



Ministério da
Ciência e Tecnologia



Triboquímica Analítica de Filmes à Base de Carbono

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

André Vasconcellos Bastos (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: andrebastos3@hotmail.com

Vladimir Jesus Trava Airoidi (INPE, Orientador)

E-mail: vladimir@las.inpe.br

Julho/2012

RELATÓRIO DE ATIVIDADES (PERÍODO – ABRIL À JULHO DE 2012)

TRIBOQUÍMICA ANALÍTICA DE FILMES À BASE DE CARBONO

RESUMO

Este relatório tem por finalidade apresentar as atividades desenvolvidas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, nos Laboratórios de Materiais e Sensores e também no Laboratório de Tribologia. Nesta iniciação científica, foi conhecido um novo campo de pesquisa e de trabalho: A deposição de filmes de DLC e os testes tribológicos.

Os estudos e desenvolvimento de materiais com filmes de Carbono tipo diamante (DLC, do inglês Diamond-like Carbon) ultimamente tem sido de grande interesse da comunidade científica e da indústria, em razão das excelentes propriedades do material, sendo assim utilizada em diversas aplicações. Os filmes finos de DLC tem como finalidade aumentar a vida útil de componentes e sistemas, em produtos médicos e odontológicos, como prótese, bisturi e parafusos de implantes e também pode ser encontrado na indústria aeroespacial.

Com os estudos a respeito do filme, pode-se perceber que cada material tem seu processo de deposição. Nesse trabalho foram realizada estudo variando a tensão de autopolarização da câmara de vácuo e no tempo de deposição da interface de silício. Com isso foram feitas mudanças no arranjo interior da câmara de deposição, na concentração e uniformidade do plasma formado. Todos esses testes visaram aumentar a aderência do filme e a melhoria do processo.

Palavras-chave: DLC. Tribologia. Aderência. Atrito.

INTRODUÇÃO

O estudo de filmes de carbono-tipo-diamante (Diamond-like Carbon, DLC) atualmente é de grande interesse da comunidade científica e tecnológica, em razão das propriedades dos materiais que recebem este filme, como baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, baixa rugosidade e a possibilidade de deposição em diversos materiais metálicos, entre outros. Esses filmes são hoje utilizados como lubrificantes sólidos, revestimento de superfícies expostas ao ambiente espacial, entre outros. Por ser um material biocompatível, pode ser utilizado como revestimento de próteses ortopédicas, parafusos de implante, entre outros.

Na comunidade científica atual existem grandes dificuldades em achar justificativas para as mudanças nas propriedades tribológicas de muitos materiais, em especial os carbonosos, como função da carga aplicada do material utilizado como contra corpo e do ambiente de medida, este ambiente pode ser em atmosfera de gases nobres, em ambientes agressivos, ou em alto vácuo. A tribologia sugere uma área completamente aberta para importantes contribuições científicas, pois pode avaliar diversas superfícies por ensaios tribológicos, os testes podem ser, riscamento, desgaste, aderência, entre outros.

OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar os diversos fenômenos que estão envolvidos na adesão dos filmes, conhecer os mecanismos envolvidos nos fenômenos de superfície que influenciam diretamente os fenômenos tribológicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma busca bibliográfica atualizada e completa na área em estudo.
- Familiarizar com as técnicas de deposição dos filmes de DLC com alta aderência e com o controle do grau de hidrogenação.
- Realizar ensaios tribológicos nos corpos de prova produzidos

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 - Filmes de DLC

O DLC é uma forma metaestável do carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 . (ROBERTSON, 2002). O carbono forma uma grande variedade de estruturas cristalinas e desordenadas, por existir em três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 . A Figura 1 mostra uma representação esquemática das ligações hibridizadas do carbono.

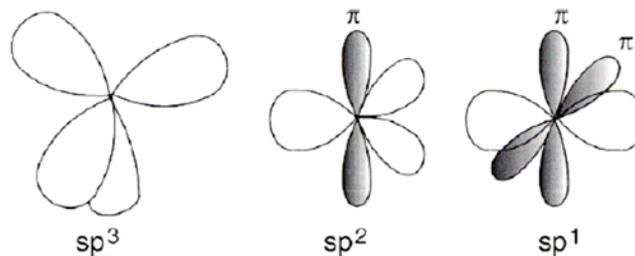


Figura 1 - Ligações hibridizadas do Carbono
Fonte: Robertson (2002)

Na configuração sp^3 , como no diamante, cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital sp^3 , fazendo uma forte ligação σ com o átomo adjacente. A configuração típica do grafite é a sp^2 , que tem número de coordenação 3, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 , formando ligações σ com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron encontra-se em um orbital π , formando ligações fracas π com um ou mais orbitais π vizinhos.

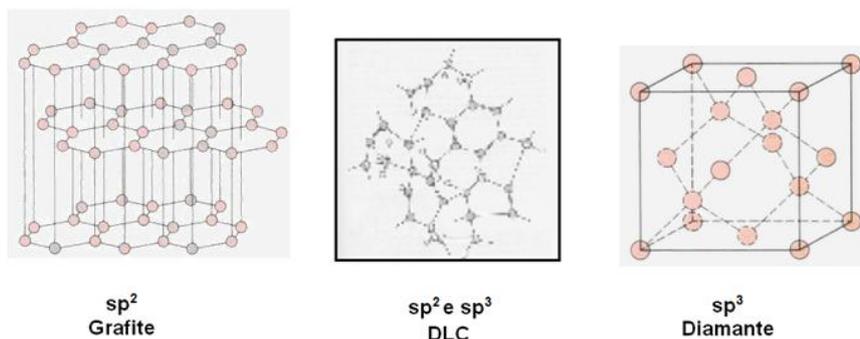


Figura 2 - Representação esquemática do arranjo atômico dos átomos de carbono.

Os filmes de DLC contêm uma parte significativa de ligações sp^3 e sp^2 , podendo ser classificados em três grupos (MARCIANO, 2008):

- Amorfos hidrogenados (a-C:H), contendo menos de 50% de ligações sp^3 com uma pequena porcentagem de hidrogênio;

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

A Figura 3 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.

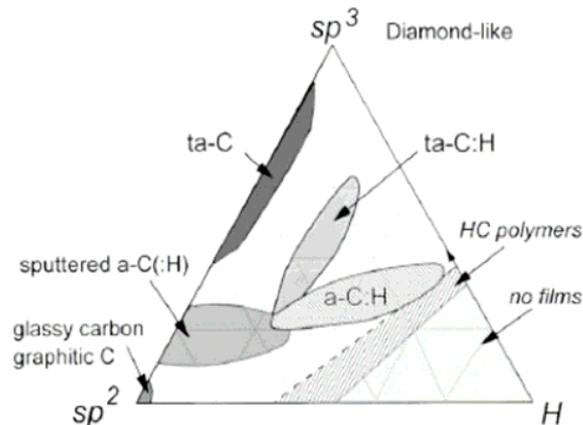


Figura 3 - Diagrama de fase ternária das ligações em ligas de carbono amorfo

1.2 - Deposição dos filmes de DLC

A deposição de filmes de DLC tem como característica comum em alguns processos, o bombardeamento de átomos com energias que variam de 20 a 500 eV. De maneira geral, a diferença entre cada técnica está relacionada com: tipo de descarga elétrica, formato dos eletrodos, fonte de energia, temperatura do substrato e proporção entre os gases precursores de deposição. A superfície que receberá o bombardeamento dos íons deve ser cuidadosamente preparada por processos de polimento e limpeza, e eventualmente a inclusão de processos de difusão.

Utilizando o método de deposição via plasma assistido, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), a estrutura dos filmes é composta pelos aglomerados de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 . Aceita-se geralmente que a adsorção química da superfície dos radicais CH_3 é a forma principal para o crescimento deste tipo de filmes (BONETTI et. al., 2006a; DECHANDT 2005).

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 (CAPOTE ET AL, 2006; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007).

Podem-se encontrar importantes resultados no trabalho de Trava-Airoldi (2007b), a respeito de deposição de filmes de DLC pela incorporação de interface de silício, por meio da técnica de DC – Pulsado PECVD. Neste trabalho, verificou-se que a técnica DC-Pulsado PECVD foi a que apresentou os melhores resultados de aderência, baixo

coeficiente de atrito, além de produzir filmes com uma relativa tensão interna reduzida, alta dureza e o menor custo de produção dentre as técnicas r.f. PECVD e IBAD. Além desse, outros trabalhos demonstram que a sintetização de intercadas com um material com características intermediárias em relação a ambos, filme e substrato, podem proporcionar filmes de DLC aderentes a materiais metálicos (JEONG et al., 2000; KIM et al., 2007, apud Silva 2011).

1.3 - 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. (MYIOSHI, 1998, apud RADI 2008).

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. (RADI, 2008).

1.4 - Caracterização dos filmes

1.4.1 - 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, segundo Bull et al. (2006, apud Costa). O valor de carga onde ocorre a trinca ou a delaminação do filme é chamado de carga crítica. A Figura 4 mostra um esquema deste teste.

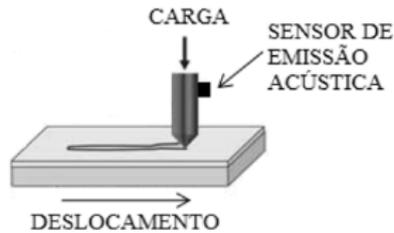


Figura 4 - Representação do ensaio de riscamento. Fonte: Costa, 2010

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.

1.4.2 - 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, segundo Tuinstra et. al. (1970, apud Marciano a 2008). Esta técnica é amplamente usada devido à sua simplicidade, por ser não-destrutiva e fornecer uma informação qualitativa sobre o material estudado (ROBERTSON, 2002).

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" (ROBERTSON, 2002). O grafite desordenado tem uma segunda banda ao redor de 1350 cm^{-1} chamada de "D" que está relacionada à 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 Figura 5 mostra espectro Raman de um filme de DLC obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano.

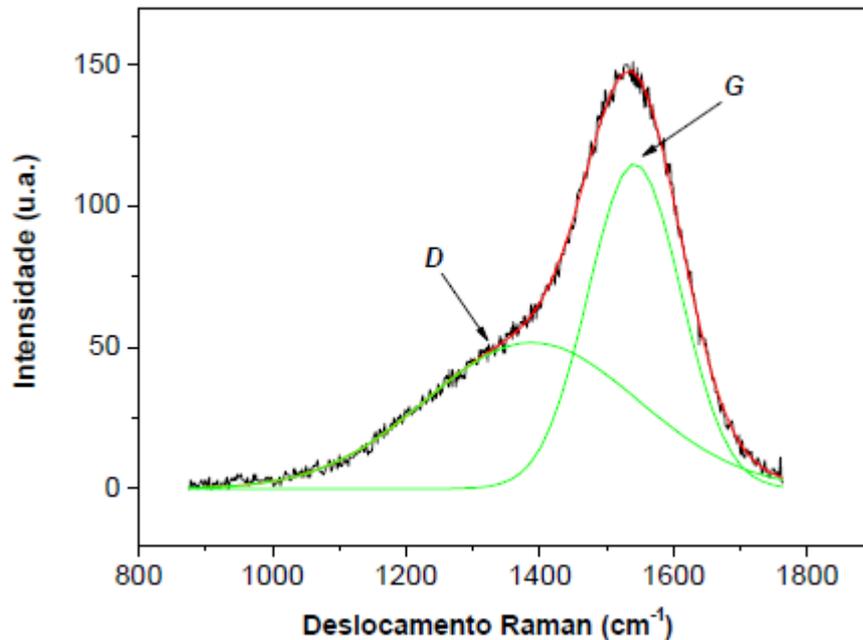


Figura 5 - Espectro Raman de um filme obtido por meio da técnica de deposição PECVD.
Fonte: Marciano (2008)

1.4.3 - Perfilometria Óptica

Segundo Radi (2008), a perfilometria óptica é uma técnica de não-contato que permite analisar a rugosidade de superfícies e degraus com até 2 mm de altura. O diferencial dessa metodologia em relação à perfilometria de contato é a maior precisão e a leitura de uma área mais representativa e não apenas de um ponto.

A perfilometria óptica é baseada no princípio da interferometria, onde a luz refletida de um espelho de referência é combinada com a luz refletida da amostra para produzir franjas de interferência. A melhor franja de contraste ocorre no melhor foco. Essa varredura descreve a topografia da amostra tridimensionalmente e viabiliza a execução de perfis em posições paralelas que varrem uma determinada área da amostra.

A rugosidade aritmética média é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. Essa grandeza pode corresponder à altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e pela linha média, tendo por comprimento o percurso de medição.

2 - METODOLOGIA

2.1 - Preparação de amostras

Para a deposição de DLC foram preparadas substratos metálicos de Ti6Al4V. As amostras foram lixadas seguindo uma ordem crescente de lixas d'água, de 120 à 2000 grana. Após o lixamento realizou-se o polimento das mesmas utilizando feltro e uma solução de sílica coloidal e peróxido de hidrogênio. Em seguida as amostras foram limpas em solução saponificadas em ultrassom e depois mergulhadas em acetona PA por 10 minutos. Em seguida os substratos foram colocados na câmara de deposição. Esse processo permite a retirada de impurezas e óxidos superficiais.

2.2 - Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica foi utilizada para verificar a topografia e a rugosidade das amostras em estudo. As análises foram realizadas em 10 pontos diferentes da amostra por meio do perfilômetro óptico Wyko NT 1100, fabricado pela Veeco.

2.3 - Deposição do filme

A deposição dos filmes de DLC foi realizada utilizando-se a técnica de DC pulsada PECVD. Os parâmetros de deposição, bem como a disposição de catodo e anodo dentro da câmara de deposição sofreram variações.

A câmara de vácuo para deposição desses filmes, vista na Figura 4.1, possui um volume interno de 130 L, com sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica de 90m³/h e difusora de 2000L/s. Estão acoplados à câmara medidores de vácuo do tipo Pirani, Penning e do tipo membrana capacitiva para medida de pressão total durante os estudos e crescimento dos filmes. O fluxo dos gases injetados é regulado por controladores eletrônicos de fluxos devidamente calibrados para cada tipo de gás. A fonte de descarga foi projetada pela equipe (Bonetti, 2008) e tem características especiais para garantir uma boa descarga. É possível variar a tensão de polarização desde -100V até -1000V, com corrente controlável de 5mA até cerca de 5A. É também utilizada uma fonte de alta tensão com capacidade de -1 a -6kV.

O processo de deposição de filmes se inicia com o preparo e limpeza das amostras, seguido pela inserção destas na câmara de vácuo, estabelecimento do vácuo, inserção de gás Argônio (Ar) para limpeza e remoção de impurezas, inserção de Silano (SiH₄) para formação da camada de Silício, Hexano (C₆H₁₄) líquido para formação do filme de DLC. A sequência de deposição realizada para amostras de Ti₆Al₄V pode ser visto na Tabela 1. Foram realizados experimentos em 3 condições

diferentes variando a diferença de potencial (DDP) na deposição de silano. Utilizou-se na deposição do silano voltagem de -2kV, 4kV e 6kV.

TABELA 1 - Etapas da deposição dos filmes de DLC.

	GÁS	TEMPO (min)	DDP (V)	Pressão (torr)
LIMPEZA	Ar	30	7000	5×10^{-2}
INTERFACE DE SILÍCIO (1)	SiH ₄	20	2000 à 6000	$2,5 \times 10^{-2}$
INTERFACE DE SILÍCIO (2)	SiH ₄	20	800	6×10^{-2}
DLC	C ₆ H ₁₄	20	800	5×10^{-2}

2.4 - Caracterização

Após a deposição do filme de DLC no substrato de Ti6Al4V essas foram caracterizadas com o objetivo de analisar a qualidade e aderência do filme produzido.

2.4.1 - 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 e 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 à temperatura ambiente.

2.4.2 - Ensaio de aderência

Para os ensaios de aderência, utilizou-se o tribômetro modelo UMT-2, produzido pela CETR (Figura 8). As amostras foram fixadas na porta-amostra por meio de parafusos e fita dupla-face com espessura de ordem micrométrica, com o objetivo de evitar a movimentação da amostra durante o teste. Foi utilizada uma ponta de diamante do tipo Vickers. A carga utilizada foram de 0,2 à 6N, variando linearmente em função do deslocamento (0 à 5 mm) da ponta sobre a amostra, com velocidade constante de 0,1mm/s. Foram realizadas 3 riscos em cada amostra. A adesão do filme

foi qualitativamente avaliada pela observação do rompimento do filme através da variação do coeficiente de atrito e da emissão acústica. O ponto onde ocorreu a primeira trinca foi determinado como a carga crítica.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - 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 alto 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) das amostras da liga de titânio (Ti_6Al_4V) após o polimento.

Substrato	Rugosidade	Unidade
	Aritmética	
1	$8,77 \pm 0,13$	nm
2	$9,44 \pm 2,37$	nm

3.2. Espectroscopia Raman

As figuras 5 e 6 apresentam espectros Raman das amostras, com a deposição de DLC realizada à 2kV e 4kV respectivamente. A presença da banda D revela que há desordem na estrutura gráfica, portanto, trata-se de um filme amorfo.

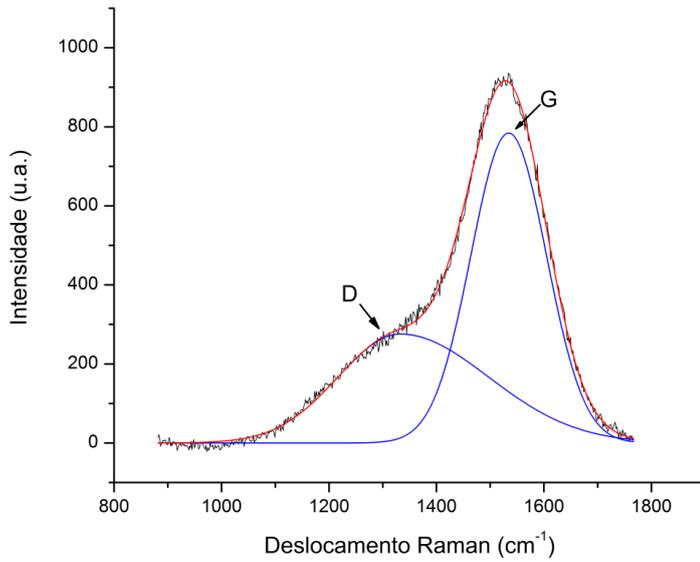


Figura 5 - Espectro Raman obtido para o filme de DLC com 2kV.

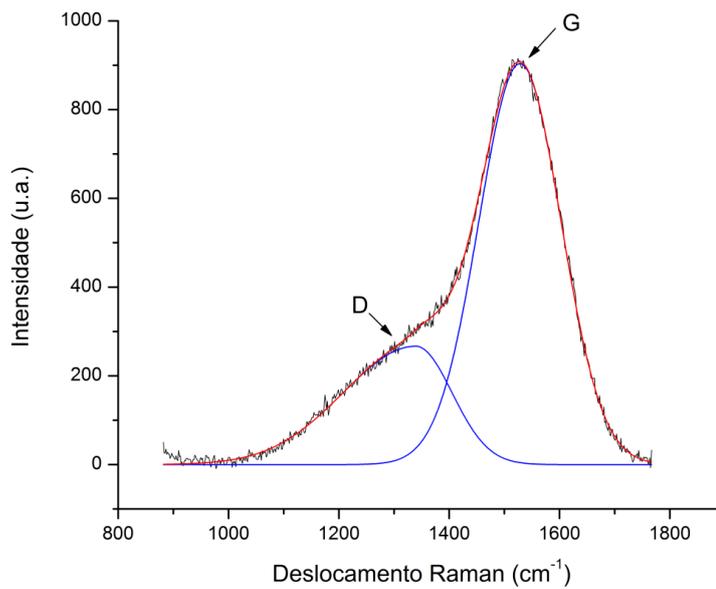


Figura 6 - Espectro Raman obtido para o filme de DLC com 4kV

3.3 - Ensaio de aderência do filme de DLC

A Figura 7 mostra o ensaio de aderência realizado em uma amostra de Ti_6Al_4V utilizando a voltagem de 2kV para a aplicação da interface de silício. Pode-se observar

a que o coeficiente de atrito foi constante no começo e teve uma subida abrupta com 2,5N de carga, evidenciando assim que o filme foi delaminado ao atingir esta força.

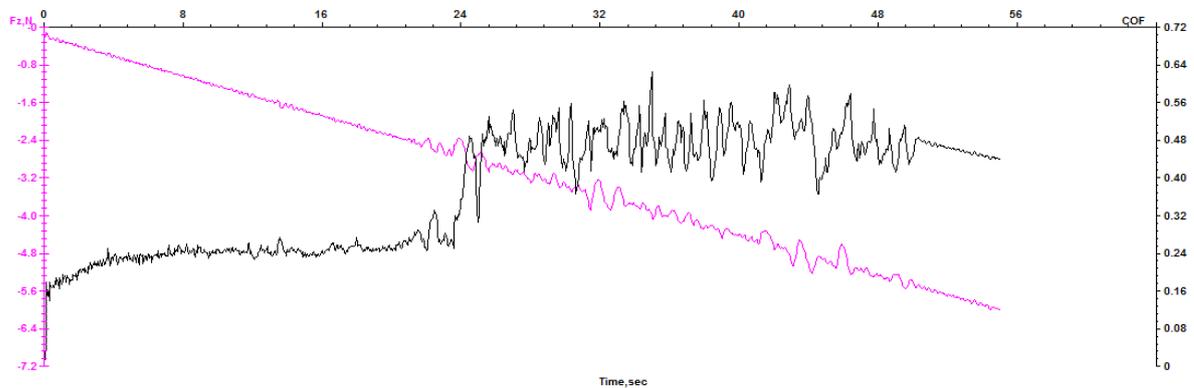


Figura 7 – Gráfico da Força aplicada (Fz) versus coeficiente de atrito (COF) para a filme de DLC com 2 kV.

Para ensaio de aderência da amostra de Ti_6Al_4V com filme de DLC à 4kV observa-se pela Figura 8 que o filme foi rompido com 4N. Comparando as Figuras 7 e 8 nota-se que os substratos com DLC produzindo à 4 kV apresenta melhor aderência.

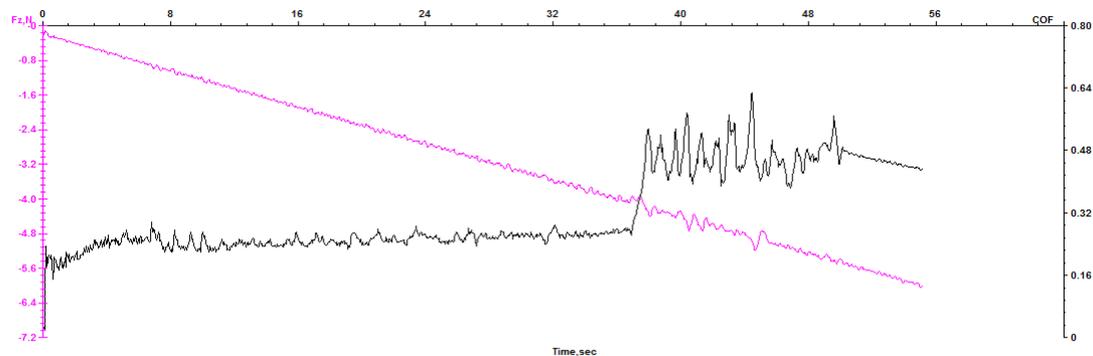


Figura 8 - Gráfico da Força aplicada (Fz) versus coeficiente de atrito (COF) para a filme de DLC com 4 kV.

4 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.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse período (abril à julho de 2012) o aluno ganhou experiência na área de filmes finos à base de carbono.

Foi possível o aprendizado sobre a deposição de filmes de carbono tipo diamante a partir de substratos de Ti_6Al_4V e a exploração de um novo material, que permite diversas aplicações.

O aluno participou de treinamento para utilização do tribometro CTRe permitindo realizar as medidas de aderência dos filmes com DLC. Isso proporcionou ao aluno um crescimento no conhecimento inicial na área tribologica.

6 AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelo apoio financeiro e material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; SANTOS, L.V. **Adherent a-C:H films deposited by IBAD method.** Brazilian Journal of Vacuum Applications, v. 25, n. 4, p. 227-231, Sept. 2006a.

BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. **Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti_6Al_4V substrate with a silicon interlayer.** Thin Solid Films, v. 515, p. 375-379, Mar. 2006b.

CAPOTE, G. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres.** Rio de Janeiro. 181p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. **Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method.** Brazilian Journal of Vacuum Applications, v. 25, n. 4, p.209-213, Sept. 2006.

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.

DECHANDT, S.T. **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.

DONNET, C.; FONTAINE, J. ; GRILL, A. ; PATEL, V. ; JAHNES, C. ; BELIN, M. **Wear-resistant fluorinated diamond like carbon films.** Surface and Coatings Technology, v. 94-95, p. 531-536, Oct. 1997.

LETTINGTON, A.H. **Applications of diamond-like carbon thin films.** Carbon, v. 36, n.5-6, p. 555-560, Dec. 1997.

LOBACH, B. **Design industrial:** bases para a configuração dos produtos industriais. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

MARCIANO F. R. **Estudo de crescimento de filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações tecnológicas e industriais.** 2011. 151f. Tese (Doutorado em Física e Química de Materiais Aeroespaciais). - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2010 a.

MARCIANO F. R. **Estudo de crescimentos de filmes de DLC com nanopartículas de prata para aplicações espaciais e biomédicas.** 2008. 110f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Sensores e Materiais). - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008 b.

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

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

SILVA W. de M. **Modificação da superfície do aço para melhorias na aderência de filmes de DLC.** 2011. 96f. Tese. (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Sensores e Materiais). - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; RAD, P.A.; CORAT, E.J. **Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition.** Thin Solid Films, Aug. 2007a

TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. **A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PECVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PECVD.** Surface and Coatings Technology, v. 202, n. 3, p. 549- 554, Dec. 2007b.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; RAD, P.A.; CORAT, E.J. **Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by enhanced and low-cost pulsed-DC discharge.** International Journal of Surface Science and Engineering, v. 1, n. 4, p. 417-427, Dec. 2007c.

ESCUDEIRO, A. I. C. **Estudo do Comportamento Tribológico em Ambientes Biológicos de Revestimentos DLC Dopados com Ti, 2010**. Coimbra – Portugal, 79 f. Dissertação (Mestrado no programa de pós-graduação em Engenharia Biomédica na Especialidade de Instrumentação Biomédica e Biomateriais) – Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.