

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS A BASE DE CARBONO DEPOSITADOS POR TÉCNICAS A PLASMA

Tuany Kasiorowski

César Augusto Neitzke

Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Jianliang Lin

Southwest Research Institute

Carlos Maurício Lepiensi

Universidade Federal do Paraná

Gelson Biscaia de Souza

Universidade Estadual de Ponta Grossa

Anderson Pukasiewicz

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ricardo Diego Torres

Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Resumo. A utilização de revestimentos à base de carbono em aplicações que geram desgaste vem sendo amplamente utilizada nos últimos anos. A principal explicação para esse fato são as propriedades excepcionais que podem ser obtidas de acordo com o tipo de ligação química que o Carbono faz no revestimento. Essas ligações podem ser classificadas em ligações sp^2 ou ligações sp^3 , gerando assim, baixos valores de coeficiente de atrito e altos valores de dureza, respectivamente. Neste trabalho, os revestimentos DLC foram depositados sobre substratos de aço AISI 4140 e um processo de nitretação à plasma foi realizado em metade das amostras. As três técnicas de deposição a plasma utilizadas foram HiPIMS, PECVD e PIID. Todos os revestimentos mostraram valores de dureza acima de 10 GPa, mas o revestimento que possui maior quantidade de ligações sp^3 também foi aquele que apresentou a maior dureza. Por outro lado, o revestimento que apresentou maior quantidade de ligações sp^2 também foi o que apresentou menor dureza. O processo de nitretação aplicado ao substrato antes da deposição do filme apresentou menores taxas de desgaste.

Palavras chave: Diamond-like Carbon. Tribologia. HiPIMS. PECVD. PIID.

1. INTRODUÇÃO

Revestimentos a base de carbono vêm sendo amplamente utilizados em diversas áreas de conhecimento, como na área de biomateriais, eletrônica ou para redução de atrito em sistemas de alto desgaste. Essa utilização se deve principalmente pelas suas excepcionais propriedades que podem variar de um revestimento altamente lubrificante, para um revestimento com elevada dureza. As diferentes propriedades mencionadas se combinam devido à composição química do revestimento, como o carbono faz suas ligações e como o filme se comporta devido as ligações sp^2 ou sp^3 presentes (Robertson, 2002). Outro fator que também é relacionado às propriedades mecânicas do filme é a quantidade de hidrogênio. A partir deste arranjo de fatores (sp^3 , sp^2 e Hidrogênio), os revestimentos DLC proporcionam propriedades diferentes, como valores de dureza variando entre 10 e 80 GPa e módulo de elasticidade podendo variar de 60 até 900 GPa para carbono amorfo (a-C) e carbono tetragonal amorfo hidrogenado (ta-C:H), respectivamente (Grill, 1999; Robertson, 1992 e Xiao et al., 2016). Estes revestimentos apresentam rugosidades média abaixo de 1 μm , porém, existem variações neste valor de acordo com a técnica de deposição utilizada ou quantidade de hidrogênio, chegando a valores abaixo de 0,01 μm (Bendavid et al. 2007; Benedetti et al. 2017; Lai et al. 2017 e Li et al. 2017). Além disso, o Hidrogênio pode favorecer as ligações sp^2 e influenciar propriedades como rugosidade, densidade, espessura e dureza.

Apesar de todas as vantagens mencionadas anteriormente, os revestimentos à base de carbono apresentam uma dificuldade de adesão ao substrato devido aos altos valores de tensão residual. As tensões residuais podem ser minimizadas de três formas diferentes: pela inclusão de uma camada intermediária entre revestimento e substrato, pela dopagem do revestimento ou pela realização de um processo termoquímico no substrato. A camada de adesão e a dopagem do revestimento têm como principal função favorecer a afinidade química entre o revestimento e o substrato e pode-se utilizar elementos como oxigênio, nitrogênio, silício, titânio e outros metais (Czyznowski, 2012 e Hatem et al., 2017).

Por outro lado, o tratamento termoquímico feito através de uma camada nitretada tem como principal função diminuir a diferença de módulo elástico entre o revestimento e o substrato (Bobadilla e Tschiptschin, 2015). A substituição do nitrogênio na rede de ligações do carbono favorece as quebras de ligações sp^3 , enriquecendo as ligações sp^2 e tornando o material mais próximo de um grafite (Sharifahmadian et al., 2019).

Os testes de tribologia em revestimentos DLC, quando utilizados com altas distâncias de deslizamento, resultam temperaturas acima de 600 °C, levando a mudanças nas propriedades do DLC, notadamente na dureza. Este processo é conhecido como grafitização e ocorre pelo desprendimento do hidrogênio da cadeia de ligações do filme. Sem um átomo de hidrogênio, as ligações tetraédricas (sp^3) se desestabilizam e a formação de ligações sp^2 se torna muito mais fácil para os átomos envolvidos no sistema (Liu et al., 1996). Neste trabalho, os testes de tribologia foram realizados em altas distâncias de deslizamento, mas garantindo que essa temperatura não fosse atingida. Além disso, será feita a comparação de todos os revestimentos depositados sobre substrato nitretado e não nitretado, a fim de verificar a influência da nitretação no comportamento tribológico.

Os revestimentos desse trabalho foram depositados por três técnicas de deposição diferentes. A primeira delas – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) – foi um sistema patenteado em 1978 e o primeiro DLC foi depositado por esta técnica (Bewilogua et al. 1979; Holland; Ojha 1976 e Weiler et al. 1996). A técnica PECVD consiste em processos de descarga elétrica aplicando gases, como o acetileno (C_2H_2), juntamente com uma tensão negativa atuando nos substratos em rádio frequência. Uma das vantagens da utilização deste tipo de técnica de deposição é a aplicação de uma baixa temperatura no substrato (menor que 200 °C) (Bewilogua; Hofmann, 2014). Nestes casos, as propriedades do revestimento podem ser controladas tanto pela energia cinética dos íons que colidem com o substrato, quanto pelo conteúdo de hidrogênio. As técnicas PECVD geralmente utilizam uma onda polarizada RF a 13,56 MHz. Recentemente, novas técnicas de polarização de íons vêm sendo utilizadas, dentre elas: *Plasma Based Ion Implantation (PBII)*, *Plasma Source Ion Implantation (PSII)*, *Plasma Immersion Ion Process (PIIP)* e *Plasma Immersion Ion Deposition (PIID)*.

Por uma dificuldade em depositar revestimentos em materiais de dimensões maiores, o *Plasma Immersion Ion Deposition (PIID)* foi criado e a deposição de filmes com espessuras menores foi obtido, sendo a segunda técnica de deposição utilizada neste trabalho. Este tipo de técnica de deposição tem como principal diferença, o modo de polarização das amostras e a alta frequência aplicada ao sistema. Enquanto as técnicas PECVD convencionais aplicam polarização em radiofrequência, o PIID utiliza polarização de corrente contínua (Thiery et al., 2004). A utilização do PIID como técnica de deposição vem sendo utilizada em larga escala, por ser um processo simples e barato para deposição de filmes finos. A deposição de DLC com esta técnica foi reportada em diversos estudos, e mostrou que é possível modificar as propriedades do filme de acordo com a tensão aplicada no substrato. Nas técnicas comuns de PIID a taxa de deposição fica em torno de 1 $\mu m/h$ (Wei, 2010). Porém, novos estudos para aumentar esta deposição foram desenvolvidos, como o caso da *Meshed Plasma Immersion Ion Deposition (MPIID)* (Wu et al., 2016).

A última técnica utilizada foi criada por volta dos anos 2000, através de estudos para aumentar a quantidade de ligações sp^3 nos revestimentos DLCs, gerando um filme mais denso e uniforme (Santiago, J.A. et al. 2019 e Sarakinos et al. 2010). A técnica de deposição HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) aplica taxas de densidade mais altas que as técnicas de *magnetron sputtering* convencionais (Santiago, J A et al., 2019). Esta técnica consiste em uma alta potência aplicada aos alvos magnetizados juntamente com uma baixa frequência de repetição de pulsos polares, a deposição do revestimento ocorre no intervalo destes pulsos (Konishi et al., 2016).

2. METODOLOGIA

Para este trabalho foram utilizadas amostras de aço AISI 4140 com 5 mm de espessura e 1" de diâmetro. Todas as amostras foram submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera (855 °C – 1 hora) e revenimento (600 °C – 1 hora). Neste momento, as amostras foram divididas em dois grupos, o primeiro foi destinado diretamente à deposição de revestimentos, enquanto o segundo grupo passou por um processo de nitretação à plasma. A nitretação foi realizada com uma proporção de gás de 95% de H_2 e 5% de N_2 . Utilizou-se uma temperatura média de 600 °C, uma tensão de 650 V e o processo todo levou um tempo de 4 horas. Os revestimentos a base de carbono foram depositados por três técnicas de deposição diferentes: *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS), *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) e *Plasma Immersion Ion Deposition* (PIID).

Na técnica HiPIMS foi utilizado um Sistema de *magnetron sputtering* com dois magnetrons de 152 mm de diâmetro posicionados um na frente do outro a uma distância de 300 mm. Um alvo de grafite com 99,5% de pureza e um alvo de titânio com 99,95% de pureza foram utilizados. Os substratos foram colocados em um sistema duplo de rotação de 4 rpm no centro da câmara. Antes de todas as deposições, a câmara foi submetida a uma temperatura de 250 °C e uma pressão de base de 3×10^{-4} Pa. Através de um plasma gerado por um fluxo de Ar de 190 sccm, os substratos foram limpos. A tensão e a corrente dos filamentos geradores de plasma estavam em aproximadamente 50-60 V e 20-23 A, respectivamente. Após a limpeza do substrato, uma camada intermediária, a fim de melhorar a adesão, foi depositada pelo bombardeamento do alvo de Ti com Ar puro e um aumento gradual de fluxo de nitrogênio (N_2), 0-25 sccm, para depositar uma camada gradual de TiN. Assim, uma camada de Ti/TiN foi gerada e após os filamentos foram desligados. Sequencialmente, a deposição do DLC iniciou-se pelo bombardeamento do alvo de grafite através de uma mistura de Ar e gás acetileno (C_2H_2) usando um gerador de plasma *HiPIMS Cyprum* (Zpulser Inc.). Os parâmetros do processo HiPIMS

incluem 2000 μ s de comprimento de pulso, 40 A de corrente, 1150 V de tensão, 134 Hz de frequência de pulso e 26,4% de ciclo de trabalho. As taxas de Ar e C₂H₂ foram 240 sccm e 5 sccm, respectivamente. A pressão de trabalho foi de 0,27 Pa e tensão de polarização de 60 V. O tempo total de deposição foi de 7 horas. Nos filmes depositados através da técnica PECVD, dois grupos diferentes foram gerados (PECVD e PIID). Os revestimentos PECVD foram depositados no mesmo sistema descrito nos revestimentos HiPIMS. Depois de submeter a câmara a uma pressão base de 5×10^{-4} Pa., a limpeza dos substratos foi feita através de íons a uma tensão de -120 V usando o mesmo sistema de filamento gerador de plasma. Após a limpeza, uma camada de adesão gradual de Ti/TiN/TiC foi depositada pelo bombardeamento de um target de Ti através de fluxo de Ar, Ar+N e Ar+C₂H₂, respectivamente. Depois da deposição das camadas de adesão, os filamentos foram desligados e um fluxo de 250 sccm de C₂H₂ foi introduzido na câmara, resultando em uma pressão de trabalho de 0,67 Pa. Através de uma fonte de polarização com tensão de -650 V, os substratos recebem uma potência gerando um plasma na câmara, o qual dissocia o C₂H₂ e o revestimento DLC é formado. Os revestimentos PIID foram depositados usando um sistema de deposição PIID, que consiste em uma câmara de vácuo cilíndrica com 1,2 m de diâmetro de 2,4 m de comprimento com uma pressão de base de 5×10^{-4} Pa. Os substratos foram instalados no centro da câmara em uma chapa de aço. A limpeza dos substratos foi feita usando uma descarga de Ar, gerando o plasma através de uma tensão negativa a uma pressão de 2,67 Pa. Depois da limpeza dos substratos, uma camada de adesão de SiC_x foi depositado pela introdução de um fluxo de 20 sccm de tetrametilsilano (TMS) na câmara. A tensão e a corrente nos substratos eram de 6 kV e 100 A, respectivamente. A frequência de pulso foi de 500 Hz e comprimento de pulso de 20 μ s. Finalmente, o DLC foi depositado sobre a camada de adesão pela introdução de acetileno (C₂H₂) na câmara a um fluxo de 80 sccm e uma pressão de trabalho de 1,3 Pa por 120 min.

Após a deposição dos revestimentos, os filmes foram submetidos a testes de dureza em um equipamento *ZHN Nanoindenter*. Uma ponta Berkovich foi utilizada para realizar um carregamento múltiplo com cargas de 10 mN, 20mN, 30 mN, 40 mN, 50 mN, 100 mN, 150 mN e 200 mN e cinco medidas para cada carga foram realizadas. Os ensaios tribológicos foram realizados em um equipamento *Tribometer* da *CSM Instrumeters*. O teste foi realizado sem lubrificação com uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro como contracorpo. A carga utilizada foi de 10 N e a velocidade foi de 1 cm/s ao longo de 1000 m de distância de deslizamento. Para avaliação química do revestimento, um equipamento *Xplora Plus Raman Microscope Horiba Scientific* foi utilizado para obter os espectros Raman. Foi utilizado um tempo de aquisição de 10 segundos, comprimento de onda de 532 nm e potência de 17,5 mW. O equipamento também foi utilizado como microRaman para avaliar as trilhas de desgaste, uma abertura de *spotsizes* de 3 μ m foi utilizado. Por fim, a perfilometria ótica foi utilizada a fim de auxiliar nos valores de taxa de desgaste. Foi utilizado um equipamento *Taylor Hobson CCI Lite* com uma lente de 50 x de magnificação. No ensaio é possível a obtenção da área desgastada no ensaio tribológico, essa área foi multiplicada pela distância de deslizamento, fornecendo, assim, a taxa de desgaste de cada amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os revestimentos depositados têm espessura média de 4 μ m e apresentaram durezas máximas conforme mostrado na Tabela 1. O revestimento que apresentou a maior dureza foi aquele depositado pela técnica PECVD, seguido do filme depositado por PIID. Através dos valores de dureza, é possível afirmar que esses revestimentos pertencem à classe de DLCs do tipo a-C:H, revestimento amorfo hidrogenado (Robertson, 2002). No que diz respeito a nitretação realizada antes da deposição do revestimento, é possível perceber que a influência sobre a dureza dos filmes foi vista nos DLCs depositados por PECVD e PIID. O revestimento depositado pela técnica HiPIMS apresentou o mesmo comportamento de dureza. Através da Figura 1, também é possível perceber que houve menor tensão residual naqueles revestimentos que foram nitretados antes da deposição do revestimento. Em todas as imagens de MEV das indentações de dureza, é possível perceber que houve menos trincas quando a nitretação foi feita (Fig. 1b).

Tabela 1 - Dureza dos DLCs depositados pelas técnicas HiPIMS, PECVD e PIID sobre substrato de aço AISI 4140 nitretado e não nitretado

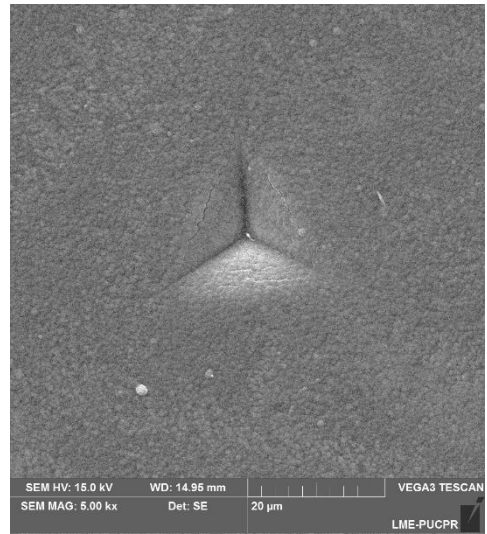
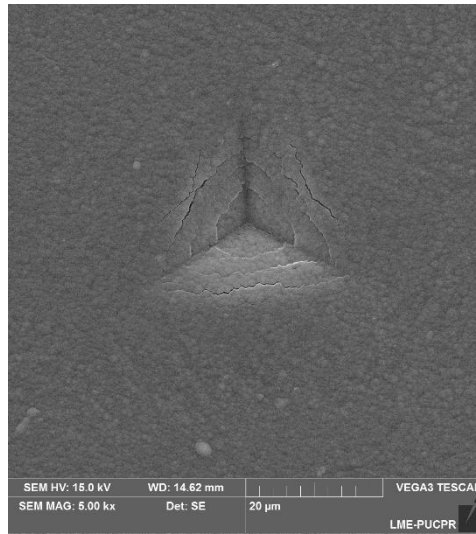
	DUREZA [GPa]		
	HiPIMS	PECVD	PIID
Substrato não Nitretado	11	23	14
Substrato Nitretado	11	24	19

Nos espectros Raman, mostrados nas Figuras 2, 3 e 4, é comum a utilização de apenas dois picos para determinação dos dados (Pico D e Pico G), porém, muitos artigos vem mostrando situações em que a utilização de múltiplos pode trazer maior confiabilidade aos resultados, como nesse caso em que dois picos D1 e D2 e dois picos G1 e G2 são utilizados (Tai et al., 2009). É possível perceber a relação I_D/I_G para todos os revestimentos, maiores valores de I_D/I_G indicam que o revestimento possui maior quantidade de ligações sp². Através dos valores obtidos, é possível perceber que o filme depositado pela técnica PECVD apresentou os menores valores de I_D/I_G, o qual indica maior quantidade de ligações sp³,

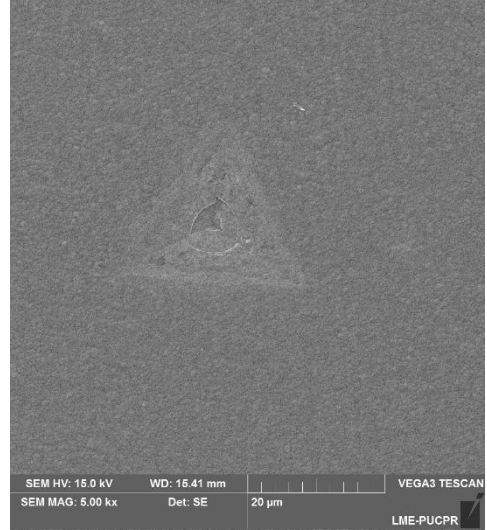
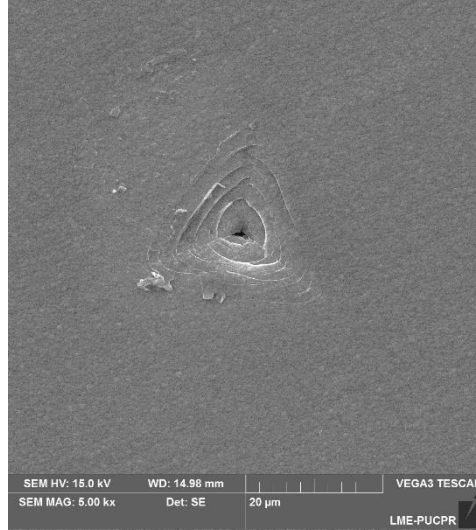
comparado com os outros filmes. A maior quantidade de ligações sp^3 relaciona o filme ao diamante e, por isso, foi o filme que apresentou a maior dureza. O mesmo acontece para os outros filmes, o DLC depositado por HiPIMS foi o que apresentou o maior valor de I_D/I_G , também a menor dureza. No quesito nitretação do substrato, não foi observada grande diferença entre valores de I_D/I_G , o que era esperado, visto que o teste avalia a composição química superficial.

Para os testes de tribologia, valores de coeficiente de aproximadamente $f=0,1$ foram obtidos. Nestes testes, a compreensão entendida pelas ligações químicas (sp^2 e sp^3) também foi seguida. O revestimento depositado pela técnica HiPIMS foi o que apresentou o menor valor médio de coeficiente de atrito, em torno de $f=0,01$ relacionado à sua maior quantidade de ligações sp^2 . Isso ocorre pela relação entre as ligações sp^2 e o grafite, material muito lubrificante. O revestimento depositado pela técnica PECVD foi aquele que apresentou o maior valor de coeficiente de atrito, em torno de $f=0,15$, relacionado com sua menor quantidade de ligações sp^2 . O revestimento depositado por PIID apresentou um coeficiente de atrito médio próximo de $f=0,12$. Os testes de tribologia utilizaram uma grande distância de deslizamento (1000 m), mesmo assim não foi observada o rompimento do revestimento em nenhum dos casos. Além do gráfico de coeficiente de atrito, o teste de perfilometria ótica foi realizado para auxiliar na obtenção dos valores de taxa de desgaste, conforme mostrado na Tabela 2. Os valores de taxa de desgaste para aqueles revestimentos depositados sobre substrato nitretado foram muito menores comparados com aqueles de substratos não nitretados, em alguns casos chegando à menos da metade do valor. Isso acontece pela maior capacidade que o substrato tem em resistir os esforços causados pelos testes de desgaste. Porém, no que diz respeito à comparação entre as três técnicas de deposição, o esperado não foi observado. O revestimento que apresentou a menor taxa de desgaste foi aquele que tinha menor quantidade de ligações sp^2 (PECVD) e o que apresentou a maior taxa de desgaste foi aquele que tinha maior quantidade de ligações sp^2 (HiPIMS). Esses dados mostram que a resistência mecânica aliada a maior dureza do revestimento teve maior influência que a lubrificação do filme.

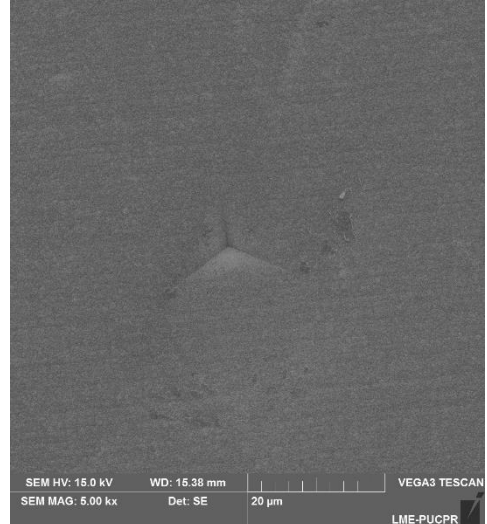
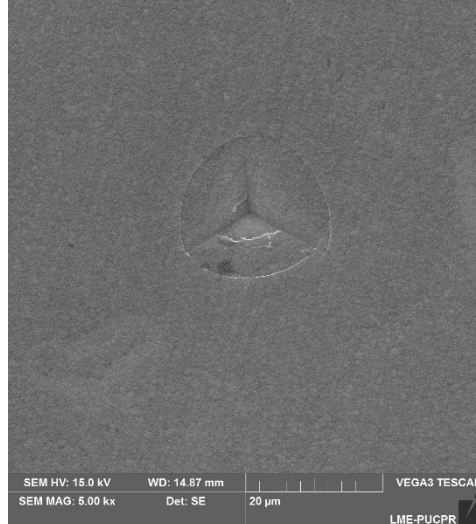
HiPIMS



PECVD



PIID



(a)

(b)

Figura 1 – Espectroscopia Raman (parte superior) e espectroscopia MicroRaman da trilha de desgaste (parte inferior) dos revestimentos DLC depositados pela técnica HiPIMS (a) sobre substrato de aço AISI 4140 e (b) sobre aço AISI 4140 nitretado

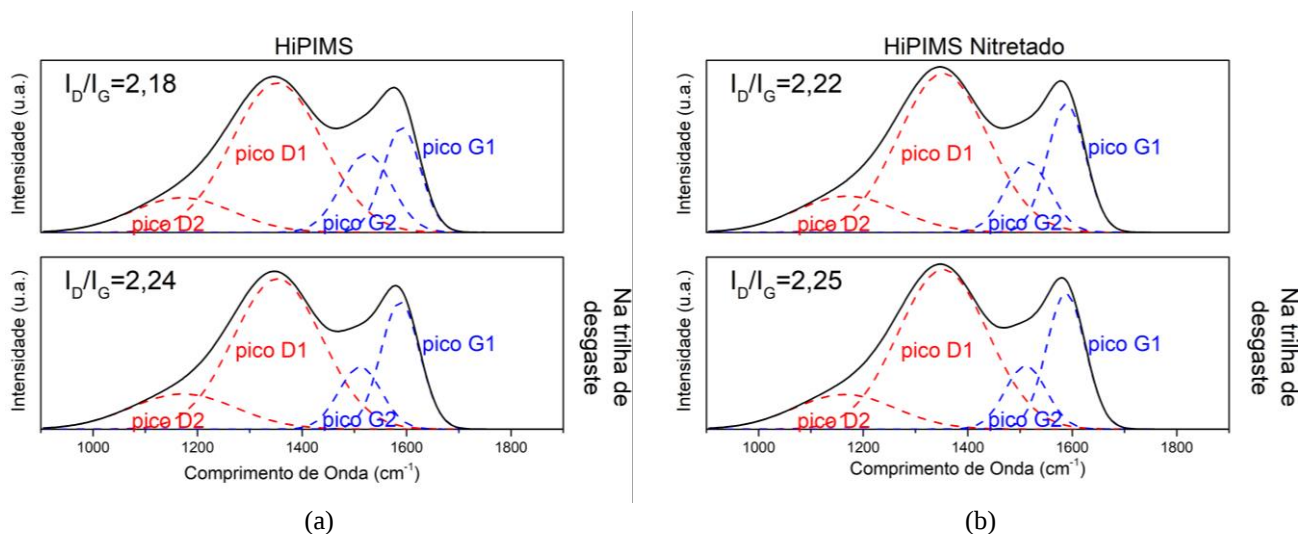


Figura 2 – Espectroscopia Raman (parte superior) e espectroscopia MicroRaman da trilha de desgaste (parte inferior) dos revestimentos DLC depositados pela técnica HiPIMS (a) sobre substrato de aço AISI 4140 e (b) sobre aço AISI 4140 nitretado

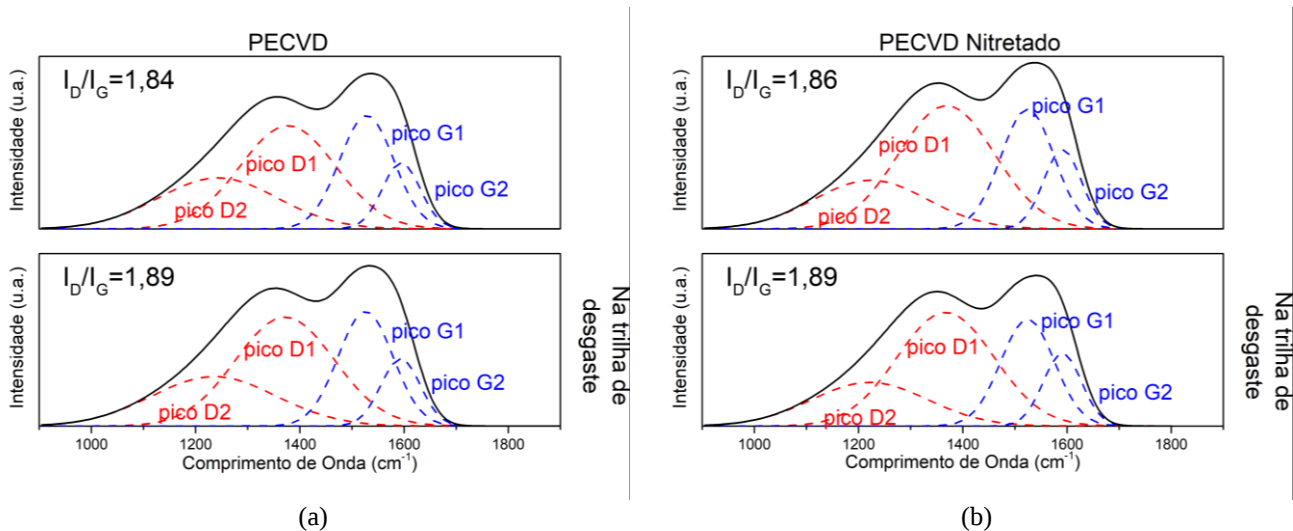


Figura 3 - Espectroscopia Raman (parte superior) e espectroscopia MicroRaman da trilha de desgaste (parte inferior) dos revestimentos DLC depositados pela técnica PECVD (a) sobre substrato de aço AISI 4140 e (b) sobre aço AISI 4140 nitretado

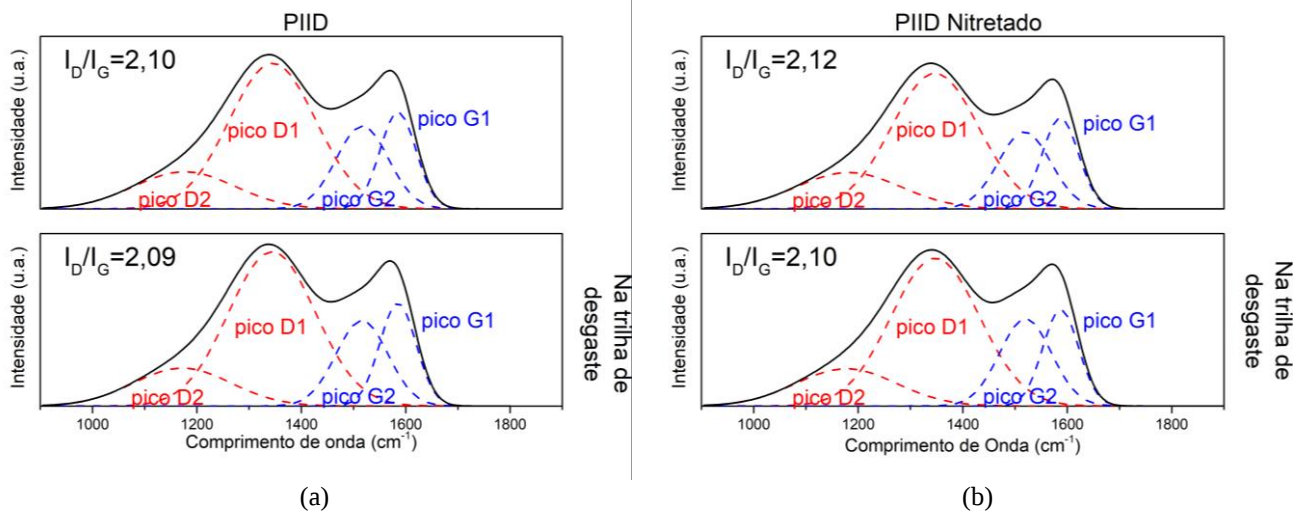


Figura 4 - Espectroscopia Raman (parte superior) e espectroscopia MicroRaman da trilha de desgaste (parte inferior) dos revestimentos DLC depositados pela técnica HiPIMS (a) sobre substrato de aço AISI 4140 e (b) sobre aço AISI 4140 nitretado

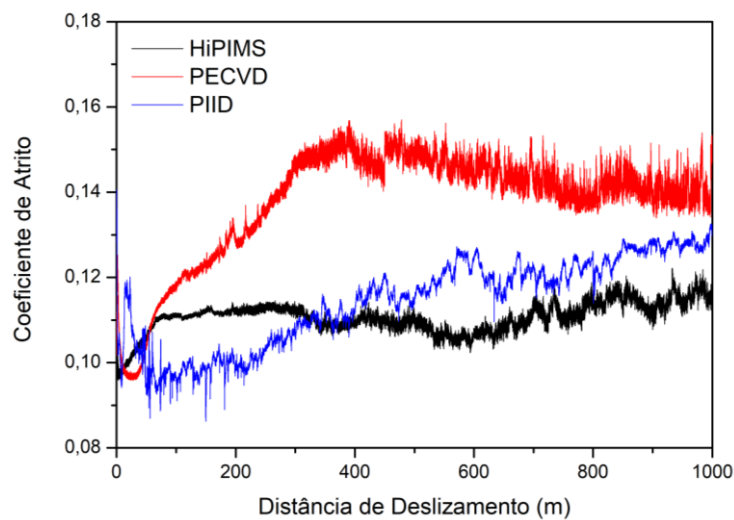


Figura 5 - Gráfico de coeficiente de atrito dos revestimentos depositados sobre substrato não nitretado

Tabela 2 - Taxa de Desgaste dos revestimentos DLC depositados por três técnicas de deposição sobre substrato nitretado e não nitretado

	TAXA DE DESGASTE [$\text{mm}^3/(\text{N.m})$]		
	HiPIMS	PECVD	PIID
Substrato não Nitretado	11 E-8	7,25 E-8	8,93 E-8
Substrato Nitretado	6,29 E-8	2,96 E-8	5,21 E-8

4. CONCLUSÕES

A respeito do trabalho realizado, alguns pontos importantes podem ser concluídos:

- A maior quantidade de ligações sp^2 influenciou na dureza dos revestimentos mostrando que os revestimentos depositados pela técnica HiPIMS foram os que apresentaram os menores valores de dureza (11 GPa), seguido pelos revestimentos depositados pela técnica PIID (19 GPa)
- A maior quantidade de ligações sp^3 também influenciou na dureza dos revestimentos, mostrando que os revestimentos depositados pela técnica PECVD foram os que apresentaram os maiores valores de dureza (24 GPa)
- A nitretação do substrato teve pouca influência nos valores de dureza dos revestimentos, tendo maior influência naquele revestimento depositado pela técnica PIID – aumento de 14 GPa para 19 GPa, os revestimentos depositados pela técnica HiPIMS não apresentaram alteração no comportamento de dureza
- A resistência mecânica decorrente da alta dureza do revestimento causou uma menor taxa de desgaste nos revestimentos depositados pela técnica PECVD
- A maior lubrificidade do filme causada pela maior quantidade de ligações sp^2 proporcionou um menor coeficiente de atrito ao revestimento (HiPIMS)
- Todos os valores de coeficiente de atrito ficaram em torno de $f=0,1$
- A nitretação proporcionou maior resistência ao substrato, causando menores taxas de desgaste à todos os filmes depositados sobre substrato nitretado.

5. REFERÊNCIAS

- Bendavid, A.; Martin, P. J.; Comte, C.; et al. The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 16, n. 8, p. 1616–1622, 2007.
- Benedetti, M.; Fontanari, V.; Torresani, E.; Girardi, C.; Giordanino, L. Investigation of lubricated rolling sliding behaviour of WC/C, WC/C-CrN, DLC based coatings and plasma nitriding of steel for possible use in worm gearing. *Wear*, v. 378–379, p. 106–113, 2017.
- Bewilogua, K.; Hofmann, D. History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications. *Surface and Coatings Technology*, 2014.
- Bewilogua, K.; SCHURER, C.; BREUER, K.; ZSCHEILE, H. Characterization of hard carbon films by electron energy loss spectrometry. , v. 61, p. 1–4, 1979.
- Bobadilla, M.; Tschiptschin, A. On The Nitrogen Diffusion In A Duplex Stainless Steel. *Materials Research Express*, V. 18, N. 2, P. 390–394, 2015.
- Czyzniewski, A. Optimising Deposition Parameters Of {W}-{Dlc} Coatings For Tool Materials Of High Speed Steel And Cemented Carbide. *Vacuum*, V. 86, N. 12, P. 2140–2147, 2012. Disponível Em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X1200334X>>.
- Grill, A. Diamond-Like Carbon : State Of The Art. , V. 8, N. September 1998, P. 428–434, 1999.
- Hatem, A.; Lin, J.; Wei, R.; Et Al. Tribocorrosion Behavior Of Dlc-Coated Ti-6al-4v Alloy Deposited By Piid And Pems + Piid Techniques For Biomedical Applications. *Surface And Coatings Technology*, 2017. Disponível Em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217306916>>.
- Holland, L.; Ojha, S. M. Letter Deposition O F Hard And Insulating Carbonaceous Films On An R.F. Target In A Butane Plasma. , V. 38, P. 17–19, 1976.
- Kasiorowski, T.; Lin, J.; Soares, P.; Lepienski, C.M.; Neitzke, C.A.; de Souza, G.B.; Torres, R.D. Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, V. 389, P. 125615, 2020.
- Konishi, T.; Yukimura, K.; Takaki, K. Fabrication Of Diamond-Like Carbon Films Using Short-Pulse Hipims. *Surface And Coatings Technology*, V. 286, P. 239–245, 2016. Elsevier B.V. Disponível Em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.010>>.
- Lai, K. H.; Chan, C. Y.; Fung, M. K.; Et Al. Antibacterial, Mechanical And Surface Properties Of Ag-Dlc Films Prepared By Dual Pld For Medical Applications. *Diamond And Related Materials*, V. 77, N. 9–10, P. 955–962, 2017. Disponível Em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963501004605>>.
- Li, Z.; Guan, X.; Wang, Y.; Et Al. Comparative Study On The Load Carrying Capacities Of Dlc, Glc And Crn Coatings Under Sliding-Friction Condition In Different Environments. *Surface And Coatings Technology*, V. 321, P. 350–357, 2017.
- Lin, J.; Wei, R. A Comparative Study Of Thick Tisicn Nanocomposite Coatings Deposited By Dcms And Hipims With And Without Pems Assistance. *Surface & Coatings Technology*, V. 338, P. 84–95, 2018.
- Liu, Y.; Erdemir, A.; Meletis, E. I. A Study Of The Wear Mechanism Of Diamond-Like Carbon Films 1. *Surface And Coatings Technology*, V. 82, P. 48–56, 1996.
- Robertson, J. Properties Of Diamond-Like Carbon. *Surface And Coatings Technology* 50.3 : 185-203, V. 50, P. 185–

203, 1992.

Robertson, J. Diamond-Like Amorphous Carbon. *Materials Science And Engineering: R: Reports*, V. 37, N. 4–6, P. 129–281, 2002.

Santiago, J.A.; Fernández-Martínez, I.; Sánchez-López, J. C.; Et Al. Tribomechanical Properties Of Hard Cr-Doped Dlc Coatings Deposited By Low-Frequency Hipims. *Surface And Coatings Technology*, P. 124899, 2019. Disponível Em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.023>>.

Santiago, J A; Kozák, T.; Capek, J.; Et Al. The Influence Of Positive Pulses On Hipims Deposition Of Hard Dlc Coatings. *Surface & Coatings Technology*, V. 358, N. August 2018, P. 43–49, 2019.

Sarakinos, K.; Alami, J.; Konstantinidis, S. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Review On Scientific And Engineering State Of The Art. *Surface And Coatings Technology*, 2010.

Sharifahmadian, O.; Mahboubi, F.; Oskouie, A. Structural Evolution And Tribological Behavior Of Nitrogen-Doped Dlc Coatings Deposited By Pulsed Dc Pacvd Method. *Diamond And Related Materials*, V. 91, N. August 2018, P. 74–83, 2019.

Tai, F.C.; Lee, S.C.; Chen, J.; Wei, C.; Shang, S.H. Multipeak Fitting Analysis of Raman Spectra on DLCH film. *Journal of Raman Spectroscopy*, V. 40, P. 1055-1059, 2009.

Thiery, F.; Vallée, C.; Arnal, Y.; Pelletier, J. Pecvd And Piid Processing Of Diamondlike Carbon. *Surface And Coatings Technology*, V. 186, N. 1-2 Spec. Iss., P. 146–152, 2004.

Wei, R. Development Of New Technologies And Practical Applications Of Plasma Immersion Ion Deposition (Piid). *Surface And Coatings Technology*, V. 204, N. 18–19, P. 2869–2874, 2010.

Xiao, Y.; Shi, W.; Han, Z.; Luo, J.; Xu, L. Residual Stress And Its Effect On Failure In A Dlc Coating On A Steel Substrate With Rough Surfaces. *Diamond And Related Materials*, V. 66, P. 23–35, 2016.

6. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.