp^3 e sp^2 , podendo ser classificados em três grupos [4]:

- Amorfos hidrogenados (a-C:H), contendo menos de 50% de ligações sp^3 com uma pequena porcentagem de hidrogênio;
- Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C), contendo alta porcentagem de ligações sp^3 (> 70 %) e um teor mínimo de hidrogênio.
- Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H), contém menos do que 70 % de ligações sp^3 .

A Figura 2 mostra o diagrama de fase ternária mostrando os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 e de hidrogênio.

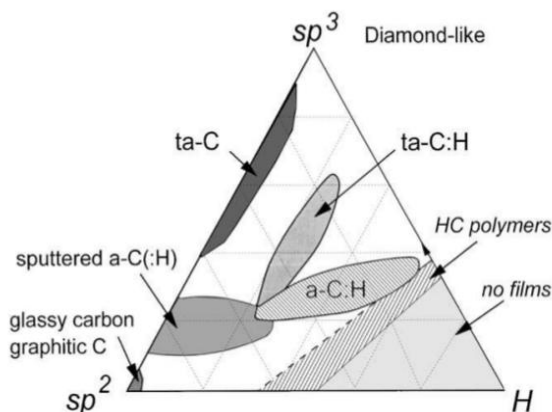


FIGURA 2: Diagrama de fase ternária das ligações em ligas de carbono amorfo hidrogenado.

3.1.1. Propriedades dos filmes de DLC

As propriedades dos filmes de DLC dependem da energia dos íons de hidrocarbonetos que bombardeiam a superfície do substrato [5]. Com o aumento da energia de impacto, os filmes de a-C:H evoluem para transparentes, com o aumento de hidrogênio na estrutura, e tornam-se materiais frágeis com características poliméricas. Tornam-se mais opaco com o aumento da espessura levando-o a assemelhar-se ao carbono vítreo. As propriedades mais importantes para o DLC, como por exemplo, a dureza e as máximas densidades, são obtidas em uma escala intermediária da energia.

Em geral os filmes de DLC possuem uma dureza em torno de 9 a 40 GPa, a qual é fortemente dependente das condições de crescimento, podendo alcançar até 80 GPa para um filme específico, o ta:C. Os filmes de DLC possuem um baixo coeficiente de atrito (COF) e são bem resistentes ao desgaste mesmo em condições de uso extremos sem a utilização de lubrificantes. O valor de COF varia entre 0,01 e 0,28 sendo sensíveis as condições ambientes, por exemplo, em vácuo, umidade e diversos gases. O COF é reduzido consideravelmente em um ambiente muito seco ou em vácuo dependendo das condições de obtenção [6]. O desgaste dos filmes de DLC é sempre bem menor do que outros materiais duros tais como SiC, Si₃N₄ e TiN, juntamente devido aos baixos coeficientes de atrito.

Os filmes de DLC são extremamente resistentes a ataque químico por ácidos e bases, porém eles são estáveis para temperaturas de até 400°C. O recozimento ocorre em 600°C, onde quase todo hidrogênio é removido tornando-se condutor, opaco e baixa dureza similar ao carbono vítreo.

3.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a estrutura de materiais como o DLC e também com relação ao seu grau de desordem [7]. Esta técnica é amplamente usada devido a sua simplicidade, ser não-destrutiva e fornecer uma informação qualitativa sobre o material estudado [1].

O diamante tem uma única banda característica centrada em 1332 cm⁻¹ e o cristal de grafite tem uma linha única centrada em 1580 cm⁻¹, denominada “G” [1]. O grafite desordenado tem uma segunda banda ao redor de 1350 cm⁻¹ chamada de “D” que está relacionada a desordem do material. Nos espectros Raman de materiais de carbono amorfo observa-se duas bandas largas denominadas de G e D, centradas por volta de 1560 cm⁻¹ e 1350 cm⁻¹, respectivamente.

A espectroscopia Raman tem sido também aplicada no estudo mais profundo de filmes de DLC [8-9]. Dos diferentes estudos realizados, tem sido encontrada certa dependência da posição e da largura das bandas D e G, assim como da razão das suas intensidades, ID/IG, com as propriedades mecânicas, estruturais e óticas dos filmes de DLC. Schwan et al (1996) definiram quatro razões para o alargamento da banda G nos filmes de a-DLC: o tamanho do aglomerado grafítico, a distribuição dos aglomerados, a influência da tensão nos filmes e a natureza das ligações químicas [10]. Nemanich et al (1988) e Shroder et al (1990) estudando filmes DLC, observaram que a concentração e o tamanho dos cristais podem influenciar na largura da banda G [11-12]. A existência de vários aglomerados de diferentes tamanhos e diferentes naturezas nos filmes de DLC pode alargar a banda. Outros autores [10,13] acharam uma dependência linear da largura da banda G com a tensão nos filmes, tanto para amostras de grafite [13], como para amostras de DLC [10]. Em princípio, essas razões podem ser as mesmas para o alargamento da banda D. A razão das intensidades das bandas D e G, ID /IG, também pode ser associada com o tamanho dos aglomerados de átomos com hibridização sp² nos filmes de carbono amorfo. Schwan et al (1996), estudando

filmes de DLC, observaram um valor máximo de ID /IG em função do tamanho e da distribuição dos aglomerados [10]. Baseados nos resultados experimentais, eles obtiveram um valor do tamanho do aglomerado ótimo para o máximo da razão ID /IG estimado em 1 nm. Eles concluíram que conhecendo-se a razão ID /IG e a largura da banda G e possível ter uma estimativa do tamanho do aglomerado em filmes de DLC.

Tamor e Vassell (1994) compararam os espectros Raman e as propriedades macroscópicas de cerca de 100 filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados usando 5 técnicas de deposição [8]. Observaram um decréscimo da posição da banda G e na razão ID /IG com o aumento da fração de átomos sp³. Ferrari e Robertson (2000) estudaram a interpretação dos espectros Raman de filmes de carbono amorfo [9]. Os dados do espectro Raman visível em carbono desordenado, amorfo e do tipo DLC foram classificados em um modelo de três estágios para mostrar os fatores que controlam a posição, a intensidade, e as larguras das bandas D e G.

3.3. Tribologia

O termo tribologia é definido como a ciência e tecnologia que se dedica ao estudo do desgaste, do atrito e da lubrificação entre duas superfícies em contato e em movimento relativo e às práticas relacionadas [20].

O desgaste contribui para a curta duração dos produtos, e o atrito contribui para o consumo de energia. Uma análise dos danos em máquinas mostra que, na maioria dos casos, as falhas e obstruções estão associadas com a interação de partes móveis, tais como engrenagens, buchas, junções, embreagens, entre outros. Milhões de dólares têm sido desnecessariamente perdidos a cada ano através do atrito, desgaste e perdas de energia. Estes são os custos diretos do atrito e do desgaste. Existem ainda gastos indiretos relacionados com perda na produção, falha no cumprimento de missões importantes, ou custos de manutenção de máquinas e equipamentos. [20].

3.4. Ensaio de aderência

O ensaio de aderência (teste de riscamento) consiste em riscar a amostra, utilizando uma ponta de diamante, com aumento constante da força até que ocorra a trinca do filme, ou aparecimento do substrato. As trincas que ocorrem no filme são monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e o aparecimento do substrato pode ser observado utilizando-se um microscópio ótico. Este teste é considerado como semiquantitativo, devido ao fato da carga crítica não ser uma medida de adesão [21]. O valor de carga onde ocorre a trinca ou a delaminação do filme é chamado de carga crítica. A Figura mostra um esquema deste teste.

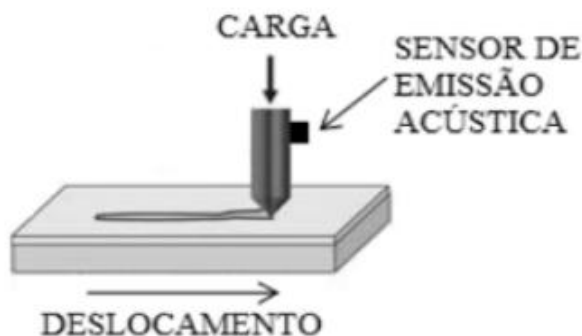


FIGURA 3:
Representação do Ensaio de Riscamento. Fonte: Costa, 2010

O valor de carga crítica é determinado através da análise da variação do coeficiente de atrito e da emissão acústica, que é o sinal emitido pelo material quando ocorrem as trincas.

3.5. Deposição de filmes de DLC

Utilizando o método de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) podem ser obtidos materiais no centro do triângulo (a-C:H e ta-C:H) da Figura 2 [4,17]. Nesse tipo de deposição, a estrutura dos filmes é composta pelos aglomerados de hibridização sp² interconectados por carbonos com hibridização sp³. Aceita-se geralmente que a adsorção química da superfície dos radicais CH₃ é a forma principal para o crescimento deste tipo de filmes [4,17].

A deposição de filmes finos de DLC pela técnica DC pulsado PECVD trata-se de uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma e deposição dos filmes de DLC nos substratos [3].

3.6. O DLC como revestimento espacial

Muitos sistemas críticos em satélites ou tecnologias de vácuo exigem relativo movimento entre superfícies de contato e, para a maioria das aplicações, requerem um coeficiente de atrito baixo e estável e baixas taxas de desgaste [18]. Em particular, esses sistemas precisam trabalhar não só em vácuo, mas também obter o mesmo desempenho em atmosfera ambiente, onde são realizados os testes e o armazenamento [18-19]. Dos vários tipos de lubrificantes sólidos, O DLC é o que mais se encaixa nessas características [18].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação e limpeza dos substratos

Para a deposição de filmes de DLC sobre substratos de liga de titânio (Ti6Al4V) houve a necessidade da preparação das amostras antes de cada deposição. Esse processo é de suma importância para o sucesso da deposição e aderência do filme de DLC à superfície dos mesmos.

Devido ao formato das amostras, se fez necessário o embutir as amostras em baquelite para tornar mais fácil e eficaz o processo de polimento. As amostras foram polidas seguindo uma sequência de lixas, de 220 à 2000 grana. Verificou-se a possibilidade de obter-se melhores resultados de deposição em amostras lixadas, mas sem polimento. Para tal, as amostras A, B e C foram polidas em feltro com pasta de diamante de 6 µm e 3 µm. As amostras D, E e F foram lixadas até a lixa de 600 grana; e as amostras G, H e I foram lixadas até a lixa de 1200 grana. Após o polimento, as amostras foram sonificadas em ultrassom e em seguida em acetona PA por 10 minutos no ultrassom. Essa limpeza é responsável pela total remoção de impurezas tais como poeira, óxidos, óleos, etc., que possam vir a comprometer a aderência dos filmes de DLC à sua superfície.

Deve-se ressaltar que as amostras sempre são limpas logo antes do processo de deposição evitando ficar expostas por um longo período ao ambiente de trabalho, podendo ser contaminadas com poeiras, umidade e óxidos.



FIGURA 4: Amostras de liga de titânio (Ti6Al4V) antes do polimento



FIGURA 5: Amostras de liga de titânio (Ti6Al4V) polidas .

4.2. O reator

O reator utilizado para a deposição dos filmes de DLC é mostrado na Fig. 6 e corresponde a uma câmara de vácuo de cerca de 200 litros de volume interno, com uma bomba difusora de 250 l/s auxiliada por uma bomba mecânica de 60 m³/h. A câmara estão acoplados medidores de vácuo do tipo Pirani, Penning e do tipo membrana capacitiva (para medida de pressão total durante os estudos de nucleação e crescimento dos filmes). A fonte de descarga utilizada foi desenvolvida na equipe e tem características especiais para garantir uma boa descarga. É possível variar a tensão de polarização desde -100V ate - 1000V, com corrente controlável desde mili-Amperes ate cerca de 5 Amperes.



FIGURA 6: Câmara de alto vácuo, de 120 litros, para o sistema de crescimento de DLC usando a técnica DC Pulsada PECVD.

4.3. Deposição dos filmes de DLC

Para verificar quais são as condições de deposição mais eficientes, realizou-se três diferentes padrões de deposição. Cada experimento foi realizado com três amostras diferentes: uma polida, uma lixada a 600 grana e outra lixada a 1200 grana. Portanto, o experimento 1 contém as amostras A, D e G; o experimento 2 contém as amostras B, E e H; e o experimento 3 contém as amostras C, F e I. A Tabela 1 ilustra cada etapa do crescimento do filme de DLC.

TABELA 1: Etapas da Deposição dos Filmes de DLC

Experimento 1: CH ₄ + SiH ₄						
Amostra (Substrato): Ti6Al4V + placa de Si tipo P						
	Gás	Tempo (h)	Pressão (torr)	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão de fundo (torr)
Limpeza	Ar	0,5	8,5.10 ⁻²	1	700	2,0.10 ⁻³
Interface Si	SiH ₄	0,5	9,5.10 ⁻²	0,5	750	2,0.10 ⁻²
Deposição	CH ₄	4	9.10 ⁻²	1	800	2,0.10 ⁻²
Experimento 2: C ₇ H ₁₆ + CH ₄ + SiH ₄						
Amostra (Substrato): Ti6Al4V + placa de Si tipo P						
	Gás	Tempo (h)	Pressão (torr)	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão de fundo (torr)
Limpeza	Ar	0,5	8,5.10 ⁻²	1	700	2,0.10 ⁻³
Interface Si	SiH ₄	0,5	9,5.10 ⁻²	0,5	750	5,0.10 ⁻²
Deposição	CH ₄	1	9.10 ⁻²	1	800	5,0.10 ⁻²
	CH ₄ + C ₇ H ₁₆	3	9,0.10 ⁻²	1	800	9,0.10 ⁻²
Experimento 3: SiH ₄ + Acetileno						
Amostra (Substrato): Ti6Al4V + placa de Si tipo P						
	Gás	Tempo (h)	Pressão (torr)	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão de fundo (torr)
Limpeza	Ar	0,5	8,5.10 ⁻²	1	700	2,0.10 ⁻³
Interface Si	SiH ₄	0,5	9,5.10 ⁻²	0,5	750	5,0.10 ⁻²
Deposição	Acetileno	4	9.10 ⁻²	1	800	5,0.10 ⁻²

4.4. Caracterização dos filmes de DLC

4.4.1. Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica foi utilizada para verificar a topografia e a rugosidade das amostras em estudo. As análises foram realizadas em 3 pontos diferentes da amostra por meio do perfilômetro óptico Wyko NT 1100, fabricado pela Veeco.

4.4.2. Espectroscopia RAMAN

A estrutura dos filmes de DLC foi estudada utilizando a espectroscopia de espalhamento Raman. As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um sistema Renishaw 2000 com um laser iônico de Ar⁺ ($\lambda = 514,5$ nm) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente 0,6 mW a área do laser de aproximadamente 10 μm^2 . O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em 1332 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no ar e a temperatura ambiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Perfilometria óptica dos substratos

A análise topográfica das amostras é muito importante para a correlação dos resultados tribológicos com as propriedades do material. Uma elevada rugosidade pode resultar em altos valores de coeficiente de atrito mascarando o real comportamento do material. A tabela 2 apresenta os valores de rugosidade aritmética (em nm) e desvio padrão das amostras após processo de polimento. Observa-se uma padronização nos resultados mantendo a reprodutibilidade das amostras em estudo. Isso se torna importante, já que os filmes de DLC são muito finos (cerca de 200nm) e acompanham a rugosidade do substrato.

TABELA 2: Valores de rugosidade (em nm) obtido através de testes realizados nas amostras de liga de titânio (Ti6Al4V) após lixamento/polimento.

Rugosidade média (nm)								
Polidas			Lixa 600			Lixa 1200		
A	B	C	D	E	F	G	H	I
14,19	14,33	12,77	186,98	168,65	172,86	171,46	156,98	149,53

TABELA 3: Valores de rugosidade (em nm) obtido através de testes realizados nas amostras de liga de titânio (Ti6Al4V) após deposição.

Rugosidade média (nm) – após deposição								
Polidas			Lixa 600			Lixa 1200		
A	B	C	D	E	F	G	H	I
18,01	22,44	15,79	179,58	162,05	178,43	184,06	181,72	152,96

5.2. Espectroscopia Raman

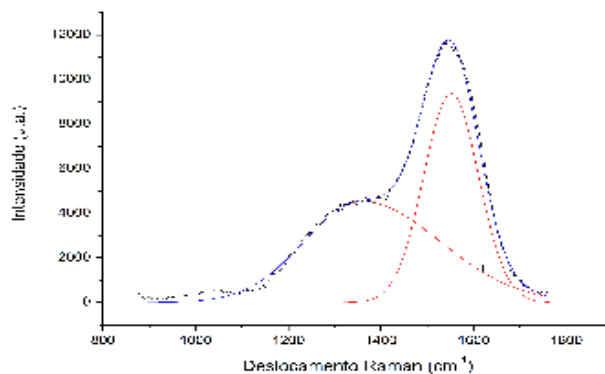
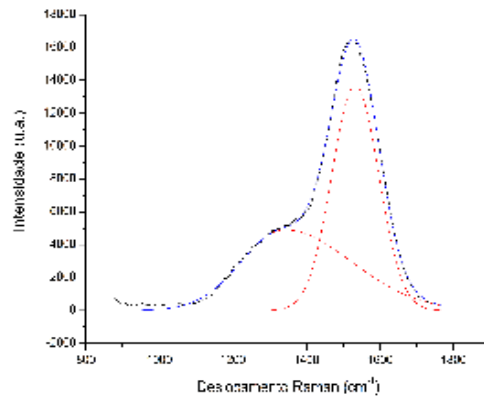
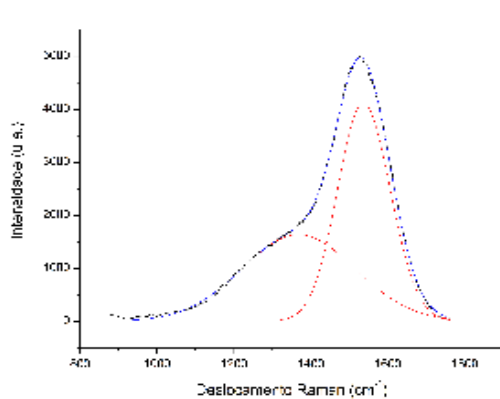
Na figura 8 estão representados espectros das amostras, com a deposição de DLC realizada em presença de CH₄ (Experimento 1), C₇H₁₆ (Experimento 2) e Acetileno (Experimento 3), respectivamente. A presença da banda D revela que há desordem na estrutura gráfica, portanto, trata-se de um filme amorfo.

FIGURA 8 Resultado gráfico da espectroscopia Raman realizada nas amostras do Experimento 1, Experimento 2 e Experimento 3.

Através dos dados fornecidos pelos gráficos foi possível observar a qualidade do filme de DLC presente nos substratos. Houve um aumento da razão ID/IG, devido aos diferentes tipos de diamante nos filmes de DLC. Houve um aumento da relação sp³/sp².

5.3. Observações

Durante o andamento desse projeto de pesquisa, verificou-se a necessidade do grupo em crescer filmes de DLC no substrato plástico



TriAcetato Celulose (TAC), derivado do acetato de celulose e com características semelhantes, porém com a diferença de 92% dos grupos hidroxilas acetilados. Sua fórmula molecular é $C_{28}H_{38}O_{19}$ com peso molecular 678, com densidade de 1,33 g/cm³, e teor cristalino de 25% a 30% . Esse plástico já é usado em televisões de plasma para dividir as camadas de cristal líquido por resistir a altas temperaturas. [22]

Decidiu-se, então, fazer a preparação do TAC para que filmes de DLC fossem depositados sobre ele. O mesmo procedimento no reator foi feito para o TAC, e ainda está em fase de análises. Até o presente momento, análises espectrofotométricas, espectroscopia Raman e simulações no programa SRIM foram feitos. Também estão sendo feitas as análises tribológicas e de aderência da liga de Ti6Al4V após deposição e os resultados serão apresentados no SICINPE-2013.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos através das caracterizações realizadas, foi possível observar que a tensão de crescimento do filme de DLC está diretamente interligada com a aderência do mesmo no substrato de liga de titânio. Tendo como base a alta tensão utilizada nos experimentos, evidenciou que a aderência do filme de DLC atingiu bons resultados. Porém faz-se necessário ainda um estudo mais aprofundado da influência de outros fatores como pressão, fluxo de gases, tempo de deposição entre outros fatores.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J. ROBERTSON, Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, v. 37, p. 129-281, May 2002.

[2] G. DEARNALEY; J.H. ARPS, Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 2518-2524, Sept. 2005.

- [3] G. CAPOTE, Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres. Rio de Janeiro. 181p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.
- [4] S.T. DECHANDT, Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra alto empregado em próteses ortopédicas. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, 2005.
- [5] A.R. NYAIESH AND W.B. NOWAK, J. VAC. SCI. TECHNOL. A, 1 (1983) 308
- [6] Y. LIU, M. GUBISCH, T. HAENSEL, L. SPIESS, J.A. SCHAEFER, TRIBOLOGY INTERNATIONAL 39 (2006) 1584
- [7] F. Tuinstra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- [8] M.A. Tamor, W.C. Vassell, J. Appl. Phys. 76 (1994) 3823.
- [9] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.
- [10] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Appl. Phys. 80 (1996) 440.
- [11] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Shroder. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1783.
- [12] R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass. Phys. Rev. B 41 (1990) 3738.
- [13] H. Sakata, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Endo, J. Appl. Phys. 63 (1988) 2769.
- [14] M.M. Lacerda, Tese de Doutorado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1997.
- [15] L.G. Jacobsohn, Tese de Doutorado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1999.
- [16] J.C. Angus, C.C. Hayman, Science 241 (1988) 913.
- [17] L.F. BONETTI; G. CAPOTE; V.J. TRAVA-AIROLDI; E.J. CORAT; L.V. SANTOS, Adherent a-C:H films deposited by IBA method. Brazilian Journal of Vacuum Applications, v. 25, n. 4, p. 227-231, Sept. 2006.
- [18] C. DONNET; J. FONTAINE; T. LE MOGNE; M. BELIN; C. HÉAU; J.P. TERRAT; F. VAUX; G. PONT, Diamond-like carbon-based functionally gradient coatings for space tribology. Surface and Coatings Technology, v. 120-121, p. 548-554, Nov.1999.
- [19] A.A. VOEVODIN; J.S. ZABINSKI, Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. Composites Science and Technology, v. 65, p. 741- 748, Oct. 2005.
- [20] RADI P. A. Estudos de fenômenos tribológicos em materiais carbonosos. 2008. 148f. Dissertação (Mestrado Física e Química de Materiais Aeroespaciais). - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2008
- [21] COSTA, R. P. de C. Estudo da lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica. 2010. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia

Espaciais/Sensores e Materiais). - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

[22] Tavares, Viviane ; Caracterização e processamento de telas de cristal líquido visando a reciclagem / V. Tavares. -- São Paulo, 2006. 90 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.