



**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

MICHAEL CRISTIAN GOLDBECK

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE INTERCAMADA
DERIVADA DE TETRAMETILSILANO PARA A ADESÃO DE a-C:H EM
SUBSTRATOS DE Ti6Al4V**

CAXIAS DO SUL

2025

MICHAEL CRISTIAN GOLDBECK

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE INTERCAMADA
DERIVADA DE TETRAMETILSILANO PARA A ADESÃO DE a-C:H EM
SUBSTRATOS DE Ti6Al4V**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels

CAXIAS DO SUL

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

G618a Goldbeck, Michael Cristian

Avaliação dos parâmetros de deposição de intercamada derivada de tetrametilsilano para a adesão de a-C:H em substratos de Ti6Al4V [recurso eletrônico] / Michael Cristian Goldbeck. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2025.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Coorientação: Alexandre Fassini Michels.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Materiais - Testes. 2. Tribologia. 3. Filmes finos de diamantes - Aplicações industriais. 4. Carbono - Aplicações industriais. 5. Adesão. 6. Ciência dos materiais. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Michels, Alexandre Fassini, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.1:549.21

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

MICHAEL CRISTIAN GOLDBECK

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE INTERCAMADA
DERIVADA DE TETRAMETILSILANO PARA A ADESÃO DE a-C:H EM
SUBSTRATOS DE Ti6Al4V**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Dr^a. Carla Daniela Boeira
Universidade Estadual de Campinas

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo privilégio e a oportunidade de chegar até aqui. Aos meus pais, Lair e Irmtraud, por sempre me apoiarem e por todo o suporte e carinho. Aos meus irmãos, Moisés e Samuel, pelo companheirismo e amizade. À minha namorada Gabriela por pintar minha vida com outras cores. À minha avó Linati pelo carinho. À minha avó Maceda pela garra de criar e cuidar de nossa família. Que Deus a tenha.

Agradeço ao grupo de pesquisa Epipolé pela cooperação e união. Ao meu professor orientador Carlos Figueroa, cuja orientação e olhar crítico foram fundamentais para o desenvolvimento do mestrado. Ao meu professor coorientador Alexandre Michels pela mentoria e pelos socorros, sempre que precisei. À Jennifer pela amizade profunda e ajuda em todo trabalho laboratorial. À Bruna pelas dicas, conversas e risadas. Ao Matheus pela parceria e contribuição.

Agradeço ao Rodrigo Barbieri pelas análises de FEG-SEM, à Carla Boeira e Leonardo Leidens pelas análises de XPS e ao Newton Fukumasu pelos ensaios de riscamento.

Agradeço à Universidade de Caxias do Sul, onde ocorreu a maior parte da pesquisa. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, que ofereceu a oportunidade e coordenou meu mestrado. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, a instituição de fomento a qual estive vinculado.

Agradeço aos demais amigos e professores, por sua convivência comigo mudar o jeito que enxergo o mundo.

“As tribologists, if we can lead the way toward far more efficient, green, and long-lasting moving mechanical assemblies, we can reverse this unsustainable trend and hopefully save our planet from major ecological and environmental disasters”

Ali Erdemir

RESUMO

Diamond-like carbon (DLC) é um material constituído de carbono nas hibridizações sp^2 e sp^3 , podendo conter ou não hidrogênio. Suas propriedades de baixo coeficiente de atrito, alta dureza e inércia química o tornam um material de interesse para aplicações tecnológicas. No entanto, a adesão de filmes de DLC em algumas ligas metálicas é prejudicada pela fraca força de ligação interfacial e a alta tensão residual do filme. Nesse caso, uma intercamada pode ser utilizada para contornar esse problema. A intercamada é um filme que vincula o DLC e o substrato, e tem a função de aumentar a força de ligação e reduzir a tensão residual do revestimento, aumentando a adesão. O objetivo da pesquisa atual foi buscar correlações entre os parâmetros de deposição, as propriedades do plasma, as propriedades físico-químicas da intercamada e adesão do filme de DLC, com ênfase na produção de filmes bem aderidos. Para a produção dos filmes, a técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) com confinamento eletrostático foi utilizada. Na câmara de deposição, substratos de Ti6Al4V foram submetidos a *etching*, deposição da intercamada de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ a partir de tetrametilsilano (TMS), e deposição do filme DLC. Na 1ª série de amostras, os parâmetros alterados foram a presença de hidrogênio na etapa de *etching* e a temperatura de deposição da intercamada. Na 2ª série de amostras, o parâmetro alterado foi o potencial elétrico aplicado na deposição da intercamada. Na 3ª série de amostras, o parâmetro alterado foi a proporção de fluxos de Ar/H_2 no *etching*. Em todas as etapas, o plasma foi monitorado por espectroscopia de emissão óptica (OES). A estrutura e morfologia dos filmes de DLC foram avaliados por espectroscopia Raman e microscopia óptica. A espessura dos filmes foi determinada por microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (FEG-SEM) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). As intercamadas de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ foram avaliadas quimicamente por espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A adesão dos filmes foi determinada por ensaios de riscamento e as trilhas foram analisadas por EDS. Os filmes de DLC depositados são do tipo carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$). Uma maior temperatura de deposição da intercamada resultou em um menor conteúdo de oxigênio que foi associado à maior adesão do filme de $a\text{-C:H}$. A tensão de deposição da intercamada afetou sua taxa de crescimento, de forma a produzir a intercamada mais espessa, com (344 ± 1) nm, ao aplicar 600 V. Esse fenômeno foi atribuído a dois mecanismos concorrentes: ionização/dissociação e *re-sputtering*. Altas tensões elétricas geraram intercamadas com mais carbono e menos silício. As concentrações de carbono e silício passaram de $(44,83 \pm 0,92)$ %at. e $(41,74 \pm 0,80)$ %at. em 400 V para $(69,59 \pm 0,70)$ %at. e $(21,42 \pm 0,61)$ %at. em 700 V, respectivamente. A tensão de deposição não provocou mudanças significativas na adesão dos filmes de $a\text{-C:H}$. Aumentar o fluxo relativo de H_2 até 40 % no *etching* melhorou a adesão dos filmes de $a\text{-C:H}$. Em fluxos relativos maiores, a adesão é constante. Sugere-se que o hidrogênio atômico promoveu a eficiência da remoção de oxigênio na interface $a\text{-SiC}_x\text{:H}/\text{Ti6Al4V}$, até que uma saturação fora alcançada.

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) is a material composed of carbon in sp^2 and sp^3 hybridizations, which may or may not contain hydrogen. Its low coefficient of friction, high hardness and chemical inertness make it an interesting material for technological applications. However, the adhesion of DLC films on some metallic substrates is impaired by the low interfacial bond strength and high residual stress. In this case, an interlayer can be used to prevent this problem. The interlayer is a film that binds the DLC and the substrate, and its function is to produce strong interfacial bonds and reduce the coating's residual stress, enhancing the adhesion. The current research objective was to search for correlations between the deposition parameters, properties of plasma, physicochemical properties of interlayers and adhesion of DLC films, with emphasis on the production of well adhered films. Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique with electrostatic confinement was applied to produce the films. In the deposition chamber, Ti6Al4V substrates underwent etching, a-SiC_x:H interlayer deposition from tetramethylsilane (TMS), and DLC film deposition. In the 1° sample series, the altered parameters were the presence of hydrogen in the etching and the interlayer deposition temperature. In the 2° sample series, the altered parameter was the interlayer bias voltage. In the 3° sample series, the altered parameter was the H₂/Ar flow proportion in the etching. In all steps, the plasma was monitored with optical emission spectroscopy (OES). The DLC film structure and morphology were evaluated by Raman spectroscopy and optical microscopy. The films' thickness was determined by field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The a-SiC_x:H interlayers were chemically analyzed by glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The films' adhesion was determined by scratch tests, and the trails were analyzed by EDS. Deposited DLC films are type hydrogenated amorphous carbon (a-C:H). A higher interlayer deposition temperature resulted in less oxygen content, associated with a higher a-C:H film adhesion. The interlayer bias voltage affected its growth rate, in a way that the thicker film, with (344 ± 1) nm, was produced by applying 600 V. This phenomenon was attributed to two competing mechanisms: ionization/dissociation and re-sputtering. Higher bias voltages produced interlayers with more carbon and less silicon. The carbon and silicon contents went from $(44,83 \pm 0,92)$ %at. and $(41,74 \pm 0,80)$ %at. with 400 V to $(69,59 \pm 0,70)$ %at. and $(21,42 \pm 0,61)$ %at. with 700 V, respectively. The bias voltage did not cause substantial change in the a-C:H films' adhesion. Increasing the H₂ relative flow until 40% enhanced the a-C:H film's adhesion. At higher H₂ relative flows, the adhesion stays constant. It implies that the atomic hydrogen promoted the oxygen removal efficiency of the a-SiC_x:H/Ti6Al4V interface, until saturation was reached.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Hibridizações do átomo de carbono.....	19
Figura 2 - Diagrama ternário do DLC	20
Figura 3 - Forças provenientes da interação entre dois átomos.....	21
Figura 4 - Tensão térmica e intrínseca.....	23
Figura 5 - Dopagem, intercamada e gradiente de concentração.....	25
Figura 6 - Curva característica de corrente vs tensão.....	27
Figura 7 - Regiões do plasma	29
Figura 8 - Configurações cátodo-ânodo	31
Figura 9 - Efeito de borda.....	32
Figura 10 - Espectro de emissão de plasma contendo TMS e Ar	34
Figura 11 - Espectro de emissão de plasma contendo C ₂ H ₂ e Ar	35
Figura 12 - Principais etapas da metodologia	42
Figura 13 - Sistema de PECVD.....	43
Figura 14 - Espectroscopia Raman da amostra H ₂ 150	53
Figura 15 - ID/IG e posição da banda G da 1° série de amostras.....	53
Figura 16 - Defeitos superficiais do filme de a-C:H da amostra H ₂ 200	54
Figura 17 - Análise de EDS da seção transversal da amostra H ₂ 200	56
Figura 18 - Perfil obtido por GDOES sobreposto à imagem de FEG-SEM da amostra H ₂ 200	57
Figura 19 - Conteúdo relativo de Si/O e C/O na intercamada	58
Figura 20 - Falha adesiva do filme após ensaio de riscamento da amostra H ₂ 200...59	
Figura 21 - Ensaio de carga crítica sobreposto à imagem de microscopia óptica da trilha para a amostra H ₂ 200.....	60
Figura 22 - Carga crítica dos filmes de a-C:H da 1° série de amostras.....	61
Figura 23 – Mapa químico da trilha gerada pelo ensaio de riscamento da amostra H ₂ 200	62
Figura 24 - ID/IG e posição da banda G da 2° série de amostras.....	63
Figura 25 - Densidade e área de defeitos da 2° série de amostras.....	64
Figura 26 - Espessura da intercamada de a-SiC _x :H em função da tensão de deposição.....	65
Figura 27 - Espectro de emissão da amostra 600V na etapa de <i>etching</i>	66

Figura 28 - Espectro de emissão da amostra 600V na etapa de deposição da intercamada de a-SiC _x :H.....	66
Figura 29 - Espectro de emissão da amostra 600V na etapa de deposição do filme de a-C:H.....	67
Figura 30 - Conteúdos relativos da intercamada.....	69
Figura 31 - Espectro de FTIR da intercamada de a-SiC _x :H da 2° série de amostras	70
Figura 32 - Espectro de XPS da região da intercamada da amostra 600V	71
Figura 33 - Conteúdo elementar da intercamada e interfaces determinado por XPS	72
Figura 34 - Carga crítica dos filmes de a-C:H da 2° série de amostras.....	74
Figura 35 - Mapa químico da trilha gerada pelo ensaio de riscamento da amostra 500V.....	75
Figura 36 - Espectro de emissão da amostra 0%H ₂ na etapa de <i>etching</i>	76
Figura 37 - Razão de intensidade entre linhas espectrais de H e Ar em função do fluxo relativo de H ₂	77
Figura 38 - Carga crítica dos filmes de a-C:H da 3° série de amostras.....	78
Figura 39 - FEG-SEM e EDS da seção transversal de filmes de a-SiC _x :H e a-C:H sobre aço AISI 4140.....	96
Figura 40 - Seleção de defeitos no <i>ImageJ</i>	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição: amostra H ₂ 200.....	45
Tabela 2 - Parâmetros de deposição: amostra H ₂ 150.....	45
Tabela 3 - Parâmetros de deposição: amostra Ar150.....	46
Tabela 4 - Parâmetros de deposição da 2° série de amostras.....	46
Tabela 5 - Parâmetros de deposição da 3° série de amostras.....	47
Tabela 6 - Composição do substrato dada por EDFRX	52
Tabela 7 - Densidade e área de defeitos da 1° série de amostras.....	55
Tabela 8 - Linhas de emissão das espécies identificadas.....	67
Tabela 9 - Modos vibracionais de ligações identificadas na análise de FTIR	70

LISTA DE SIGLAS

a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
a-SiC _x :H	Carbeto de silício amorfo hidrogenado não-estequiométrico
ATR	Refletância total atenuada
DLC	<i>Diamond-like carbon</i>
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
ELI	Intersticial extra baixo
FEG	Fonte por emissão de campo
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GDMS	Espectrometria de massa de descarga luminescente
GDOES	Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente
HMDSO	Hexametildissiloxano
IBD	Deposição de feixe iônico
ICP	Plasma acoplado indutivamente
LACASUNE	Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala
LAMAT	Laboratório de Caracterização de Materiais
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol
LCMM	Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração
LESTT II	Laboratório de Engenharia de Superfície e Tratamentos Térmicos II
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
OES	Espectroscopia de emissão óptica
PECVD	Deposição química de vapor assistido por plasma
PIID	Deposição iônica por imersão em plasma
PVD	Deposição física de vapor
RGA	Análise de gás residual
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
ta-C	Carbono tetraédrico amorfo
ta-C:H	Carbono tetraédrico amorfo hidrogenado
TMS	Tetrametilsilano
UCS	Universidade de Caxias do Sul
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

XPS

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 DIAMOND-LIKE CARBON	18
2.1.1 Adesão	21
2.2 DEPOSIÇÃO À PLASMA	25
2.2.1 Princípio de funcionamento	25
2.2.2 Diagnóstico de plasma	32
2.2.3 Etching	36
2.2.4 Técnicas de deposição a plasma	37
2.2.4.1 Deposição por feixe iônico	37
2.2.4.2 Sputtering	37
2.2.4.3 Deposição por arco catódico	38
2.2.4.4 Deposição química de vapor assistida por plasma	38
2.2.5 Parâmetros de deposição da intercamada	39
3 METODOLOGIA	42
3.1 1º SÉRIE DE AMOSTRAS: OTIMIZAÇÃO DA ADESÃO	44
3.2 2º SÉRIE DE AMOSTRAS: VARIAÇÃO DA TENSÃO DE DEPOSIÇÃO DA INTERCAMADA	46
3.3 3º SÉRIE DE AMOSTRAS: VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO <i>ETCHING</i>	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 1º SÉRIE DE AMOSTRAS	52
4.2 2º SÉRIE DE AMOSTRAS	62
4.3 3º SÉRIE DE AMOSTRAS	75
5 CONCLUSÕES	79

6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	80
REFERÊNCIAS.....	81
APÊNDICE A – FILMES DE a-C:H DEPOSITADOS POR 1 MIN	96
APÊNDICE B – ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE DEFEITOS.....	97
ANEXO A – FICHA TÉCNICA DA LIGA TI6Al4V	98

1 INTRODUÇÃO

A expansão tecnológica dos últimos quatro séculos moldou a interação do ser humano com o planeta, com novos produtos, processos de extração, produção e processamento avançados e transporte em larga escala. O crescimento foi drástico a ponto de alterar significativamente as condições climáticas da Terra. A excessiva emissão de gases de efeito estufa pela queima de combustíveis fósseis é a principal causa do aquecimento global. De acordo com uma estimativa realizada pela Agência Internacional de Energia, a eficiência energética no uso final de combustíveis tem o maior potencial de redução de emissão de CO₂, podendo chegar até 38%. Nesse aspecto, a tribologia, a ciência que estuda a interação de superfícies em movimento, pode ser um grande contribuinte. De acordo com Holmberg e Erdemir, se as mais recentes tecnologias tribológicas forem implementadas, a emissão de 1.460 Mt de CO₂ pode ser evitada a curto prazo, podendo chegar até 3.140 Mt a longo prazo (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017).

A eficiência energética de máquinas e veículos é afetada em grande parte pelo atrito, que, por definição, é a resistência ao movimento relativo entre dois corpos. O atrito é estudado em diversas escalas, e cada uma têm mecanismos e contribuições para este fenômeno. No atrito em microescala, os mecanismos mais difundidos são a adesão, a deformação plástica e a viscosidade do fluido, quando presente na interface. A adesão ocorre quando há contato entre as asperezas e as partes possuem afinidade química, resultando na criação de ligações químicas ou a atração por forças de van der Waals. A deformação plástica ocorre quando as asperezas de uma parte deformam o seu par tribológico. A deformação requer energia, portanto, há uma resistência ao movimento. A viscosidade é a resistência ao movimento inerente a um fluido, dessa forma, se há um fluido na interface, este também contribui para o atrito (BHUSHAN, 2000).

Embora promova uma resistência ao movimento associado à sua viscosidade, lubrificantes são uma opção para prevenir a adesão e o desgaste. Essa tecnologia é antiga, anterior à 4000 a.C., quando água era utilizada para lubrificar o transporte de objetos pesados. A aplicação de óleos e graxas é datada em 2400 a.C., no Egito Antigo. Hoje, essa tecnologia é amplamente utilizada e há muito conhecimento a respeito. Na lubrificação líquida, as forças de interação superficiais ocorrem entre um material sólido e um meio líquido na forma de um fino filme capaz de fluir e, assim,

diminuir o atrito. Atualmente também foram desenvolvidas tecnologias de lubrificação sólidas capazes de atuar em condições as quais a lubrificação líquida é ineficaz ou impossível, como na indústria aeroespacial. Nesses casos, a lubrificação é desempenhada por um material com baixa resistência à tensão de cisalhamento, como o grafite ou o bi-sulfeto de molibdênio. Ambos são formados por camadas dispostas em um arranjo hexagonal. As camadas empilham-se entre si a partir de fracas ligações de van der Waals, assim, uma força de cisalhamento facilmente desloca as camadas (LUDEMA, 1996; PERSSON, 2014).

Filmes finos sólidos com baixo coeficiente de atrito também podem desempenhar o papel de lubrificantes. Nessa tecnologia, o controle das propriedades do filme é importante. Em meio ao atrito, o filme precisa permanecer aderido à superfície e o principal responsável pela adesão são as ligações interfaciais entre o filme e a superfície revestida. O *diamond-like carbon*, abreviado por DLC, é um exemplo de material aplicado para essa finalidade, pois possui baixo coeficiente de atrito. Um dos fatores que torna o DLC economicamente viável é a abundância de sua matéria-prima, o carbono (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002).

Dois mecanismos são responsáveis pelo baixo atrito do DLC: a passivação superficial e a formação de terceiro corpo. O carbono se encontra em um baixo estado de energia quando faz quatro ligações químicas. A falta de átomos vizinhos na superfície implica na existência de ligações pendentes para os átomos de carbono superficiais. A passivação superficial ocorre quando hidrogênio, oxigênio, hidroxila ou outras espécies presentes na atmosfera se ligam ao carbono na superfície. Essa passivação age como uma blindagem eletrônica, que repele o par tribológico e diminui o atrito (CUI; LU; WANG, 2014; DONNET; ERDEMIR, 2008; ERDEMIR, 2001). De outra forma, a fricção no DLC pode provocar a transferência de filmes para a contraparte e a formação de um terceiro corpo de partículas do filme. Estas partículas atuam acomodando a diferença de velocidade entre as duas superfícies e reduzindo o atrito (DALIBON *et al.*, 2013; DONNET; ERDEMIR, 2008).

A implementação de revestimentos de DLC é atrativo para a indústria pois possibilita a utilização de ligas metálicas com pobres propriedades tribológicas, como Ti6Al4V, em aplicações tribológicas. Apesar disso, esse revestimento ainda não é massivamente empregado na indústria pois sua implementação sofre alguns empecilhos, e o principal deles é a adesão. O DLC possui baixa adesão em muitas ligas metálicas amplamente utilizadas. Isso ocorre devido à altas tensões que esse

filme sofre ao ser depositado sobre esses substratos. É possível aumentar a adesão por meio da aplicação de uma intercamada: um filme intermediário entre o substrato e o filme de DLC. Alguns dos materiais estudados para a formação da intercamada envolvem cromo, tungstênio, tântalo, titânio e silício. A deposição de metais, no entanto, necessita de equipamentos mais caros, do que equipamentos para a deposição de líquidos ou gases. Outro empecilho para a implementação de DLC é a presença de oxigênio. Para intercamadas contendo silício, o oxigênio passiva ligações químicas interfaciais, e assim, reduz a adesão (BOEIRA *et al.*, 2018; PIROLI *et al.*, 2022a).

Hexametildissiloxano (HMDSO), tetrametilsilano (TMS) e silano são alguns dos líquidos empregados para a formação de intercamadas contendo silício para adesão de DLC. Hatem *et al.*, Gutiérrez *et al.*, Rodríguez-Rojas *et al.*, Trava-Airoldi *et al.* e Almeida *et al.* utilizaram esses precursores de silício para depositar a intercamada em substratos de Ti6Al4V, com o intuito de avaliar diferentes aspectos dos filmes, incluindo a adesão do filme de DLC (ALMEIDA *et al.*, 2020; GUTIÉRREZ B. *et al.*, 2019; HATEM *et al.*, 2017; TRAVA-AIROLDI *et al.*, 2007b). No entanto, os parâmetros de deposição da intercamada nessas condições ainda não foram explorados. Assim sendo, a literatura carece de estudos que buscam compreender os efeitos dos parâmetros de deposição da intercamada, e o que estes afetam nas propriedades do plasma, da intercamada e na adesão de DLC em Ti6Al4V.

Este estudo visa compreender os efeitos dos parâmetros do plasma de pré-tratamento e deposição da intercamada derivada de TMS na adesão de DLC em liga de titânio Ti6Al4V com o auxílio de uma ferramenta para o diagnóstico de plasma.

1.1 OBJETIVOS

Avaliar as correlações entre os parâmetros do processo de deposição, as propriedades do plasma, as propriedades físico-químicas da intercamada e a adesão do filme de carbono amorfo hidrogenado, com enfoque no desenvolvimento de filmes com boa adesão em Ti6Al4V.

1.1.1 Objetivos específicos

Analisar as espécies presentes no plasma, a espessura e composição da intercamada derivada de TMS e a adesão dos filmes de DLC, produzidos com diferentes:

- Temperaturas de deposição de intercamada
- Potenciais elétricos de deposição de intercamada
- Razões de fluxo de Ar/H₂ no *etching*

Propor, com base na literatura, correlações plausíveis entre os parâmetros de deposição, propriedade do plasma, propriedades físico-químicas da intercamada e a adesão do filme de carbono amorfo hidrogenado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DIAMOND-LIKE CARBON

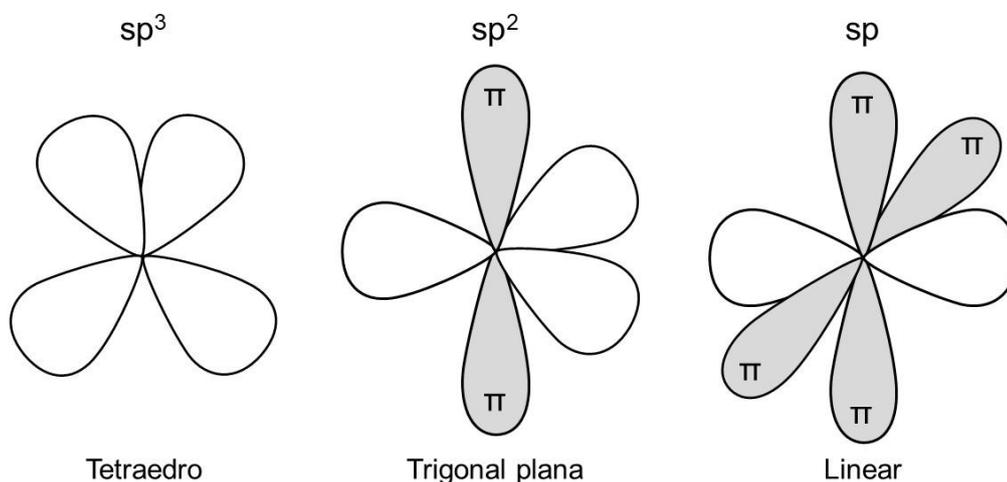
O *diamond-like carbon* é um material composto por carbono com as hibridizações sp^2 e sp^3 , podendo conter ou não hidrogênio. É aplicado principalmente como um revestimento devido ao seu processo de produção. Na forma de um filme, o DLC confere baixo coeficiente de atrito, alta dureza e inércia química à peça revestida (DONNET; ERDEMIR, 2008; ROBERTSON, 2002). Devido às suas propriedades, esse material possui espaço para aplicações nos campos da metalúrgica (LIU *et al.*, 2013), medicina (KANEKO *et al.*, 2021), eletrônica (LUO *et al.*, 2021), aeroespacial (VANHULSEL *et al.*, 2007), entre outros.

O carbono possui seis elétrons, quatro destes localizados na camada de valência, nos orbitais 2s e 2p. Linus Pauling, químico quântico e bioquímico, observou que, ao realizar quatro ligações covalentes, como no metano, o orbital p do carbono deveria abrigar três ligações, enquanto o orbital s deveria abrigar a ligação restante. Isso resultaria em uma geometria molecular assimétrica e uma ligação mais fraca que as demais. A conclusão dessa hipótese é inconsistente com outras observações que sustentam a simetria tetraédrica do átomo de carbono com quatro ligações. Assim, Pauling supôs que os orbitais se misturavam para formar híbridos (LINUS PAULING, 1931).

O carbono é capaz de formar as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , ilustradas na Figura 1. As hibridizações indicam a geometria molecular e quantas ligações σ e π o carbono promove. As ligações σ são as mais fortes e difíceis de serem desfeitas, enquanto as ligações π são mais fracas. O diamante é constituído de carbonos sp^3 , de natureza tetraédrica, e sua alta dureza deriva de sua estrutura cristalina composta inteiramente de ligações σ , fortes e direcionais. O grafite, por sua vez, é composto inteiramente de carbonos sp^2 e, portanto, ligações σ e π . Devido à geometria trigonal plana desses átomos, o grafite forma lâminas, chamadas de grafeno. Nessa estrutura, todas as ligações π formam-se acima e abaixo da lâmina de carbonos, formando nuvens eletrônicas, o que confere ao grafite uma alta condutividade elétrica. Os planos encontram-se empilhados, unidos por fracas forças de van der Waals. O fácil cisalhamento entre as placas de grafite, é o motivo de sua baixa dureza. O carbono

com a hibridização sp forma a geometria linear, possuindo duas ligações σ e duas ligações π (CHUNG, 2002; ROBERTSON, 2002).

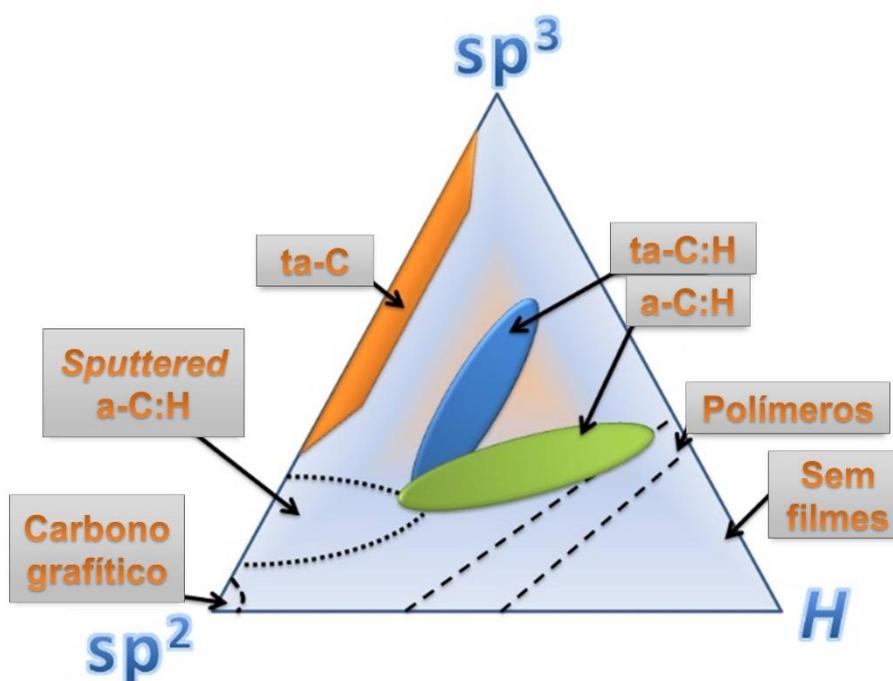
Figura 1 - Hibridizações do átomo de carbono



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

O DLC pode ser subdividido em diversos subtipos de acordo com o teor de carbonos sp^2 e sp^3 e hidrogênio. A Figura 2 apresenta o diagrama ternário do DLC, assim como a região correspondente às subdivisões do DLC, como carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), carbono amorfo tetragonal (ta-C) e carbono amorfo tetragonal hidrogenado (ta-C:H) (CHARITIDIS; KOUMOULOS; DRAGATOGIANNIS, 2013; ROBERTSON, 2002). A obtenção de diferentes tipos de DLC depende da técnica e das condições de deposição do filme. Esses influenciam também no surgimento das fases cristalinas grafite e diamante. Nesse caso, as fases estão presentes na forma de nanocristalitos na matriz amorfa de DLC. Uma das causas para o crescimento da fase diamante é a alta energia de bombardeio iônico, isto é, a energia com que íons são arremessados no filme durante sua deposição (NATRAYAN *et al.*, 2022; ZARRABIAN *et al.*, 1997).

Figura 2 - Diagrama ternário do DLC



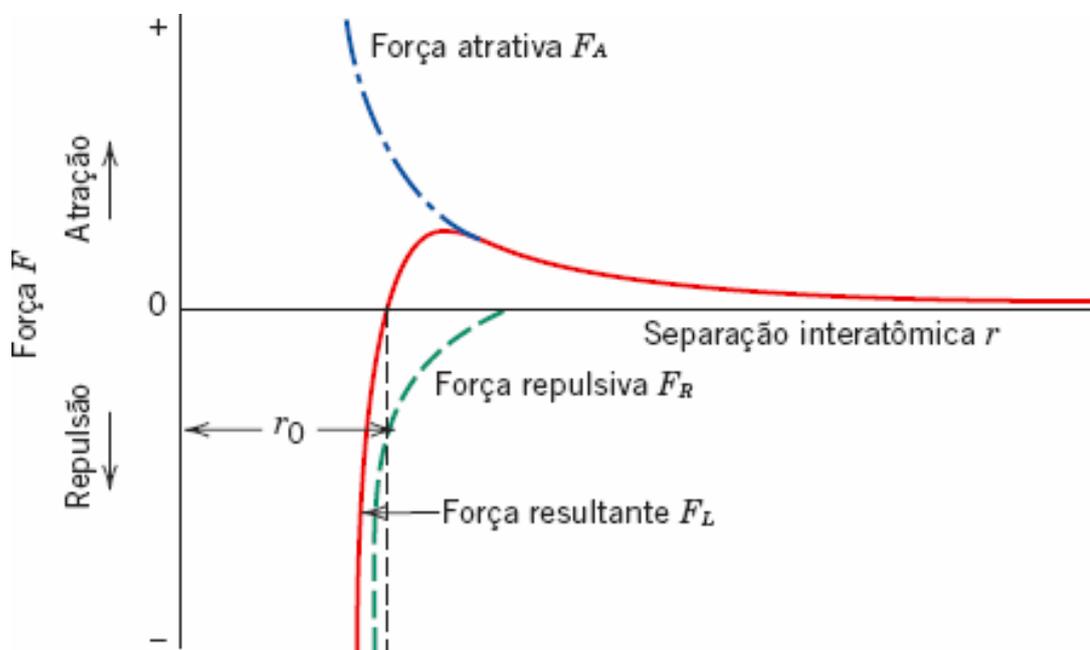
Fonte: Adaptado de Chariditis, Koumoulos e Dragatogiannis (2013).

A fração de carbono sp^2 , carbono sp^3 e hidrogênio no filme altera significativamente várias de suas propriedades. Há um aumento linear da largura da banda proibida com o aumento da fração de carbonos sp^2 , o que corrobora com a caráter condutor da ligação π , presente apenas nessa hibridização (GHOSH; GUZMÁN-OLIVOS; ESPINOZA-GONZÁLEZ, 2017; SHENG *et al.*, 2021). Por outro lado, o aumento da fração de carbonos sp^3 gera filmes com maior módulo de elasticidade e dureza, devido a maior presença de ligações covalentes fortes σ (DEMICHELIS *et al.*, 1993; MABUCHI; HIGUCHI; WEIHNACHT, 2013). O hidrogênio presente no DLC pode reduzir a quantidade de ligações C-C sp^3 simplesmente por ocupar uma das ligações do carbono, assim, o filme se torna menos duro. No entanto, o hidrogênio passiva a superfície do filme, criando uma configuração dipolar na superfície de contato, que repele a outra parte e diminui o coeficiente de atrito. Em um ambiente inerte e ausente de umidade, a influência do hidrogênio se torna ainda maior, devido à ausência de espécies passivadoras no ambiente, como a hidroxila, provinda da umidade (COSTA *et al.*, 2023; ERDEMIR, 2001).

2.1.1 Adesão

A adesão é o resultado de interações eletromagnéticas entre os átomos que compõe o filme e o substrato. Essa complexa interação ocorre entre partículas com carga, ou seja, prótons e elétrons, e se traduz em termos de ligações primárias e forças de Van der Waals. Em uma ligação química primária, a união de átomos promove uma redução da energia potencial total, ou seja, se tornam mais estáveis juntos. Aproximá-los ou afastá-los provoca uma força contrária, como demonstrado na Figura 3 (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020; LEE, 1991).

Figura 3 - Forças provenientes da interação entre dois átomos



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2020).

As ligações primárias podem ter caráter covalente ou iônico, dependendo da diferença de eletronegatividade do par. Em ligações com caráter covalente, o compartilhamento de elétrons torna os átomos estáveis. Essas ligações são de natureza direcional, ou seja, ocorrem em uma direção específica. Em ligações de caráter iônico o elemento mais eletronegativo toma um elétron do elemento menos eletronegativo, criando um íon negativo e um íon positivo. A força de atração entre as cargas opostas na ligação iônica pode sobrepujar a força de ligações covalentes. Esse tipo de ligação não tem natureza direcional. Um terceiro tipo de ligação ocorre entre átomos de metais e não dispõe de um caráter covalente ou iônico. Esta é chamada

de ligação metálica. Um modelo didático proposto define que a ligação metálica é formada por uma nuvem de elétrons que abriga íons positivos. Na realidade, os elétrons pertencem a átomos específicos, mas têm energia suficiente para transitar entre os átomos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

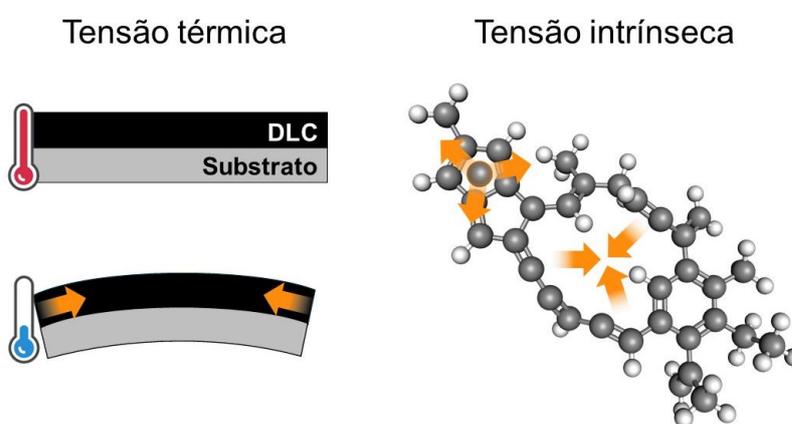
As ligações secundárias, ou ligações de Van der Waals possuem menor magnitude, mas agem em todas as moléculas e átomos. Estas ligações ocorrem de diversas maneiras. A diferença de eletronegatividades entre dois átomos unidos por uma ligação primária desequilibra a densidade de elétrons e produz uma região positiva e outra negativa, chamados de dipolo. Moléculas com dipolo são chamadas de polares, enquanto moléculas que não possuem dipolo são eletricamente simétricas e chamadas de apolares. A ligação dipolo-dipolo é a atração entre as cargas opostas produzidas por duas moléculas polares. Essas podem também induzir um dipolo em átomos ou moléculas apolares, criando uma ligação dipolo-dipolo induzido. O constante movimento das partículas em um átomo ou molécula apolar pode produzir momentaneamente um dipolo, que por sua vez pode induzir átomos e moléculas vizinhas apolares a coordenarem esse dipolo em fase. Essa ligação é chamada de dispersão de London ou dipolo induzido-dipolo induzido (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020; LEE, 1991).

Se por um lado ligações primárias e secundárias geram adesão, por outro, a tensão residual presente no filme a prejudica. A tensão residual é o conjunto de tensões existentes no interior de um sólido sem que sejam aplicadas forças externas, e possui força resultante nula, pois está em equilíbrio. A tensão residual é subdividida em macrotensão, microtensão e tensão interna, cada qual atuando em uma escala. Esta subdivisão é estudada em materiais policristalinos, onde a macrotensão se estende por alguns grãos, a microtensão abrange apenas um grão ou parte de um grão, e a tensão interna é limitada a distâncias atômicas. Para materiais amorfos como o DLC, a macrotensão é responsável pela maior parcela da tensão residual presente (DONNET; ERDEMIR, 2008; PINTSCHOVIVUS, 1992).

A tensão residual tem duas principais contribuições: térmica e intrínseca. A tensão térmica deriva da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato. Esses materiais contraem ou expandem com a mudança de temperatura, mas o fazem com diferentes magnitudes devido aos distintos coeficientes de expansão térmica. A expansão ou a contração desses materiais é contraposta pela força de adesão, que une o filme ao substrato, resultando no

surgimento da tensão térmica. Quanto mais próximos forem os coeficientes de expansão térmica de ambos os materiais, menor é a tensão térmica. A tensão intrínseca é causada por defeitos na estrutura do filme. Para filmes amorfos, isso corresponde a espaços vazios, que causam uma tensão de tração, ou a átomos presos em posições metaestáveis, que causam uma tensão de compressão. Sabendo que o DLC pode conter nanocristalitos, contornos de grão também contribuem para tensão intrínseca. Tais defeitos estão essencialmente relacionados com as condições físico-químicas do crescimento do filme. As tensões térmica e extrínseca estão ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Tensão térmica e intrínseca



Fonte: O autor (2024).

Sabendo disso, a aplicação de DLC em ligas metálicas amplamente utilizadas na indústria se torna um desafio, pois a grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica potencializa a tensão térmica e prejudica a adesão. Como referência, o coeficiente de expansão térmica varia entre $9,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o aço inoxidável austenítico (CVERNA, 2002) e entre $1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o a-C:H, de acordo com a concentração de carbonos sp^2 (MARQUES *et al.*, 2003). Algumas estratégias para reduzir a tensão residual foram desenvolvidas, como a dopagem de DLC e o uso de intercamadas ou gradientes de concentração.

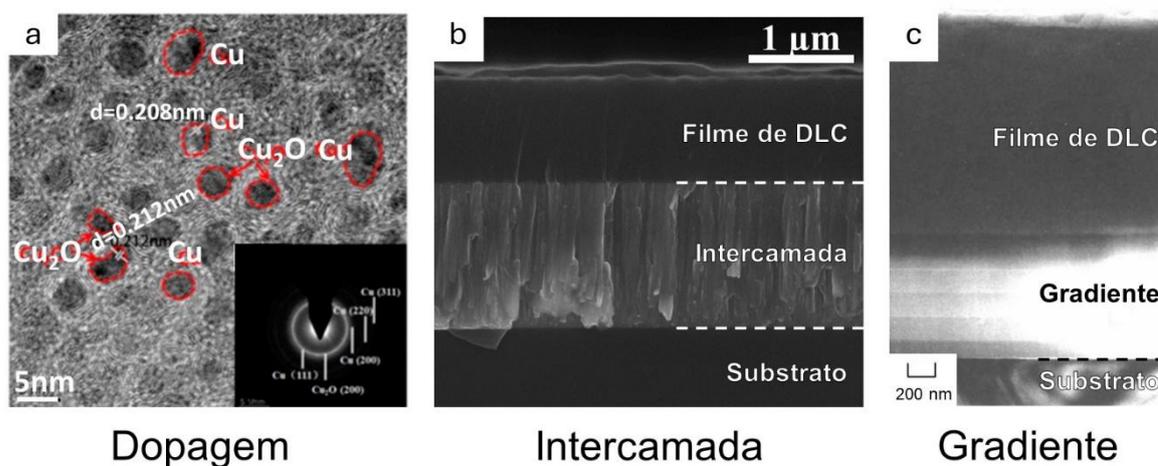
A dopagem consiste em incorporar uma ou mais espécies no filme de DLC, geralmente durante o seu crescimento. A dopagem de DLC com elementos como silício, titânio e cromo, ótimos formadores de carbetos, aumenta a adesão. Isso ocorre, pois, o dopante diminui a tensão residual do filme e forma ligações mais fortes com o

substrato. Além disso, a dopagem de DLC com outros elementos pode almejar uma maior dureza, resistência ao desgaste, propriedades antimicrobianas, biocompatibilidade, dentre outras propriedades (DONNET; ERDEMIR, 2008; OHTA; KAMIYA, 2023; SUN *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2007).

A intercamada, ou camada de adesão, consiste em um filme localizado entre o substrato e outro filme, nesse caso, o DLC. Além de reduzir a tensão térmica, a intercamada tem o papel de aumentar a força de adesão pela presença de ligações mais fortes, propriedades essas intimamente relacionadas com o material que a constitui (WANG *et al.*, 2007; WEI; CHEN, 2008). Pesquisas envolvendo a intercamada para adesão de DLC envolvem o titânio, cromo, tungstênio, tântalo, silício, dentre outros materiais formadores de carbetos. Alternativamente, o nitreto ou o próprio carbetos desses elementos pode ser usado como intercamada. Além disso, não é incomum a utilização de mais de uma intercamada, chamada de multicamada (BERNOULLI *et al.*, 2015; GALVAN; PEI; DE HOSSON, 2005; HUANG *et al.*, 2021; MADEJ, 2014; RINCON *et al.*, 2001; WEBER *et al.*, 2023a).

Em muitos dos casos, a intercamada é constituída de um material cristalino, diferentemente da estrutura amorfa do DLC. Ligações metálicas e iônicas possuem uma natureza diferente das ligações covalentes no DLC. Esse e outros fatores fazem das interfaces um local onde existe uma drástica mudança de propriedades físico-químicas, o que pode comprometer seu desempenho tribológico. Essa observação impulsionou pesquisas sobre a produção de gradientes de concentração, seja por tratamentos termoquímicos do substrato, como pelo controle do processo de deposição da intercamada. Nesse caso, o objetivo de um gradiente de concentração é atenuar as diferenças existentes entre o substrato, a intercamada, e o filme de DLC, diminuindo a tensão residual e melhorando seu desempenho tribológico (LIU; MELETIS, 2002; LUNG; CHIANG; HON, 2001; WANG *et al.*, 2007). A Figura 5 exemplifica as três estratégias discutidas para o aumento da adesão.

Figura 5 - Dopagem, intercamada e gradiente de concentração



Fonte: Adaptado de (a) Sun et al. (2023), (b) Huang et al. (2021), (c) Lung, Chiang e Hon (2001).

2.2 DEPOSIÇÃO À PLASMA

Os filmes de DLC, intercamadas, multicamadas e gradientes são, em sua vasta maioria, produzidos por deposição à plasma. Este tópico elucida a natureza, as diferentes técnicas e a influência das condições de deposição à plasma, assim como outras questões pertinentes.

2.2.1 Princípio de funcionamento

O plasma é o estado da matéria mais abundante do universo. Esse estado físico é energético a ponto de elétrons e íons estarem dissociados. Como o número de espécies negativas e positivas é praticamente igual, o plasma é globalmente neutro ou quase neutro. No plasma encontrado em estrelas, os elétrons e íons possuem temperaturas de 10^7 °C a 10^9 °C. No planeta Terra, no entanto, as condições de pressão e temperatura fazem com que esse estado da matéria seja encontrado somente em eventos naturais incomuns, como raios e auroras polares, ou em equipamentos criados pelo ser humano, como lâmpadas de descarga de gás e tecnologias de tratamento superficial. A grande parte da tecnologia de plasma utilizada emprega plasma frio, também chamado de plasma não térmico ou descarga luminescente. O motivo desse nome é a baixa temperatura dos íons e moléculas neutras, próximo à ambiente. A temperatura dos elétrons, no entanto, varia de

5×10^3 °C a 5×10^5 °C, o que implica que esse tipo de plasma nunca está em equilíbrio termodinâmico (TABARES; JUNKAR, 2021).

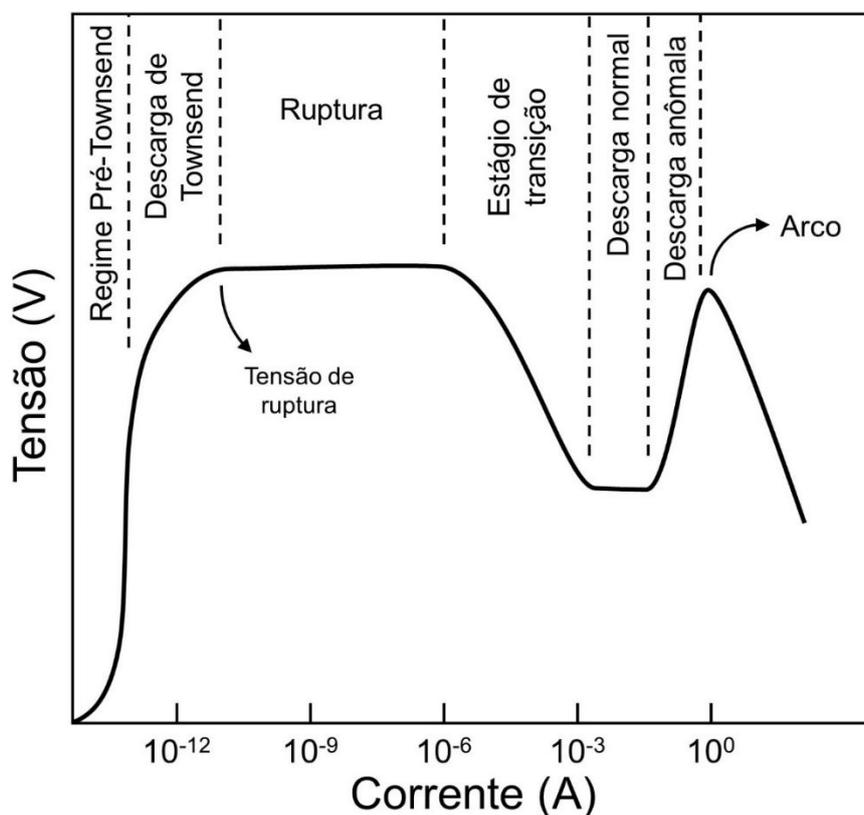
A fim de descrever como o plasma frio é gerado, antes é necessário entender como as espécies carregadas – íons e elétrons – surgem. Considera-se um sistema hermeticamente fechado, composto de dois eletrodos separados por um gás. Ao aplicar uma diferença de potencial, íons e elétrons presentes no gás são acelerados em direção aos eletrodos, em resposta ao campo elétrico. Ao chocar-se com o eletrodo negativo, chamado de cátodo, íons positivos ou fótons podem provocar a ejeção de elétrons da superfície, chamados de elétrons secundários. Elétrons, por sua vez, podem chocar-se com átomos ou moléculas neutras presentes no gás e provocar a ejeção de outro elétron, formando um íon positivo. Essa colisão é chamada de ionização. Ambos os eventos – emissão de elétrons secundários e ionização – são os principais formadores de íons e elétrons em uma descarga luminescente. Esses eventos de liberação ou criação de elétrons e íons contrapõe-se aos eventos de extinção ou saída dessas espécies carregadas. Ao alcançar o cátodo, os cátions podem adquirir elétrons da superfície, neutralizando-se em um processo chamado de recombinação. Os elétrons podem ser capturados pelo eletrodo positivo, chamado de ânodo, gerando uma corrente. Assim, o plasma frio pode ser tratado como um balanço entre a formação e a eliminação de espécies carregadas (ALVES JUNIOR, 2001).

Esses eventos são numerosos somente à baixas pressões, devido ao livre caminho médio. O livre caminho médio é uma medida da distância média entre duas colisões de moléculas em um gás. Em outras palavras, é o caminho que uma molécula percorre antes de se colidir novamente. Com baixa pressão, o livre caminho médio é alto, o que permite que os elétrons e íons sejam acelerados à maiores velocidades antes de se colidirem. Desse modo, há energia suficiente para que fenômenos como a ionização e a emissão de elétrons secundários ocorram (ATKINS; PAULA, 2017).

Uma vez entendido os mecanismos de formação e eliminação de cargas, é possível explorar os diferentes regimes no plasma. A Figura 6 apresenta a curva característica de corrente vs tensão do sistema descrito anteriormente. Em baixas tensões, a produção de íons e elétrons é muito baixa, decorrendo em uma baixa corrente. Esse regime é chamado de Pré-Townsend, e apesar do gás se comportar como um condutor ôhmico, a descarga é instável. A corrente é proporcional à tensão pois é limitada pela velocidade com que as cargas se movem para os eletrodos. Aumentar a tensão aumenta a mobilidade das cargas, ao mesmo tempo em que a

produção de íons e elétrons permanece constante. A tendência então é que a corrente também se torne constante. Ao continuar elevando a tensão, a energia dos elétrons se torna alta o suficiente para que haja um aumento considerável na ionização, liberando mais elétrons que também participam de novas ionizações. Nesse regime, chamado de Descarga de Townsend ou Avalanche de Townsend, a corrente volta a aumentar. O limite superior desse regime se encontra na tensão de ruptura. A partir desse ponto, a corrente é amplificada substancialmente e a tensão decai. É instaurado a Descarga Normal, onde o bombardeio de íons e fótons no cátodo emite elétrons secundários, que, juntamente com a ionização, torna o plasma autossustentado. O próximo estágio é a descarga anômala, onde se estabelece novamente uma proporcionalidade entre a tensão e a corrente, decorrente da ionização e da emissão de elétrons secundários. Esse regime é comum em processos de deposição à plasma. Finalmente, em maiores tensões, o aumento de temperatura contribui para a emissão termiônica e ocorre o arco elétrico, elevando drasticamente a condutividade e diminuindo a tensão (ALVES JUNIOR, 2001; KURT, 2014).

Figura 6 - Curva característica de corrente vs tensão



Fonte: Adaptado de Alves Junior (2001).

Além da ionização, emissão de elétrons secundários e recombinação, há outros fenômenos característicos de plasmas frios, como o bombardeio iônico, a dissociação de moléculas, a deposição e a excitação. O bombardeio iônico é o fenômeno da incidência e transferência de energia de íons a uma superfície. Essa energia pode provocar a dessorção de espécies voláteis e a ejeção de átomos, também chamado de *sputtering*. Íons mais energéticos podem sofrer implantação iônica, que é a penetração e acomodação dessa espécie abaixo do nível da superfície. Os fenômenos envolvendo o bombardeio iônico têm uma relação próxima com o ângulo de incidência dos íons na superfície (ALVES JUNIOR, 2001; ANDERS, 2007; CARDINAUD; PEIGNON; TESSIER, 2000).

Quando um elétron suficientemente energético colide com uma molécula, uma ligação pode ser quebrada, dissociando-a e produzindo radicais livres ou íons. Essa colisão é importante para a deposição de filmes, uma vez que a criação de novas espécies químicas altera o mecanismo de deposição e as propriedades do filme (ALVES JUNIOR, 2001; HAQ *et al.*, 2020).

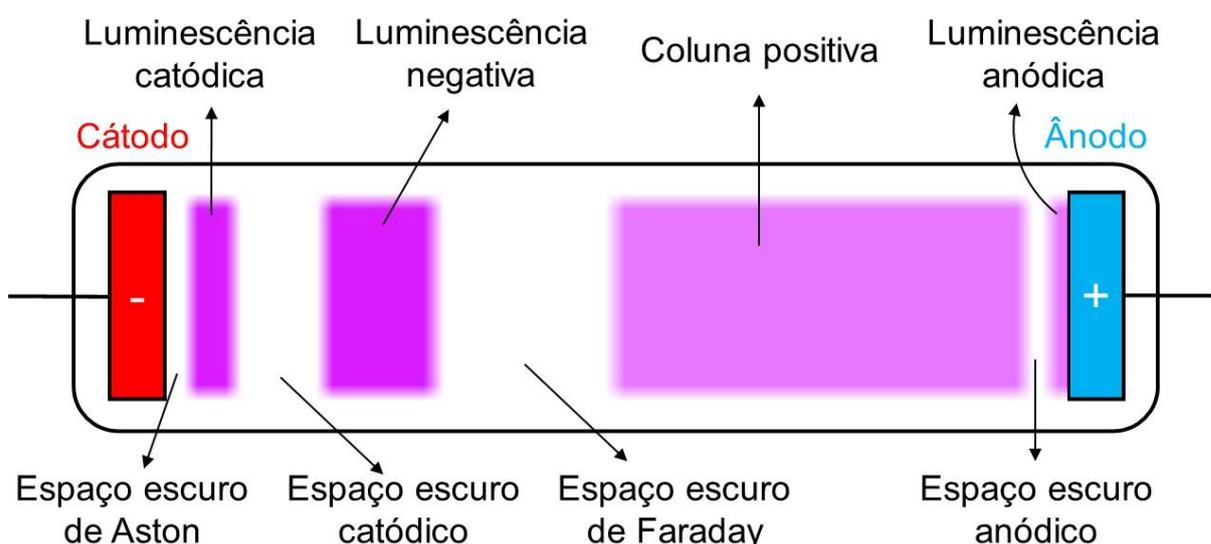
A deposição, por sua vez, ocorre com a interação química entre um íon ou um radical e uma superfície. A espécie incidente cria uma ou mais ligações químicas com os átomos superficiais, onde permanece depositada. O que dita se um íon incidente irá depositar-se ou somente colidir-se é a sua afinidade química com a superfície. Um íon de gás nobre, por exemplo, somente é incorporado em um material por implantação iônica, pois a sua ligação química com quaisquer átomos superficiais geralmente é instável. Em plasmas pouco ionizados, comuns em sistemas de deposição, há de 10^3 a 10^5 mais radicais livres do que íons. No entanto, os radicais livres se movem aleatoriamente enquanto os íons se movem para os eletrodos, o que garante uma contribuição substancial dos íons no crescimento do filme. Essa contribuição pode variar de 1% em altas pressões, até quase 100% em baixas pressões (MICHELMORE; WHITTLE; SHORT, 2015).

Quando um elétron atinge um átomo com energia insuficiente para ionizá-lo, ele apenas excita os seus elétrons para níveis de energia mais altos, que logo mais relaxam para um estado de menor energia, liberando fótons. A diferença de energia entre os níveis excitado e relaxado determina a energia do fóton emitido. Como os níveis de energia são quantizados, isto é, os elétrons podem apenas ocupar níveis de energia específicos em um átomo, os fótons emitidos possuem energias específicas

para cada átomo. O conjunto de comprimentos de onda dos fótons é chamado de espectro de emissão característica, e pode ser utilizado para a caracterização do plasma. Alguns elementos emitem radiação ultravioleta, que é ionizante e pode ejetar elétrons de outros átomos, o que a torna outra fonte de geração de elétrons no plasma (ALVES JUNIOR, 2001; THIRY et al., 2016).

É possível discernir diferentes regiões em uma descarga anômala. Considera-se um sistema composto por eletrodos em forma de placas paralelas dentro de um tubo preenchido por um gás sob baixa pressão, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Regiões do plasma



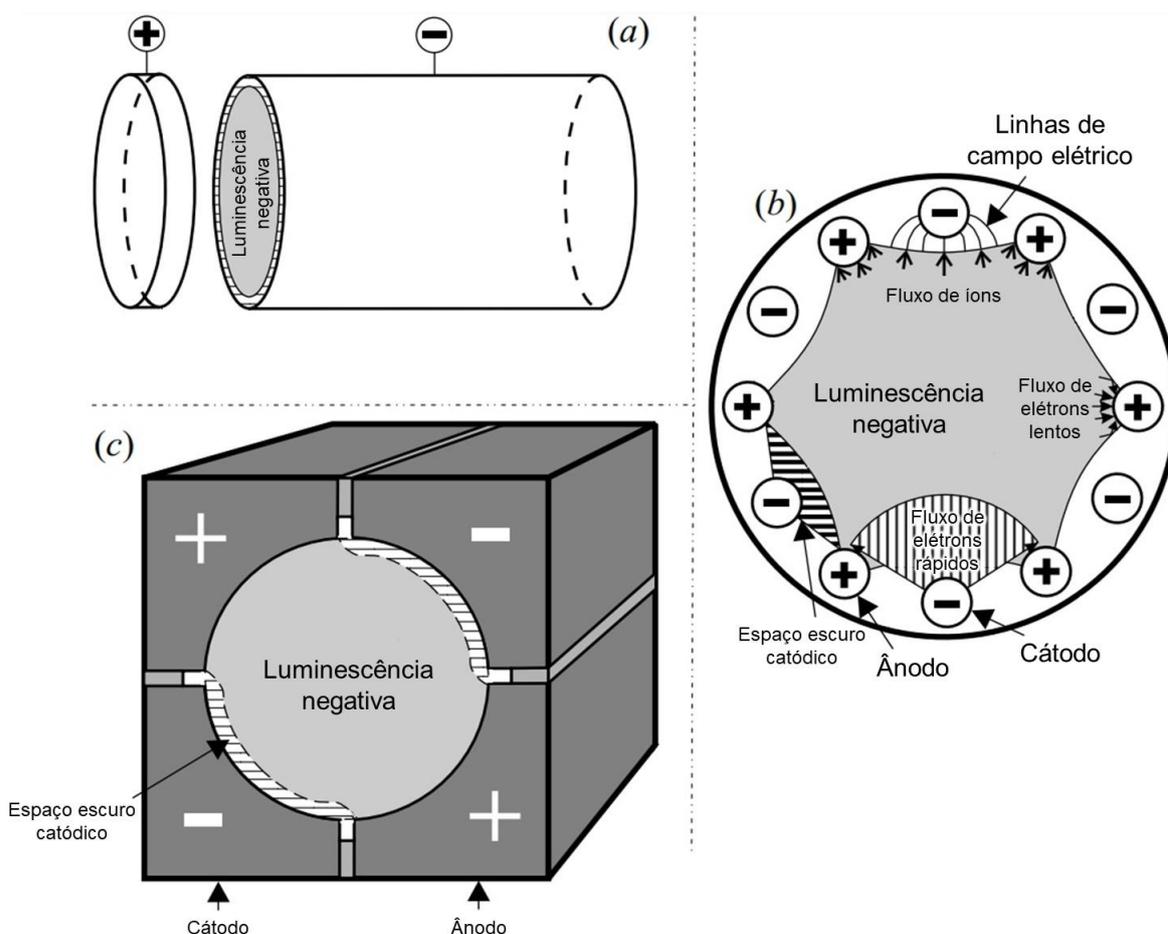
Fonte: Adaptado de Fridman (2008).

O espaço escuro de Aston é a região mais próxima ao cátodo. Nela, os elétrons ejetados do cátodo ainda possuem pouca energia, insuficiente para excitar átomos, o que explica seu nome. É somente na luminescência catódica que os elétrons possuem energia suficiente para excitar átomos, emitindo radiação eletromagnética. Acelerando-se ainda mais, os elétrons que chegam à bainha catódica são capazes de ionizar átomos e moléculas. Como a maior parte das colisões são de ionização, essa é uma região escura. A transição da bainha catódica para a luminescência negativa é caracterizada pelo aumento da densidade de cargas, e assim, uma redução do campo elétrico e da taxa de ionização. A menor energia dos elétrons decorre em mais colisões de excitação, o que explica o brilho da luminescência negativa. Ao se afastar

ainda mais do cátodo, a energia dos elétrons decai mais ainda e gera o espaço escuro de Faraday. A menor densidade de íons permite o aumento do campo elétrico na região da coluna positiva. Nessa região, os elétrons possuem de 1 eV a 2 eV, o suficiente para excitar átomos para que emitam radiação. Enquanto toda região catódica preserva o mesmo comprimento, a coluna positiva é alongada ou encurtada, dependendo da distância entre os eletrodos. O espaço escuro anódico tem pouca radiação pois há menor densidade de elétrons. Finalmente, o maior campo elétrico próximo ao anodo gera mais uma região brilhante, chamada de luminescência anódica (ALVES JUNIOR, 2001; FRIDMAN, 2008).

O sistema de eletrodos idealizado anteriormente é didático, porém, é comum encontrar outras configurações na indústria e pesquisa, como o cátodo oco. O cátodo oco convencional tem a forma de um cilindro oco, sendo que um dos lados é exposto ao ânodo. Nesse sistema, a luminescência negativa é confinada no centro do cilindro oco. Alguns elétrons conseguem passar pelas regiões catódicas com poucas colisões inelásticas e entram na luminescência negativa. Uma vez enclausurados nessa região, os elétrons dissipam a maior parte de sua energia no plasma, ionizando, dissociando e excitando átomos e moléculas (ARSLANBEKOV; KUDRYAVTSEV; TOBIN, 1998; FRIDMAN, 2008). A Figura 8 apresenta algumas configurações que geram confinamento eletrostático, como o cátodo oco convencional (a), o cátodo oco de gaiola (b) e o cátodo oco de tubo segmentado (c).

Figura 8 - Configurações cátodo-ânodo



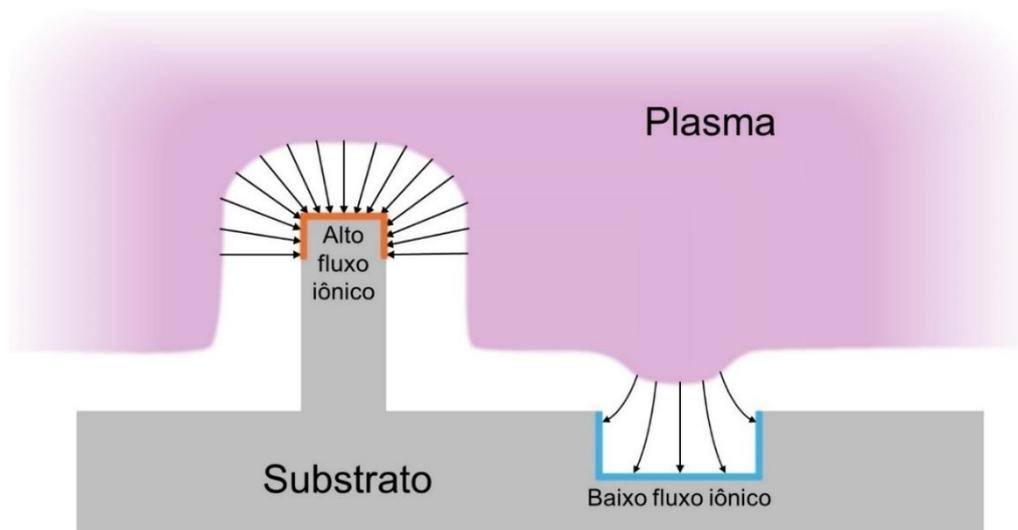
Fonte: Adaptado de Arslanbekov, Kudryavtsev e Tobin (1998)

Como visto anteriormente, em todos os processos de deposição à plasma é necessário aplicar uma corrente ao cátodo, enquanto o ânodo é aterrado. Utilizar uma corrente direta pode trazer problemas no processo devido ao surgimento da bainha de Debye, principalmente ao se tratar de substratos ou filmes isolantes. A bainha de Debye é uma faixa do plasma que surge próxima aos eletrodos, e é rica em cargas opostas ao eletrodo. Se, por exemplo, o material que constitui o cátodo não é capaz de dispersar as cargas positivas rápido o suficiente, cátions irão concentrar-se próximo à superfície, atenuando o potencial elétrico e, conseqüentemente, diminuindo a energia dos íons incidentes e o fluxo iônico. Para dissipar a bainha de Debye, é possível aplicar uma corrente direta pulsada aos eletrodos. No pulso negativo, o plasma é aceso e todos os fenômenos e colisões previamente discutidos ocorrem. Durante esse período, a bainha de Debye é gradualmente formada. No fim do pulso negativo, o cátodo recebe tensão positiva, que dissipa as cargas positivas

acumuladas. O pulso positivo é geralmente de menor intensidade e não acende plasma, isto é, não, ultrapassa a descarga de Townsend (DAI; WANG, 2002).

O plasma frio utilizado em processo de deposição de filmes possui regiões bem definidas, como discutido anteriormente. É comum que um substrato distorça essas regiões, portanto sua geometria possui implicações muitas vezes irremediáveis. A Figura 9 ilustra esse fenômeno. O efeito de borda ocorre em pontas, quinas e protuberâncias. A curvatura das regiões próximas ao substrato, onde os íons são acelerados, leva a um aumento do fluxo iônico na superfície e uma mudança no ângulo de incidência. Isso significa um *sputtering* mais intenso e mudanças na estrutura local do filme. Por outro lado, depressões e concavidades sofrem menor bombardeio iônico, resultando em consequências opostas ao efeito de borda (MACAK; MÜNZ; RODENBURG, 2003; NELSON *et al.*, 2014).

Figura 9 - Efeito de borda



Fonte: O autor (2024).

2.2.2 Diagnóstico de plasma

O diagnóstico de plasma é a determinação de propriedades do plasma. Tem grande utilidade no controle de processos à plasma na indústria e em investigações científicas envolvendo tecnologias de plasma. Aparte à inspeção visual, que também é um diagnóstico útil, porém simples, do plasma, existem diferentes técnicas que podem ser utilizadas. Cada uma evidencia uma propriedade específica do plasma.

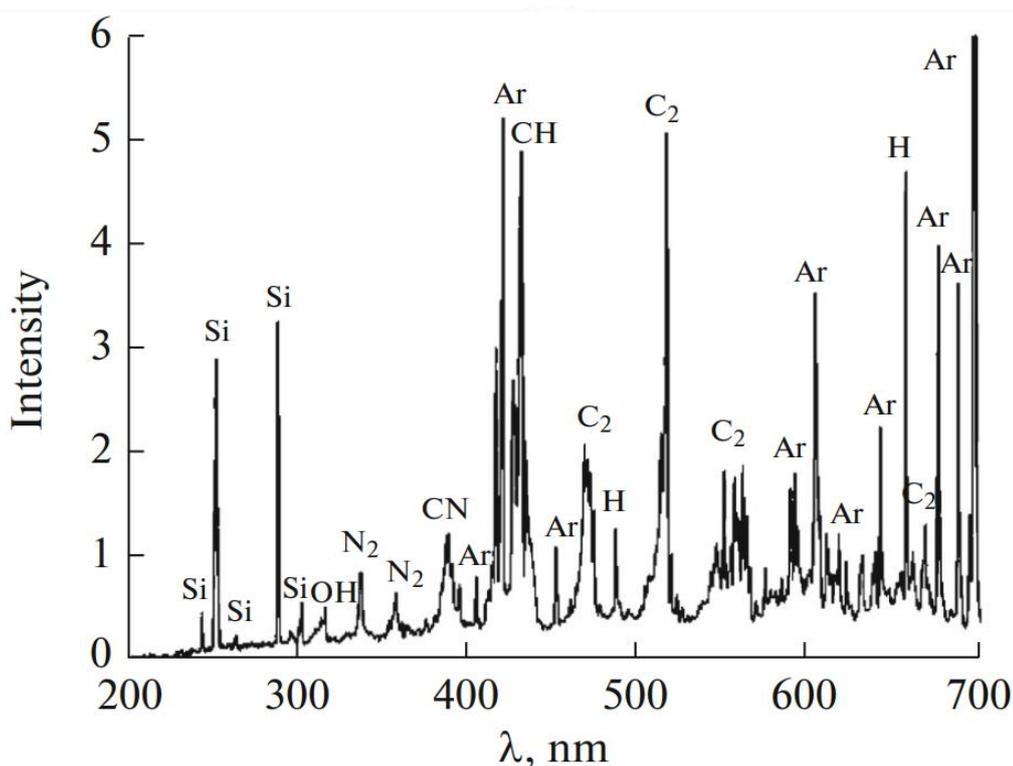
A sonda eletrostática, ou sondas Langmuir, é constituída de um ou mais eletrodos inseridos na região do plasma, geralmente de tungstênio. O potencial elétrico do eletrodo é variado, de tensões negativas a tensões positivas, em relação ao terra elétrico ou a outro eletrodo no plasma. Enquanto a sonda varia o potencial elétrico, a corrente é medida. Em tensões negativas, a sonda eletrostática coleta íons do plasma, e assim que a tensão se torna positiva, a sonda coleta elétrons. O processamento da curva tensão-corrente gerada leva a informações sobre a densidade e temperatura dos elétrons, a função de distribuição de energia dos elétrons, e o potencial flutuante. Um problema comum desse método de diagnóstico é a deposição de um filme na sonda durante as medidas. Filmes eletricamente isolantes podem interferir na obtenção da curva corrente-tensão. O avanço dessa tecnologia permitiu meios de minimizar a deposição e remover os filmes. Um desses meios consiste em levar a sonda a uma tensão positiva por um período, o que atrai elétrons, aquece a ponta e evapora o filme depositado (THIRY et al., 2016).

A espectrometria de massa é uma técnica de diagnóstico de plasma que consiste em discriminar as espécies químicas por sua relação massa/carga através de campos elétricos. A configuração mais comum é o quadrupolo: quatro barras com campos elétricos oscilantes desviam a trajetória de íons, separando-os de acordo com sua razão carga/massa. A interpretação do espectro de massa permite a identificação de íons, moléculas e radicais no plasma. Quadrupolos precisam operar a pressões menores que 7×10^{-6} mbar. Processos de deposição à plasma operam a pressões maiores, por isso, é necessário que o espectrômetro de massa seja evacuado independentemente. Há dois modos de analisar plasma através de espectrometria de massa: a espectrometria de massa de descarga luminescente (GDMS, do inglês *glow discharge mass spectrometry*) e a análise de gás residual (RGA, do inglês *residual gas analysis*). No GDMS os íons presentes no plasma são coletados e analisados. De outro modo, o RGA consiste na coleta e análise do gás residual, este sendo composto de espécies neutras. A separação de acordo com a razão carga/massa só ocorre com íons, portanto, em RGA normalmente é utilizado um filamento quente para emitir elétrons e ionizar o gás (THIRY et al., 2016).

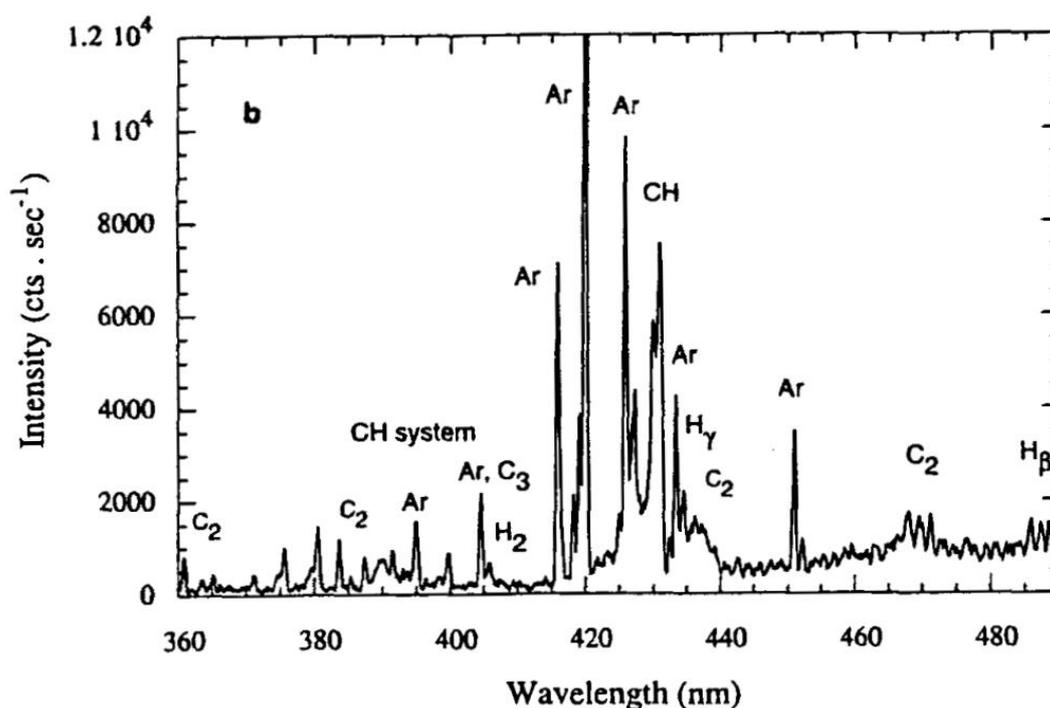
Diferentemente da espectrometria de massa, a espectroscopia de emissão óptica (OES, do inglês *optical emission spectroscopy*) é uma técnica não intrusiva que traz informações sobre as espécies no plasma a nível elementar. Através das colisões existentes no plasma, os elétrons atrelados a átomos são excitados a maiores níveis

de energia, para depois relaxar e emitir radiação em comprimentos de onda específico. Como os níveis de energia eletrônica dos átomos é quantizada, apenas fótons com frequências específicas serão emitidos, resultando em uma radiação característica. A técnica de OES consiste em coletar a radiação característica do plasma das faixas do ultravioleta até o infravermelho, permitindo identificar as espécies presentes no plasma. A Figura 10 mostra o espectro de um plasma contendo TMS e argônio na etapa de deposição da intercamada. Além dos elementos presentes nessas duas espécies, identifica-se também nitrogênio e oxigênio residual. A Figura 11 apresenta o espectro característico da descarga luminescente da deposição de a-C:H a partir de acetileno e argônio (FOURCHES; TURBAN, 1996; RUMYANTSEV et al., 2018; THIRY et al., 2016).

Figura 10 - Espectro de emissão de plasma contendo TMS e Ar



Fonte: Adaptado de Rumyantsev et al. (2018).

Figura 11 - Espectro de emissão de plasma contendo C₂H₂ e Ar

Fonte: Adaptado de Fourches e Turban (1996)

A análise qualitativa dos elementos auxilia na investigação das reações químicas que levam o precursor a ser depositado e os mecanismos de dessorção, o que leva a um melhor entendimento do filme produzido. A OES permite também uma análise quantitativa através de actinometria. Esse método consiste em medir as intensidades da espécie de interesse (I_X) e de um marcador (I_m). Essas intensidades se relacionam com as respectivas concentrações através da Equação 1 (ANOOSHEHPOUR et al., 2018; THIRY et al., 2016).

$$\frac{I_X}{I_m} = \frac{n_X \cdot n_e \cdot K_X}{n_m \cdot n_e \cdot K_m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde o n_X e n_m são as concentrações da espécie de interesse e do marcador, respectivamente, n_e é a densidade de elétrons, K_X e K_m são coeficientes relacionados à taxa de produção de estados excitados, o tempo de vida dos estados excitados, e a resposta do espectroscópio óptico. Caso o limite de energia de excitação e a seção de choque da espécie de interesse e do marcador forem semelhantes, K_X e K_m se tornam aproximadamente iguais e a relação entre as intensidades e concentrações se torna direta. Assim, conhecendo a concentração do marcador, determina-se a

concentração da espécie de interesse (ANOOSHEHPOUR et al., 2018; THIRY et al., 2016).

2.2.3 Etching

O etching é um tratamento à plasma que visa remover impurezas de superfícies. Pode decorrer de um processo físico ou um processo químico. O *etching* físico ocorre por meio de cátions que bombardeiam uma superfície. Essa energia é transferida para os átomos superficiais, que sofrem dessorção ou evaporação. Devido sua natureza, gases nobres são típicos elementos que promovem *etching* físico. Sua eficiência depende da energia, ângulo, seção de choque e do próprio íon incidente. O *etching* físico pode também ser chamado de *sputtering*, embora o contexto com que são usados esses nomes é diferente. O nome *sputtering* muitas vezes é usado no cenário de evaporação e deposição de metais e semicondutores, onde geralmente são aplicadas maiores tensões e maior volume de material é evaporado. O termo *etching*, por sua vez, é utilizado em contextos em que a remoção de átomos é mais superficial, como uma das etapas da fotolitografia ou também como um pré-tratamento para remoção de impurezas superficiais (ALMEN; BRUCE, 1961; JONES; ANGUILANO; OJEDA, 2011; OYARZABAL et al., 2008).

O *etching* químico ocorre por meio de átomos ou moléculas que reagem com a superfície, gerando compostos voláteis que sofrem dessorção. O que define a existência de *etching* químico e/ou *etching* físico são as espécies presentes no plasma, que são influenciados principalmente pela escolha do gás a ser utilizado no processo. O gás escolhido ou as espécies formadas no plasma precisam ser reativas e gerar compostos voláteis para que ocorra *etching* químico. Exemplos de gases empregados são o H₂, F₂ e Cl₂. Esse aspecto reativo possibilita a seletividade do *etching*, útil quando deseja-se remover apenas um elemento ou composto superficial. Em sistemas de deposição à plasma, é esperado que o *etching* químico seja simultâneo ao *etching* físico, pois haverá íons que irão bombardear o cátodo (CARDINAUD; PEIGNON; TESSIER, 2000; LEIDENS et al., 2018).

Outras aplicações para o *etching* incluem a redução de rugosidade, mudanças estruturais na superfície do substrato e ativação química pela exposição de ligações superficiais (LEIDENS et al., 2018; OYARZABAL et al., 2008).

2.2.4 Técnicas de deposição a plasma

Michael Faraday (1791-1867) citou a existência de um quarto estado da matéria, que chamou de “matéria radiante”. Os estudos sobre o plasma se iniciaram mais tarde, com o soprador de vidro Heinrich Geißler (1814-1879), continuados por Julius Plücker (1801-1868), Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) e Sir William Crookes (1832-1919). Somente em um artigo publicado em 1928, Irving Langmuir (1881-1957) chamou esse estado da matéria de plasma (PINHEIRO, 2007). Desde então, anos de pesquisa levaram ao desenvolvimento de vários meios de criar plasma e depositar filmes que existem atualmente. Esse capítulo irá ater-se somente às técnicas mais utilizadas para a deposição de DLC e suas intercamadas.

2.2.4.1 Deposição por feixe iônico

Os primeiros filmes de DLC foram produzidos pela deposição usando feixe iônico (IBD, do inglês *ion beam deposition*). A fonte de íons pode provir da evaporação de um filamento, do *sputtering* de um alvo ou da ionização de um gás. Os íons produzidos passam por uma grade aceleradora contendo uma diferença de potencial elétrico, onde são concentrados em um feixe. O feixe iônico é direcionado ao substrato, onde produz o filme. Parte dos íons incidentes irão colidir com espécies neutras e arrastá-las junto do substrato, portanto é esperado que haja um fluxo de átomos ou moléculas neutras no substrato. É possível adaptar o IBD para selecionar a e/m , isto é, a relação carga/massa do fluxo iônico através de um filtro magnético. Primeiro, os íons são acelerados com uma alta diferença de potencial elétrico. Ao passar pelo filtro magnético, espécies com e/m menores ou maiores serão defletidas. Após, lentes eletrostáticas podem regular a velocidade do feixe de íons antes de incidir sobre o substrato. Esse recurso torna o processo mais controlado, pois os íons incidem com uma faixa restrita de energia, porém as taxas de deposição costumam ser menores (ROBERTSON, 2002).

2.2.4.2 Sputtering

Tendo o nome do fenômeno físico que o origina, a técnica de deposição por *sputtering* consiste na ejeção de átomos e moléculas de um alvo através de um gás

ionizado, geralmente argônio. Essa nuvem de espécies ejetadas engloba o substrato, onde é depositado. O *magnetron sputtering* é uma variante, que consiste em posicionar ímãs atrás do alvo, para que os elétrons e íons Ar^+ espiralem, aumentando o seu trajeto e assim o grau de ionização do plasma. Isso aumenta o fluxo iônico no alvo e assim, a taxa de *sputtering*. Adicionalmente, é possível posicionar o ímã de modo que o campo magnético influencie os íons a bombardearem o substrato, constituindo o *unbalanced magnetron sputtering*. Outras variações contam com o *sputtering* de feixe iônico, o qual a ejeção de átomos de um alvo ocorre por meio de um feixe de íons, e a deposição assistida por feixe iônico, onde o feixe de íons é direcionado ao substrato. As técnicas derivadas do *sputtering* são versáteis e relativamente fáceis de escalonar (GALVAN; PEI; DE HOSSON, 2005; HUANG *et al.*, 2021; ROBERTSON, 2002).

2.2.4.3 Deposição por arco catódico

Na deposição por arco catódico, ao invés de um bombardeio iônico, o alvo sofre uma descarga elétrica contínua ou pulsada e, conseqüentemente, é elevado a altas temperaturas. Essa técnica, portanto, utiliza alta corrente e baixa tensão. O arco elétrico formado arranca íons, assim como material particulado do alvo. Para evitar o contato do substrato com as partículas, emprega-se um filtro magnético através de um tubo curvo. O material particulado fica preso à parede do tubo, enquanto os elétrons e os íons seguem o caminho do tubo pela ação do campo magnético. É possível também aplicar uma tensão positiva às paredes do tubo para evitar perda de íons. A deposição por arco catódico possui elevada densidade de íons e alta taxa de deposição (ROBERTSON, 2002).

2.2.4.4 Deposição química de vapor assistida por plasma

Uma das técnicas mais empregadas na área de pesquisa é a deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD, do inglês *plasma enhanced chemical vapor deposition*). Consiste em aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, a fim de ionizar e dissociar o precursor, que pode ser um gás ou um vapor. Essas espécies ativadas são depositadas no cátodo, onde deve ser posicionado o substrato. Essa configuração cria as regiões do plasma apresentadas no capítulo

[2.2.1.](#) Adicionalmente, é possível aumentar o grau de ionização do plasma se beneficiando de um cátodo oco ou de campos magnéticos, como, por exemplo, no plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*) (ROBERTSON, 2002).

As técnicas anteriormente citadas como *sputtering* e deposição por arco catódico são tipos de deposição física de vapor (PVD, do inglês *physical vapor deposition*). Nota-se que a principal diferença entre o PVD e o PECVD é o precursor do filme, isto é, a fonte de íons e radicais que irão formar o filme. Enquanto o PVD utiliza alvos sólidos, o PECVD usa gases e vapores. Isso implica em claras diferenças nos filmes de DLC. Por exemplo, não há hidrogênio em filmes produzidos por PVD pois são utilizados alvos de grafite, enquanto o PECVD comumente utiliza hidrocarbonetos, criando filmes de DLC com hidrogênio. Não é incomum a utilização de híbridos PVD/PECVD, que depositam uma intercamada metálica a partir de um alvo, seguido do filme de DLC a partir de um hidrocarboneto (JO *et al.*, 2018; KASIOROWSKI *et al.*, 2020).

2.2.5 Parâmetros de deposição da intercamada

A temperatura e geometria do substrato, a pressão de deposição, as espécies gasosas e o potencial elétrico são alguns dos fatores possíveis de controlar diretamente em um processo de deposição à plasma. Esses parâmetros de deposição alteram as propriedades dos filmes. A pesquisa nesse campo permite a determinação de parâmetros otimizados, gerando filmes com as propriedades físico-químicas de interesse. Os revestimentos de DLC são almejados por seu baixo atrito, dureza, inércia química ou então por suas propriedades elétricas. Em todas essas aplicações, a adesão é fundamental. Desse modo, os parâmetros da deposição da intercamada são fatores chaves para a adesão de DLC. Esse capítulo se limita aos parâmetros de deposição da intercamada, e seus efeitos na geração adesão do filme de DLC.

A pressão do gás que gera o plasma primeiramente afeta a quantidade de precursor disponibilizado no crescimento do filme. Maior pressão significa mais moléculas gasosas disponíveis. Segundamente, a pressão é inversamente proporcional ao livre caminho médio, e isso influencia tanto o grau de ionização do plasma, quanto a energia dos íons incidentes no substrato. Assim, elevar a pressão gera o aumento da taxa de deposição, até um limite. Após esse ponto, o livre caminho

médio se torna muito baixo, as partículas não adquirem aceleração suficiente e a taxa de deposição diminui, até o plasma não ser mais sustentado (ONG *et al.*, 2006; WARD *et al.*, 2014).

A pressão de base dita principalmente quais serão as pressões parciais de nitrogênio e oxigênio na câmara de deposição. O oxigênio é particularmente reativo e pode ser incorporado na intercamada ou no filme de DLC. O seu viés é a passivação química interfacial, que reduz a adesão quando incorporados em intercamadas contendo silício. O oxigênio realiza apenas duas ligações químicas, e possui dois pares de elétrons que formam uma blindagem eletrônica, agindo como um terminal para a cadeia de ligações. Sua presença nas interfaces é especialmente prejudicial à adesão pois reduz a quantidade total de ligações que conferem adesão (BOEIRA *et al.*, 2022).

A temperatura do substrato durante o crescimento dos filmes influencia dois aspectos relevantes dos processos de deposição: a dessorção térmica e a tensão térmica. A dessorção térmica é a volatilização de compostos por efeito de temperatura, e pode ocorrer durante o crescimento do filme ou em tratamentos térmicos posteriores. Este fenômeno pode ocorrer de forma intensa o suficiente para provocar reduções expressivas na espessura dos filmes depositados. Isto é, altas temperaturas do substrato na etapa de deposição produzem filmes mais finos. Esse fenômeno pode ser benéfico para adesão pois pode promover a remoção de oxigênio de filmes contendo silício, uma vez que oxigênio tende a formar compostos voláteis como H₂O. A tensão térmica, definida no capítulo [2.1.1](#), é proporcional à diferença entre as temperaturas de deposição e ambiente. Nessa perspectiva, altas temperaturas podem amplificar a tensão térmica e reduzir a adesão (BOEIRA *et al.*, 2018; DONNET; ERDEMIR, 2008; PIROLI *et al.*, 2022a; TAKABAYASHI; OKAMOTO; NAKATANI, 2018).

A espessura de um filme é uma das propriedades mais simples de controlar, pois depende diretamente da duração do processo de deposição. A espessura da intercamada pode afetar a adesão de filmes de DLC. Os defeitos superficiais do substrato induzem regiões com alta tensão térmica na intercamada. Esta região se encontra próximo ao substrato. Para que seja obtida uma maior adesão, a intercamada precisa ser espessa o suficiente para que a interface intercamada/DLC não se encontre nestas regiões de alta tensão. Outro efeito do tempo de deposição é o aumento de temperatura. À medida que o plasma é sustentado, as colisões

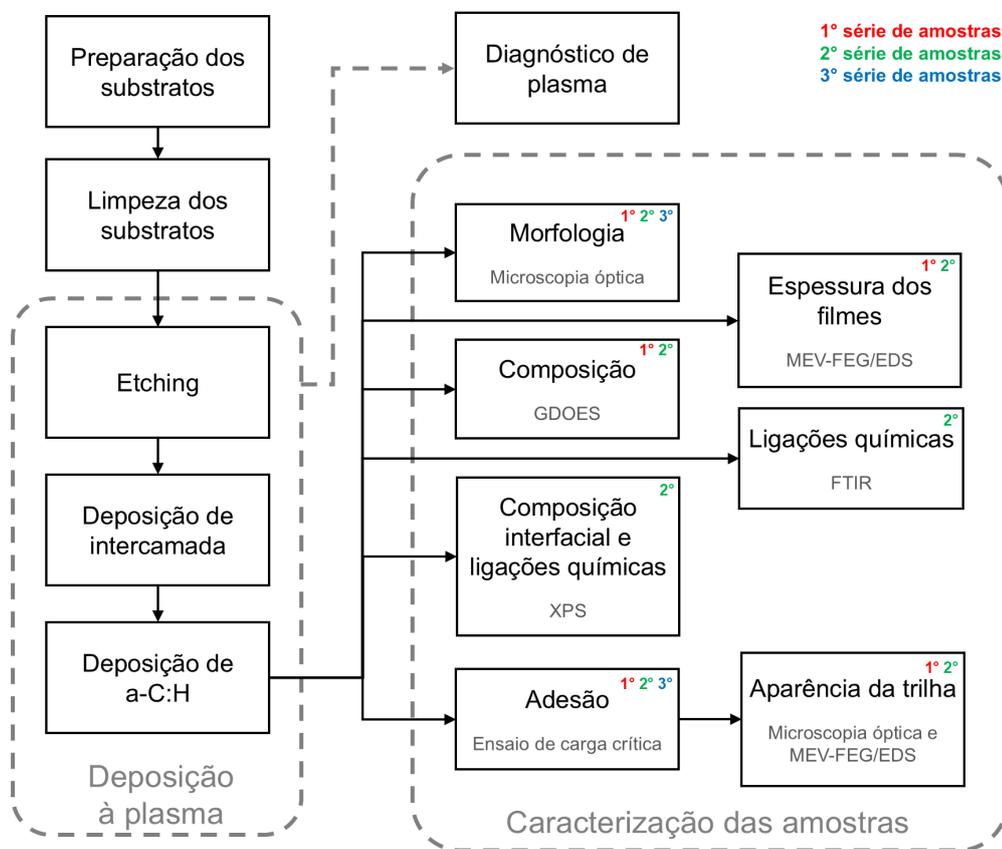
moleculares provocam um aumento na temperatura total do plasma e do substrato, a depender do quão eficiente o sistema dissipa o calor. O aumento de temperatura favorece a dessorção térmica, modificando a composição da intercamada e reduzindo a taxa de crescimento do filme (CEMIN *et al.*, 2015b; LO *et al.*, 2009; WEI; YANG; TAI, 2010).

O potencial elétrico é responsável pelo nível de energia do plasma. É pela ação do campo elétrico que elétrons ionizam e dissociam moléculas, e cátions são arremessados ao cátodo. Maior potencial elétrico significa mais íons e mais radicais, o que pode resultar em uma maior taxa de deposição. As ligações em uma molécula têm energias diferentes, portanto, os tipos de radicais presentes também são influenciados pela tensão, abrindo margem para diferentes mecanismos de deposição. O bombardeamento iônico também é um produto da tensão de aceleração, e provoca *sputtering*, dessorção térmica localizada e até implantação iônica em maiores energias. A tensão residual de filmes é um produto de diversos fatores, porém diversos estudos convergem para a mesma tendência quando o assunto é tensão elétrica. Geralmente, obtém-se filmes mais tensionados ao utilizar maior potencial elétrico. Isso ocorre devido ao bombardeio iônico mais intenso, que provoca o deslocamento de átomos para posições metaestáveis, e à implantação iônica, especialmente de hidrogênio (ANDERS, 2007; CRESPI *et al.*, 2019; FU *et al.*, 2005; GOLDBECK *et al.*, 2024; HAQ *et al.*, 2020; HERRERA-CELIS *et al.*, 2019; ROBERTSON, 2002).

3 METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada nas dependências da Universidade de Caxias do Sul (UCS), no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração (LCMM), Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTT II), Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE), Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT) e Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC). A pesquisa também teve contribuição do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), localizado na Universidade de São Paulo (USP) e do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), localizado na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Três séries de amostras foram realizadas e serão detalhadas a seguir. A Figura 12 apresenta o fluxograma das principais etapas para a obtenção e análise dos filmes. Em cada caracterização está especificada em quais série de amostras a mesma foi executada e qual técnica foi utilizada.

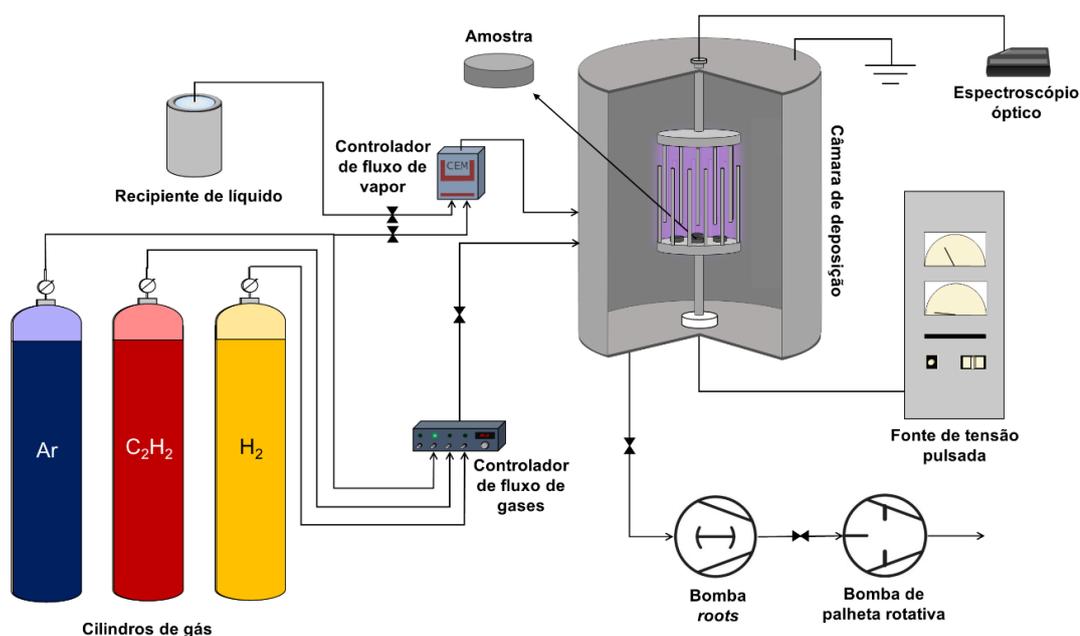
Figura 12 - Principais etapas da metodologia



Fonte: O autor (2025).

O material utilizado como substrato para o crescimento dos filmes é a liga de titânio Ti6Al4V ELI (*Extra-low interstitial*, ou intersticial extra baixo), norma ASTM F316 e ISO 5832-3. A composição dessa liga, fornecida pelo fabricante, é apresentada no Anexo A. Para as três séries, amostras cilíndricas de Ti6Al4V com 12,7 mm de diâmetro e 5 mm de altura foram cortadas em uma cortadeira metalográfica de precisão (modelo Isomet 4000, da *Buehler*, localizada no LCMM, na UCS) utilizando um disco de carbeto de silício. As amostras foram embutidas em resina fenol-formaldeído em uma embutidora (modelo Pre-30Mi, da *Arotec*, localizada no LCMM, na UCS) e lixadas e polidas em uma politriz automática (modelo Tegramin-20, da *Struers* localizada no LCMM, na UCS). O método de corte, lixamento e polimento foi baseado nas instruções da *Struers*, específicas para titânio e suas ligas (STRUERS, 2024). As amostras foram lixadas com lixas de carbeto de silício de grão 220, 320, 500, 800, 1000 e 1200, sequencialmente. Para o polimento foram utilizadas suspensão diamantada de 9 μm e suspensão de sílica coloidal de 50 nm. As amostras foram protegidas com algodão e armazenadas para evitar riscos superficiais no manuseio e no desmonte da baquelite. Previamente à deposição, as amostras passaram por uma limpeza em banho ultrassônico (modelo USC-2800, da *Unique*, localizada no LCMM, na UCS) de acetona P.A., para serem dispostas na câmara do sistema de PECVD, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Sistema de PECVD



Fonte: Adaptado de Weber (2023b)

No sistema de PECVD (localizado no LCMM, na UCS) foram utilizadas duas bombas de vácuo em série: uma bomba de palheta rotativa (modelo E2M18, da *Edwards Vacuum*) e uma bomba *roots* (modelo 250 A/AM, da *Pfeiffer Vacuum*). Fluxímetros (modelo 1179A, da *MKS*) regularam a entrada dos gases argônio (99,9992% de pureza), acetileno (99,6 % de pureza) e hidrogênio (99,999 % de pureza). Um sistema de evaporação e controle de fluxo (modelo CEM, da *Broknhorst HIGH-TECH*) foi responsável pela injeção de vapor de TMS (99 % de pureza) na câmara de deposição, utilizando argônio como gás de arraste. A pressão da câmara foi monitorada por um sensor do tipo Pirani (modelo TPR 270, da *Pfeiffer Vacuum*). A fonte de tensão (modelo 041000-P, da *CVDVale*) utilizou corrente direta pulsada na frequência de 20 kHz para eletrificar o porta amostras, localizado no cátodo. O ânodo foi aterrado. Um cátodo oco de gaiola foi aplicado para obter uma maior densidade de íons e elétrons devido ao confinamento eletrostático. O porta amostras foi aquecido por uma resistência elétrica quando necessário, e sua temperatura foi aferida com um termopar tipo J.

Quatro amostras foram inseridas no reator para cada processo de deposição. A câmara foi evacuada para a pressão de base de 0,8 Pa para a remoção da maior quantidade de oxigênio possível e, em seguida, foi preenchida com argônio para a etapa de *etching*. Nesta etapa, o hidrogênio também foi empregado quando necessário. A principal função do *etching* nesta pesquisa é a remoção de óxidos da superfície dos substratos de Ti6Al4V. Ao final desta etapa, a pressão de base de 0,8 Pa foi novamente alcançada. A seguir, foi introduzido vapor de tetrametilsilano com argônio na câmara por 10 min, para que seja realizada a deposição da intercamada. Quando a câmara de deposição alcançou a pressão de base novamente e o porta amostras atingiu a temperatura correta, foi iniciada a deposição de DLC, a partir de acetileno e argônio. Ao fim da deposição, as amostras foram retiradas, identificadas e armazenadas com algodão em frascos de acrílico.

3.1 1° SÉRIE DE AMOSTRAS: OTIMIZAÇÃO DA ADESÃO

Esta etapa visou definir parâmetros como temperatura e presença de hidrogênio no *etching*, que produzissem filmes mais bem aderidos. Dois parâmetros de deposição foram modificados, e as amostras foram nomeadas de acordo com tais parâmetros. As amostras H₂200 foram produzidas empregando *etching* de hidrogênio

e argônio, e o substrato se encontrava à 200 °C na etapa de deposição da intercâmara. Exclusivamente para estes parâmetros, oito amostras foram produzidas na mesma batelada. As amostras H₂150 também receberam um *etching* de hidrogênio e argônio, mas a intercâmara foi depositada com o substrato à 150 °C. Finalmente, as amostras Ar150 receberam um *etching* de argônio, e a intercâmara foi depositada com o substrato em 150 °C. As Tabelas 1, 2 e 3 contêm os parâmetros dos processos de deposição das amostras H₂200, H₂150 e Ar150, respectivamente.

Tabela 1 - Parâmetros de deposição: amostra H₂200

	<i>Etching</i> de Ar+H₂	Deposição da Intercâmara	Deposição de DLC
Fluxo de gás (sccm)	20 (Ar), 20 (H ₂)	40 (Ar)	6,5 (Ar), 15 (C ₂ H ₂)
Fluxo de TMS (g h ⁻¹)	-	5	-
Pressão (Pa)	26	22	17
Temperatura (°C)	25 a 200	200	80
Tensão (V)	-500	-500	-800
Duração (min)	30	10	60

Fonte: O autor (2024).

Tabela 2 - Parâmetros de deposição: amostra H₂150

	<i>Etching</i> de Ar+H₂	Deposição da Intercâmara	Deposição de DLC
Fluxo de gás (sccm)	20 (Ar), 20 (H ₂)	40 (Ar)	6,5 (Ar), 15 (C ₂ H ₂)
Fluxo de TMS (g h ⁻¹)	-	5	-
Pressão (Pa)	26	22	17
Temperatura (°C)	25 a 150	150	80
Tensão (V)	-500	-500	-800
Duração (min)	30	10	60

Fonte: O autor (2024).

Tabela 3 - Parâmetros de deposição: amostra Ar150

	<i>Etching</i> de Ar	Deposição da Intercamada	Deposição de DLC
Fluxo de gás (sccm)	32,5 (Ar)	40 (Ar)	6,5 (Ar), 15 (C ₂ H ₂)
Fluxo de TMS (g h ⁻¹)	-	5	-
Pressão (Pa)	13	22	17
Temperatura (°C)	25 a 150	150	80
Tensão (V)	-500	-500	-800
Duração (min)	30	10	60

Fonte: O autor (2024).

3.2 2° SÉRIE DE AMOSTRAS: VARIAÇÃO DA TENSÃO DE DEPOSIÇÃO DA INTERCAMADA

A 2° série de amostras baseou-se na série anterior para definir alguns parâmetros de deposição. Cinco parâmetros de deposição foram reproduzidos, utilizando, desta vez, diferentes potenciais elétricos na deposição da intercamada. As tensões de 400 V, 500 V, 600 V, 700 V e 800 V foram empregadas, produzindo as amostras nomeadas como 400V, 500V, 600V, 700V e 800V, respectivamente. Exclusivamente nesta série, foram produzidas amostras cuja deposição de DLC durou apenas 1 min. Este filme de DLC muito mais fino é pré-requisito para o êxito de algumas técnicas de caracterizações (PIROLI, 2022b), que serão discutidas nas próximas seções. Mais detalhes do fino filme de DLC podem ser encontrados no Apêndice A. A Tabelas 4 contém mais detalhes dos parâmetros de deposição.

Tabela 4 - Parâmetros de deposição da 2° série de amostras (continua)

	<i>Etching</i> de Ar+H₂	Deposição da Intercamada	Deposição de DLC
Fluxo de gás (sccm)	20 (Ar), 20 (H ₂)	40 (Ar)	6,5 (Ar), 15 (C ₂ H ₂)
Fluxo de TMS (g h ⁻¹)	-	5	-
Pressão (Pa)	26	22	17
Temperatura (°C)	25 a 200	200	80

	Etching de Ar+H₂	Deposição da Intercamada	Deposição de DLC
Tensão (V)	-500	-400, -500, -600, -700 ou -800	-800
Duração (min)	30	10	60 ou 1

Fonte: O autor (2024).

3.3 3° SÉRIE DE AMOSTRAS: VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO *ETCHING*

A 3° série de amostras empregou diferentes composições gasosas na etapa de *etching*. As proporções de 0 % H₂ (100 % Ar), 20 % H₂ (80 % Ar), 40 % H₂ (60 % Ar), 60 % H₂ (40 % Ar) e 80 % H₂ (20 % Ar) de um fluxo total de 40 sccm foram utilizadas. As amostras receberam o nome 0%H₂, 20%H₂, 40%H₂, 60%H₂ e 80%H₂, respectivamente. A Tabela 5 contém mais detalhes dos parâmetros de deposição.

Tabela 5 - Parâmetros de deposição da 3° série de amostras

	Etching de Ar+H₂	Deposição da Intercamada	Deposição de DLC
	40 (Ar); 32 (Ar), 8 (H ₂); 24 (Ar), 16 (H ₂); 16 (Ar), 24 (H ₂); ou 8 (Ar), 32 (H ₂);	40 (Ar)	6,5 (Ar), 15 (C ₂ H ₂)
Fluxo de gás (sccm)			
Fluxo de TMS (g h ⁻¹)	-	5	-
Pressão (Pa)	14	22	17
Temperatura (°C)	25 a 200	200	80
Tensão (V)	-500	-500	-800
Duração (min)	30	10	60

Fonte: O autor (2025).

Nota-se que os valores de pressão variaram drasticamente com a composição do gás no *etching*. No entanto, salienta-se que a pesquisa atual utilizou medidores de pressão do tipo Pirani e, neste caso, foram realizadas medidas indiretas de pressão. Este tipo de sensor estima a pressão através da perda de calor de uma resistência

elétrica. Neste caso, é a condutividade térmica do meio gasoso que está sendo aferida, e esta depende não só da pressão, como também da composição do gás (MOUTINHO; SILVA; CUNHA, 1980). Assim, os valores de pressão apresentados carecem de correção. Para a correção, pode ser gerada uma curva de calibração para cada composição gasosa, ou então empregado um método para medição de pressão parcial, como espectrometria de massa (MKS INSTRUMENTS, 1999; PFEIFFER VACUUM, 2023). A dificuldade no monitoramento da pressão de forma fidedigna pode prejudicar a credibilidade dos resultados obtidos, uma vez que as pressões de *etching* nas diferentes amostras precisa ser a mais próxima possível, ou então haverá mudanças substanciais no livre caminho médio e, portanto, nos demais parâmetros do plasma. No entanto, em pressões suficientemente baixas, um gás pode ser tratado como ideal sem desvios de comportamento significativos (VESTFÁLOVÁ; ŠAFARÍK, 2018). Então, uma vez que o fluxo total é constante em todas as etapas de *etching*, espera-se que a pressão também não sofra alterações.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

A composição do substrato de Ti6Al4V foi caracterizado por fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDFRX) (modelo EDX-7000, da Shimadzu, Localizado no LCMAT, na UCS). A técnica de EDFRX consiste na irradiação de raios X em uma amostra. Os raios X são capazes de excitar elétrons das camadas mais internas dos átomos. Após a excitação, um elétron de-excita, ocupando a vacância gerada e emitindo um fóton de raio X com uma energia característica. A soma das transições eletrônicas gera um espectro característico para cada elemento, que é quantificado (WOBRAUSCHEK; STRELI; LINDGREN, 2000).

Os filmes foram caracterizados quanto a sua morfologia, propriedades físico-químicas e adesão. Os filmes de DLC foram analisados por Espectroscopia Raman (modelo Labram Evolution HR 800, da *Horiba*, localizado no LCMAT, na UCS). O princípio da espectroscopia Raman é a interação entre fótons incidentes e os fônons da amostra. Dependendo dos modos vibracionais existentes no material, os fótons sofrem um espalhamento Raman, podendo ganhar ou perder energia. Os fótons espalhados, que contém informações sobre as vibrações moleculares da amostra, são então detectados e uma curva de contagens de fótons por número de onda é gerada (IRMER; DORNER-REISEL, 2005). A espectroscopia Raman foi realizada utilizando

um laser de 633 nm de comprimento de onda. Foram realizadas cinco medidas: um no centro da amostra, e uma em cada quadrante.

Microscopia óptica (modelo AxioScope 5, da Zeiss, localizado no LCMIC, na UCS) foi empregada a fim de avaliar os defeitos superficiais do filme de DLC. Cinco imagens, uma central e uma em cada quadrante, todas com ampliação de 100 vezes, foram analisadas pelo software *ImageJ*, com o intuito de identificar e contabilizar os defeitos, como demonstrado no Apêndice B.

Para a determinação da espessura dos filmes, a amostra contendo o revestimento foi cortada em sua seção transversal, embutida em baquelite condutora, lixada, polida e desumidificada com sílica dessecante por, no mínimo, sete dias. Posteriormente, a amostra foi submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (FEG-SEM, do inglês *field emission gun scanning electron microscopy*) (modelo Mira 3 LM da TESCAN, localizado no LCMIC, na UCS). A técnica de SEM alcança magnificações que seriam fisicamente impossíveis com um microscópio óptico, pois utiliza elétrons, que possuem comprimentos de onda muito menores que fótons do espectro visível. Para a emissão de elétrons, um filamento de tungstênio é aquecido ou então, no caso do FEG, uma ponta de um monocristal de tungstênio com alguns nanômetros de diâmetro é submetida a um intenso campo elétrico. Lentes eletromagnéticas conduzem o feixe de elétrons até um ponto focal e variam a posição deste ponto de modo a varrer uma determinada área da amostra. Após colisões inelásticas dos elétrons incidentes com os átomos da amostra, elétrons secundários são emitidos e detectados no equipamento. Também podem ser detectados elétrons retro-espalhados, resultado da colisão elástica dos elétrons incidentes com a amostra. O aparato de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*) (X-Max^N 50 mm², da Oxford Instruments, acoplado ao equipamento de FEG-SEM) foi utilizado para mapear o perfil da amostra quimicamente. O seu princípio é atrelado à produção de raios X característicos dos elementos da amostra após a sua colisão com os elétrons incidentes. A detecção destes raios X característicos, juntamente com a varredura do feixe de elétrons, permite a obtenção de um mapa químico da amostra (ZHOU *et al.*, 2006).

A técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES, do inglês *glow-discharge optical emission spectroscopy*) (modelo GD-Profilier 2 da Horiba, localizado no LACASUNE, na UCS) foi utilizada para determinar

o perfil de concentração em função da profundidade. Esta técnica utiliza de uma descarga luminescente com um gás nobre, neste caso, argônio, para realizar o *sputtering* da superfície da amostra. As espécies ejetadas da superfície sofrem colisões no plasma e seus elétrons são excitados para maiores níveis de energia. A de-excitação dos elétrons emite fótons, que são característicos. O equipamento então faz a captura desses fótons, gerando curvas de contagens em um intervalo de tempo pré-definido (ou intensidade) por tempo de *sputtering* (WILKE *et al.*, 2011). Sabendo a espessura dos filmes, converteu-se tempo de *sputtering* em profundidade. Na análise, foi utilizada a resolução de 0,1 s/ponto.

As amostras da 2ª série de amostras com um fino filme de DLC, depositado por apenas 1 min, foram utilizadas na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-transformed infrared spectroscopy*) (modelo Spectrum 400, da *PerkinElmer*, localizado no LCMAT, na UCS), no modo refletância total atenuada (ATR, do inglês *attenuated total reflectance*). Esta técnica consiste em irradiar a amostra com luz infravermelha. Estes fótons são absorvidos por ligações químicas que, no decorrer de sua vibração, mudam seu momento de dipolo, como, por exemplo, ligações assimétricas. Cada ligação possui uma frequência de absorção característica, portanto o feixe de luz infravermelha que é transmitido pela amostra contém informações das ligações presentes. Para fazer a aferição, um detector capta a radiação diretamente da fonte de emissão, e outro capta a radiação que foi transmitida pela amostra, e então ambos os sinais são comparados para gerar o espectro de absorbância ou transmitância do material analisado. No modo ATR, o feixe de luz passa por um cristal que está em contato com a amostra. O feixe então reflete internamente no cristal e forma uma onda evanescente que incide sobre a superfície da amostra, analisando profundidades de até 1 μm (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009).

As amostras da 2ª série de amostras com o filme depositado por apenas 1 min também foram caracterizadas com espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) (modelo Alpha 110 Hemispherical Analyzer, da *Thermo Fisher Scientific*, localizado no IFGW, na UNICAMP). Esta técnica de caracterização consiste em irradiar raios X sobre a amostra, que, ao interagir com os fótons, emitem fotoelétrons de diferentes energias, características de cada elemento. Um detector afere a energia dos fotoelétrons emitidos (ANDRADE, 1985). No equipamento de XPS utilizado, um canhão de íons

de argônio acoplado removeu, por *sputtering*, camadas dos filmes, possibilitando a análise em diferentes profundidades.

Ensaio de riscamento foram realizados em um tribômetro (modelo UMT – 2, da *Bruker*, localizado no LFS, na USP) com o objetivo de quantificar a adesão dos filmes de DLC. Essa caracterização consistiu em riscar a superfície da amostra com uma força normal crescente. A carga que provoca a delaminação é chamada de carga crítica de falha adesiva, ou L_{c2} . Foi utilizada uma ponta de diamante tipo Rockwell C, com 200 μm de diâmetro que transmitiu uma carga em rampa de 1 a 10 N, em uma distância de 3 mm durante 180 s. Foram realizados três ensaios de riscamento por amostra. A análise das trilhas obtidas pelos ensaios de riscamento por microscopia óptica, FEG-SEM ou SEM (modelo Superscan SSX-550, da *Shimadzu*, localizado no LCMIC, na UCS) e EDS auxiliaram a determinação da carga crítica e mapa de composição química da região delaminada.

O diagnóstico de plasma foi realizado com um equipamento de OES (modelo ATP2000P, da *Optosky*). Os espectros foram obtidos por uma fibra óptica acoplada a uma janela de safira da câmara de deposição, O espectroscópio óptico, conectado à fibra óptica, coletou os espectros do plasma nos comprimentos de onda de 188 nm a 888 nm, com um tempo de integração de 1500 ms. Os espectros foram capturados em diferentes momentos do processo de deposição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição do substrato de Ti6Al4V foi aferida utilizando a técnica de EDFRX. Na Tabela 6 estão contidas as concentrações, em porcentagem mássica, dos principais elementos encontrados na liga de titânio.

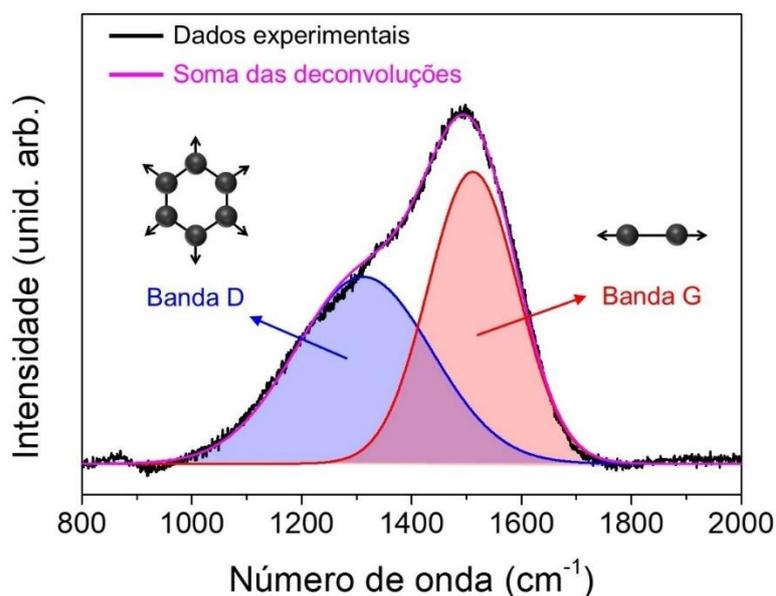
Tabela 6 - Composição do substrato dada por EDFRX

Elemento	Concentração (% (m/m))	3-sigma
Ti	91,568	0,128
Al	4,691	0,114
V	2,796	0,009
P	0,313	0,015
Fe	0,268	0,007
S	0,141	0,008
Outros	0,223	

Fonte: O autor (2025).

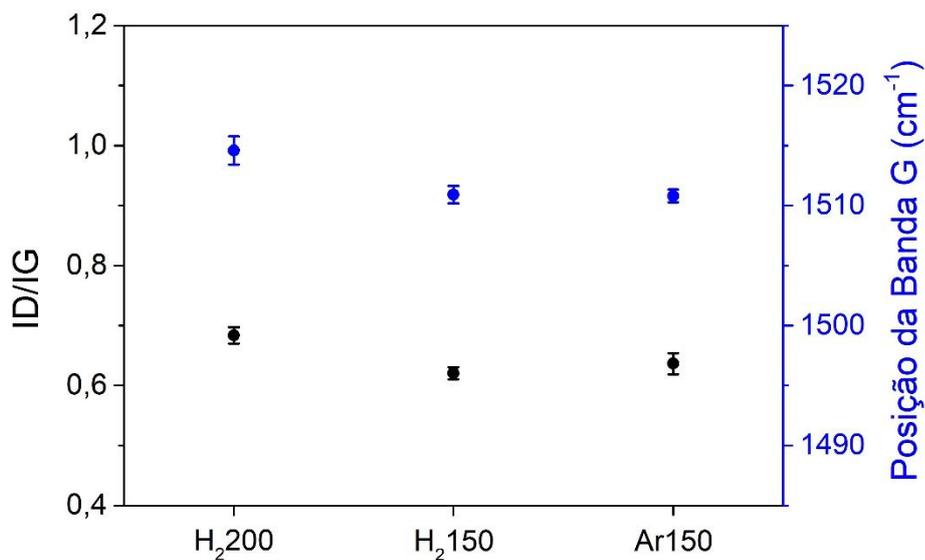
4.1 1° SÉRIE DE AMOSTRAS

A Figura 14 apresenta a espectroscopia Raman do filme de DLC da amostra H₂150. Os dados experimentais foram deconvoluídos em duas bandas, associadas a modos de vibração atômica do material. A banda D surge da vibração de anéis de seis átomos de carbono que, por vezes, também é referido como o “respiro do anel”. Esta banda também pode ter a contribuição de carbonos sp³. A banda G surge da vibração de estiramento das ligações C=C. O formato do espectro obtido por espectroscopia Raman indica que o DLC é do tipo a-C:H (IRMER; DORNER-REISEL, 2005; ROBERTSON, 2002).

Figura 14 - Espectroscopia Raman da amostra H₂150

Fonte: O autor (2025).

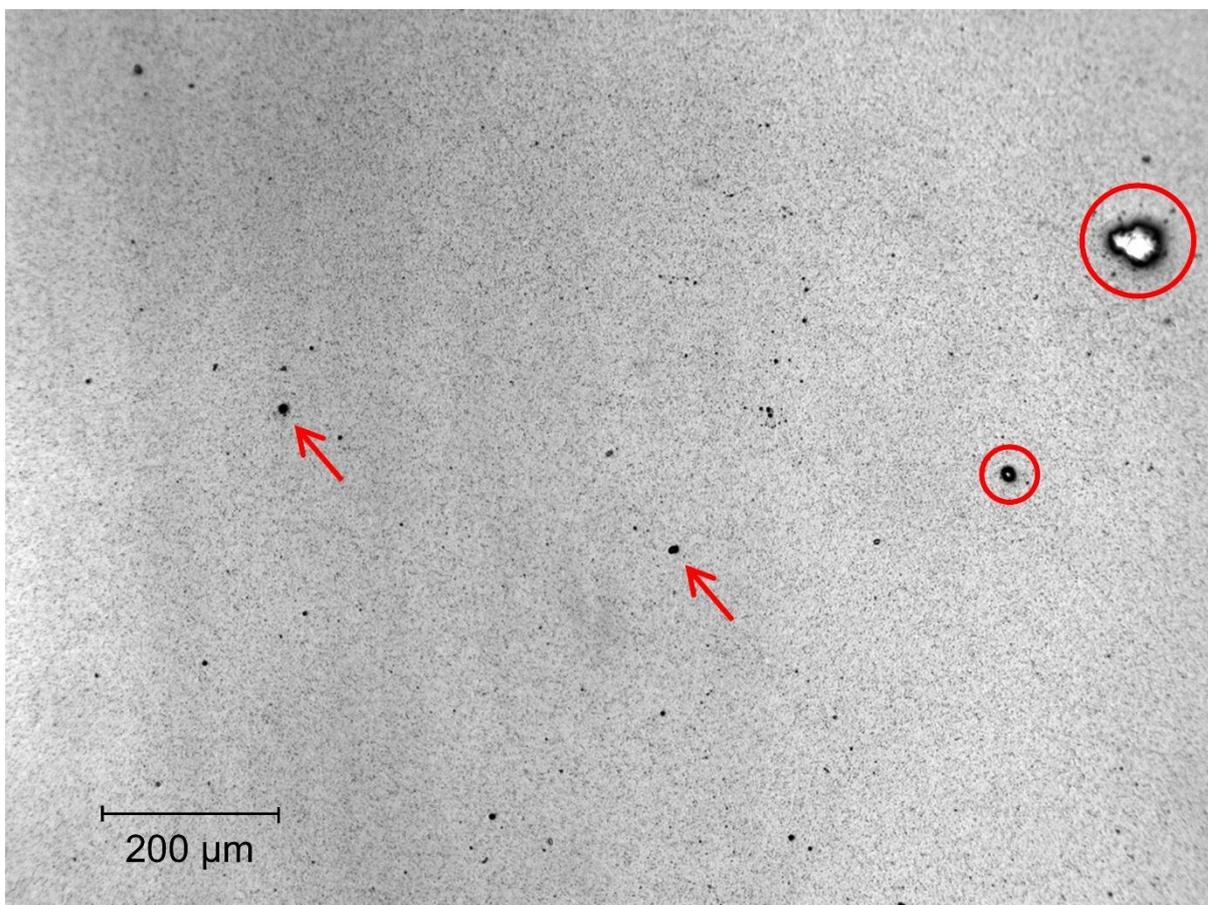
O conteúdo de carbonos sp^3 e sp^2 tem correlação com as razões de intensidades das bandas D e G (ID/IG) e o número de onda da banda G (IRMER; DORNER-REISEL, 2005). Estes dados são apresentados na Figura 15 para as três amostras. Observa-se pouca variação na razão ID/IG e na posição da Banda G. Isso se deve ao fato de que, em todas as amostras, os filmes de a-C:H foram depositados com os mesmos parâmetros, e, portanto, têm propriedades semelhantes.

Figura 15 - ID/IG e posição da banda G da 1ª série de amostras

Fonte: O autor (2025).

A Figura 16 contém a microfotografia da superfície do filme de a-C:H. Em vermelho estão destacados defeitos superficiais no filme, neste caso, microrregiões com ausência de filme. Esses defeitos são criados durante o crescimento dos filmes, e têm origem em microgotículas de líquido, particulados provenientes das paredes da câmara, ou arcs elétricos, e podem prejudicar a inércia química do revestimento pela infiltração de umidade ou oxigênio nos poros (BRAAK et al., 2018; MAERTEN et al., 2019; PIROLI, 2022b).

Figura 16 - Defeitos superficiais do filme de a-C:H da amostra H₂200



Fonte: O autor (2024).

As causas de existir material particulado nas amostras são a mal limpeza prévia e o desprendimento de partículas das paredes do reator durante a sua desgaseificação (MAERTEN *et al.*, 2019). No caso da deposição de a-C:H, há também a formação de um subproduto polimérico de baixa adesão durante a deposição do filme, que pode desprender-se das paredes do reator e recair sobre a amostra. No processo de deposição atual, o único vapor que pode condensar no reator é o

tetrametilsilano. Apesar da baixa pressão e da existência de um evaporador, que aquece o líquido, é possível que haja condensação em válvulas e conexões. Nestes locais existem vãos, onde o vapor tem maior contato com as paredes. Estas podem remover calor o suficiente para a formação de gotículas, e mantê-las no estado líquido pelo efeito de capilaridade. Por último, arcos elétricos podem ocorrer se o substrato se encontra em temperaturas suficientemente baixas, ou se o potencial elétrico ou a pressão são suficientemente altos (ALVES JUNIOR, 2001).

Os defeitos superficiais observados pelo microscópio óptico foram contabilizados utilizando o *software ImageJ*. Na Tabela 7 estão contidas a densidade de defeito e a área de defeitos em relação à área total para as três amostras. A amostra H₂150 possui a menor densidade de defeitos e a menor área de defeitos. As amostras H₂200 e Ar150 possuem densidades de defeitos semelhantes, mas a amostra Ar150 possui uma área de defeitos mais de duas vezes maior em relação à H₂200, o que significa que possui defeitos maiores. A menor densidade e área de defeitos da amostra H₂150 em relação à amostra H₂200 sugere que a formação de defeitos não se deve à arcos elétricos, sensíveis à temperatura do substrato. Ao invés, a densidade e área de defeitos aparentam ser aleatórios, o que sugere que a origem dos defeitos são fatores alheios aos parâmetros controlados, como a quantidade de partículas desprendidas das paredes do reator ao evacuá-lo ou ao realizar os processos de *etching* e deposição.

Tabela 7 - Densidade e área de defeitos da 1° série de amostras

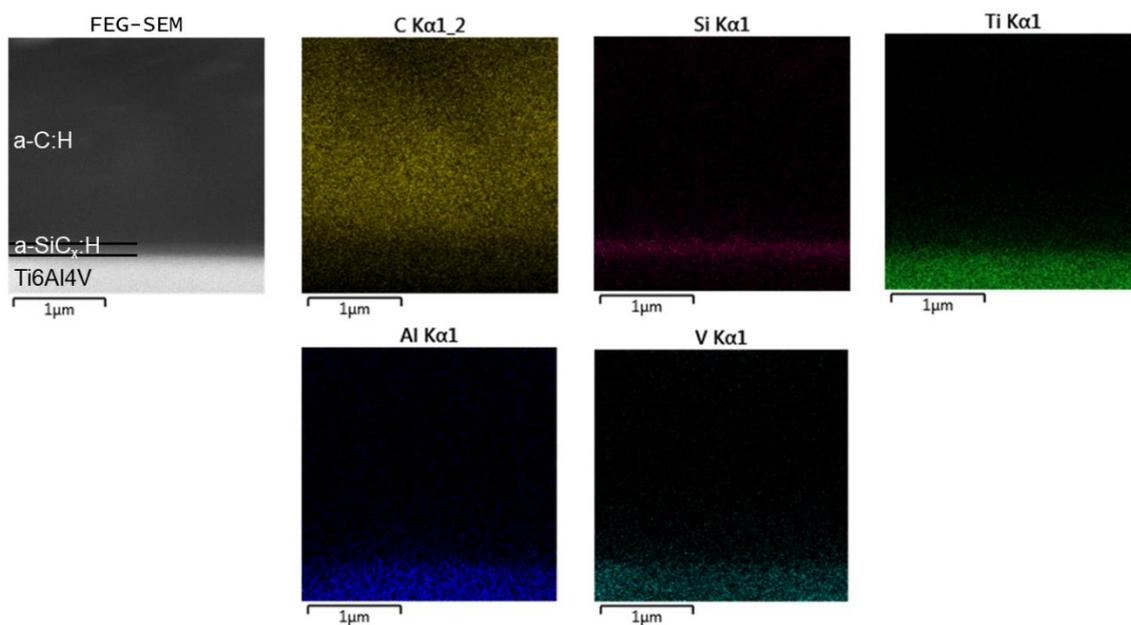
Amostra	Densidade de defeitos (cm⁻²)	Área de defeitos relativa (%)
H ₂ 200	14924 ± 4584	0,107 ± 0,020
H ₂ 150	3476 ± 260	0,064 ± 0,010
Ar150	15575 ± 2099	0,282 ± 0,044

Fonte: O autor (2025).

As Figuras 17 e 18 apresentam o mapeamento químico da seção transversal da amostra H₂200 por EDS e o perfil químico qualitativo por GDOES sobreposta à imagem de FEG-SEM, respectivamente. É possível observar três regiões: a superficial, a intermediária e a profunda. A região superficial, rica em carbono, é

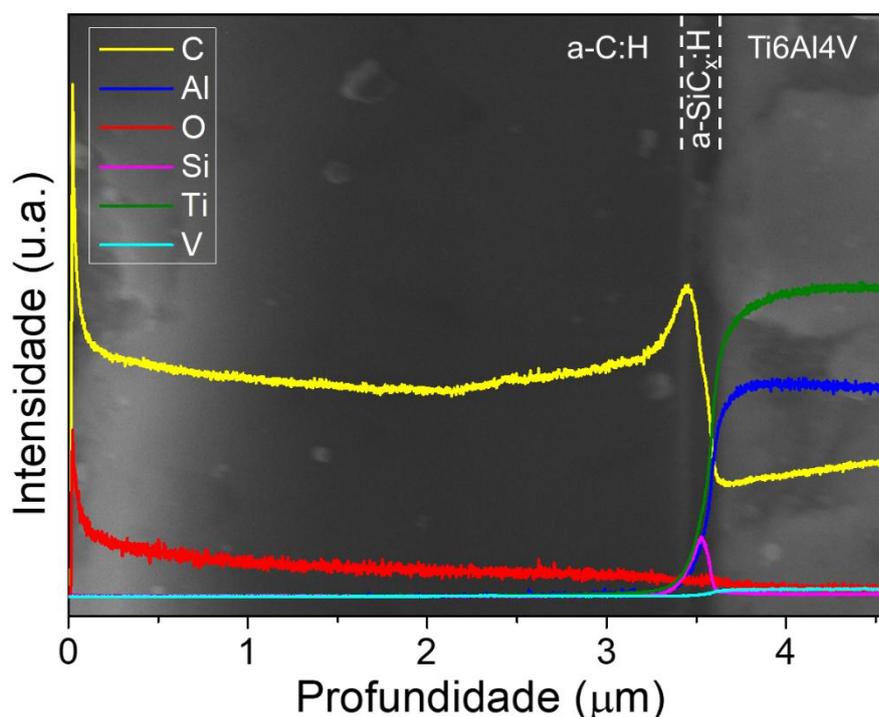
formada por a-C:H. A região intermediária é formada por carbono e silício, e caracteriza a intercamada de a-SiC_x:H. A região profunda é o substrato, composto de titânio, alumínio e vanádio. As análises confirmam que a estrutura a-C:H/a-SiC_x:H/Ti6Al4V foi obtida.

Figura 17 - Análise de EDS da seção transversal da amostra H₂200



Fonte: O autor (2024).

Figura 18 - Perfil obtido por GDOES sobreposto à imagem de FEG-SEM da amostra H₂200



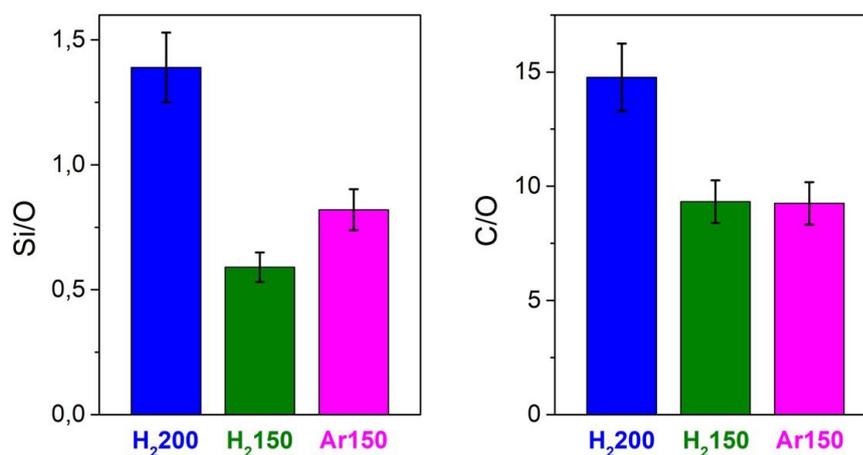
Fonte: O autor (2024).

A espessura da intercamada das amostras H₂200 e Ar150, obtida pela análise de FEG-SEM, é de (202 ± 2) nm e (328 ± 3) nm, respectivamente. A diferença de espessura é atribuída à temperatura do substrato na deposição. Quando o substrato se encontra em maiores temperaturas, a dessorção de espécies voláteis, como CO₂, CH₄ e H₂O, é mais intensa. Com menos matéria, a intercamada se torna mais fina (BOEIRA et al., 2018; CEMIN et al., 2015b; PIROLI et al., 2022a).

A técnica de GDOES permite analisar a composição da intercamada de forma semiquantitativa. Para isso, foram determinadas as áreas abaixo das curvas para cada elemento, na região da intercamada, e por conseguinte, a razão entre estas áreas. Estas razões não dizem respeito às concentrações elementares absolutas e são válidas apenas para avaliar mudanças nas concentrações. A Figura 19 apresenta as razões Si/O e C/O para as três amostras estudadas. Observa-se que a intercamada de a-SiC_x:H depositada à 200 °C possui maior razão Si/O e C/O do que os filmes depositados à 150 °C. Esse comportamento indica que a maior temperatura pode ter promovido uma redução no conteúdo relativo de oxigênio. Como citado anteriormente, temperaturas mais altas promovem a dessorção térmica de espécies voláteis, incluindo espécies com oxigênio, o que reduz sua concentração relativa no filme

(CEMIN *et al.*, 2015a; PIROLI *et al.*, 2022a). O efeito do *etching* com e sem hidrogênio, por sua vez, não produziu diferenças perceptíveis nessa análise. Espera-se que, com os parâmetros atuais, o *etching* modifique apenas poucos nanômetros da superfície do substrato, portanto, é concebível que sua contribuição seja imperceptível em uma análise por GDOES.

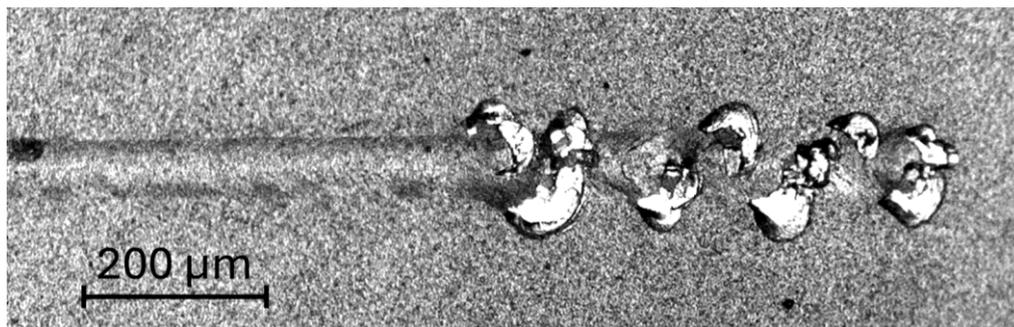
Figura 19 - Conteúdo relativo de Si/O e C/O na intercamada



Fonte: O autor (2024).

O ensaio de riscamento foi realizado para avaliar a adesão do filme de a-C:H no substrato de Ti6Al4V. A Figura 20 mostra uma imagem de microscopia óptica das trilhas geradas pelo ensaio na amostra H₂200. No início, a ponta tocou o filme com pouca força, e produziu apenas uma deformação elástica no filme. Com o aumento da força normal, o filme deformou plasticamente. Finalmente, a carga crítica L_{C2} é atingida com a delaminação do filme. De acordo com a norma ASTM C1624-05, o modo de falha do revestimento foi de delaminação em cunha, caracterizado pela delaminação em formato circular. Nesse modo de falha, a compressão do filme provoca uma trinca que se propaga pela interface. A delaminação em cunha é comum em filmes de maior espessura e é indicativo de boa adesão em filmes frágeis (ASTM, 2005; BULL, 1995).

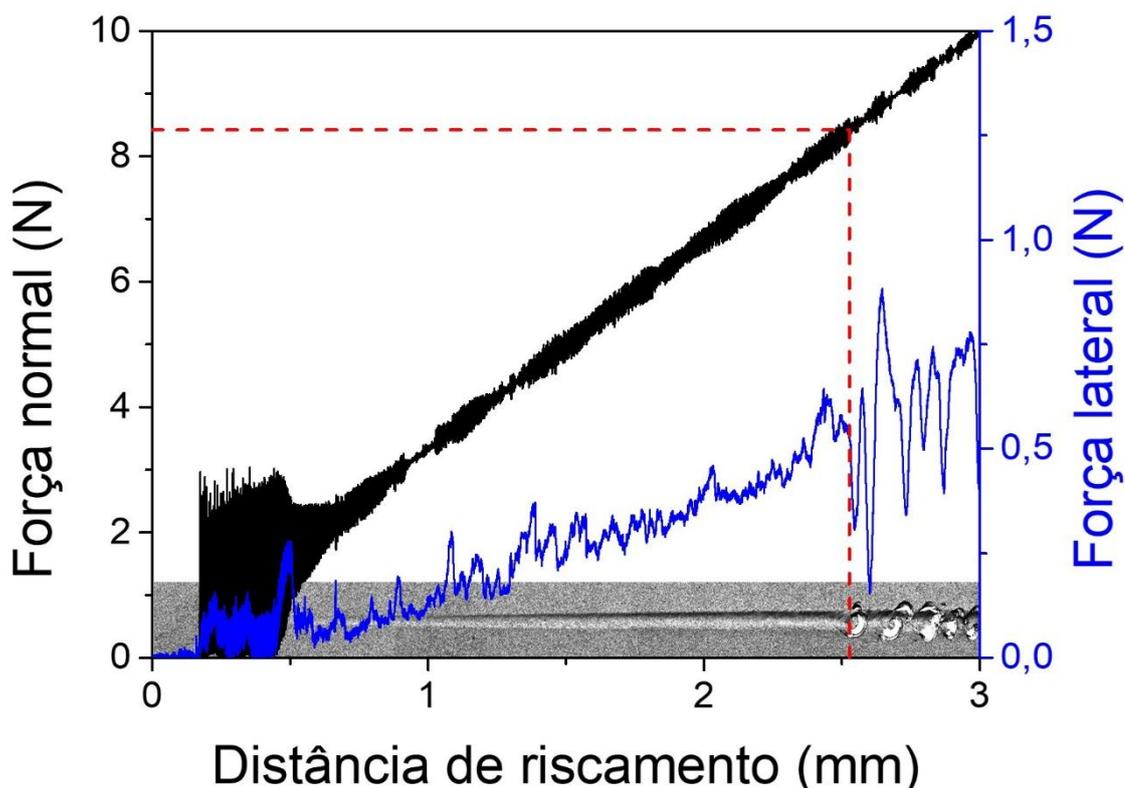
Figura 20 - Falha adesiva do filme após ensaio de riscamento da amostra H₂200



Fonte: O autor (2024).

A Figura 21 apresenta os dados gerados pelo tribômetro durante o ensaio de riscamento da amostra H₂200, sobreposto a microfotografia da trilha criada. O eixo das ordenadas esquerdo se refere à força que a ponta exerce perpendicularmente em relação à amostra. O eixo das ordenadas direito se refere à força que a ponta exerce lateralmente sobre a amostra, ou seja, à força de atrito. L_{C2} é determinada de duas formas: com a mudança de comportamento da força lateral, que passa a variar abruptamente, e com o auxílio da microscopia óptica. Observa-se que ambos os métodos convergem para o mesmo valor L_{C2} .

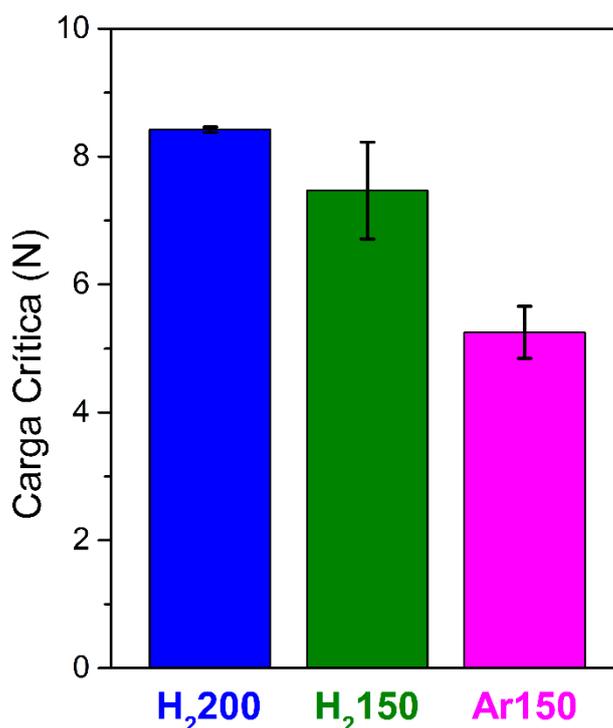
Figura 21 - Ensaio de carga crítica sobreposto à imagem de microscopia óptica da trilha para a amostra H₂200



Fonte: O autor (2024).

Os valores de carga crítica das três amostras foram obtidas e são apresentadas na Figura 22. Observa-se que tanto a maior temperatura quanto o etching de hidrogênio melhoraram a adesão dos filmes no substrato. Como mostrado na Figura 19, a maior temperatura promoveu a dessorção de espécies mais voláteis, dentre essas, espécies contendo oxigênio, o que pode gerar maior densidade de ligações interfaciais e, assim, maior adesão (BOEIRA *et al.*, 2018; CEMIN *et al.*, 2015a; PIROLI *et al.*, 2022a). Partindo desse mesmo preceito, o comportamento observado indica que o etching de hidrogênio demonstrou ser mais eficiente em remover o oxigênio superficial do substrato de Ti6Al4V do que o etching de argônio.

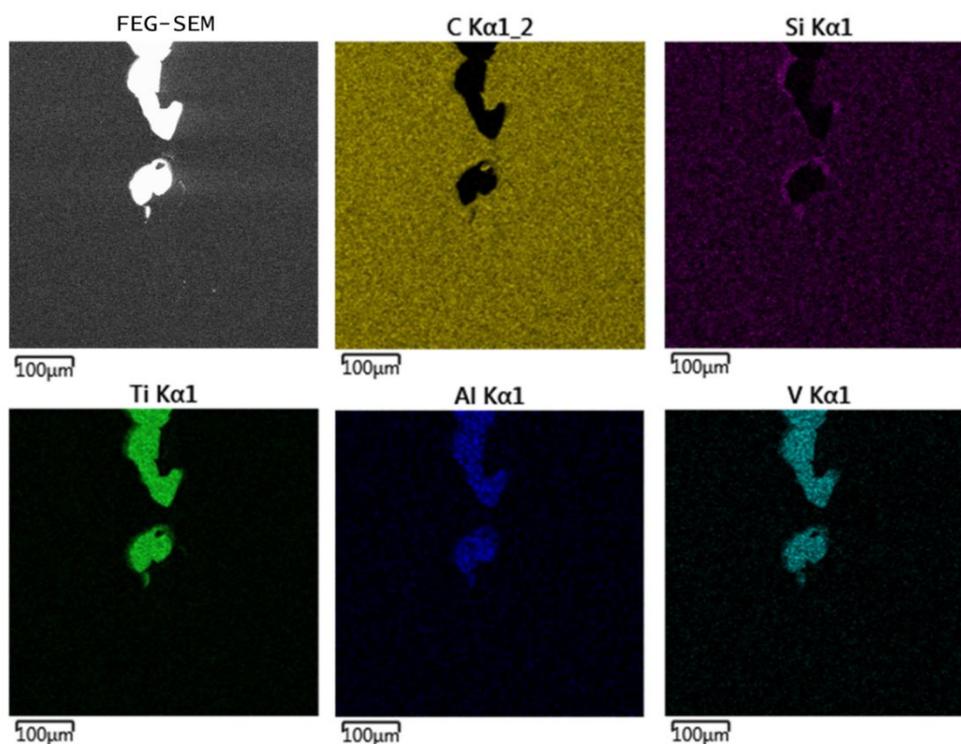
Figura 22 - Carga crítica dos filmes de a-C:H da 1° série de amostras



Fonte: O autor (2025).

A fim de investigar o comportamento do sistema a-C:H/a-SiC_x:H/Ti6Al4V, a análise de EDS das trilhas foi realizada e é apresentada na Figura 23. Observa-se que a região delaminada é composta de titânio, alumínio e vanádio, ou seja, o substrato é revelado, o que evidencia que a delaminação ocorreu na interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V. O maior sinal de silício nas bordas da região delaminada é proveniente da intercamada, que é exposta pela delaminação das cunhas. Na delaminação, a trinca se propaga pelo caminho que oferece menor resistência. Portanto, a adesão é limitada pela interação entre a intercamada de a-SiC_x:H e o substrato de Ti6Al4V. Interpreta-se que o aumento da adesão se deva ao menor conteúdo de oxigênio na interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V. Trabalhos anteriores comprovaram que um conteúdo menor de oxigênio nas interfaces aumenta a adesão do filme de a-C:H (CEMIN et al., 2015b) e ainda que o plasma de hidrogênio realiza *etching* químico de oxigênio em metais de transição (FIGUEROA; ALVAREZ, 2004).

Figura 23 – Mapa químico da trilha gerada pelo ensaio de riscamento da amostra H₂200

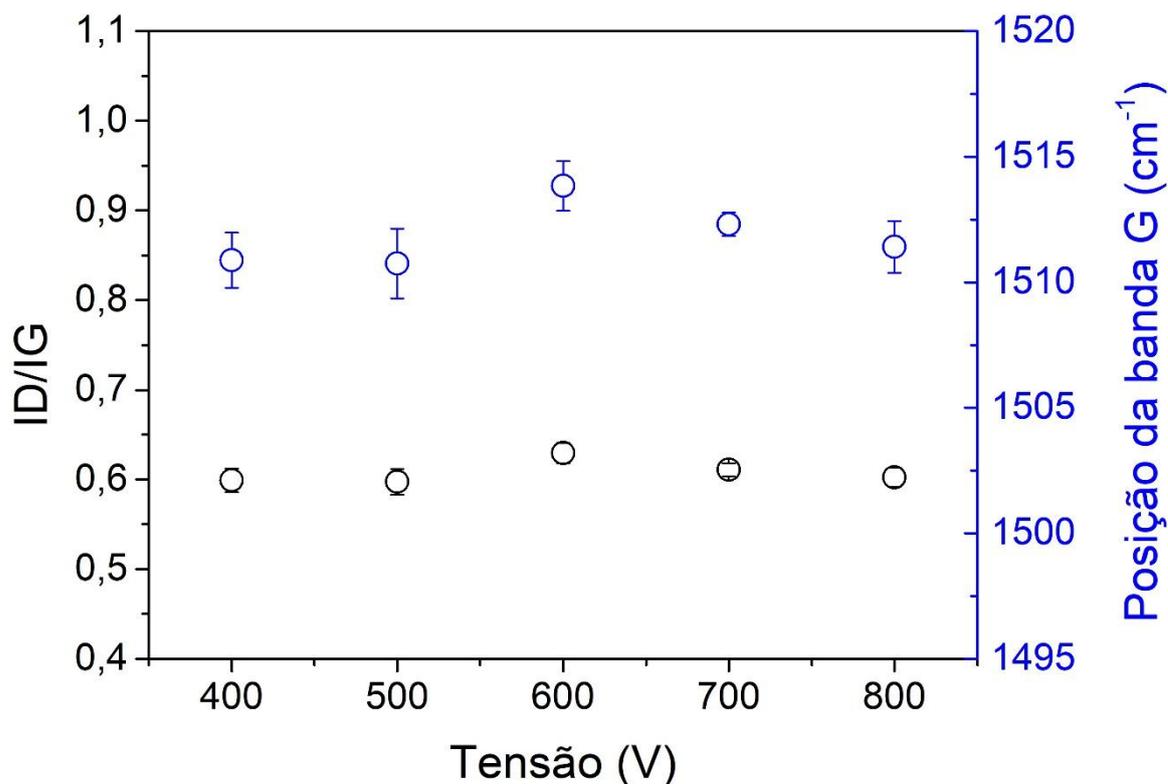


Fonte: O autor (2024).

4.2 2° SÉRIE DE AMOSTRAS

A 2° série de amostras, onde houve variação da tensão de deposição da intercamada, também foi analisada por espectroscopia Raman. As curvas foram deconvoluídas nas bandas D e G. A razão ID/IG e a posição da banda G estão apresentadas na Figura 24. Assim como na 1° série de amostras, a constância desses indicadores se deve à similaridade dos conteúdos de carbono sp^2 e sp^3 do filme de a-C:H, pois este foi depositado com os mesmos parâmetros para todas as amostras.

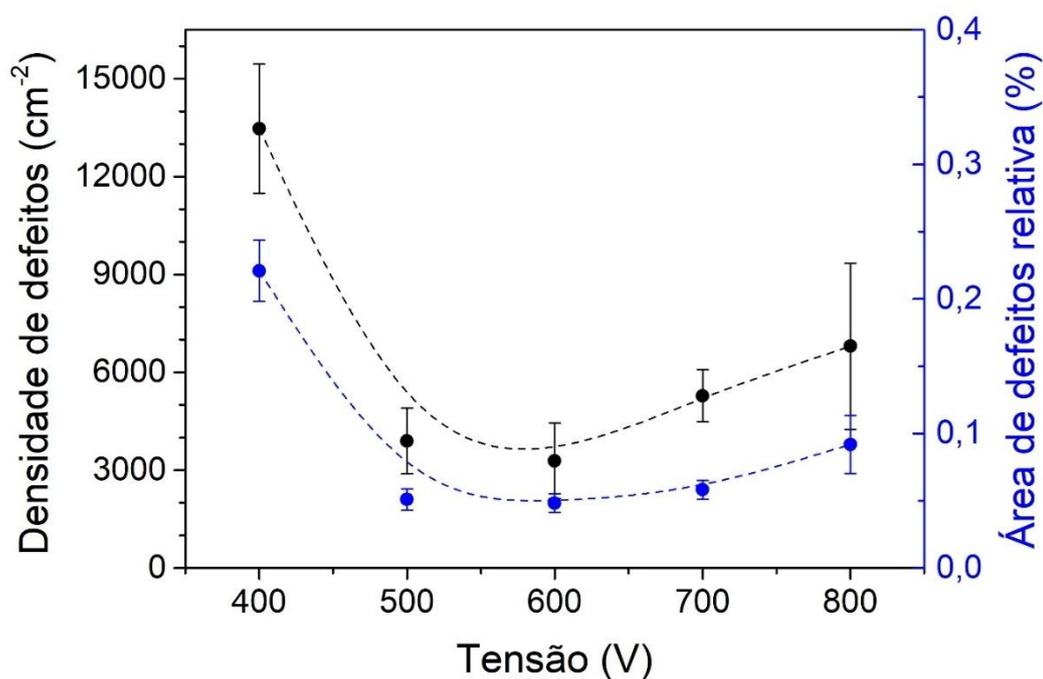
Figura 24 - ID/IG e posição da banda G da 2ª série de amostras



Fonte: O autor (2025).

O processamento das imagens de microscopia óptica permitiu a quantificação de defeitos na superfície do filme. A Figura 25 relaciona a densidade de defeitos e a área de defeitos relativa com o potencial elétrico aplicado na deposição da intercamada. As linhas pontilhadas são apenas guias. Ambas as curvas seguem a mesma tendência, pois o tamanho dos defeitos é similar para todas as amostras. A maior densidade de defeitos está presente ao utilizar 400 V na deposição da intercamada. Em 500 V a densidade de defeitos cai abruptamente, para, em maiores tensões, aumentar leve e gradualmente. A principal hipótese é de que a baixa energia dos íons em 400 V tenha contribuído para a formação de mais particulado polimérico, que, ao cair sobre as amostras, impediu a deposição do filme por sombreamento, originando os defeitos. Por outro lado, altos potenciais elétricos podem ter gerado mais arcos elétricos, que também são formadores de defeitos superficiais.

Figura 25 - Densidade e área de defeitos da 2ª série de amostras

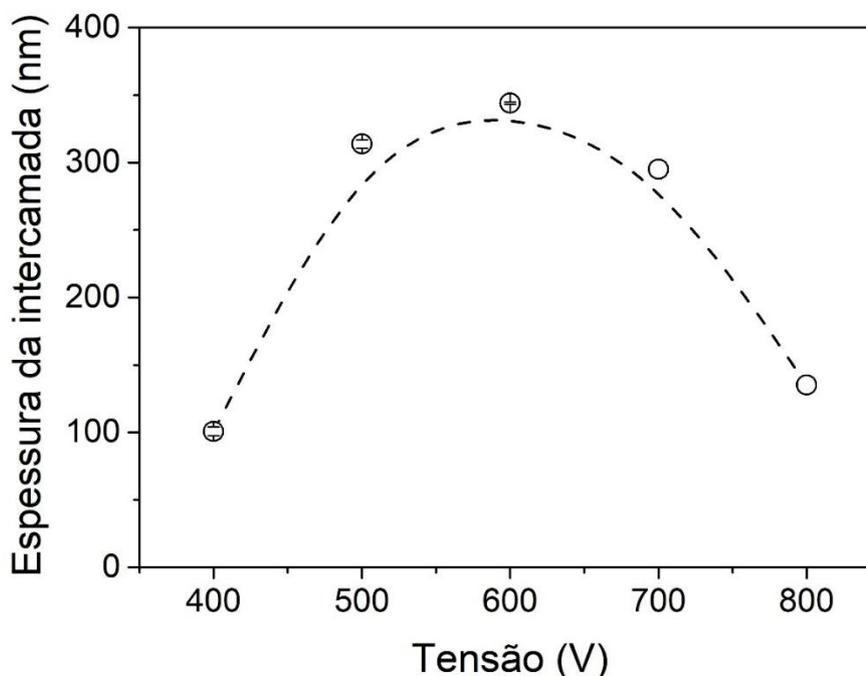


Fonte: O autor (2025).

A análise da seção transversal dos filmes por FEG-SEM permite determinar a espessura dos filmes depositados. A Figura 26 apresenta a espessura da intercamada de a-SiC_x:H em função do potencial elétrico aplicado na deposição. A linha pontilhada é apenas uma guia. Observa-se uma máxima espessura de (344 ± 1) nm em 600 V. À medida que a tensão reduz, a espessura diminui para até (101 ± 3) nm em 400 V. Da mesma forma, à medida que a tensão aumenta, a espessura diminui para até 135 nm em 800 V. Esse comportamento pode ser produto de dois mecanismos que competem entre si, e que resultam em dois regimes diferentes, dependendo da tensão elétrica aplicada. Em baixas tensões, os elétrons possuem menos energia, portanto ionizam e dissociam menos átomos e moléculas. Com menor número disponível de íons e espécies dissociadas, a taxa de deposição é baixa. Portanto, aumentar a tensão nesse regime aumenta a taxa de dissociação e ionização, e gera filmes mais espessos (CAPOTE *et al.*, 2016; CRESPI *et al.*, 2019). Em tensões suficientemente altas, um segundo mecanismo pode reduzir a espessura da intercamada. Os íons argônio bombardeiam a intercamada durante seu crescimento e podem arrancar átomos. Esse fenômeno é chamado de *re-sputtering* por alguns autores, como Itoh e Mutsukura (2004) e Chen e Kato (2014). À medida que a tensão aumenta, o *re-sputtering* se torna

mais intenso, reduzindo mais a espessura da intercamada (CHEN; KATO, 2014; GOLDBECK et al., 2024; ITOH; MUTSUKURA, 2004; TRAVA-AIROLDI et al., 2007a).

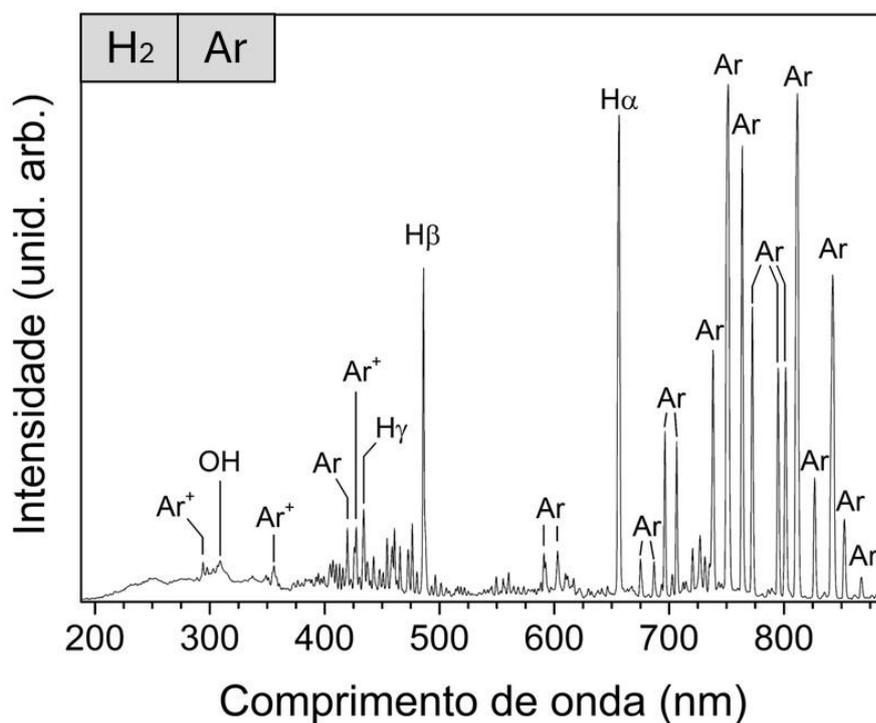
Figura 26 - Espessura da intercamada de a-SiC_x:H em função da tensão de deposição



Fonte: O autor (2025).

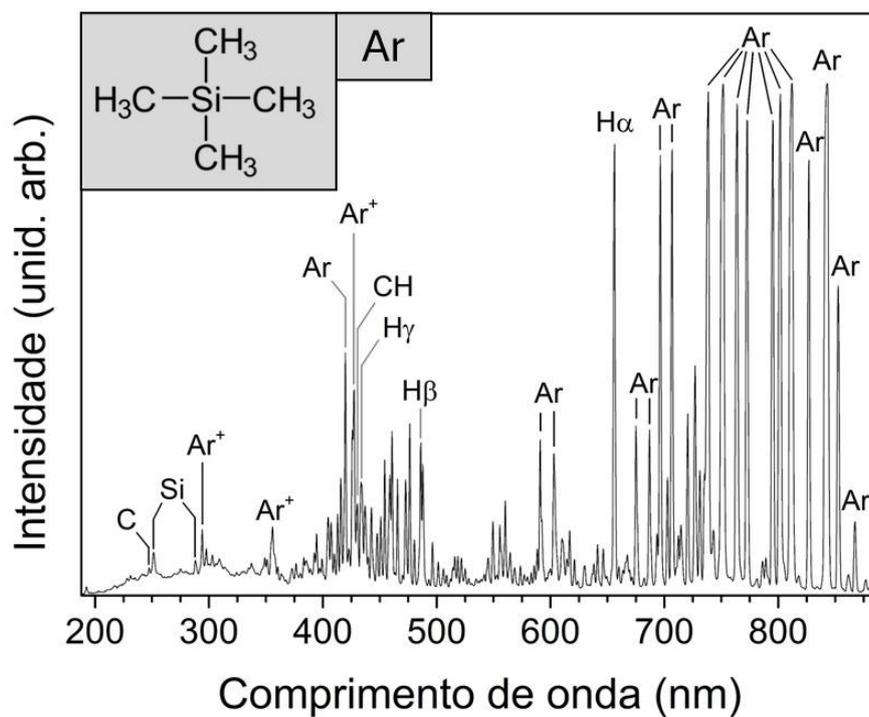
O espectro do plasma nas etapas de etching, deposição da intercamada e deposição de a-C:H da amostra 600V estão apresentados nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente. Todos os espectros foram obtidos aos 10 min de duração da etapa. As figuras apresentam, no canto superior esquerdo, os precursores que compõe o plasma em cada etapa. No etching de H₂ e Ar foram identificadas as espécies Ar, Ar⁺, H e OH. H α , H β e H γ se referem a diferentes famílias de transições da série Balmer (KRAMIDA et al., 2024). Supõe-se que a espécie OH surge da remoção de óxidos superficiais por *etching* químico, ou da dissociação de H₂O, que é desorvido das paredes do reator nesta etapa, ou de pequenos vazamentos de ar para a câmara de deposição. Na deposição da intercamada de a-SiC_x:H, foram identificados Si, C, CH, Ar, Ar⁺ e H. Os fragmentos atômicos de TMS podem advir da dissociação por impacto eletrônico no plasma, ou pelo *re-sputtering* do filme de a-SiC_x:H. Na deposição do filme de a-C:H, foram identificados C, CH, Ar, Ar⁺ e H. Os comprimentos de onda dos fótons e os níveis de energia associados às transições eletrônicas de cada espécie podem ser consultados na Tabela 8.

Figura 27 - Espectro de emissão da amostra 600V na etapa de *etching*



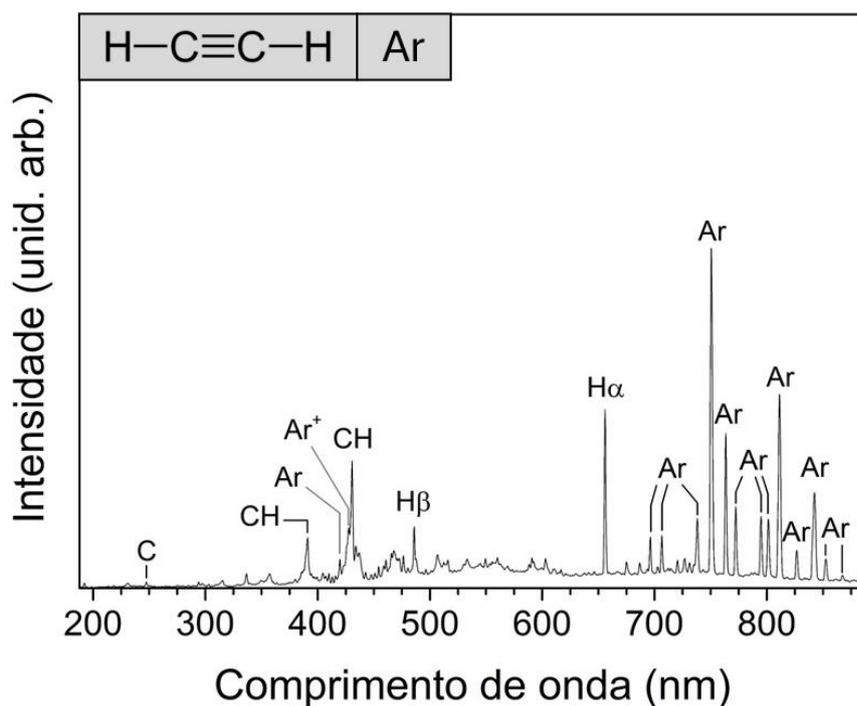
Fonte: O autor (2025).

Figura 28 - Espectro de emissão da amostra 600V na etapa de deposição da intercâmara de a-SiC_x:H



Fonte: O autor (2025).

Figura 29 - Espectro de emissão da amostra 600V na etapa de deposição do filme de a-C:H



Fonte: O autor (2025).

Tabela 8 - Linhas de emissão das espécies identificadas (continua)

Emissão	Comprimento de onda (nm)	Nível superior de energia		Nível inferior de energia			
		configuração	Termo espectroscópico	J	configuração	Termo espectroscópico	J
C	247,8	$2s^2 2p 3s$	$1P^\circ$	1	$2s^2 2p^2$	$1S$	0
Si	251,6	$3s^2 3p 4s$	$3P^\circ$	2	$3s^2 3p^2$	$3P$	2
Si	288,1	$3s^2 3p 4s$	$1P^\circ$	1	$3s^2 3p^2$	$1D$	2
Ar ⁺	294,3	$3s^2 3p^4(1D)4p$	$2P^\circ$	$3/2$	$3s^2 3p^4(3P)4s$	$2P$	$3/2$
CH	~390	$B \ 2\pi^-$			$X \ 2\pi$		
Ar ⁺	356,0	$3s^2 3p^4(3P)4d$	$2F$	$7/2$	$3s^2 3p^4(3P)4p$	$2D^\circ$	$5/2$
		$3s^2 3p^4(1D)4d$	$2G$	$9/2$	$3s^2 3p^4(1D)4p$	$2F^\circ$	$7/2$
Ar	420,0	$3s^2 3p^5(2P^\circ_{3/2})5p$	$2[5/2]$	3	$3s^2 3p^5(2P^\circ_{3/2})4s$	$2[3/2]^\circ$	2
Ar ⁺	427,8	$3s^2 3p^4(1D)4p$	$2P^\circ$	$3/2$	$3s^2 3p^4(1D)4s$	$2D$	$5/2$
CH	~430	$A \ 2\Delta$			$X \ 2\pi$		
H γ	434,0	$n = 5$			$n = 2$		
H β	486,0	$n = 4$			$n = 2$		
Ar	591,2	$3s^2 3p^5(2P^\circ_{1/2})4d$	$2[3/2]^\circ$	1	$3s^2 3p^5(2P^\circ_{3/2})4p$	$2[1/2]$	1

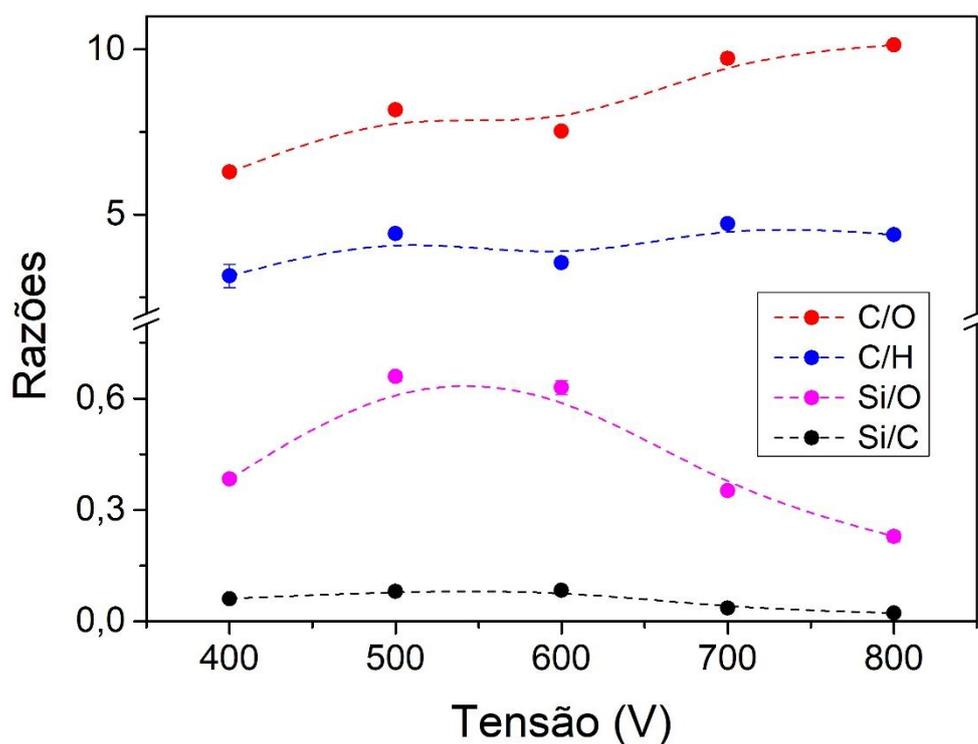
(conclusão)

Emissão	Comprimento de onda (nm)	Nível superior de energia			Nível inferior de energia		
		configuração	Termo	J	configuração	Termo	J
			espec-troscó-pico			espec-troscó-pico	
Ar	603,2	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})5d$	$2[7/2]^{\circ}$	4	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[5/2]$	3
H α	656,0	n = 3			n = 2		
Ar	675,3	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4d$	$2[3/2]^{\circ}$	2	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[1/2]$	1
Ar	687,1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4d$	$2[1/2]^{\circ}$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[1/2]$	1
Ar	696,5	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[1/2]$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	2
Ar	706,7	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[3/2]$	2	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	2
Ar	738,4	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[3/2]$	2	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	1
Ar	751,4	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[1/2]$	0	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4s$	$2[1/2]^{\circ}$	1
Ar	751,4	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[1/2]$	0	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	1
Ar	763,5	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[3/2]$	2	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	2
Ar	772,4	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[3/2]$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	2
Ar	772,4	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[1/2]$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4s$	$2[1/2]^{\circ}$	0
Ar	794,8	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[3/2]$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4s$	$2[1/2]^{\circ}$	0
Ar	801,5	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[5/2]$	2	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	2
Ar	811,5	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[5/2]$	3	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	2
Ar	826,5	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[1/2]$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4s$	$2[1/2]^{\circ}$	1
Ar	842,5	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[5/2]$	2	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$	$2[3/2]^{\circ}$	1
Ar	852,1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4p$	$2[3/2]$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4s$	$2[1/2]^{\circ}$	1
Ar	866,8	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4p$	$2[3/2]$	1	$3s^23p^5(2P^{\circ}_{1/2})4s$	$2[1/2]^{\circ}$	0

Fonte: adaptado de Kramida et al. (2024).

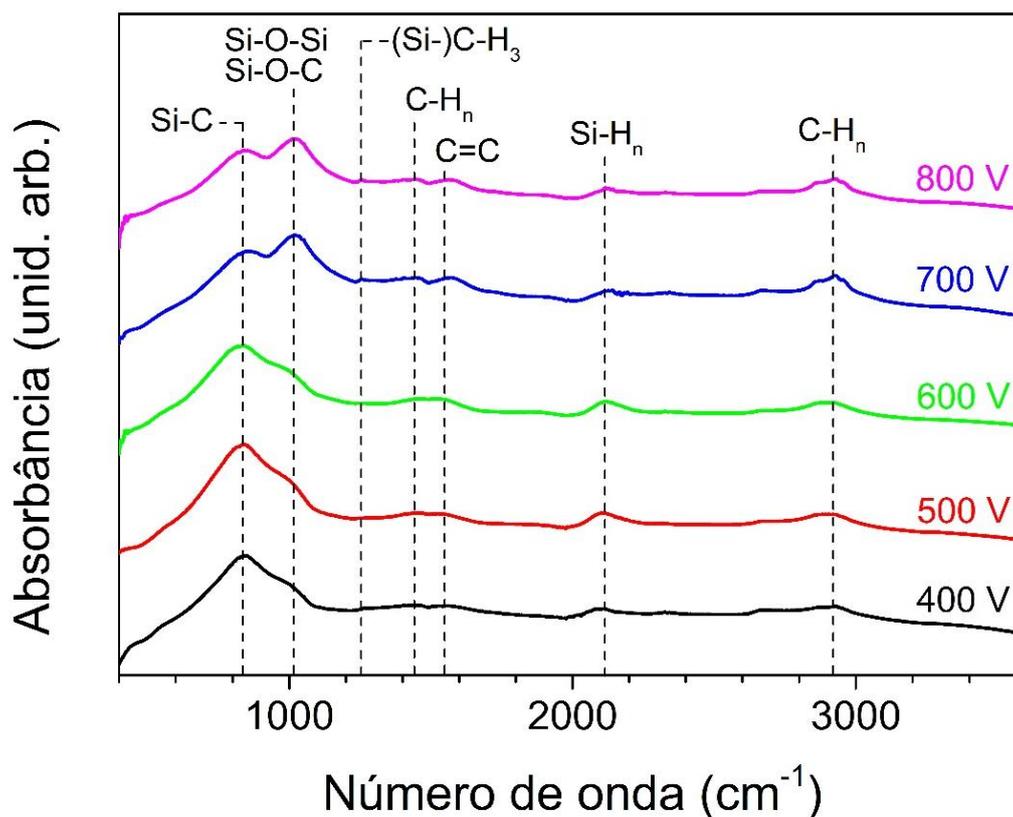
O perfil químico dos filmes foi realizado por GDOES. A Figura 30 apresenta as razões das áreas abaixo das curvas para diferentes elementos no intervalo de profundidade correspondente à intercamada. As linhas pontilhadas são apenas guias. Nesta análise semiquantitativa é possível perceber que a tensão provoca um aumento (diminuição) do conteúdo de carbono (oxigênio) com a tensão. A proporção de hidrogênio e carbono é similar para quaisquer potenciais elétricos aplicados. A razão Si/O possui um máximo em 500 V e 600 V, indicando que tensões intermediárias possuem maior (menor) quantidade de silício (oxigênio). Maiores tensões tendem a produzir filmes com maior conteúdo de carbono em relação ao silício.

Figura 30 - Conteúdos relativos da intercamada



Fonte: O autor (2025).

Aprofundando a análise química, as amostras que possuíam um fino filme de a-C:H, depositado por 1 min, foram analisadas por FTIR e XPS. A Figura 31 apresenta os espectros obtidos por FTIR de todas as amostras. Cada banda ou pico identificado é associado à vibração de determinada ligação. As ligações identificadas estão listadas na Tabela 9. Observa-se que a intensidade do pico associado à ligação Si-O-Si/Si-O-C se torna maior à medida que a tensão aplicada na deposição da intercamada aumenta. Assim, altos potenciais elétricos produzem filmes de a-SiC_x:H com maior conteúdo de ligações Si-O-Si/Si-O-C. Esse comportamento já foi relatado em pesquisas passadas (GOLDBECK *et al.*, 2024).

Figura 31 - Espectro de FTIR da intercamada de a-SiC_x:H da 2ª série de amostras

Fonte: O autor (2025).

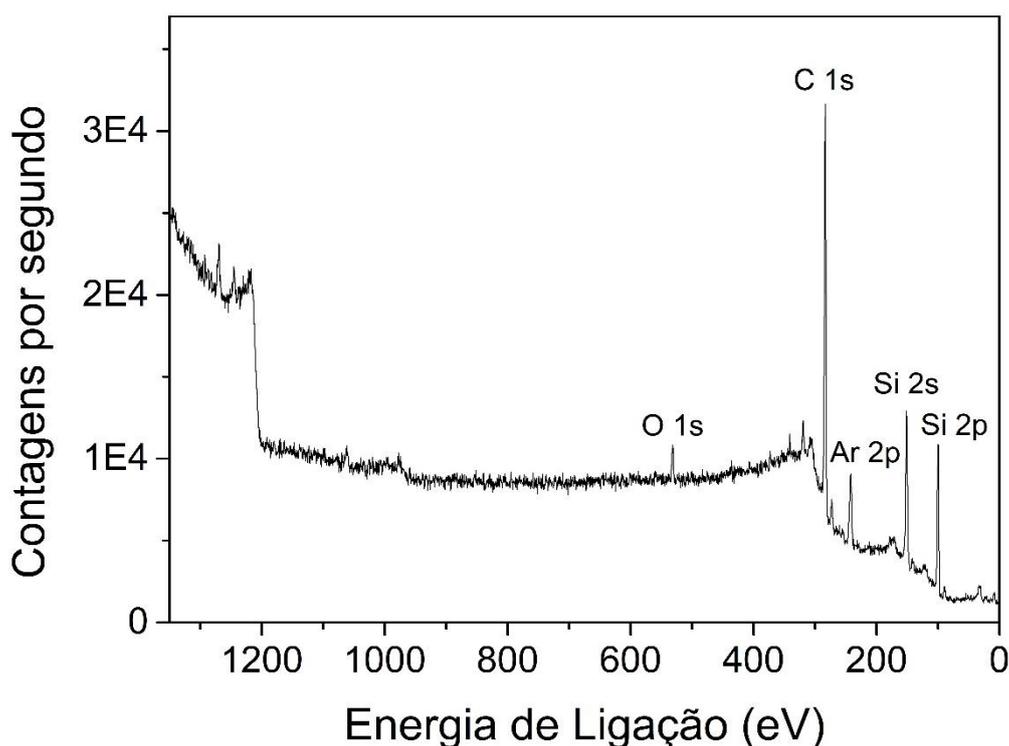
Tabela 9 - Modos vibracionais de ligações identificadas na análise de FTIR

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Modo vibracional
840	Si-C	Estiramento
~950	Si-O-Si	Estiramento
	Si-O-C	Estiramento
1255	(Si-)C-H ₃	Estiramento
1450	C-H _n	Deformação angular
1550	C=C	Estiramento
2120	Si-H _n	Estiramento
2900	C-H _n	Estiramento

Fonte: Adaptado de Cemin et al. (2015b); Chehaidar et al. (1994); Crespi et al. (2019); Grill e Neumayer (2003); Jedrzejczak et al. (2022); Launer e Arkles (2013); Moolsradoo, Abe e Watanabe (2011); Ray et al. (2005)

Para a caracterização de XPS, um canhão de íons de argônio possibilitou a remoção gradual dos filmes e permitiu alcançar regiões chave para a análise química. A Figura 32 apresenta o espectro de XPS da amostra 600V, para a região da intercamada. Os picos são resultado da emissão de fotoelétrons de elementos específicos. Neste espectro, estão identificados os principais picos para carbono, silício, argônio e oxigênio.

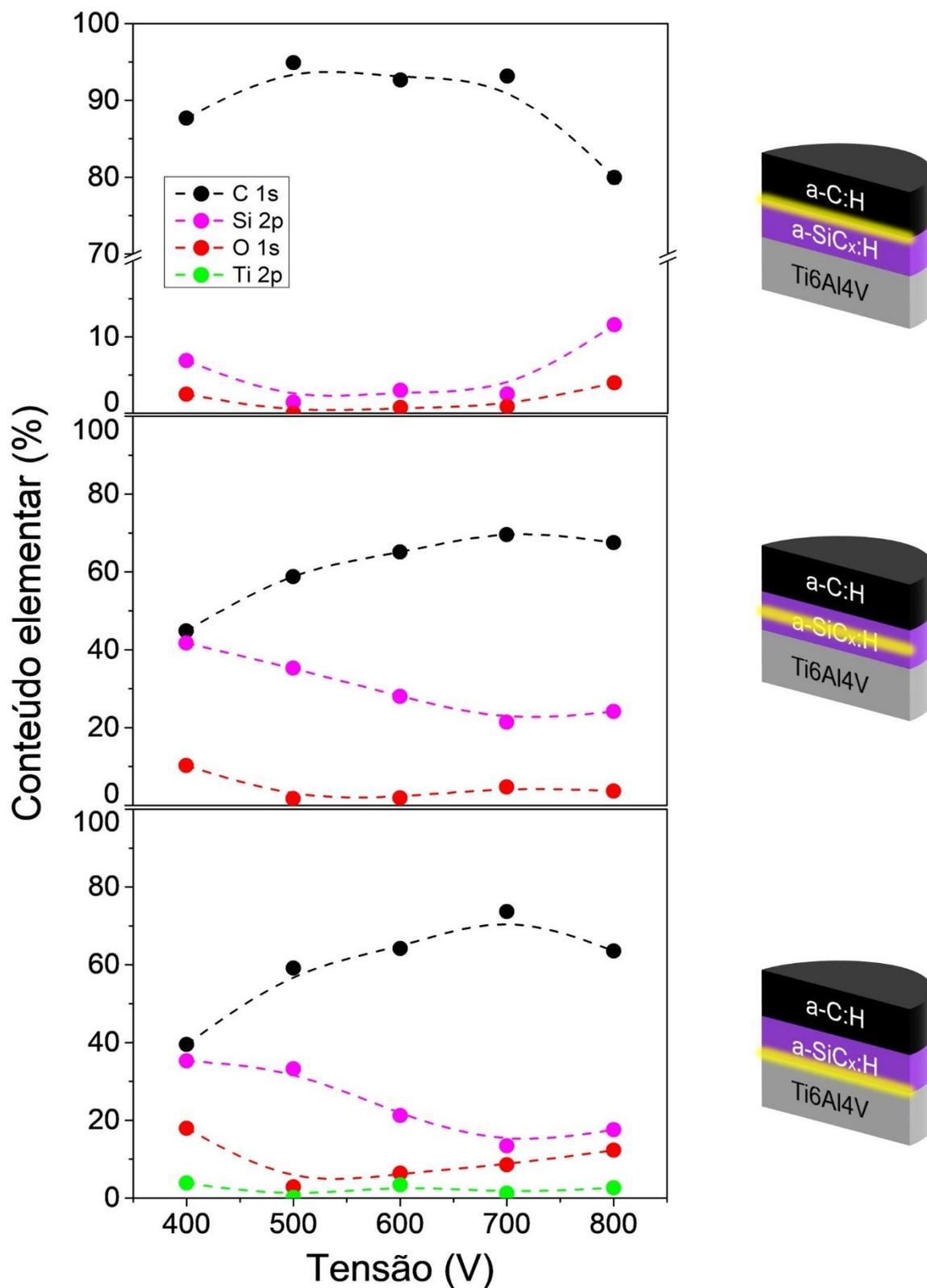
Figura 32 - Espectro de XPS da região da intercamada da amostra 600V



Fonte: O autor (2025).

A análise de XPS tem caráter quantitativo. Após o ajuste e subtração de uma linha de base tipo Shirley e a integral dos picos, a composição dos filmes é determinada. A Figura 33 apresenta a composição das regiões da interface a-C:H/a-SiC_x:H, da intercamada de a-SiC_x:H e da interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V em função da tensão de deposição. As linhas pontilhadas no gráfico são apenas guias. O traço amarelo nas ilustrações identifica a região analisada. O argônio foi omitido dos gráficos, e em todas as regiões, a sua concentração manteve-se entre 2,9 %at. e 4,9 %at.

Figura 33 - Conteúdo elementar da intercamada e interfaces determinado por XPS



Fonte: O autor (2025).

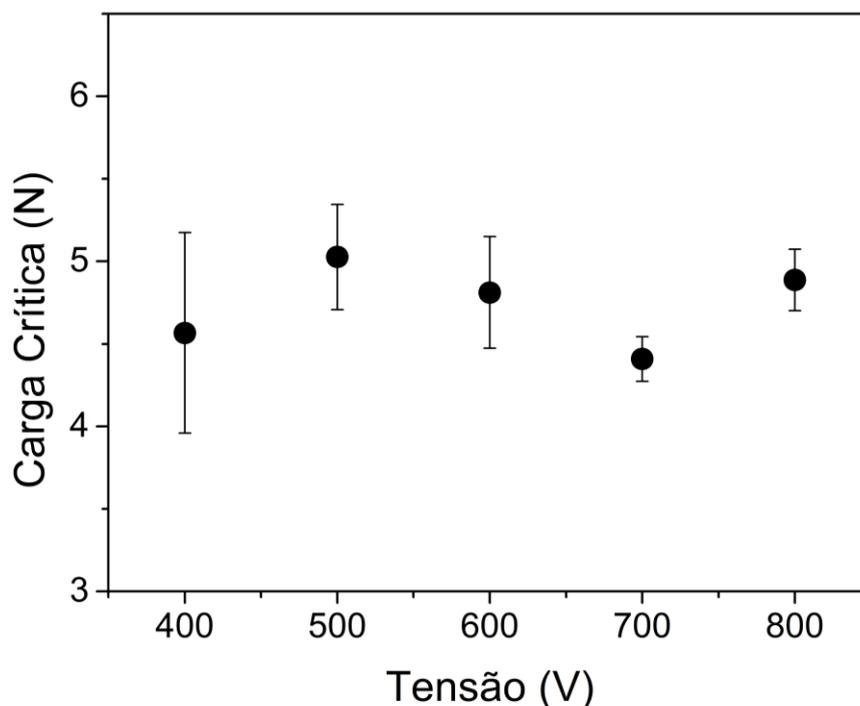
Na região do interior da intercamada, as concentrações de carbono e silício são quase estequiométricas: $(44,83 \pm 0,92) \%at.$ e $(41,74 \pm 0,80) \%at.$ em 400 V, respectivamente. À medida que o potencial elétrico aplicado aumenta, a intercamada passa a ter mais carbono e menos silício. Em 700 V, os conteúdos de carbono e silício alcançam os extremos da série de deposição para esta região: $(69,59 \pm 0,70) \%at.$ e $(21,42 \pm 0,61) \%at.$ respectivamente. Esse comportamento condiz com o observado na análise de GDOES, na Figura 30. Sugere-se que exista uma combinação de fatores: O aumento da tensão leva a um aumento da taxa de *re-sputtering* da intercamada de a-SiC_x:H e existe uma preferência pela remoção de silício do filme por esse fenômeno (ECKE *et al.*, 2002; PEZOLDT *et al.*, 1995). Assim, o aumento da tensão provoca uma remoção mais acentuada de silício, resultando em filmes mais ricos em carbono. A presença de silício atômico, observado por OES, e a diminuição da espessura da intercamada em altas tensões apoiam essa ideia. Outra possibilidade é de que o aumento da tensão elétrica favoreça a seção de choque de ionização de espécies contendo carbono, como C e CH, em relação a espécies contendo silício. Isso provocaria um aumento na população de íons contendo carbono em relação a íons contendo silício, e, portanto, uma maior taxa de deposição de carbono. O comportamento observado se estende à interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V, mas não à interface a-C:H/a-SiC_x:H pois, nesta região, as proporções de silício e carbono dependem da profundidade. Isto é, à medida que a profundidade aumenta, há uma transição entre uma região rica em carbono para uma região que contém silício e carbono. Portanto, nessa interface, as concentrações de silício e carbono podem ser produto da profundidade em que foram obtidos os espectros de XPS.

Observa-se também que, em todas as regiões, a concentração atômica de oxigênio é menor quando são utilizadas tensões intermediárias, como 500 V e 600 V. Esse comportamento também é observado na análise de GDOES. Como debatido anteriormente, possíveis fontes de oxigênio são a dessorção de umidade das paredes do reator e microvazamentos de ar na câmara de deposição. A interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V possui a maior concentração de oxigênio, provavelmente devido à presença de óxidos na superfície do substrato que não foram removidos totalmente pela etapa de *etching*.

A adesão dos filmes de a-C:H foi analisada por meio de ensaios de riscamento. Assim como para a 1^o série de amostras, a carga crítica para delaminação dos filmes, ou L_{C2}, é determinada para cada amostra. A Figura 34 relaciona L_{C2} com a tensão de

deposição da intercamada. Observa-se pouca variação e nenhuma tendência clara, o que indica que a adesão dos filmes independe da tensão, para os parâmetros utilizados.

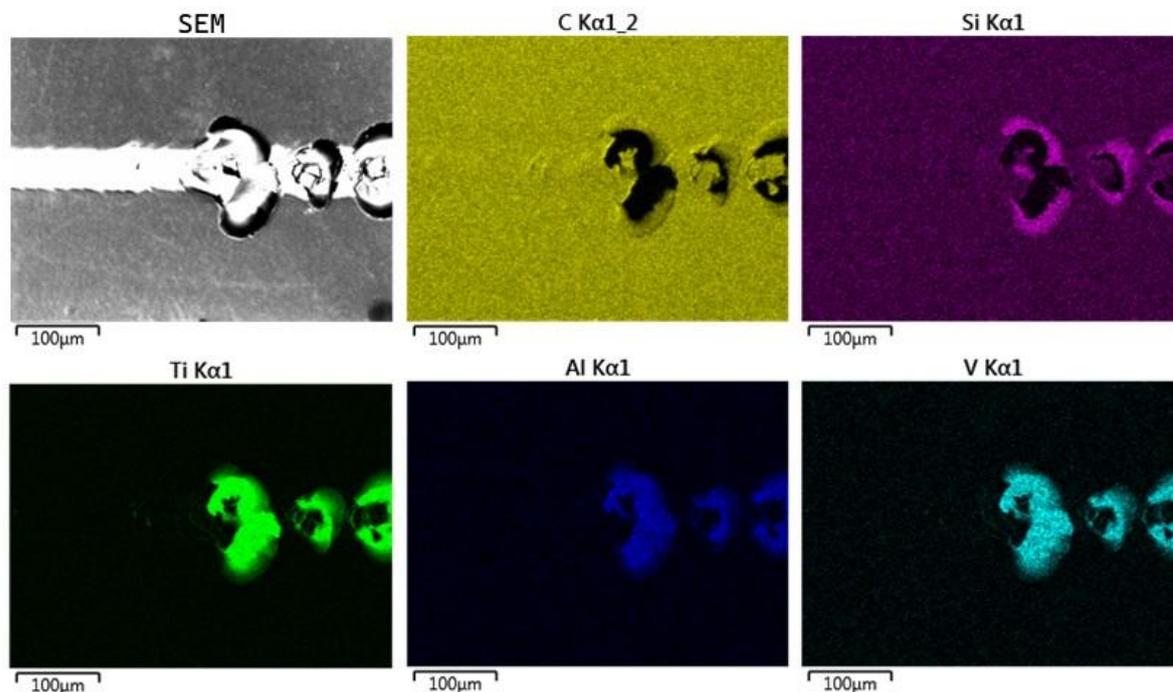
Figura 34 - Carga crítica dos filmes de a-C:H da 2° série de amostras



Fonte: O autor (2025).

A Figura 35 apresenta o mapa químico da região onde a delaminação é iniciada na amostra 500V, obtido por EDS. Os sinais de titânio, alumínio e vanádio evidenciam que o substrato é revelado, portanto a delaminação ocorre na interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V. Existem, na literatura, evidências de que o oxigênio prejudica a adesão na interface entre a intercamada de silício e o substrato metálico (BOEIRA *et al.*, 2022). Esse comportamento pode também ser observado na 1° série de amostras, onde o menor conteúdo de oxigênio é associado à maior adesão, sendo que a falha adesiva ocorre na interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V. Na 2° série de amostras, no entanto, a adesão dos filmes não dependeu do conteúdo de oxigênio, tampouco dos conteúdos de silício ou carbono presentes na intercamada. Portanto, neste caso, ou a química de interface não tem papel determinante sobre a adesão de filmes de a-C:H, ou múltiplos fenômenos governam a adesão, são suficientemente significativos, mas não se sobressaem.

Figura 35 - Mapa químico da trilha gerada pelo ensaio de riscamento da amostra 500V

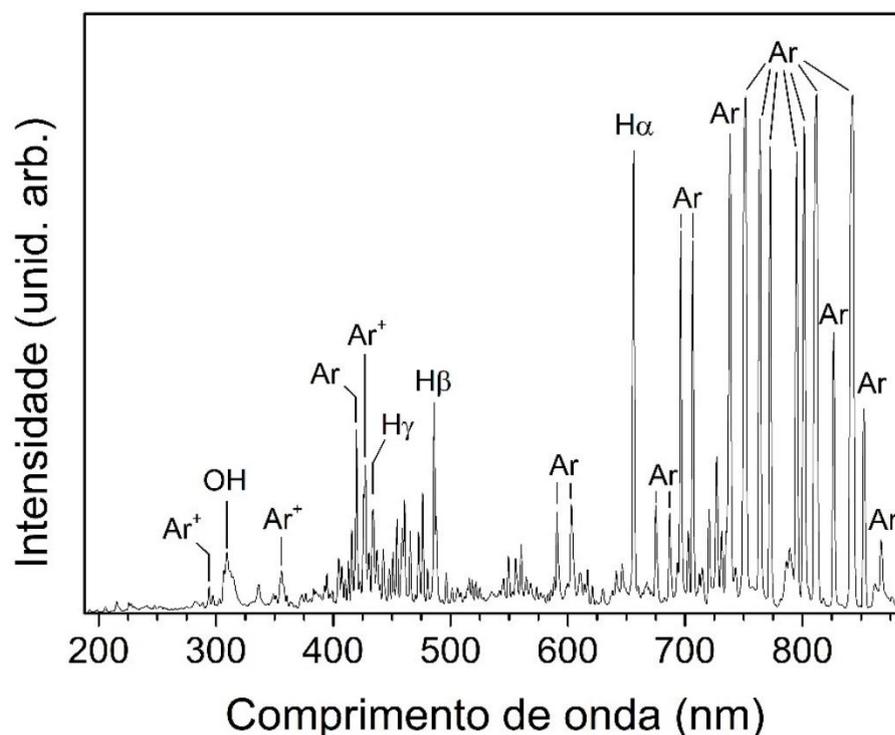


Fonte: O autor (2025)

4.3 3° SÉRIE DE AMOSTRAS

Na 3° série de amostras, a composição do *etching* variou de 0 % H₂ / 100 % Ar a 80 % H₂ / 20 % Ar. Nesta etapa, o plasma foi monitorado por OES. A Figura 36 apresenta o espectro de plasma da etapa de *etching* da amostra 0%H₂. Além de argônio, é possível identificar linhas de hidrogênio atômico e hidroxila. Supõe-se que o hidrogênio atômico é derivado da dissociação de OH em O e H por impacto eletrônico. Esse processo requer baixa energia (~5 eV (BELIC *et al.*, 2012)) em comparação a outros processos de excitação no *etching*, como a excitação de H (12,8 eV para H β (MAVADAT *et al.*, 2012)) e a ionização de Ar (15,76 eV (YANGUAS-GIL; COTRINO; ALVES, 2005)).

Figura 36 - Espectro de emissão da amostra 0% H_2 na etapa de *etching*

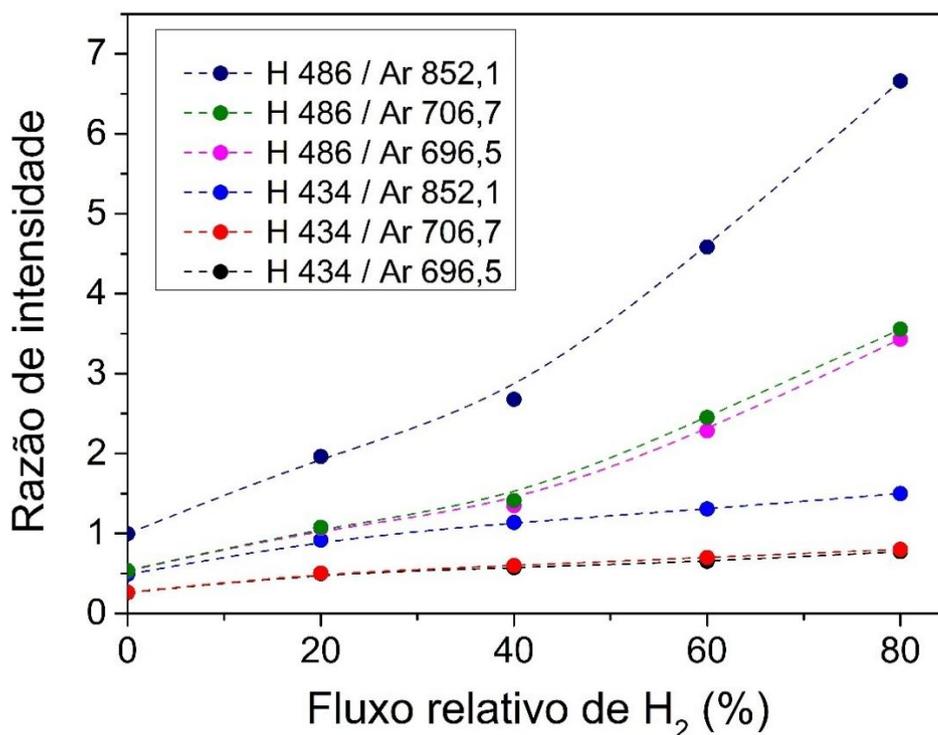


Fonte: O autor (2025).

A técnica de OES pode ser utilizada de forma semiquantitativa, através da razão de intensidade de linhas espectrais de duas espécies. Para isso, é necessário assumir que a excitação ocorre via impacto de um único elétron, e que a de-excitação ocorre através da liberação de fótons. Partindo da Equação 1, na seção [2.2.2 Diagnóstico de plasma](#), o limiar de energia de excitação das duas espécies precisa ser próximo, para que a população de elétrons capazes de realizar a excitação eletrônica seja similar. Assim, a razão dos coeficientes relacionados à taxa de produção de estados excitados das duas espécies é constante. A densidade de elétrons é igual quando relacionadas linhas de um mesmo espectro. Se os requisitos são cumpridos, há uma proporcionalidade entre a razão de intensidades e a proporção das duas espécies em questão (ANOOSHEHPOUR et al., 2018; THIRY et al., 2016).

Neste âmbito, hidrogênio atômico e argônio podem ser relacionados. A Figura 37 apresenta a razão entre as intensidades de linhas de hidrogênio e argônio em função do fluxo relativo de H_2 . Foram avaliadas duas linhas de hidrogênio, referente à $H\gamma$ (H 434) e $H\beta$ (H 486), e três linhas de argônio. Os comprimentos de onda de cada linha espectral analisada estão especificados na legenda. As linhas pontilhadas são apenas guias.

Figura 37 - Razão de intensidade entre linhas espectrais de H e Ar em função do fluxo relativo de H₂



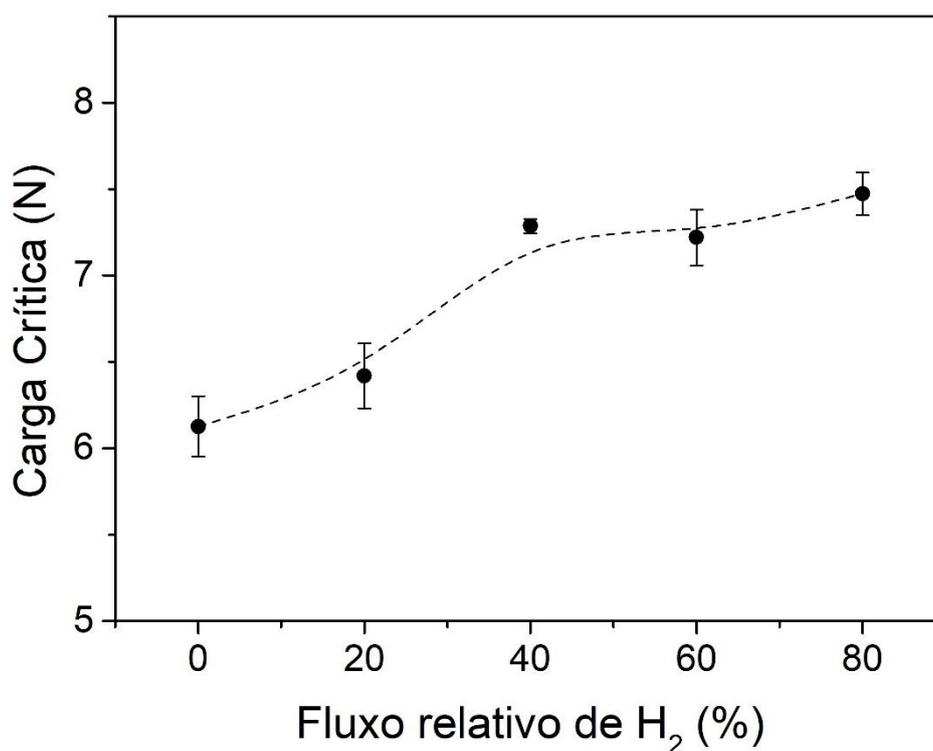
Fonte: O autor (2025).

Todas as curvas tendem a um crescimento consistente com o fluxo relativo de H₂. Isso significa que a proporção de hidrogênio atômico no plasma, produzido principalmente pela dissociação de H₂, aumenta em relação ao argônio com o aumento do fluxo relativo de H₂. Em plasmas frios, o argônio é importante para a sustentação do plasma pois é um gás facilmente não reativo e ionizável, o que aumenta a disponibilidade de elétrons no plasma, com pouca influência no mecanismo de crescimento. No entanto, a dissociação e a ionização de hidrogênio ocorrem em energias similares à ionização do argônio (CORRIGAN, 1965; WILLIAMS; BARTLETT; STELBOVICS, 2006). Isso explica o fato de a substituição de hidrogênio por argônio no plasma não reduzir ou inibir a dissociação de H₂.

Ensaio de riscamento quantificaram a adesão dos filmes de a-C:H para a 3ª série de amostras. A Figura 38 apresenta as cargas críticas para delaminação (L_{C2}) em função do fluxo relativo de H₂ no etching. A linha pontilhada é apenas uma guia. Observa-se que a adesão dos filmes de a-C:H se torna maior à medida que mais

hidrogênio é utilizado na etapa de etching, até um fluxo relativo de 40 % de H₂. Em valores maiores de fluxo relativo de H₂, a adesão não mudou significativamente.

Figura 38 - Carga crítica dos filmes de a-C:H da 3° série de amostras



Fonte: O autor (2025).

Sabendo que o oxigênio presente na interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V prejudica a adesão, supõe-se que um etching de caráter mais químico, com maior disponibilidade de hidrogênio atômico em relação à argônio, foi mais eficiente em remover o oxigênio da superfície do substrato. Sendo uma espécie reativa, o hidrogênio atômico pode ligar-se ao oxigênio superficial formando H₂O, que por ser volátil, é desorvido da superfície. Esse comportamento, no entanto, apresentou um limite em maiores fluxos relativos de H₂, o que sugere que esse mecanismo de remoção de oxigênio atingiu um nível de saturação.

5 CONCLUSÕES

Filmes de a-C:H com intercamada de a-SiC_x:H foram depositados sobre substratos de Ti6Al4V empregando a técnica de PECVD e variando parâmetros de deposição específicos. O aumento da temperatura de deposição da intercamada provocou uma redução do seu conteúdo de oxigênio, e maior adesão do filme de a-C:H. A utilização de hidrogênio na etapa de *etching* também aumentou a adesão. Sugere-se que o *etching* químico de hidrogênio teve maior eficiência na remoção de oxigênio nativo da superfície do substrato. A máxima espessura da intercamada, de (344 ± 1) nm, foi obtida na deposição à 600 V. A partir de 600 V, o aumento ou a redução da tensão elétrica, provoca uma redução na espessura da intercamada. A principal hipótese é de que as taxas de ionização/dissociação e o *re-sputtering* da intercamada de a-SiC_x:H são os dois fenômenos que provocaram esse comportamento. A composição da intercamada de a-SiC_x:H é modificada pela tensão de deposição de TMS. Maiores potenciais elétricos produzem filmes mais pobres em silício. As concentrações de carbono e silício passaram de $(44,83 \pm 0,92)$ %at. e $(41,74 \pm 0,80)$ %at. em 400 V para $(69,59 \pm 0,70)$ %at. e $(21,42 \pm 0,61)$ %at. em 700 V. Esse comportamento pode ser atribuído à preferência à remoção de silício por *re-sputtering* ou ao favorecimento da ionização de espécies dissociadas contendo carbono. A presença de silício atômico no plasma apoia essa ideia. Apesar da mudança na composição, a adesão dos filmes é similar para todas as tensões elétricas de deposição de intercamada aplicadas. O aumento do fluxo relativo de H₂ no *etching* aumentou a adesão dos filmes de a-C:H, até um fluxo de 40 % de H₂. Em valores maiores de fluxo relativo de H₂, a adesão se torna constante. Sugere-se que o hidrogênio atômico promoveu a eficiência da remoção de oxigênio da superfície do substrato de Ti6Al4V, até que fora atingido um determinado nível de saturação.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

A seguir serão discutidas perspectivas de pesquisas futuras, julgadas promissoras, com base na pesquisa atual. Pesquisas futuras podem avaliar o efeito do etching de hidrogênio na composição da interface a-SiC_x:H/Ti6Al4V de forma quantitativa, utilizando, por exemplo, a análise de XPS na região citada. É possível explorar os efeitos da alimentação de hidrogênio e argônio no *etching* e potencial elétrico de deposição de intercamada ao utilizar diferentes pressões de *etching* ou deposição. Além disso, a tensão elétrica na etapa de *etching* pode ser um novo parâmetro a ser explorado. No âmbito do diagnóstico de plasma, sondas Langmuir e espectrômetros de massa são complementos ao espectroscópio óptico, que podem ser empregadas a fim de obter um entendimento mais amplo da natureza do plasma. Além disso, a pesquisa pode se estender à diferentes técnicas de deposição ou diferentes precursores de silício para a intercamada.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. S. de; MORENO DE SOUZA, A. R.; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. Estudo do efeito dos parâmetros do tratamento da limpeza a plasma na adesão e resistência ao desgaste de filmes DLC em liga de Ti6Al4V. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 39, n. 1, p. 42–55, 31 maio 2020.

ALMEN, O.; BRUCE, G. Collection and sputtering experiments with noble gas ions. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 11, p. 257–278, jan. 1961.

ALVES JUNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal, RN: EDUFRN, 2001.

ANDERS, A. Metal plasmas for the fabrication of nanostructures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 8, p. 2272–2284, 21 abr. 2007.

ANDRADE, J. D. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Em: Surface and interfacial aspects of biomedical polymers: Volume 1 Surface Chemistry and Physics*. New York: Springer, 1985. p. 105–195.

ANOOSHEHPOUR, F.; TURGEON, S.; CLOUTIER, M.; MANTOVANI, D.; LAROCHE, G. Optical emission spectroscopy as a process-monitoring tool in plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous carbon coatings-multivariate statistical modelling. **Thin Solid Films**, v. 649, p. 106–114, 1 mar. 2018.

ARSLANBEKOV, R. R.; KUDRYAVTSEV, A. A.; TOBIN, R. C. On the hollow-cathode effect: Conventional and modified geometry. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 7, n. 3, p. 310–322, ago. 1998.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 10. ed. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2017. v. 1

BELIC, D. S.; JURETA, J. J.; LECOINTRE, J.; CHERKANI-HASSANI, H.; CHERKANI-HASSANI, S.; DEFRANCE, P. Electron-impact dissociation and ionization of OH⁺ and OD⁺ ions. **European Physical Journal D**, v. 66, n. 8, p. 218, 28 ago. 2012.

BERNOULLI, D.; RICO, A.; WYSS, A.; THORWARTH, K.; BEST, J. P.; HAUERT, R.; SPOLENAK, R. Improved contact damage resistance of hydrogenated diamond-like carbon (DLC) with a ductile α -Ta interlayer. **Diamond and Related Materials**, v. 58, p. 78–83, 29 jun. 2015.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis Research**, v. 101, n. 2–3, p. 157–170, set. 2009.

BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook**. Boca Raton: CRC press, 2000.

BOEIRA, C. D.; CEMIN, F.; LEIDENS, L. M.; WEBER, J. S.; MICHELS, A. F.; AGUZZOLI, C.; SERRA, R.; EVARISTO, M.; FERNANDES, F.; ALVAREZ, F.; CAVALEIRO, A.; FIGUEROA, C. A. Adhesion of amorphous carbon nanofilms on ferrous alloy substrates using a nanoscale silicon interlayer: Implications for solidstate lubrication. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 3, p. 3763–3772, 25 mar. 2022.

BOEIRA, C. D.; LEIDENS, L. M.; CEMIN, F.; PETRY, E. R.; MAIA DA COSTA, M. E. H.; CAMARGO, S. S.; MICHELS, A. F.; FIGUEROA, C. A. A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys. **Thin Solid Films**, v. 645, p. 351–357, 1 jan. 2018.

BRAAK, R.; MAY, U.; ONUSEIT, L.; REPPHUN, G.; GUENTHER, M.; SCHMID, C.; DURST, K. Accelerated thermal degradation of DLC-coatings via growth defects. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 272–278, 15 set. 2018.

BULL, S. J. Spallation failure maps from scratch testing. **Materials at High Temperatures**, v. 13, n. 4, p. 169–174, 8 mar. 1995.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Callister's Materials Science and Engineering**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2020.

CAPOTE, G.; RAMÍREZ, M. A.; DA SILVA, P. C. S.; LUGO, D. C.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 70–79, 25 dez. 2016.

CARDINAUD, C.; PEIGNON, M. C.; TESSIER, P. Y. Plasma etching: Principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. **Applied Surface Science**, v. 164, n. 1–4, p. 72–83, 1 set. 2000.

CEMIN, F.; BIM, L. T.; LEIDENS, L. M.; MORALES, M.; BAUMVOL, I. J. R.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. Identification of the chemical bonding prompting adhesion of a-C:H thin films on ferrous alloy intermediated by a-SiC_x:H buffer layer. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 29, p. 15909–15917, 2 jul. 2015a.

CEMIN, F.; BIM, L. T.; MENEZES, C. M.; MAIA DA COSTA, M. E. H.; BAUMVOL, I. J. R.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by ECPECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 283, p. 115–121, 15 dez. 2015b.

CHARITIDIS, C. A.; KOUMOULOS, E. P.; DRAGATOGIANNIS, D. A. Nanotribological behavior of carbon based thin films: Friction and lubricity mechanisms at the nanoscale. **Lubricants**, v. 1, n. 2, p. 22–47, 2 abr. 2013.

CHEHAIDAR, A.; CARIÉS, R.; ZWICK, A.; MEUNIER, C.; CROS, B.; DURAND, J. Chemical bonding analysis of a-SiC : H films by Raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 169, p. 37–46, 11 mar. 1994.

CHEN, X.; KATO, T. Growth mechanism and composition of ultrasMOOTH a-C:H:Si films grown from energetic ions for superlubricity. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 4, p. 044908, 28 jan. 2014.

CHUNG, D. D. L. Review graphite. **Journal of materials science**, v. 37, p. 1475–1489, abr. 2002.

CORRIGAN, S. J. B. Dissociation of molecular hydrogen by electron impact. **The Journal of Chemical Physics**, v. 43, n. 12, p. 4381–4386, 15 dez. 1965.

COSTA, A.; FERREIRA, F.; COLAUX, J. L.; VAHIDI, A.; SERRA, R.; OLIVEIRA, J. Effect of hydrogen incorporation on the mechanical properties of DLC films deposited by HiPIMS in DOMS mode. **Surface and Coatings Technology**, v. 473, p. 129980, 25 nov. 2023.

CRESPI, Â. E.; LEIDENS, L. M.; ANTUNES, V.; PEROTTI, B. L.; MICHELS, A. F.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. Substrate bias voltage tailoring the interfacial chemistry of a-SiC_x:H: A surprising improvement in adhesion of a-C:H thin films deposited on ferrous alloys controlled by oxygen. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 19, p. 18024–18033, 5 abr. 2019.

CUI, L.; LU, Z.; WANG, L. Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding velocity and vacuum pressure. **Carbon**, v. 66, p. 259–266, jan. 2014.

CVERNA, F. **ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals**. Materials Park: ASM International, 2002.

DAI, Z. L.; WANG, Y. N. Dynamic sheath model at pulsed-biased insulating substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 11, p. 6428–6433, 1 dez. 2002.

DEMICHELIS, F.; PIRRI, C. F.; TAGLIAFERRO, A.; BENEDETTO, G.; BOARINO, L.; SPAGNOLO, R.; DUNLOP, E.; HAUPT, J.; GISSLER, W. Mechanical and thermophysical properties of diamond-like carbon (DLC) films with different sp³/sp² ratios. **Diamond and Related Materials**. v. 2, n. 5-7, p. 890-892, 13 abr. 1993.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2008. p. 494–509

ECKE, G.; KOSIBA, R.; KHARLAMOV, V.; TRUSHIN, Y.; PEZOLDT, O. The estimation of sputtering yields for SiC and Si. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 196, n. 1–2, p. 39–50, nov. 2002.

ERDEMIR, A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 146–147, p. 292–297, set. 2001.

FOURCHES, N.; TURBAN, G. Influence of hydrocarbon gasses on PECVD a-C:H film deposition. **Plasmas and Polymers**, v. 1, p. 47–64, 1996.

FRIDMAN, A. Plasma Chemistry. New York: Cambridge University Press, 2008. FU, Y. Q.; LUO, J. K.; MILNE, S. B.; FLEWITT, A. J.; MILNE, W. I. Residual stress in amorphous and nanocrystalline Si films prepared by PECVD with hydrogen dilution. **Materials Science and Engineering: B**, v. 124–125, p. 132–137, 5 dez. 2005.

GALVAN, D.; PEI, Y. T.; DE HOSSON, J. T. M. TEM characterization of a Cr/Ti/TiC graded interlayer for magnetron-sputtered TiC/a-C:H nanocomposite coatings. **Acta Materialia**, v. 53, n. 14, p. 3925–3934, ago. 2005.

GHOSH, B.; GUZMÁN-OLIVOS, F.; ESPINOZA-GONZÁLEZ, R. Plasmon-enhanced optical absorption with graded bandgap in diamond-like carbon (DLC) films. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 218–228, 1 jan. 2017.

GOLDBECK, M. C.; PIROLI, V.; WEBER, J. S.; BOEIRA, C. D.; PEROTTI, B. L.; FUKUMASU, N. K.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A.; MICHELS, A. F. Bias voltage influence on the a-SiC_x:H interlayer deposition using tetramethylsilane: Decorative applications of a-C:H thin films on steel. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 42, n. 2, p. 023007, 1 mar. 2024.

GRILL, A.; NEUMAYER, D. A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 10, p. 6697–6707, 15 nov. 2003.

GUTIÉRREZ B., J. M.; CONCEIÇÃO, K.; DE ANDRADE, V. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CAPOTE, G. High antibacterial properties of DLC film doped with nanodiamond. **Surface and Coatings Technology**, v. 375, p. 395–401, 15 out. 2019.

HAQ, A. U.; LUCKE, P.; BENEDIKT, J.; MAGUIRE, P.; MARIOTTI, D. Dissociation of tetramethylsilane for the growth of SiC nanocrystals by atmospheric pressure microplasma. **Plasma Processes and Polymers**, v. 17, n. 5, p. 1900243, 1 maio 2020.

HATEM, A.; LIN, J.; WEI, R.; TORRES, R. D.; LAURINDO, C.; SOARES, P. Tribocorrosion behavior of DLC-coated Ti-6Al-4V alloy deposited by PIID and PEMS + PIID techniques for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 332, p. 223–232, 25 dez. 2017.

HERRERA-CELIS, J.; REYES-BETANZO, C.; GELVEZ-LIZARAZO, O.; ARRIAGA, L. G.; ITZMOYOTL-TOXQUI, A. Low residual stress in hydrogenated amorphous silicon-carbon films deposited by low-temperature PECVD. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5581–5590, 1 nov. 2019.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 263–284, 6 set. 2017.

HUANG, Z.; CHEN, Z.; LANG, W.; WANG, X. Adhesion studies of CrC/a-C:H coatings deposited with anode assisted reactive magnetron sputtering combined with dc-pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition. **Materials**, v. 14, n. 11, p. 2954, 30 maio 2021.

IRMER, G.; DORNER-REISEL, A. Micro-Raman studies on DLC coatings. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 8, p. 694–705, 16 ago. 2005.

ITOH, T.; MUTSUKURA, N. Mechanical properties of a-C:H thin films deposited by r.f. PECVD method. **Vacuum**, v. 77, n. 1, p. 11–18, 17 dez. 2004.

JEDRZEJCZAK, A.; SZYMANSKI, W.; KOLODZIEJCZYK, L.; SOBCZYK-GUZENDA, A.; KACZOROWSKI, W.; GRABARCZYK, J.; NIEDZIELSKI, P.; KOLODZIEJCZYK, A.; BATORY, D. Tribological characteristics of a-C:H:Si and a-C:H:SiO_x coatings tested in simulated body fluid and protein environment. **Materials**, v. 15, n. 6, p. 2082, 11 mar. 2022.

JO, Y. J.; ZHANG, T. F.; SON, M. J.; KIM, K. H. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 1184–1191, 1 mar. 2018.

JONES, B. J.; ANGUILANO, L.; OJEDA, J. J. Argon plasma treatment techniques on steel and effects on diamond-like carbon structure and delamination. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 7, p. 1030–1035, jul. 2011.

KANEKO, M.; HIRATSUKA, M.; ALANAZI, A.; NAKAMORI, H.; NAMIKI, K.; HIRAKURI, K. Surface reformation of medical devices with DLC coating. **Materials**, v. 14, n. 2, p. 1–10, 2 jan. 2021.

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, n. January, p. 125615, 15 maio 2020.

KRAMIDA, A., et al. **NIST Atomic Spectra Database**. 2024. Disponível em: Acesso em: 18 de abril de 2025.

KURT, H. Y. Exploration of the Townsend regime by discharge light emission in a gas discharge device. **Chinese Physics B**, v. 23, n. 1, p. 015201, jan. 2014.

LAUNER, P. J.; ARKLES, B. Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectrastructure correlations. Em: **Silicon Compounds: Silanes & Silicones**. Morrisville: Gelest Inc., 2013. p. 175–178.

LEE, L. H. **Fundamentals of Adhesion**. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 1991.

LEIDENS, L. M.; CRESPI, Â. E.; BOEIRA, C. D.; ECHEVERRIGARAY, F. G.; FIGUEROA, C. A. Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC_x:H interface: A key factor for a-C:H adhesion. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 1179–1184, 15 out. 2018.

LINUS PAULING. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. **Phys. Rev**, v. 53, n. 4, p. 1367–1400, 1 abr. 1931.

LIU, H.; XU, Q.; WANG, C.; ZHANG, X.; TANG, B. Investigating the microstructure and mechanical behaviors of DLC films on AISI52100 bearing steel surface fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. S159–S163, 15 ago. 2013.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings. **Surface and Coatings Technology**. v. 86, p. 564-568, 15 dez. 1996.

LIU, Y.; MELETIS, E. I. Tribological behavior of DLC coatings with functionally gradient interfaces. **Surface and Coatings Technology**. v. 153, n. 2-3, p.178-183, 15 abr. 2002.

LO, C. H.; HUNG, W. S.; HUANG, S. H.; DE GUZMAN, M.; ROUESSAC, V.; LEE, K. R.; LAI, J. Y. Plasma deposition of tetraethoxysilane on polycarbonate membrane for pervaporation of tetrafluoropropanol aqueous solution. **Journal of Membrane Science**, v. 329, n. 1–2, p. 138–145, 5 mar. 2009.

LUDEMA, K. C. **Friction, Wear, Lubrication: A Textbook in Tribology**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1996. v. 34

LUNG, B. H.; CHIANG, M. J.; HON, M. H. Effect of gradient a-SiC_x interlayer on adhesion of DLC films. **Materials Chemistry and Physics**. v. 72, n. 2, p. 163-166, 1 nov. 2001.

LUO, B.; YUAN, A.; YANG, S.; HAN, L.; GUAN, R.; DUAN, J.; WANG, C.; DONG, L.; ZHANG, B.; LI, D. Synthesis of diamond-like carbon as a dielectric platform for graphene field effect transistors. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 2, p. 1385–1393, 26 fev. 2021.

MABUCHI, Y.; HIGUCHI, T.; WEIHNACHT, V. Effect of sp²/sp³ bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings. **Tribology International**, v. 62, p. 130–140, jun. 2013.

MACAK, E. B.; MÜNZ, W. D.; RODENBURG, J. M. Plasma-surface interaction at sharp edges and corners during ion-assisted physical vapor deposition. Part II: Enhancement of the edge-related effects at sharp corners. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 2837–2844, 1 set. 2003.

MADEJ, M. The effect of TiN and CrN interlayers on the tribological behavior of DLC coatings. **Wear**, v. 317, n. 1–2, p. 179–187, 15 set. 2014.

MAERTEN, T.; JAOUL, C.; OLTRA, R.; DUPORT, P.; LE NINIVEN, C.; TRISTANT, P.; MEUNIER, F.; JARRY, O. Micrometric growth defects of DLC thin films. **Journal of Carbon Research**, v. 5, n. 4, p. 73, 14 nov. 2019.

MARQUES, F. C.; LACERDA, R. G.; CHAMPI, A.; STOLOJAN, V.; COX, D. C.; SILVA, S. R. P. Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 15, p. 3099–3101, 13 out. 2003.

MAVADAT, M.; TURGEON, S.; RICARD, A.; LAROCHE, G. Infrared optical actinometry to determine N- and H-atom density in a N₂-H₂ microwave discharge.

Journal of Physics D: Applied Physics, v. 45, n. 31, p. 315201, 8 ago. 2012.

MICHELMORE, A.; WHITTLE, J. D.; SHORT, R. D. The importance of ions in low pressure PECVD plasmas. **Frontiers in Physics**, v. 3, p. 3, 4 fev. 2015.

MKS INSTRUMENTS. **HPS Products Series 945 Digital Pirani Vacuum Sensor System: Operation and maintenance manual**. Disponível em:

<https://www.mks.com/mam/celum/celum_assets/resources/945man.pdf?1>. Acesso em: 4 mar. 2025.

MOOLSRADOO, N.; ABE, S.; WATANABE, S. Thermal Stability and Tribological Performance of DLC-Si-O Films. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2011, p. 483437, 25 out. 2011.

MOUTINHO, A. M. C.; SILVA, M. E. S. F. e; CUNHA, M. Á. C. M. I. da. **Tecnologia de Vácuo**. 1. ed. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 1980.

NATRAYAN, L.; GAUR, P.; MERNEEDI, A.; KALIAPPAN, S.; PATIL, P. P.; SIVAPRAKASH, V.; CHEWAKA, M. D. Investigation of tribological behaviour on DLC coatings for AA5051 using DC sputtering. **Adsorption Science and Technology**, v. 2022, p. 4574218, 27 maio 2022.

NELSON, N.; RAKOWSKI, R. T.; FRANKS, J.; WOOLLIAMS, P.; WEAVER, P.; JONES, B. J. The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 73–78, 15 set. 2014.

OHTA, T.; KAMIYA, Y. Antimicrobial coating using copper-doped diamond-like carbon film deposited by dual magnetron sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 7, p. 078002, 1 jul. 2023.

ONG, Y. Y.; CHEN, B. T.; TAY, F. E. H.; ILIESCU, C. Process analysis and optimization on PECVD amorphous silicon on glass substrate. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 34, n. 1, p. 812–817, 1 abr. 2006.

OYARZABAL, E.; DOERNER, R. P.; SHIMADA, M.; TYNAN, G. R. Carbon atom and cluster sputtering under low-energy noble gas plasma bombardment. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 4, p. 043305, 28 ago. 2008.

PERSSON, B. N. T. History of tribology. Em: MANG, T. **Encyclopedia of Lubricants and Lubrication**. Heidelberg: Springer, 2014. p. 791–797.

PEZOLDT, J.; STOTTKO, B.; KUPRIS, G.; ECKE, G. Sputtering effects in hexagonal silicon carbide. **Materials Science and Engineering: B**. v. 29, n. 1–3, p. 94–98, jan. 1995.

PFEIFFER VACUUM. **TPR 280 | TPR 281 Operating Instructions**. Disponível em: <https://www.pfeiffer-vacuum.com/global/en/shop/products/PT_R26_950_B>. Acesso em: 4 mar. 2025.

PINHEIRO, M. J. Plasma: The genesis of the word. **arXiv preprint physics/0703260**, p. 1–2, 28 mar. 2007.

PINTSCHOVIVUS, L. Macrostresses, microstresses and stress tensors. Em: **Measurement of residual and applied stress using neutron diffraction**. Dodrecht: Springer Netherlands, 1992. p. 115–130.

PIROLI, V.; WEBER, J. S.; GOLDBECK, M. C.; PEROTTI, B. L.; BOEIRA, C. D.; FUKUMASU, N. K.; MICHELS, A. F.; FIGUEROA, C. A. Well-adhered hydrogenated amorphous carbon thin films on ferrous alloy using silicon-containing interlayers at low temperatures. **Vacuum**, v. 199, p. 110923, maio 2022a.

PIROLI, V. **Otimização da adesão de filmes de DLC sobre aço SAE 4140 utilizando intercadas contendo silício depositadas a partir de tetrametilsilano**. 2022. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2022b.

RAY, S. C.; OKPALUGO, T. I. T.; PAO, C. W.; TSAI, H. M.; CHIOU, J. W.; JAN, J. C.; PONG, W. F.; PAPAKONSTANTINO, P.; MCLAUGHLIN, J. A.; WANG, W. J. Electronic structure and photoluminescence study of silicon doped diamond like carbon (Si:DLC) thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 10, p. 1757–1764, 6 out. 2005.

RINCON, C.; ZAMBRANO, G.; CARVAJAL, A.; PRIETO, P.; GALINDO, H.; MARTINEZ, E.; LOUSA, A.; ESTEVE, J. Tungsten carbide/diamond-like carbon multilayer coatings on steel for tribological applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 148, n. 2-3, p. 277-283, 3 dez. 2001.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 24 maio 2002.

RUMYANTSEV, Y. M.; CHAGIN, M. N.; SHAYAPOV, V. R.; YUSHINA, I. V.; KICHA, V. N.; KOSINOVA, M. L. Synthesis and Properties of Thin Films Formed by Vapor Deposition from Tetramethylsilane in a Radio-Frequency Inductively Coupled Plasma Discharge. **Glass Physics and Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 174–182, 1 maio 2018.

SHENG, H.; XIONG, W.; ZHENG, S.; CHEN, C.; HE, S.; CHENG, Q. Evaluation of the sp^3/sp^2 ratio of DLC films by RF-PECVD and its quantitative relationship with optical band gap. **Carbon Letters**, v. 31, n. 5, p. 929–939, 1 out. 2021.

STRUERS. **Metallographic preparation of titanium and titanium alloys**. 2024. Disponível em: <<https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Titanium>>. Acesso em: 5 de fevereiro de 2024.

SUN, H.; YANG, L.; WU, H.; ZHAO, L. Effects of element doping on the structure and properties of diamond-like carbon films: A review. **Lubricants**, v. 11, n. 4, 1 abr. 2023.

TABARES, F. L.; JUNKAR, I. Cold plasma systems and their application in surface treatments for medicine. **Molecules**, v. 26, n. 7, p. 1903, 28 mar. 2021.

TAKABAYASHI, S.; OKAMOTO, K.; NAKATANI, T. Influence of post-annealing on a diamondlike carbon film analyzed by Raman spectroscopy. **Surface and Interface Analysis**, v. 50, n. 4, p. 441–447, 1 abr. 2018.

THIRY, D.; KONSTANTINIDIS, S.; CORNIL, J.; SNYDERS, R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 606, p. 19–44, 2016a.

THIRY, D.; KONSTANTINIDIS, S.; CORNIL, J.; SNYDERS, R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 606, p. 19–44, 1 maio 2016.

TRAVA-AIROLDI, V. J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J. A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; RADİ, P. A.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2–4, p. 272–276, 3 dez. 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. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 549–554, 5 dez. 2007b.

VANHULSEL, A.; VELASCO, F.; JACOBS, R.; EERSELS, L.; HAVERMANS, D.; ROBERTS, E. W.; SHERRINGTON, I.; ANDERSON, M. J.; GAILLARD, L. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications. **Tribology International**, v. 40, n. 7, p. 1186–1194, jul. 2007.

VESTFÁLOVÁ, M.; ŠAFARČÍK, P. Determination of the applicability limits of the ideal gas model for the calculation of moist air properties. **EPJ Web of Conferences**, v. 180, p. 02115, 4 jun. 2018.

WANG, P.; WANG, X.; XU, T.; LIU, W.; ZHANG, J. Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6899–6903, 13 jun. 2007.

WARD, L.; JUNGE, F.; LAMPKA, A.; DOBBERTIN, M.; MEWES, C.; WIENECKE, M. The effect of bias voltage and gas pressure on the structure, adhesion and wear behavior of diamond like carbon (DLC) Coatings with Si interlayers. **Coatings**, v. 4, n. 2, p. 214–230, 1 abr. 2014.

WEBER, J. S.; PIROLI, V.; GOLDBECK, M. C.; PEROTTI, B. L.; BOEIRA, C. D.; FUKUMASU, N. K.; MICHELS, A. F.; FIGUEROA, C. A. Si-containing interlayer using tetramethylsilene for diamondlike carbon film adhesion on low-alloy steel: The role of the interlayer deposition time. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 41, n. 6, p. 063403, 1 dez. 2023a.

WEBER, J. S. **Influência do tempo de deposição e da pressão de base em intercamadas contendo silício: promovendo adesão de filmes finos de DLC sobre aço SAE 4140**. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2023.

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, n. 7–10, p. 1534–1540, jul. 2008.

WEI, C.; YANG, J. F.; TAI, F. C. The stress reduction effect by interlayer deposition or film thickness for diamond like carbon on rough surface. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 5–6, p. 518–524, maio 2010.

WILKE, M.; TEICHERT, G.; GEMMA, R.; PUNDT, A.; KIRCHHEIM, R.; ROMANUS, H.; SCHAAF, P. Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 5, p. 1660–1667, 30 dez. 2011.

WILLIAMS, J. F.; BARTLETT, P. L.; STELBOVICS, A. T. Threshold electron-impact ionization mechanism for hydrogen atoms. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 12, p. 123201, 27 mar. 2006.

WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C.; LINDGREN, E. S. Energy Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis. *Em*: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

YANGUAS-GIL, Á.; COTRINO, J.; ALVES, L. L. An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 10, p. 1588–1598, 21 maio 2005.

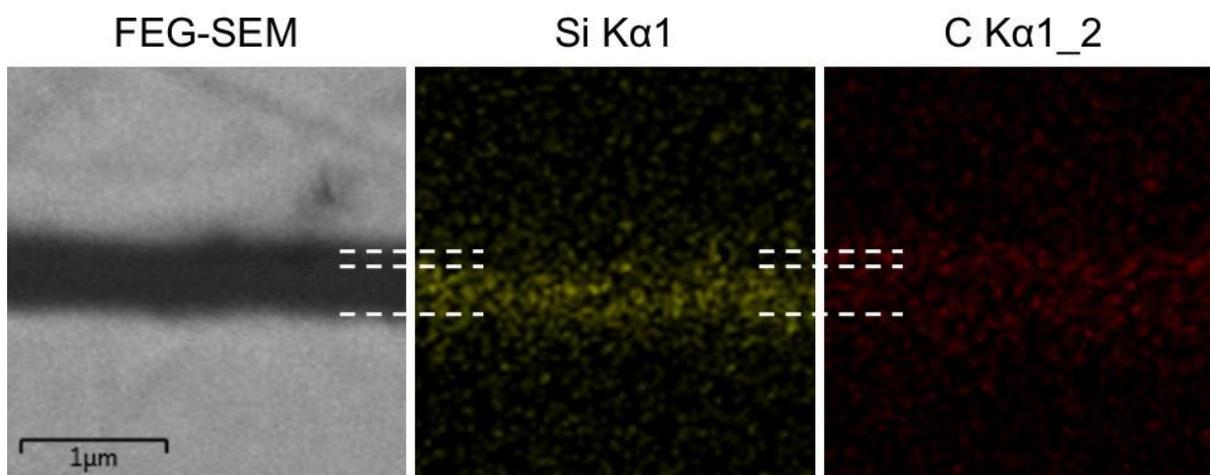
ZARRABIAN, M.; FOURCHES-COULON, N.; TURBAN, G.; MARHIC, C.; LANCIN, M. Observation of nanocrystalline diamond in diamondlike carbon films deposited at room temperature in electron cyclotron resonance plasma. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 19, p. 2535–2537, 12 maio 1997.

ZHOU, W.; APKARIAN, R. P.; LIN WANG, Z.; JOY, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. *Em*: **Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)**. New York: Springer, 2006. p. 1–40.

APÊNDICE A – FILMES DE a-C:H DEPOSITADOS POR 1 MIN

A fim de prevenir a oxidação dos filmes de a-SiC_x:H, é depositado um filme de a-C:H fino, por apenas 1 min. A Figura 39 mostra imagens de FEG-SEM da seção transversal de filmes de a-C:H e intercamada de a-SiC_x:H depositados sobre aço AISI 4140, assim como o mapa químico, obtido por EDS. As linhas pontilhadas indicam as interfaces. É possível observar o substrato de aço, a intercamada contendo silício, o fino filme de a-C:H, e o contra corpo de aço, utilizado para evitar a delaminação dos filmes durante a preparação metalográfica. Estima-se que a espessura do filme de a-C:H é de (83 ± 4) nm.

Figura 39 - FEG-SEM e EDS da seção transversal de filmes de a-SiC_x:H e a-C:H sobre aço AISI 4140



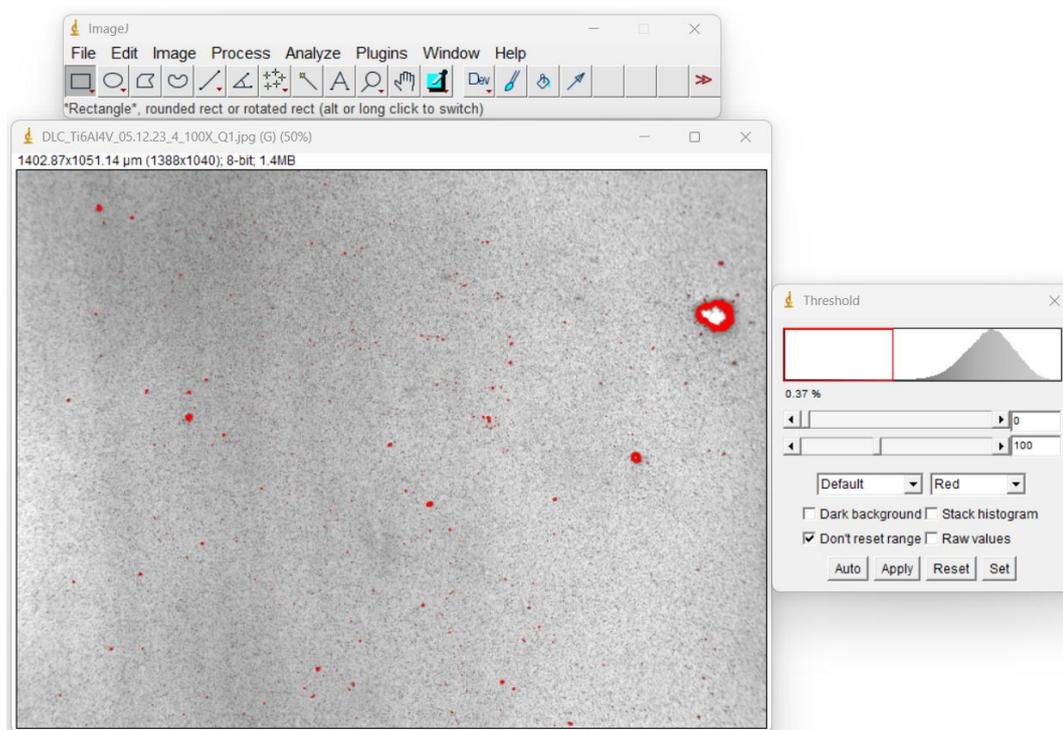
Fonte: O autor (2025).

Análises de FTIR alcançam profundidades maiores do que a espessura do filme de a-C:H, portanto, a aplicação deste fino filme não impede a análise da intercamada de a-SiC_x:H, como é evidenciado pelas ligações Si-C, Si-O-Si, Si-O-C, (Si-)C-H₃, e Si-H_n observadas.

APÊNDICE B – ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE DEFEITOS

Cinco microfotografias foram analisadas pelo *software ImageJ*, uma para cada quadrante da amostra, e uma no centro. A microfotografia é selecionada, transformada em uma imagem 8 bits, ou seja, em tons de cinza, e a escala é ajustada. Para contabilizar todos os defeitos, é necessário identificá-los no *software*. Um processamento é aplicado para selecionar as regiões mais escuras da imagem, correspondente aos defeitos. Esse procedimento é exemplificado na Figura 40. As regiões em vermelho correspondem à seleção de defeitos.

Figura 40 - Seleção de defeitos no *ImageJ*



Fonte: O autor (2024).

Após esse processamento, os defeitos são contabilizados. Apenas pontos com mais de 2 pixels foram considerados, pois, nesse caso, a morfologia do filme também apresentava pontos escuros, que foram selecionados no processamento da imagem. A razão entre a quantidade de defeitos e a área da micrografia é a densidade de defeitos. A razão entre a área de defeitos e a área da micrografia é a área de defeitos relativa.

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Type Analysis

Single figures are nominal except where noted.

Carbon (Maximum)	0.08 %	Titanium	Balance
Aluminum	5.50 to 6.50 %	Vanadium	3.50 to 4.50 %
Nitrogen (Maximum)	0.05 %	Iron (Maximum)	0.25 %
Oxygen (Maximum)	0.130 %	Hydrogen (Maximum)	0.013 %
Other, Total (Maximum)	0.40 %		

* Other, Each (Maximum) = 0.1%

** For AMS 4930 rev. D, Hydrogen = 0.0125% and Yttrium = 0.005%

General Information

Description

Pure titanium undergoes an allotropic transformation from the hexagonal close-packed alpha phase to the body-centered cubic beta phase at a temperature of 882.5°C (1620.5°F). Alloying elements can act to stabilize either the alpha or beta phase. Through the use of alloying additions, the beta phase can be sufficiently stabilized to coexist with alpha at room temperature. This fact forms the basis for the creation of titanium alloys that can be strengthened by heat treating.

Titanium alloys are generally classified into three main categories: alpha alloys, which contain neutral alloying elements (such as Sn) and/or alpha stabilizers (such as Al, O) only and are not heat treatable; alpha + beta alloys, which generally contain a combination of alpha and beta stabilizers and are heat treatable to various degrees; and beta alloys, which are metastable and contain sufficient beta stabilizers (such as Mo, V) to completely retain the beta phase upon quenching, and can be solution treated and aged to achieve significant increases in strength.

Ti 6Al-4V ELI is a higher-purity ("extra-low interstitial") version of Ti 6Al-4V, with lower specified limits on iron and the interstitial elements C and O. It is an alpha+beta alloy.

Ti 6Al-4V ELI has been the material of choice for many medical and dental applications due to its excellent biocompatibility. The ELI grade has superior damage tolerance (fracture toughness, fatigue crack growth rate) and better mechanical properties at cryogenic temperatures compared to standard grade Ti 6Al-4V.

Applications

Ti 6Al-4V ELI may be considered in any biomedical application, particularly for implantable components, because of its biocompatibility, good fatigue strength, and low modulus. It could also be considered for any application where a combination of high strength, light weight, good corrosion resistance, and high toughness are required, especially at cryogenic temperatures. Some typical applications where this alloy has been used successfully include joint replacements, bone fixation devices, surgical clips, and cryogenic vessels.

Corrosion Resistance

Ti 6Al-4V ELI spontaneously and immediately forms a stable, continuous, tightly adherent oxide film upon exposure to oxygen in air or water. This accounts for its excellent corrosion resistance in a variety of media. Ti 6Al-4V ELI is highly resistant to general corrosion in most aqueous solutions, as well as in oxidizing acids, chlorides (in the presence of water), and alkalis. Part of the reason for Ti 6Al-4V ELI's good biocompatibility is its corrosion resistance. Body fluids are basically chloride brines with a pH range from about 7.4 to acidic, other organic compounds-conditions under which Ti 6Al-4V ELI is highly immune to corrosion.

Stress-corrosion cracking (SCC) and crevice corrosion have been associated with exposure to halide ions at elevated temperatures; for this reason, it is general practice to avoid chlorinated solvents and chlorinated cutting fluids in processing titanium.

Titanium and its alloys, including Ti 6Al-4V ELI, are susceptible to hydrogen embrittlement. It is important to minimize hydrogen pickup during processing, particularly heat treating and acid pickling. Specifications for Ti 6Al-4V ELI (ASTM F 136) mill products typically specify a maximum hydrogen limit of 120 ppm.

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Important Note: The following 4-level rating scale is intended for comparative purposes only. Corrosion testing is recommended; factors which affect corrosion resistance include temperature, concentration, pH, impurities, aeration, velocity, crevices, deposits, metallurgical condition, stress, surface finish and dissimilar metal contact.

Sulfuric Acid	Moderate	Acetic Acid	Excellent
Sodium Hydroxide	Moderate	Salt Spray (NaCl)	Excellent
Sea Water	Excellent	Humidity	Excellent

Medium	Concentration %	Temperature		Corrosion Rate	
		°C	°F	mm/yr	mils/yr
Implanted in Canine Mandibular Bone	-	-	-	nil	nil
Hydrochloric Acid	2	37.8	100	nil - .030	nil - 1.2
Hydrochloric Acid	10	37.8	100	0.508 - 1.02	20.0 - 40.0
Hydrochloric Acid	vapors	37.8	100	8.33 - 1.04	328 - 408
Nitric Acid	65	boiling	boiling	0.076 - 0.13	3.0 - 5.0
Sulfuric Acid	2	37.8	100	0.396 - 0.549	15.6 - 21.6
Sodium Hydroxide	25	boiling	boiling	0.046 - 0.051	1.8 - 2.0

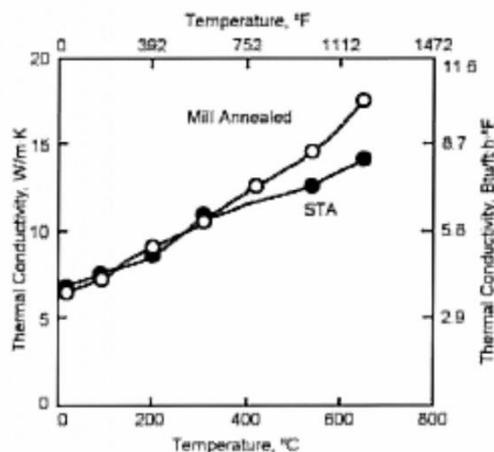
Properties

Physical Properties

One advantage of Ti 6Al-4V ELI over other materials in implantable devices such as joint replacements is its low elastic modulus, which is more similar to that of bone than other biocompatible materials. This is shown in the hyperlink entitled "Elastic Modulus of Some Material."

Density 0.1600 lb/in³

Thermal Conductivity:



Modulus of Elasticity (E) 15.2 x 10³ ksi

Modulus of Rigidity (G) 5.90 x 10³ ksi

Beta Transus 1765 to 1815 °F

Liquidus Temperature 2976 to 3046 °F

Solidus Temperature 2900 to 2940 °F

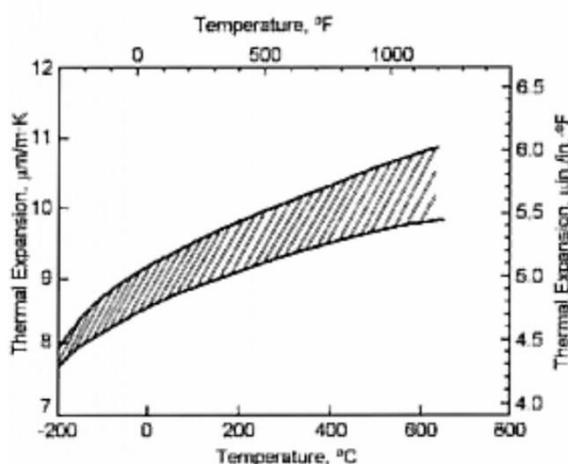
Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Electrical Resistivity

-418°F	782.2	ohm-cir-mil/ft
-112°F	902.5	ohm-cir-mil/ft
32°F	938.6	ohm-cir-mil/ft
73°F	1053	ohm-cir-mil/ft

Material	Elastic Modulus		Shear Modulus	
	GPa	psi x 10 ⁶	GPa	psi x 10 ⁶
Human Bone (typical values)	10-20	1.43-2.86	3-10	0.43-1.43
Ti 6Al-4V ELI	105-116	15.2-16.8	41-45	5.9-6.5
Stainless Steels	190-215	27.6-31.2	74-83	10.7-12.0
Co-Cr-Mo Alloy				

Thermal Expansion:



Magnetic Properties

Magnetic Attraction

- None

Typical Mechanical Properties

Typical Room-Temperature Strengths for Annealed Ti 6Al-4V ELI:

Ultimate Bearing Strength 1380-2070 MPa (200-300 ksi)

Compressive Yield Strength 825-895 MPa (120-130 ksi)

Ultimate Shear Strength 480-690 MPa (70-100 ksi)

Fatigue Limits:

High-cycle fatigue limits for Ti 6Al-4V ELI are greatly influenced by both microstructure and surface conditions. Some generalize fatigue limits for annealed wrought material are provided below.

Fatigue Limit Ranges for Ti 6Al-4V ELI (Axial Fatigue, R = 0.06 to 0.1)

Smooth 400-700 MPa (60-100 ksi)

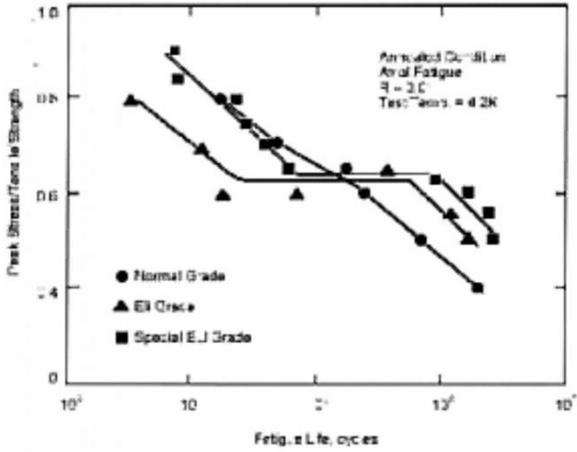
Notched (KT = 3) 140-270 MPa (20-40 ksi)

Fracture Toughness:

The fracture toughness (K_{Ic}) of Ti 6Al-4V ELI lies between that of aluminum alloys and steels. The ELI grade should be specified whenever toughness is a priority, as its toughness is superior to that of standard grade Ti 6Al-4V. Microstructures that tend to have higher toughness are those with greater amounts of lamellar alpha+beta and coarser structures in general, such as those obtained by beta annealing.

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Fatigue Strength of Ti 6Al-4V ELI at Low Temperatures

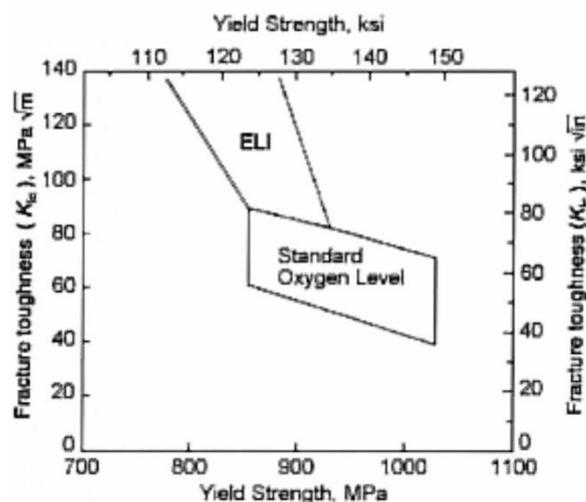


Typical Room Temperature Mechanical Tensile Properties – Ti 6Al-4V ELI

Condition	Ultimate Tensile Strength		Yield Strength		% Elongation	% Reduction Of Area
	Ksi	MPa	Ksi	MPa		
Minimum Specified Tensile Properties						
Mill Annealed	125	862	115	793	10	25
Typical Tensile Properties						
Mill Annealed	130	896	120	827	15	45
Beta Annealed	125	860	112	770	11	23
Recrystallization Annealed	128	880	103	710	12	36

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Yield Strength and Fracture Toughness of Ti 6Al-4V and Ti 6Al-4V ELI



Heat Treatment

Ti 6Al-4V ELI wrought products are typically used in either a mill annealed, beta annealed or recrystallization annealed condition. The mill anneal retains the wrought alpha+beta structure and has been used to maximize strength for applications such as total joint replacements. The beta anneal results in a completely transformed structure and is used to maximize damage tolerance at some expense of ductility. The recrystallization anneal produces a partially transformed structure designed to optimize damage tolerance while maintaining ductility. Stress relief heat treatments are also used on Ti 6Al-4V ELI.

Ti 6Al-4V ELI, like other titanium alloys, has a high affinity for gases including oxygen, nitrogen, and hydrogen. When Ti 6Al-4V ELI is heated in air, oxygen absorption results in the formation of an extremely hard, brittle oxygen-stabilized alpha phase layer known as alpha case.

Intermediate and final annealing of Ti 6Al-4V ELI is often performed in a vacuum or inert gas atmosphere to avoid alpha case formation and the associated material loss. Vacuum annealing can also be used to remove excess hydrogen, a process known as vacuum degassing. Parts to be vacuum heat treated must be thoroughly cleaned (see Descaling (Cleaning) Notes).

Typical Heat Treatments for Ti 6Al-4V ELI

Mill Anneal	705-790°C (1300-1450°F) 1-4 hours—air cool (or equivalent)
Stress Relief	480-650°C (900-1200°F) 1-4 hours—air cool (or equivalent)
Beta Anneal	1035°C (1900°F) 30 min.—air cool plus 730°C (1350°F) 2 hours—air cool
Recrystallization Anneal	925°C (1700°F) 4+ hours—furnace cool to 760°C (1400°F) at 55°C (100°F)/h or slower—cool to 480°C (900°F) at 370°C (670°F)/h or faster—air cool

Workability

Hot Working

Ti 6Al-4V ELI can be hot worked by standard methods such as hot rolling, forging, and hot pressing. Typically, hot working is done high in the alpha/beta temperature range, at approximately 870-950°C (1600-1740°F), although there are also applications for beta-range processing. Care must be taken to prevent the formation of excessive alpha case, and alpha case must be removed after processing. Hot forming of sheet is typically done at temperatures around 650°C (1200°F). Ti 6Al-4V ELI can also be successfully processed by superplastic forming, using the temperature range of 870-925°C (1600-1700°F).

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

"Warm" Working:

The yield strength of Ti 6Al-4V ELI drops off rapidly with temperature, making it readily formable at intermediate temperatures. For example, heating to just 427°C (800°F) results in approximately a 40% reduction in yield strength. Warm forming has been used extensively in the manufacture of many products, including aircraft components and medical devices.

Cold Working

Ti 6Al-4V ELI can be cold drawn and extruded, although the cold workability is somewhat limited. Springback is an issue in room-temperature forming. Theoretically, over-bending alone can compensate for springback, but in practice hot sizing is often used to correct for the variability in springback that occurs.

Machinability

Using the machinability rating system based on AISI B1112 steel, the machinability of Ti 6Al-4V ELI is rated at 22% of B1112. In general, low cutting speeds, heavy feed rates, and copious amounts of cutting fluid are recommended. Also, because of the strong tendency of titanium to gall and smear, feeding should never be stopped while the tool and workpiece are in moving contact. Non-chlorinated cutting fluids are generally used to eliminate any possibility of chloride-induced stress-corrosion cracking. It should be noted that titanium chips are highly combustible and appropriate safety precautions are necessary.

Following are typical feeds and speeds for Ti 6Al-4V ELI.

Typical Machining Speeds and Feeds – Titanium Alloy Ti-6Al-4V ELI

The speeds and feeds in the following charts are conservative recommendations for initial setup. Higher speeds and feeds may be attainable depending on machining environment.

Turning—Single-point and Box Tools

Depth of Cut (Inches)	High Speed Tools			Carbide Tools (Inserts)				
	Tool Material	Speed (fpm)	Feed (ipr)	Tool Material	Speed (fpm)			Feed (ipr)
					Brazed	Throw Away	Coated	
Annealed								
.150	T15, M42	60	.010	C2	145	195	-	.008
.025		70	.005	C3	170	225	-	.005
Aged								
.150	T15, M42	55	.010	C2	135	165	-	.008
.025		65	.005	C3	160	190	-	.005

Turning—Cut-Off and Form Tools

Tool Material		Speed (fpm)	Feed (ipr)						
High Speed Tools	Carbide Tools		Cut-Off Tool Width (Inches)				Form Tool Width (Inches)		
			1/16	1/8	1/4	1/2	1	1 ½	2
Annealed									
T15, M42	C2	55	.001	.0015	.002	.0025	.0015	.001	.001
		110	.001	.0015	.002	.0025	.0015	.001	.001
Aged									
T15, M42	C2	40	.001	.0015	.002	.002	.0015	.001	.001
		85	.001	.0015	.002	.002	.0015	.001	.001

Rough Reaming

High Speed		Carbide Tools		Feed (ipr) Reamer Diameter (inches)					
Tool Material	Speed (fpm)	Tool Material	Speed (fpm)	1/8	1/4	1/2	1	1 ½	2
Annealed									
T15, M42	65	C2	200	.003	.006	.010	.012	.014	.016
Aged									
T15, M42	30	C2	160	.003	.007	.010	.012	.014	.016

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Drilling

		High Speed Tools							
Tool Material	Speed (fpm)	Feed (inches per revolution) Nominal Hole Diameter (inches)							
		1/16	1/8	1/4	1/2	3/4	1	1 ½	2
T15, M42	35	-	.002	.004	.006	.007	.008	.010	.012
T15, M42	30	-	.002	.003	.005	.006	.007	.009	.010

Die Threading

FPM for High Speed Tools				
Tool Material	7 or less, tpi	8 to 15, tpi	16 to 24, tpi	25 and up, tpi
M1, M2, M7, M10	5 - 20	9 - 25	10 - 30	15 - 40
M1, M2, M7, M10	5 - 20	9 - 25	10 - 30	15 - 40

Milling, End-Peripheral

Depth of Cut (inches)	High Speed Tools						Carbide Tools					
	Tool Material	Speed (fpm)	Feed (ipt) Cutter Diameter (in)				Tool Material	Speed (fpm)	Feed (ipt) Cutter Diameter (in)			
			1/4	1/2	3/4	1-2			1/4	1/2	3/4	1-2
.050	T15	90	.002	.003	.005	.006	C2	260	.002	3	.006	.008
.050	T15	75	.002	.003	.004	.006	C2	200	.002	.003	.006	.008

Tapping

High Speed Tools	
Tool Material	Speed (fpm)
M1, M7, M10 Nitrided	7 - 20
M1, M7, M10 Nitrided	3 - 10

Broaching

High Speed Tools		
Tool Material	Speed (fpm)	Chip Load (ipt)
T15, M42	8	.003
T15, M42	5	.002

When using carbide tools, surface speed feet/minute (SFPM) can be increased between 2 and 3 times over the high-speed suggestions. Feeds can be increased between 50 and 100%.

Figures used for all metal removal operations covered are average. On certain work, the nature of the part may require adjustment of speeds and feeds. Each job has to be developed for best production results with optimum tool life. Speeds or feeds should be increased or decreased in small steps.

Typical Minimum Stock Removal Requirements for Ti Alloys (after Thermal Exposure in Air)

Heat Treatment	Thermal Cycle	Removal Required
Mill Anneal	760°C (1400°F) 2 hrs.	.038 mm (.0015")
Recrystallization Anneal	925°C (1700°F) 4 hrs. + 760°C (1400°F) or higher 3 hrs.	TBD by Dynamet
Beta Anneal	1035°C (1900°F) 30 min + 730°C (1350°F) 2 hrs.	TBD by Dynamet

Weldability

Ti 6Al-4V ELI can be welded using Ti 6Al-4V ELI filler metal. Inert gas shielding techniques must be employed to prevent oxygen pickup and embrittlement in the weld area. Gas tungsten arc welding is the most common welding process for Ti 6Al-4V ELI. Gas metal arc welding is used for thick sections. Plasma arc welding, spot welding, electron beam, laser beam, resistance welding and diffusion welding have all been used successfully in Ti 6Al-4V ELI welding applications.

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Other Information

Wear Resistance

Ti 6Al-4V ELI, and Ti alloys in general, have a tendency to gall and are not recommended for wear applications.

Descaling (Cleaning)

Following heat treatment in air, it is extremely important to completely remove not only the surface scale, but the underlying layer of brittle alpha case as well. This removal can be accomplished by mechanical methods such as grinding or machining, or by descaling (using molten salt or abrasive) followed by pickling in a nitric/hydrofluoric acid mixture.

Titanium alloys are also susceptible to hydrogen embrittlement, and care must be taken to avoid excessive hydrogen pickup during heat treating and pickling/chemical milling.

Final heat treatments on finished parts must be performed in a vacuum if machining or pickling is to be avoided.

The cleanliness of parts to be vacuum heat treated is of prime importance. Oils, fingerprints, or residues remaining on the surface can result in alpha case formation, even in the vacuum atmosphere. In addition, chlorides found in some cleaning agents have been associated with SCC of titanium. Parts to be vacuum heat treated should be processed as follows: thorough cleaning using a non-chlorinated solvent or aqueous cleaning solution, followed by rinsing with copious quantities of deionized or distilled (not regular tap) water to remove all traces of cleaning agent, and finally, drying. Following cleaning, parts must be handled with clean gloves to prevent recontamination of the surface.

Applicable Specifications

- AMS 4905 (Plate, Annealed)
- AMS 4930 (Bar, Wire, Forgings, Billet, Annealed)
- AMS 4956 (Weld Filler Metal Wire)
- AMS 4998 (Powder)
- ASTM F620 (Forgings for Surgical Implants)
- AMS 4907 (Sheet, Strip, Plate, Annealed)
- AMS 4931 (Bar, Wire, Forgings, Billet)
- AMS 4996 (Billet)
- ASTM F136 (Wrought Alloy for Surgical Implants)
- AWS A5.16-70 (Weld Filler Metal Wire and Rod)

Forms Manufactured

*SMART Coil is a registered trademark of Dynamet Holdings, Inc. licensed to Dynamet Incorporated.

- Bar-Rounds
- Dynalube Coil
- Plate
- Sheet
- ULTRABAR® Precision Bar
- Wire
- Bar-Shapes
- Ingot
- Powder
- SMART Coil® Titanium Coil
- Weld Wire
- Wire-Shapes

References

The information in this publication was compiled from a variety of sources, including the following:

- Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, 1994
- Aerospace Structural Metals Handbook, Volume 4, CINDAS/Purdue University, 1998
- Titanium: a Technical Guide, ASM International, 1988
- Titanium Alloys in Surgical Implants, ASTM, 1983
- Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials, Pergamon Press, 1990
- Metals Handbook, Desk Edition, ASM International, 1984
- Specifications Book, International Titanium Association, 1999
- Metcut Research Associates Inc. data
- Dynamet technical papers and unpublished data

Technical Articles

- [Higher Performance Material Solutions for a Dynamic Spine Market](#)
- [New, Precision Titanium ULTRABAR™ for Screw Machining Medical and Other Precision Parts](#)
- [Specialty Alloys And Titanium Shapes To Consider For Latest Medical Materials Requirements](#)

Titanium Alloy Ti 6Al-4V ELI

Ti6Al-4V ELI specimens can be prepared for metallographic examination by standard methods. Abrasive cutting, especially of small samples, is not recommended due to the tendency to "burn" the surface and produce alpha case. Kroll's reagent (1-3% hydrofluoric acid plus 2-6% nitric acid in water) is

commonly used for determination of general microstructure. For detection of alpha case, Kroll's etch is followed by an ammonium bifluoride solution which stains the entire sample with the exception of any alpha case. Some typical microstructures are illustrated below.

Microstructures of Ti 6Al-4V ELI (approximate magnification 100X)

Ti 6Al-4V ELI Mill Annealed



Ti 6Al-4V ELI Beta Annealed



Ti 6Al-4V ELI Recrystallization Annealed



Ti 6Al-4V ELI Alpha Case



Disclaimer:

The information and data presented herein are typical or average values and are not a guarantee of maximum or minimum values. Applications specifically suggested for material described herein are made solely for the purpose of illustration to enable the reader to make his/her own evaluation and are not intended as warranties, either express or implied, of fitness for these or other purposes. There is no representation that the recipient of this literature will receive updated editions as they become available.

Unless otherwise specified, registered trademarks are property of CRS Holdings Inc., a subsidiary of [Carpenter Technology Corporation](#)
Copyright © 2019 CRS Holdings Inc. All rights reserved.

Visit us on the web at www.carttech.com

Edition Date: 07/01/2000