



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/06.23.18.37-TDI

FILMES DE DLC COM NANOCRISTAIS DE DIAMANTE PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS

Valerie Cecile Corcuera

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 17 de maio de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LTSK98>>

INPE
São José dos Campos
2016

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/06.23.18.37-TDI

FILMES DE DLC COM NANOCRISTAIS DE DIAMANTE PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS

Valerie Cecile Corcuera

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 17 de maio de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LTSK98>>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Corcuera, Valérie Cécile.

C811f Filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações espaciais / Valerie Cecile Corcuera. – São José dos Campos : INPE, 2016.

xxiv + 82 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/06.23.18.37-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. Diamond like-carbon (DLC). 2. Nano partículas de diamante. 3. Filmes finos. I.Título.

CDU 620.1:539.23



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).


This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Valérie Cécile Corcuera**

Título: "FILMES DE DLC COM NANOCRISTAIS DE DIAMANTE PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS".


Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi




Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Edson Del Bosco



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. João Paulo Barros Machado



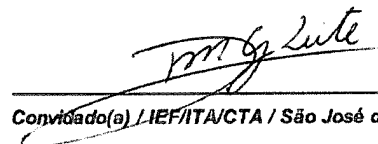
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. João Roberto Moro



Convidado(a) / IFSP/SP / Bragança Paulista - SP

Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite



Convidado(a) / IEF/ITA/CTA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

(>) unanimidade

São José dos Campos, 17 de Maio de 2016

*Com a minha voz clamei ao Senhor, com a minha voz
supliquei ao Senhor.*

*Derramei a minha queixa perante a sua face; expus-lhe
a minha angústia.*

*Quando o meu espírito estava angustiado em mim,
então conheceste a minha vereda. No caminho em que
eu andava, esconderam-me um laço.*

*Olhei para a minha direita, e vi; mas não havia quem me
conhecesse. Refúgio me faltou; ninguém cuidou da
minha alma.*

*A ti, ó Senhor, clamei; eu disse: Tu és o meu refúgio, e a
minha porção na terra dos viventes.*

*Atende ao meu clamor; porque estou muito abatido.
Livra-me dos meus perseguidores; porque são mais
fortes do que eu.*

*Tira a minha alma da prisão, para que louve o teu nome;
os justos me rodearão, pois me fizeste bem.*

Salmos 142:1-7.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Jesus pelas vitórias alcançadas, ao Espírito Santo pela visão de águia para a construção dos meus sonhos e projetos de vida e em especial à Deus pelas bênçãos concedidas. À Mis. Gerlane, Pr. Pedro, Bispa Claudia e Cassya pelas orações de intercessão e amizade.

A meus pais Raquel e Roberto, doutores da vida e grandes incentivadores, meus grandes amigos pelo amor, carinho, compreensão e apoio de sempre.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por terem possibilitado a realização deste trabalho e terem colaborado com o financiamento concedido ao doutorado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi pelo incentivo, dedicação e auxílio e ao Dr. Edson Del Bosco pela inserção de válvula agulha na tampa do reator.

Ao Dr. João Paulo Barros Machado e à Sra. Maria Lucia Brison de Mattos do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) pelas imagens adquiridas no AFM e MEV.

À Dra. Renata R. Fernandes e à Sra. Ilda E. U. Camara do Laboratório de Integração e Testes (LIT) pelas análises de FT-IR.

Ao Prof. Dr. Nelson Duran e ao seu aluno Dr. Elias Berni do Instituto Química da Universidade Estadual de Campinas, por todo apoio nos testes de potencial zeta, pela amizade e pelas valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço o apoio do Inomat (MCT / CNPq), NanoBioss (MCT / CNPq) e a rede brasileira de nanotoxicologia.

Ao Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim e sua aluna Dra. Evelyn Simonetti pelo apoio e colaboração ao trabalho.

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) pelas análises de TGA em especial à Dra. Silvana Navarro Cassu e à Sra. Margarete F. P. Azevedo.

À Stela Sansigolo pelo apoio de TI com os computadores e locação necessários para o término deste trabalho.

Aos amigos do LAS Gislene, Lânia, Giovanna, Guilherme, Marco, Renato, Carlos, Samantha, Nazyr, Marina, Mildred, Cinthia e Lays por compartilhar conhecimentos e discussões que enriqueceram este trabalho. A todo o pessoal do Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do INPE pela colaboração.

Aos docentes do curso de CMS e ao INPE pela oportunidade de fazer parte do grupo de alunos e uso de seus laboratórios e demais instalações.

A todos do INPE que me ajudaram e possibilitaram a realização desta tese.

Agradeço à todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa!

RESUMO

Devido à tendência de aglomeração o desenvolvimento na funcionalização e posterior dispersão do pó de nanodiamante (ND) produzido por detonação pode se tornar um desafio. O pó do ND foi purificado por meio de tratamento térmico e dois tipos de funcionalizações foram alcançadas ND-COOH e ND-H. A purificação e as funcionalizações foram alcançadas com sucesso e foram verificadas por TGA e FT-IR. A análise de AFM mostrou que o tratamento térmico de oxidação que fornece a funcionalização do ND-COOH reduz os aglomerados em cerca de 74% do tamanho original. O tamanho médio dos aglomerados do ND-COOH conforme medido por dispersão dinâmica de luz foi substancialmente reduzido em 95% do tamanho original após a funcionalização e desagregação mecânica do pó em meio líquido. A estabilidade da dispersão do ND em solvente polar tetrahidrofurano aumentou consideravelmente apresentando um potencial zeta de -31 mV. Esta tese contemplou o desenvolvimento de uma nova metodologia para a dispersão dos aglomerados de nanodiamante (ND) em meio líquido. Filmes de carbono tipo diamante (DLC - *Diamond-Like Carbon*) contendo nano partículas de diamante foram depositados sobre amostras planas de liga de titânio Ti6Al4V pela técnica de DC pulsada PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Soluções precursoras para deposição de filme de DLC foram preparadas. Filmes de DLC e DLC-ND foram produzidos a partir de diferentes solventes de natureza polar e apolar e as suas propriedades foram avaliadas. Análises comparativas de perfilometria, coeficiente de atrito, espectroscopia de espalhamento Raman foram abordadas. As análises de MEV e AFM revelaram a presença do ND no filme.

Palavras-chave: *Diamond Like-Carbon* (DLC). Nano partículas de diamante. Filmes finos.

DLC FILMS WITH DIAMOND NANOCRYSTALS FOR SPACE APPLICATIONS

ABSTRACT

Due to agglomeration tendency the development of functionalization and subsequent dispersion of detonation nanodiamond (ND) powder can become a challenge. ND powder was purified by heat treatment and two types of functionalizations were achieved ND-H and ND-COOH. Purification and functionalizations were successfully achieved and were verified by TGA and FT-IR. AFM analysis showed that the thermal oxidation treatment which provides ND-COOH functionalization reduces the agglomerates in about 74% of the original size. The average size of ND-COOH agglomerates as measured by dynamic light scattering has been significantly reduced by 95% of its original size after functionalization and mechanical shearing of the powder in a liquid medium. The stability of ND dispersion in polar solvent tetrahydrofuran increased considerably having a zeta potential of -31 mV. Development of a new method for the dispersion of agglomerated nano diamond (ND) in a liquid medium was included in this thesis. Diamond-Like Carbon (DLC) films with nano diamond particles were deposited on flat samples of titanium alloy Ti6Al4V by pulsed DC Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Precursor solutions for DLC films deposition were presented. DLC and DLC-ND films were produced from different polar and nonpolar solvents and their properties were evaluated. Comparative analyzes profilometry, friction coefficient, Raman spectroscopy have been addressed. SEM and AFM analysis revealed the presence of ND in the film.

Keywords: Diamond-Like Carbon (DLC). Nanodiamond particles. Thin films.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Superfície da ND por detonação é coberto com uma variedade de grupos funcionais.	7
Figura 2.2 – Aglomeração de diamante sintetizado por detonação.....	8
Figura 2.3 – Funcionalizações das nano partículas de diamante.....	9
Figura 2.4 – Representação das hibridizações do carbono.	14
Figura 2.5 – Diagrama de fase ternária do carbono amorfo em função do tipo de hibridização e ligação de hidrogênio.	15
Figura 3.1- Diagrama do sistema de deposição por DC Pulsado PECVD e fotografias da câmera de deposição e de todo o sistema.	24
Figura 3.2 - Tribômetro utilizado para teste de esclerometria.	44
Figura 3.3 - Representação esquemática do teste de esclerometria.	45
Figura 4.1 – Perfil de perda de massa de pó do ND por TGA.....	48
Figura 4.2 – Imagens obtidas por AFM do ND (a) e ND-COOH (b) em pó seco.	49
Figura 4.3 – Espectros de FT-IR das amostras do ND, ND-H e ND-COOH.....	51
Figura 4.4 – Imagens obtidas por MEV dos filmes de (a) DLC com aumento de 10.000x; (b) DLC-ND, ND-H, com aumento de 20kx.....	54
Figura 4.5 – Imagem obtida por AFM do filme de DLC-ND com ND-COOH. ...	55
Figura 4.6 – Espectros Raman dos filmes de DLC-ND e DLC depositado com metano.	62
Figura 4.7 - Espectros Raman com o fit dos filmes de DLC e DLC-ND.	63
Figura 4.8 – Carga crítica e rugosidade dos filmes de DLC-MD.	69
Figura 5.1 - Representação esquemática de 3 tipos de soluções precursoras de filme de DLC-ND	72

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição dos 3 diferentes filmes de DLC.....	25
Tabela 3.2 - Parâmetros de deposição dos 2 diferentes filmes de DLC-ND. ...	29
Tabela 3.3 - Parâmetros das 3 etapas: limpeza; interface e filme de transição.	31
Tabela 3.4 - Parâmetros de deposição dos 4 filmes de DLC-MD.....	32
Tabela 4.1 - Valores de temperatura e perda de massa obtida por TGA.	49
Tabela 4.2 - Valores de tempo, diâmetro e eficiência de desaglomeração do ND.	50
Tabela 4.3 - Atribuições dos picos observados pelos espectros de FT-IR das amostras do ND com e sem funcionalização.	51
Tabela 4.4 - Valores de potencial zeta, diâmetro, Pdl e eficiência para ND, ND- H e solução com ND-H.....	52
Tabela 4.5 - Valores de potencial zeta, diâmetro, Pdl e eficiência para ND, ND- COOH e solução com ND-COOH.	53
Tabela 4.6 - Espessura e taxa de deposição dos 2 diferentes filmes de DLC- ND.	56
Tabela 4.7 - Espessura e taxa de deposição dos 3 diferentes filmes de DLC.	57
Tabela 4.8 - Espessura e taxa de deposição dos 4 diferentes filmes de DLC- MD.....	58
Tabela 4.9 - Tensões residuais dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.	59
Tabela 4.10 - Tensões residuais dos 3 diferentes filmes de DLC.	59
Tabela 4.11 - Rugosidade dos 4 diferentes filmes de DLC-MD.....	60
Tabela 4.12 - Rugosidade dos 2 diferentes filmes de DLC.	60
Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.	61
Tabela 4.14 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman dos 3 diferentes filmes de DLC.....	61

Tabela 4.15 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman dos 4 diferentes filmes de DLC-MD.....	64
Tabela 4.16 - Carga crítica dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.....	65
Tabela 4.17 - Carga crítica dos 3 diferentes filmes de DLC.....	66
Tabela 4.18 - Carga crítica dos 4 diferentes filmes de DLC-MD.....	66
Tabela 4.19 - Coeficiente de atrito (COF) dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.....	67
Tabela 4.20 - Coeficiente de atrito (COF) dos 3 diferentes filmes de DLC.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CETR	<i>Center for Tribology</i>
CMS	Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores
COF	<i>Coefficient of Friction</i>
CTE	Centro de Tecnologias Especiais
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DC	<i>Direct Current</i>
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
DLC	<i>Diamond-like Carbon</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
IEAV	Instituto de Estudos Avançados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MD	Micro Diamante
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ND	Nanodiamante
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PA	Analiticamente Puro
PdI	Índice de polidispersidade
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
Ra	<i>Average Roughness</i>
SPG	Sistema de Pós-Graduação
THF	Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O)
UMT	Ultra micro tribometro

Unicamp Universidade Estadual de Campinas

LISTA DE SÍMBOLOS

a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo Hidrogenado
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₄ H ₈ O	Tetrahidrofurano
C ₇ H ₁₆	Heptano
CH ₄	Metano
-COOH	Carboxila
I _D /I _G	Razão entre as intensidades das bandas D e G
Ti6Al4V	Liga de titânio com 6% de alumínio e 4% de vanádio

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo geral do trabalho.....	2
1.1.1. Objetivos específicos	2
1.2. Estrutura da pesquisa.....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1. Nanodiamante (ND).....	5
2.1.1. Produção de diamante em escala nanométrica	5
2.1.2. Estrutura do nanodiamante produzido por detonação	6
2.1.3. Funcionalização de partículas de nanodiamante	8
2.1.4. Desaglomeração de partículas de nanodiamante	10
2.1.5. Aplicações de nanodiamante	12
2.2. Filmes de carbono tipo-diamante (DLC)	13
2.2.1. Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma.....	15
2.2.2. Filmes de DLC contendo partículas de diamante	18
3. METODOLOGIA.....	21
3.1. Preparação e limpeza dos substratos.....	21
3.2. Câmara de deposição dos filmes.....	22
3.3. Deposição dos filmes de DLC	25
3.4. Solução precursora de filme de DLC-ND.....	25
3.4.1. Funcionalização do ND	26
3.4.2. Preparo da solução do ND.....	27
3.5. Deposição dos filmes de DLC-ND	28
3.6. Solução precursora de filme de DLC-MD	29

3.6.1.	Funcionalização do MD.....	29
3.6.2.	Preparo da solução de MD	30
3.7.	Deposição dos filmes de DLC-MD.....	31
3.8.	Métodos analíticos para caracterização química e estrutural	32
3.8.1.	Determinação do perfil de decomposição térmica	33
3.8.2.	Microscopia de Força Atômica.....	33
3.8.3.	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	34
3.8.4.	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e potencial zeta	37
3.9.	Métodos de caracterização e ensaio dos filmes de DLC	39
3.9.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
3.9.2.	Perfilometria.....	40
3.9.3.	Espectroscopia Raman.....	41
3.9.4.	Teste de aderência por esclerometria.....	43
4.	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DAS ND, MD E DOS FILMES	47
4.1.	ND com e sem funcionalização	47
4.1.1.	Determinação do perfil de decomposição térmica	47
4.1.2.	Microscopia de Força Atômica.....	49
4.1.3.	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	50
4.1.4.	Potencial zeta e diâmetro médio das partículas.....	52
4.2.	Filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD.....	54
4.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
4.2.2.	Microscopia de Força Atômica de DLC-ND	55
4.2.3.	Taxa de deposição.....	55
4.2.4.	Tensão residual	58
4.2.5.	Rugosidade das superfícies.....	59

4.2.6.	Estrutura das ligações e hidrogenação.....	60
4.2.7.	Aderência.....	65
4.3.	Síntese dos resultados experimentais.....	68
5.	CONCLUSÃO.....	71
6.	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	81

1. INTRODUÇÃO

A escolha dos materiais para um revestimento superficial mais apropriado depende de fatores, tais como: propriedades mecânicas, químicas e a que tipo de aplicação o material se destina dentre outros.

A superfície de um material em contato com o ambiente agressivo ou não é a região mais suscetível aos fatores de degradação. O interesse em superfícies e filmes protetores com alto desempenho acompanha o avanço nas atividades de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) das empresas. Em resposta aos avanços da indústria o desenvolvimento de revestimentos em superfícies se define como um novo campo da ciência e tecnologia.

Neste contexto, uma variedade de materiais torna possível melhorar o desempenho e prolongar a vida útil de superfícies revestidas. O número de patentes e publicações abordando novos materiais e tratamentos de superfícies vêm diversificando e aumentando cada vez mais.

Nanopartículas de diamante foram adicionadas aos filmes de DLC para reforço estrutural e os melhores resultados nas propriedades tribológicas foram obtidos em filmes de DLC com nanodiamante de 4 nm de diâmetro e concentração de 0,5 g/L. Os filmes apresentaram baixo atrito em vácuo e baixa taxa de desgaste com carga de 10 N. A presença das nanopartículas de diamante nos filmes aumentou a resistência à tribocorrosão e protegeu a superfície da liga de titânio (Ti6Al4V) revestida. A deposição desses filmes de DLC foi feita a partir de diferentes líquidos hidrocarbonetos (MARCIANO, 2011).

Um estudo de caso foi apresentado para a aplicação de filmes de DLC em peças de satélite. Os filmes foram testados em condições que simulam a aplicação espacial e na conformação em que são utilizados. Todos os requisitos necessários para a aplicação desses filmes em ambiente espacial foram atendidos (RADI, 2012).

Nesta tese são comparadas as propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes de carbono tipo diamante (DLC - *Diamond-Like Carbon*) e filmes de DLC contendo nano partículas de diamante (DLC-ND) produzidos a partir de diferentes solventes. Solventes de natureza apolar como hidrocarbonetos (C_xH_y) dentre outros e de natureza polar C_xH_yO dentre outros foram utilizados para a deposição dos filmes sobre amostras planas de liga de titânio Ti6Al4V pela técnica de DC pulsada PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Uma nova metodologia para a dispersão dos aglomerados de nanodiamante (ND) em meio líquido foi desenvolvida e foram preparadas algumas soluções precursoras para deposição de filmes de DLC-ND.

1.1. Objetivo geral do trabalho

O objetivo desta tese está centrado na dispersão dos aglomerados de nanodiamante (ND) em meio líquido e preparar uma solução precursora para deposição de filme de DLC-ND.

1.1.1. Objetivos específicos

Destacam-se ainda a seguir alguns objetivos específicos alcançados:

- a) Estudar e aplicar uma funcionalização na superfície da ND de forma a reduzir os seus aglomerados no pó seco.
- b) Desenvolver uma nova metodologia para a dispersão dos aglomerados do ND em meio líquido.
- c) Elaborar soluções precursoras para a deposição de filmes de DLC-ND.

- d) Comparar as propriedades de filmes de DLC e DLC-ND através de caracterizações físico-químicas, mecânicas e tribológicas.

1.2. Estrutura da pesquisa

Esta tese está organizada em seis capítulos. No capítulo 1 são apresentados o tema de pesquisa desta tese e seus objetivos.

A fundamentação teórica desta tese, apresentada no Capítulo 2, baseia-se nos conceitos fundamentais para a compreensão dos processos necessários para a dispersão dos aglomerados de nanodiamante (ND) em meio líquido. O conceito de filme de DLC como lubrificante sólido também é abordado. Estes assuntos são apresentados de maneira breve, enquanto que informações adicionais e pormenorizadas podem ser encontradas nas referências.

A metodologia aplicada é detalhada no capítulo 3. Este capítulo aborda métodos analíticos de caracterização do pó de ND e a preparação das soluções precursoras dos filmes. A deposição dos filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD e os métodos de caracterização dos filmes também foram incluídos neste capítulo.

No capítulo 4 são apresentados os resultados de caracterização e ensaio que foram observados nas superfícies recobertas com os diversos tipos de filmes de DLC.

O capítulo 5 apresenta as conclusões de acordo com os filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD depositados e as soluções precursoras dos filmes obtidos.

As recomendações para prosseguimento desta linha de pesquisa são apresentadas no capítulo 6. A lista de Referências Bibliográficas consultadas como material de apoio para o desenvolvimento desta tese consta logo após o

capítulo 6. A produção científica deste trabalho e também cooperações decorrentes são apresentadas no Apêndice A.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste Capítulo são apresentados os temas que integram o desenvolvimento desta tese, constituindo no embasamento teórico para esta tese. Inicialmente, são expostos os conceitos de dispersão de nano partículas de diamante (ND), seguido da descrição de filme de DLC (*Diamond-like Carbon*).

2.1. Nanodiamante (ND)

A importância do diamante tem crescido cada vez mais na ciência e na tecnologia, devido à sua combinação de extrema dureza, inércia química, alta condutividade térmica, grande transparência óptica e outras propriedades únicas. O desenvolvimento na funcionalização e posterior dispersão do pó de nanodiamante produzido por detonação se torna cada vez mais intenso para novas aplicações deste destacado material. A síntese por detonação fez com que o pó de nanodiamante pudesse ser disponível comercialmente em grandes quantidades o que permitiu que muitas aplicações nos diferentes segmentos das engenharias pudessem ser levadas para as diferentes áreas de utilizações (DOLMATOV, 2001).

2.1.1. Produção de diamante em escala nanométrica

Existem vários métodos para produzir partículas de diamante em nano escala. O método mais simples é moagem de microdiamantes maiores sintéticos ou naturais e separar a menor fração por centrifugação. Outro método é a transformação de ondas de choque circular do material grafítico (normalmente pó de grafite) em cristalitos de diamante. A ignição de um explosivo propaga uma onda de choque circular a qual comprime o tubo de condução,

transformando assim o material de carbono com apenas hibridizações sp^2 em partículas, desta forma sinterizadas, em material de carbono com apenas hibridizações sp^3 , ou seja, as partículas de nanodiamante. Outra técnica de produção de nanodiamante, em maior escala, é chamada síntese de detonação. Uma mistura de trinitrotolueno (TNT), hexogeno, e octogeno é um exemplo de explosivo que pode ser utilizado para o processo de detonação. Pós de nanodiamante (ND) preparados por esta técnica de explosão apresentam uma nova classe de nano materiais que possuem propriedades de superfície únicas. A falta de oxigênio na combustão do explosivo produz uma percentagem elevada de partículas de diamante no resíduo de fuligem. O resíduo de fuligem também contém uma variedade de impurezas, incluindo metal e detritos de betão provindos da câmara de reação e uma quantidade significativa de carbono não diamante (KRUGER, 2008).

2.1.2. Estrutura do nanodiamante produzido por detonação

Partículas de micro diamante sintéticas moídas exibem facetas acentuadas enquanto diamante produzido por detonação e ondas de choque normalmente possuem formas arredondadas sem facetas acentuadas. O ND por detonação tem os menores tamanhos de partículas entre os diamantes sintéticos particulados, principalmente na gama de 4 a 5 nm (DOLMATOV, 2001), (ALEKSENSKII et al., 1999) e (GREINER et al., 1988).

Em um grão individual de nanodiamante medindo 4,3 nm de largura, o qual consiste de cerca de 7200 átomos de carbono, e cerca de 1100 átomos localizados sobre a superfície (LIU et al., 2004). Grupos contendo oxigênio estão normalmente presentes na superfície das partículas (KRUGER et al., 2005). Estes grupos contendo oxigênio podem ser grupos funcionais químicos como hidroxilas, carboxílicos, lactonas, cetonas e éteres entre outros. Uma representação gráfica de uma nano partícula com esses grupos funcionais está mostrada na figura 2.1. Além dos grupos funcionais, a superfície das partículas

do ND consiste geralmente de material gráfico. Devido à tendência de aglomeração por meio de ligação entre as partículas, a dispersão do pó de diamante sintetizado por detonação pode se tornar um desafio.

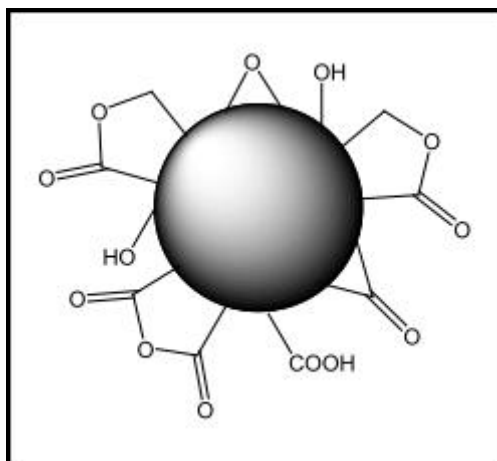


Figura 2.1 – Superfície da ND por detonação é coberto com uma variedade de grupos funcionais.

Fonte: Adaptada de Moore (2014)

A desaglomeração pode ser parcialmente superada pelo tratamento ultrassônico (~40 kHz) de alta potência. Ou seja, os aglomerados do núcleo não são afetados por este tratamento. Aglomerados centrais são estruturas fortemente vinculadas por estruturas ricas em hibridizações sp^2 muito semelhantes à fuligem de grafite (KRUGER et al., 2005). Esta fuligem cobre a superfície dos aglomerados consistindo em várias partículas do ND, a qual leva a um tamanho de aglomerados muito maior (KRUGER, 2008) e com maior dificuldade de desaglomeração. Uma representação gráfica deste aglomerado central está mostrada na figura 2.2.

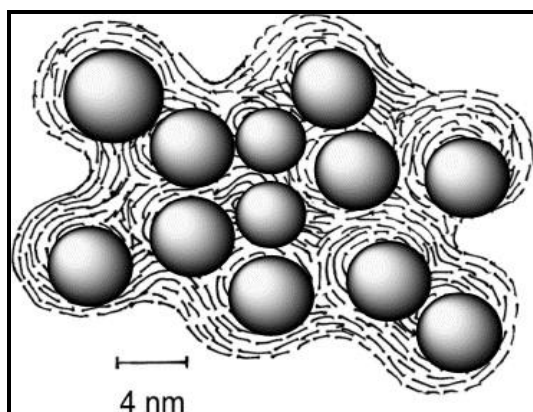


Figura 2.2 – Aglomeração de diamante sintetizado por detonação.

Fonte: Adaptada de Kruger (2005)

Esses aglomerados podem, também, ser bastante destruídos mecanicamente usando a força de cisalhamento fornecida por esferas de zircônia pequenas de moagem (OZAWA et al., 2007). O tratamento pode ser aplicado tanto por um moinho de agitação rápida puramente como seguida pela cavitação de um ultrassom forte. A ND resultante pode formar colóide estável em uma variedade de solventes polares, tais como água, etanol e dimetilsulfóxido. No entanto, uma rápida precipitação ocorre em solventes não polares orgânicos como hidrocarbonetos (C_xH_y), devido à solução coloidal não estar estável. A oxidação por meio do ar do ND sintetizada por detonação conseguiu remover o carbono grafítico e amorfo levando à quebra de grandes aglomerados (OSSWALD et al., 2006). Esforços têm sido feitos para ultrapassar o problema da agregação, a fim de avançar a utilização do ND em várias aplicações, justamente com dimensões menores possíveis.

2.1.3. Funcionalização de partículas de nanodiamante

Nano partículas de diamante tem um tamanho de partícula extremamente pequeno, de cerca de 4-5 nm, e normalmente forma micro aglomerados. Essencialmente, controlando a química da superfície e os aglomerados dessas

partículas é o pré-requisito para as aplicações e dispersão do ND em solventes adequados.

Os aglomerados centrais são estruturas fortemente vinculados por estruturas semelhantes à fuligem de grafite (KRUGER et al., 2005). Esta fuligem cobre a superfície dos aglomerados consistindo em várias partículas do ND, a qual leva a um tamanho de aglomerados muito maior (KRUGER, 2008). Existem várias estratégias para alcançar uma homogeneização das funcionalizações primárias na superfície das nano partículas (MOCHALIN et al., 2012) conforme ilustrado na seguinte figura 2.3.

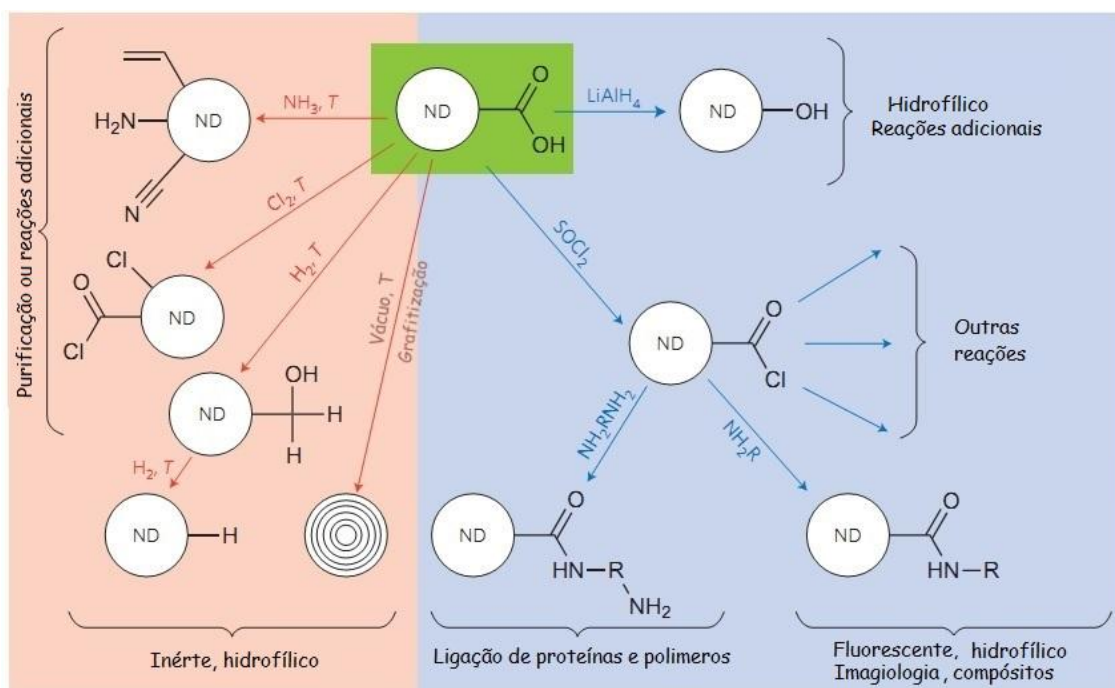


Figura 2.3 – Funcionalizações das nano partículas de diamante.

Fonte: Adaptada de Mochalin (2012).

Controle preciso sobre a química de superfície requer uma amostra do ND purificado com apenas um tipo de grupo funcional ligado à sua superfície. ND terminado com grupos carboxílicos (ND-COOH; região verde na figura 2.3) é um material de partida comum para todas as demais funcionalizações.

A reação com oxidantes contendo oxigênio conduz a uma oxidação de ambos os grupos alquilo e hidroxialquilo. A oxidação do ND é feita por oxidação ao ar ou com um tratamento de ozônio, seguido por tratamento em solução aquosa de HCl para hidrolisar os anidridos e remover as impurezas de metal (MOCHALIN et al., 2012). A partir da oxidação uma quantidade significativa de grupos funcionais contendo oxigênios introduzidos sobre a superfície da partícula por oxidação térmica são principalmente ácido carboxílico (-COOH), estes dominam as propriedades de superfície da nano partícula oxidada (LI et al., 2010).

Uma homogeneização redutora da superfície da nano partícula de diamante pode ser realizada de diferentes maneiras e com resultados bastante variáveis. A hidrogenação de superfície deve ser conduzida a temperaturas elevadas (~900°C) em uma corrente de hidrogênio e pressão elevada num reator, por exemplo, tubular. Ambos os grupos funcionais e domínios grafíticos sobre a superfície podem ser hidrogenados desta maneira. Plasma de hidrogênio é aplicado para atingir concentrações mais elevadas de hidrogênio reativo. Outra técnica é fazer uso de um reator utilizado para a deposição diamante CVD via deposição química na fase vapor. Átomos de hidrogênio gerados em um filamento quente apresenta uma reatividade maior. A monitoração deste processo de hidrogenação, desde cerca 900°C sobre a superfície mostra que é possível se obter uma superfície totalmente hidrogenada. Após hidrogenação, ligações C-H são formadas (KRUGER, 2010).

2.1.4. Desaglomeração de partículas de nanodiamante

O tratamento térmico de oxidação do ND com ar é um processo eficaz, barato, ambientalmente amigável, escalável e seletivo para a remoção de impurezas de carbono. Além de remover carbonos amorfos e grafíticos, a superfície de partícula do ND é quimicamente ativada e torna-se hidrofílica (polar) ND-COOH. Uma redução significativa dos micro aglomerados do ND é alcançada

por processo de oxidação do pó (LI et al., 2010). Coloides estáveis com ND funcionalizada ocorrem em solventes polares, tais como água e C_xH_yO dentre outros. No entanto, uma rápida precipitação ocorreu em solventes não polares orgânicos como hidrocarbonetos (C_xH_y), devido à solução coloidal não ser estável com solventes não polares (OZAWA et al., 2007).

Não obstante, o tipo da funcionalização escolhida a reaglomeração imediata ocorre quando há remoção do agente de dispersão. Conseqüentemente, as reações de fase sólida do tipo hidrogenação ou oxidação não pode ser somente aplicada, mas toda a etapa adicional deve ser executada na solução coloidal uma vez preparada. Portanto é apreciável ter a superfície da nano partícula reagida imediatamente depois da exposição com um agente de dispersão por exemplo. Assim uma estratégia útil consiste em uma funcionalização e uma desaglomeração simultânea das nano partículas de diamante (KRUGER, 2010).

O dispersante utilizado é o elemento chave e sua seleção está relacionada com as propriedades de superfície do pó de nanodiamante. O dispersante ancora de forma estável sobre as superfícies das nano partículas para dispersar o pó através da formação de complexos ND-Dispersante (LI et al., 2010).

Uma adição considerável da energia é exigida em particular porque as nano partículas são mantidas unidas não somente por forças eletrostáticas, mas também por ligação química. Uma dispersão completa de aglomerados do diamante é possível em um moinho de atrito usando esferas de zircônia com diâmetros de 30 a 50 μm (em vez do moinho um ultrassom de ponta de alta energia pode ser usado também). As forças de cisalhamento geradas destroem os aglomerados do diamante e liberam as nano partículas (KRUGER, 2010).

A obtenção de soluções coloidais de nano partículas em solventes orgânicos pode ser facilitada pela funcionalização das nano partículas, adição de um agente de dispersão adequado, aplicação de ultrassom de ponta de alta

energia e posterior moinho de atrito com esferas de zircônia de 30 µm de diâmetro.

2.1.5. Aplicações de nanodiamante

ND é um material atrativo para aplicações tecnológicas e biológicas. Os primeiros compósitos de ND-polímero com as partículas de diamante não covalentemente integradas mostraram que o novo compósito ND-polímero apresentou melhora significativa nas propriedades mecânicas (ZHANG et al., 2007). Compósitos de níquel com partículas de diamante de superfície modificada estão descritos em literatura (TSUBOTA et al., 2005). A aplicação deste novo compósito na galvanoplastia tem sido estudada em detalhe.

Combinando nano partículas e biomateriais em um sistema integrado para aplicações farmacêuticas ou bio análises tornou-se um foco de pesquisa fundamental nos domínios da nano biotecnologia. Recentemente, ND emergiu como um novo candidato de material em adição aos nanotubos de carbono para aplicações em biomedicina devido à sua excelente estabilidade e biocompatibilidade. Além disso, o estudo de expressão gênica realizado confirmou a biocompatibilidade inata da ND. A literatura relata que a ND não foi citotóxica (SCHRAND et al., 2007).

A ND micro dispersa sinterizada pode servir como fase estacionária em cromatografia líquida de alto desempenho (NESTERENKO et al., 2007). Propriedades eletroquímicas da ND produzida por detonação foram exploradas (ZANG et al., 2006). A utilidade do ND como um material para eletrodo é atraente devido à sua enorme área de superfície específica, um grande número de defeitos de superfície e estrutura aglomerada.

2.2. Filmes de carbono tipo-diamante (DLC)

A aplicação e o desenvolvimento de materiais como lubrificante sólido nano estruturados a base de carbono com propriedades avançadas tem sido intensamente estudadas para a sua utilização nas indústrias aeroespaciais, biomédicas e eletrônicas, entre outras. O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) ou carbono-tipo diamante (*Diamond-like carbon* - DLC) tem se destacado como lubrificante sólido, principalmente onde houver casos de lubrificação limite.

O DLC contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 e é uma forma metaestável de carbono amorfo. Propriedades físicas e químicas muito atraentes são encontradas neste material, tais como: estabilidade química, elevada dureza mecânica, transparência no visível, baixo coeficiente de fricção e elevada resistência ao desgaste (ROBERTSON, 2002). Revestimentos protetores em implantes e próteses médicas, janelas óticas, discos rígidos magnéticos, peças de motores de automóveis e aviões, dispositivos microeletromecânicos entre outros são fabricados com a deposição de filme de DLC.

O carbono pode conter três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 formando assim uma ampla variedade de estruturas tanto cristalinas como desordenadas. Na configuração, sp^3 , encontrada no diamante cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital sp^3 tetragonalmente direcionado, fazendo uma ligação σ forte com o átomo adjacente (ANGUS, 1998). A configuração, sp^2 , típica da grafite tem número de coordenação 3. Três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados nesta configuração, ligações σ com os átomos de carbono no plano são formadas. Em um orbital π encontra-se o quarto elétron, normal ao plano das ligações σ . Ligações fracas π com um ou mais orbitais π vizinhos são formadas nesse orbital. Dois elétrons de valência estão em orbitais σ na configuração sp^1 cada formando ligações σ direcionadas ao longo do eixo x. Direcionados nos eixos y e z e alocados em orbitais π estão os outros dois

elétrons. (FERRARI et al., 2000). Uma representação esquemática das três formas de ligação do carbono está mostrada na figura 2.4.

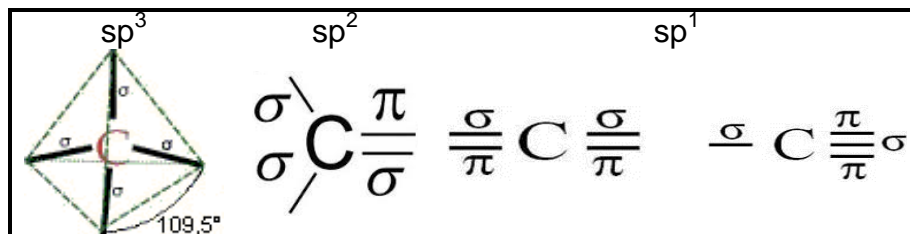


Figura 2.4 – Representação das hibridizações do carbono.

Fonte: Adaptada de Ferrari (2000).

Uma mistura de hibridizações do tipo sp^2 , sp^3 e até mesmo sp^1 estão presentes nos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e carbono amorfo (a-C). Estes filmes possuem algumas propriedades similares às do diamante, tais como, dureza, módulo elástico e inércia química elevada. O filme produzido é fino isotropicamente desordenado com limites de grão não definidos. Os filmes de DLC são muito mais fáceis de produzir que o diamante e apresentam vantagens em diferentes aplicações.

Na parte inferior esquerda do diagrama de fase ternário, C-H, (JACOB et al., 1993) se observa filmes de a-C que apresentam estruturas de grafite desordenadas. O diamante está no vértice superior do triângulo. O ângulo direito do triângulo contém dois polímeros: poliacetileno $(CH)_n$ e polietileno $(CH_2)_n$, assim como ligações C-C que não formam filmes, só moléculas. A distribuição de várias formas de misturas amorfas deste diagrama pode ser observada na figura 2.5.

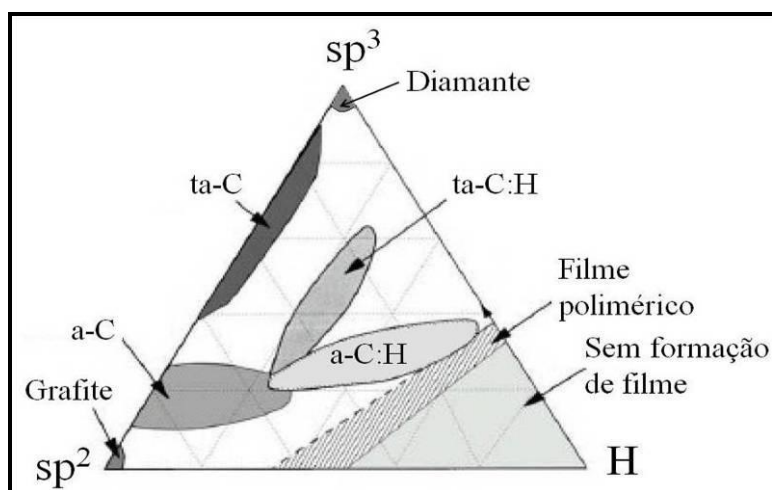


Figura 2.5 – Diagrama de fase ternária do carbono amorfo em função do tipo de hibridização e ligação de hidrogênio.

Fonte: Adaptada de Ferrari (2000).

O filme de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) possui alta porcentagem de ligações sp^3 . O filme de a-C contém em sua estrutura maior quantidade de átomos de carbono com hibridização sp^2 que o ta-C. O a-C:H é um filme de carbono hidrogenado e menos duro que o ta-C. A deposição de filmes de DLC com maior conteúdo de hibridações sp^3 foi desenvolvida por diversos métodos (MCKENZIE, 1996).

2.2.1. Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma

Existem dois tipos de processos deposição química na fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD), dependendo da fonte de energia que ativa as espécies gasosas. No processo CVD térmico calor é fornecido ao substrato, a fim de promover as reações para a síntese do filme e deposição do material. Essa tecnologia aborda CVD à pressão atmosférica, CVD de baixa pressão, CVD metalorgânicos e CVD assistida por laser. A outra técnica é deposição química na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD) que tem sido utilizada nesta tese. Neste método de

deposição as reações químicas ocorrem em uma descarga luminescente de plasma sustentada, por uma fonte de energia eléctrica, cuja tensão pode variar desde algumas centenas de Volts até dezenas de kilo Volts, no interior da câmara (OHRING, 2002).

O princípio da técnica PECVD é a reação química em fase de vapor dos elementos constitutivos no plasma para formar precursores de materiais e/ou filmes que se formam a partir do processo de deposição. O crescimento do filme fino ocorre quando os precursores condensam sobre o substrato. As reações químicas, que também ocorrem na superfície do substrato, abordam basicamente decomposição, oxidação-redução, hidrólise, polimerização, e fenômenos de transporte. A técnica de PECVD é tipicamente usada para a deposição de materiais elementares (Al, a-C, c-Si), nitretos (AlN, Si₃N₄) e carbonetos (BCN, SiC).

O tipo de sinal (DC ou RF) conduzido para o cátodo determina a natureza dos processos de PECVD. Se a deposição de um material isolante é desejada uma polarização alternada deve ser utilizada. A bainha de plasma formada é responsável pelo bombardeamento de íons que produz a cobertura da superfície (PIERSON, 1992).

Os processos PECVD podem ser distinguidos pelo tipo de acoplamento. Na configuração de diodo placas de eletrodos são usadas em descargas acopladas capacitivamente. As bainhas formadas fornecem tensões V_1 e V_2 nos eléctrodos devido à diferença nas áreas dos eletrodos, A_1 e A_2 . Na configuração indutivamente acoplada uma bobina em espiral está posicionada em torno do tubo da entrada de gás.

A fim de maximizar a voltagem catódica, as paredes da câmara do processo constitui o ânodo aterrado. Este efeito é chamado de descarga assimétrica e justifica porque o filme depositado é submetido a um bombardeamento mais intenso de íons quando colocado sobre o cátodo (LIEBERMANN et al., 2005).

Os passos básicos em qualquer processo de CVD estão resumidos e listados a seguir (OHRING, 2002):

1. O transporte dos reagentes a partir das entradas de gás para a zona de reação.
2. Reações em fase de vapor que formam os precursores do gás do filme e subprodutos.
3. Transporte dos reagentes e dos seus produtos a partir da fase gasosa para o substrato.
4. Adsorção destas espécies na superfície do substrato.
5. Difusão de superfície, reações químicas e incorporação destas espécies em diferentes locais de crescimento.
6. Desorção de subprodutos voláteis das reações de superfície.
7. Transporte dos subprodutos fora da zona de reação.

Todos estes processos têm uma forte influência sobre as propriedades dos filmes depositados. O processo de crescimento depende da forma do reator e dos parâmetros de processo utilizados. Por exemplo, a geometria da câmara e a zona de entrada do gás determina a homogeneidade do filme e a taxa de crescimento.

O sistema de deposição por PECVD possibilita melhor controle do processo devido ao maior número de parâmetros de deposição como potência, temperatura, pressão, vazão dos gases, composição gasosa, distância entre as amostras nos reatores, distância entre o plasma e as amostras, etc. (SPEAR et al., 1993). O plasma é gerado pela aplicação de DC, micro-ondas ou outra fonte a um gás em baixa pressão. Acelerados pelo campo elétrico existente os elétrons presentes chocam-se com as espécies gasosas. Várias reações ocorrem provenientes destes choques (NGUYEN, 1988):

a) Excitação da espécie (rotacional, vibracional, eletrônica): $e^- + A \rightarrow A^* + e^-$

Gás metano: $e^- + CH_4 \rightarrow CH_4^* + e^-$ (2vib)

b) Dissociação (geração de radicais livres): $e^- + A_2 \rightarrow A + A + e^-$

Gás metano: $e^- + CH_4 \rightarrow CH_3 + H + e^-$ $e^- + CH_4 \rightarrow CH_2 + 2H + e^-$

c) Ionização: $e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2 e^-$

Gás metano: $e^- + CH_4 \rightarrow CH_4^+ + 2 e^-$ $e^- + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H + 2 e^-$

d) Ionização dissociativa: $e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A + e^-$

e) Ruptura de ligações: $e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e^-$

O crescimento do filme depositado ocorre após a dissociação do gás pelo plasma. Os radicais livres gerados com a aplicação de plasma são responsáveis pela formação do filme.

2.2.2. Filmes de DLC contendo partículas de diamante

A ND ou diamante nano cristalino é considerado um material muito promissor para várias aplicações, tais como lubrificante, dispositivos abrasivos, ferramentas de corte, fieiras, etc. (YUSHIN et al., 2005). A química da superfície “modificada” da ND possibilita a sua dispersão em uma variedade de sistemas diferentes incluindo água (KATO et al., 2009). A ND pode atuar como um lubrificante eficaz provavelmente devido à ação de esferas de rolamento microscópicas (MATSUMOTO et al., 2007).

A ND é utilizada como aditivo em lubrificantes protegendo e restaurando unidades de fricção em diferentes mecanismos e máquinas. O consumo de combustível diminui em ~ 5% e prolonga o tempo de serviço do motor (DOLMATOV, 2001). Supõe-se que isso aconteceu porque o grafite contido na

fuligem da ND lubrifica enquanto a partícula do ND reduz a fricção polindo as asperezas nas superfícies deslizantes. Maior desempenho tribológico é alcançado com o ND purificado e disperso em graxas ou óleos (IVANOV et al., 2010). A incorporação do ND de um lubrificante a uma superfície de aço carbono pode explicar redução de fricção e desgaste (CHOU et al., 2010).

A combinação das propriedades de dureza, baixa rugosidade, coeficiente de fricção e biocompatibilidade tanto do DLC quanto do ND resultam em novo material híbrido para revestimento de substratos metálicos. O potencial de aplicações deste novo filme em diversas áreas pode ser ampliado. Na área espacial é utilizado como lubrificação sólida de alto desempenho em dispositivos de altíssima confiabilidade. Em aplicações biológicas o filme atua como camada protetora de alta durabilidade em próteses ortopédicas (AMARAL et al., 2006).

As propriedades tribológicas e mecânicas de filmes de DLC aumentam consideravelmente com a presença de nano partículas em sua estrutura (WANG et al., 2006 e MORRISON et al., 2006). As propriedades químicas do filme podem ser melhoradas quando nano cristais de diamante são incorporados (LIAN et al., 2002).

3. METODOLOGIA

Para desenvolver este trabalho, foi realizada uma pesquisa com ênfase em um trabalho experimental, entretanto, com uma profundidade grande em conceituação. A integração dos temas da revisão bibliográfica; a soma dos resultados obtidos em laboratório, suas análises e observações bem como as implicações dos parâmetros de deposição dos filmes e a qualidade dos filmes produzidos indicaram alguns caminhos alternativos e essenciais para esta pesquisa.

O preparo e caracterização das soluções foram feitos antes da deposição dos filmes de DLC contendo nano partículas (DLC-ND) e micro partículas (DLC-MD) de diamante. As soluções preparadas foram caracterizadas por diversos métodos. As etapas de preparação dos substratos são abordadas neste capítulo, onde filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD foram produzidos e caracterizados por diversos ensaios conforme descritos a seguir.

3.1. Preparação e limpeza dos substratos

As etapas de preparação e limpeza foram adotadas antes de cada experimento para assegurar a qualidade dos revestimentos.

As amostras de liga de titânio Ti6Al4V foram usinadas em formato quadrado e retangular de 10 x 10 mm e 10 x 20 mm de lado, respectivamente. As amostras foram sempre identificadas antes dos procedimentos de preparação. Este tipo de liga de titânio foi utilizada neste trabalho como substrato metálico por possuir ampla aplicação na indústria aeroespacial e propriedades mecânicas melhores em situações críticas de fratura.

As etapas de preparação metalográfica incluem uma sequência de lixas d'água de carbetto de silício com granulometria desde #120 até #2000. O polimento foi

realizado com panos específicos em feltro para pasta de diamante de 2 μm , 1 μm e 0,25 μm , utilizando água como aditivo.

Em boa parte dos experimentos foram utilizadas, também, lâminas de silício do tipo p com orientação cristalina (100) clivadas no tamanho de 10 x 5 mm. Não houve a necessidade de polimento destas lâminas por serem fornecidas já polidas.

A preparação e limpeza dos substratos é o processo que antecede a exigência de limpeza para a deposição do filme e necessário para uma boa aderência do filme de DLC à superfície do mesmo.

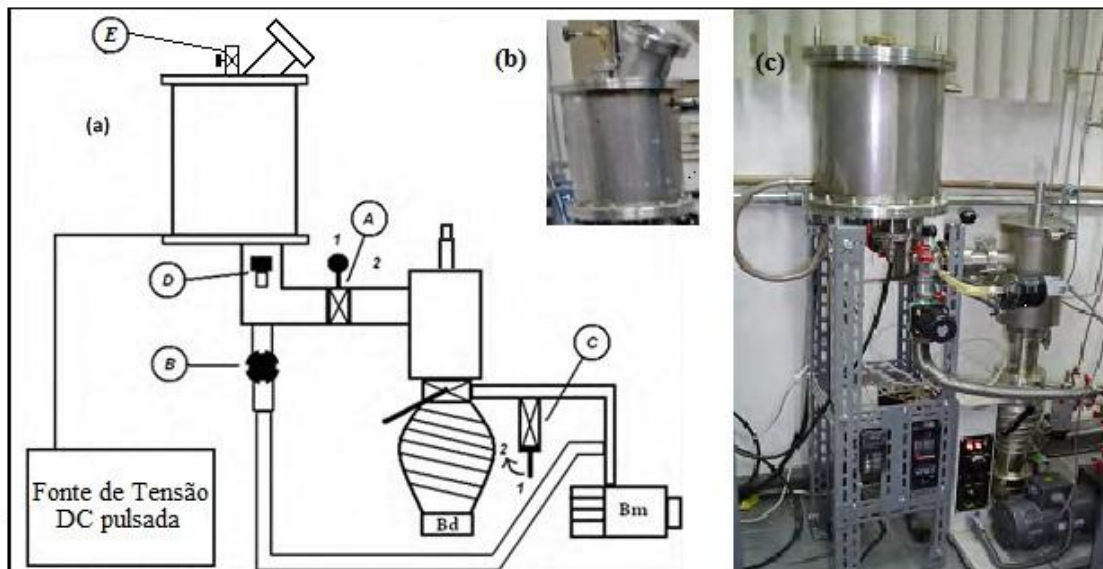
Os substratos utilizados para a deposição dos filmes passaram pelo seguinte procedimento de limpeza com aplicação de uma sequência de banhos de ultrassom durante 10 minutos (cada banho): i) banho em água e detergente; ii) banho em água deionizada; iii) banho em acetona PA e iv) jato de ar seco. Estas etapas são importantes para a remoção de óxidos superficiais, gordura e poeira que podem contaminar as superfícies provenientes da exposição ao ambiente de trabalho.

3.2. Câmara de deposição dos filmes

A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada utilizando-se a técnica DC pulsada PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). A câmara utilizada para a deposição dos filmes é cilíndrica, feita de aço inoxidável e possui um volume de 25 litros. Uma bomba difusora com capacidade de 130 l/s e uma mecânica com capacidade de 8 m³/h estão acopladas a esta câmara de deposição, o que permite atingir pressões fundo de até 133×10^{-6} Pa e uma pressão de trabalho desde 133 Pa até cerca de 133×10^{-4} Pa. O fluxo dos gases injetados é regulado por fluxímetros eletrônicos e devidamente calibrado para

cada componente dos gases. Um catodo (porta substrato) de aço inoxidável com 100 mm de diâmetro foi posicionado dentro da câmara.

A fonte DC pulsada com potencia de até 1 kW tem possibilidade de variação na intensidade e na largura de pulso. Esta fonte foi, também, projetada e desenvolvida pela equipe Dimare (BONETTI, 2008) no laboratório do LAS/CTE/INPE. O catodo é ligado a uma fonte DC pulsada assimétrica bipolar com amplitude de pulso positiva de 40 V, seguida de pulso negativo variável em intervalos de pico que variam de 250 a 900 V. O pulso positivo fornecido é responsável pela neutralização de carga da superfície do substrato melhorando assim a aderência e dureza dos filmes finos de DLC depositados, independentemente do material do substrato. A fonte utilizada para a geração do plasma, é uma fonte chaveada, pulsada com características especiais de pulsos de saída. Esta fonte trabalha em uma frequência de 10 e 80 kHz com uma duração de pulso variável de 5 a 95% do ciclo total. A frequência de trabalho desta fonte, para o desenvolvimento deste trabalho, foi ajustada em cerca de 20 kHz e a duração pulso negativo de saída de cerca de 47% do valor total do período. O diagrama esquemático está mostrado na figura 3.1.



A, B,	Válvulas conectoras entre a câmara de deposição e as bombas C e E mecânica e difusora
D	Válvula de escape da câmara de deposição
Bm	Bomba mecânica
Bd	Bomba difusora

Figura 3.1- Diagrama do sistema de deposição por DC Pulsado PECVD e fotografias da câmara de deposição e de todo o sistema.

A técnica de DC Pulsada PECVD para o crescimento de filmes de DLC foi considerada como a de melhor custo / benefício devido às boas taxas de crescimento e escalonabilidade. Esse método oferece a possibilidade de depositar filmes finos de DLC por uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma e deposição dos filmes nos substratos (TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

3.3. Deposição dos filmes de DLC

As amostras foram colocadas no interior da câmara sobre o porta substrato. Após atingido vácuo (0,1 mPa) uma limpeza física foi realizada a partir de uma descarga com Argônio (Ar) à pressão de 1 Pa para remover a camada de óxido e/ou outras sujeiras superficiais. Em seguida foi restabelecido o alto vácuo.

Na 2ª etapa, para obter alta aderência nos substratos de liga de titânio (Ti6Al4V), uma interface de silício amorfo foi depositada utilizando-se o gás silano (SiH₄) como atmosfera precursora. Essa interface, com espessura de alguns décimos de nanômetros, reduz a tensão do filme de DLC aumentando assim sua adesão aos substratos.

A 3ª etapa consiste na deposição de diferentes filmes de DLC a partir de diferentes hidrocarbonetos (gás e/ou líquido) como precursores de carbono e hidrogênio. Estes são metano (CH₄), acetileno (C₂H₂) e heptano (C₇H₁₆). Os parâmetros de deposição dos 3 diferentes filmes de DLC estão descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição dos 3 diferentes filmes de DLC.

Etapas	Gás/ Líquido	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão (Pa)	Tempo
1. Limpeza	Ar	1	-700	11,3	30 min
2. Interface	SiH ₄	0,5	-750	12,7	30 min
3. DLC 1º precursor	CH ₄	1	-800	12	4 horas
3. DLC 2º precursor	CH ₄	1	-800	12	1 hora
3. DLC 2º precursor	CH ₄ + C ₇ H ₁₆	0,5 NA	-800	12	3 horas
3. DLC 3º precursor	C ₂ H ₄	1	-800	12	4 horas

3.4. Solução precursora de filme de DLC-ND

A dispersão do ND é um grande desafio e empenho sobre esse assunto foi feito desde o começo do desenvolvimento deste trabalho de doutorado

conforme a metodologia de preparo e caracterização das soluções descritas a seguir.

3.4.1. Funcionalização do ND

O ND utilizado neste estudo foi produzido por síntese de detonação e fornecido pela *International Technology Center* (ITC), tendo um tamanho médio de partícula de 4 nm.

Algumas estratégias para alcançar uma homogeneização das funcionalizações primárias na superfície do ND foram utilizadas. A homogeneização redutora (hidrogenação) e a homogeneização oxidante (oxigenação) da superfície do ND foram realizadas com a finalidade de introduzir uma quantidade significativa de grupos funcionais sobre a superfície de hidrogênio (C-H) e de ácido carboxílico (-COOH) respectivamente.

A oxidação térmica do pó do ND como recebido foi realizada por tratamento num forno tubular de quartzo e mantido a temperatura de 480°C sob fluxo de ar por diferentes períodos de tempos de 3 e 4 horas.

A hidrogenação da superfície do ND foi feita por meio do método de deposição química a partir de fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD – *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). As condições utilizadas para a funcionalização do ND foram: corrente total de 17 A em 7 filamentos de tungstênio de 125 µm de diâmetro distanciados em cerca de 5 mm de distância do suporte com o pó de diamante e dispostos aproximadamente 3 mm um do outro; fluxo gasoso de H₂ de 150 sccm; diferentes períodos de tempos de hidrogenação de 3, 4 e 5 horas aproximadamente; pressão mantida constante dentro do reator de 50 torr e temperatura monitorada no suporte de 750° C.

O ND oxidado e hidrogenado termicamente são denotados como ND-COOH e ND-H no texto que se segue, respectivamente. A funcionalização ND-COOH se

faz necessária por motivos já esclarecidos na fundamentação teórica desta tese. O outro tipo de funcionalização, ND-H, por ter a mesma natureza dos elementos químicos do filme de DLC, carbono e hidrogênio, também foi desenvolvido.

3.4.2. Preparo da solução do ND

Em todos os experimentos que envolvem dispersão do ND foi utilizado como solvente orgânico tetrahidrofurano (THF) com fórmula química C_4H_8O . O THF (99%, Sigma-Aldrich, Brasil) também é um solvente adequado para a deposição dos filmes de DLC-ND, pois se trata de precursor de carbono e hidrogênio necessários para a formação do filme. A vantagem deste solvente é que por ser um líquido com forte orientação polar promove uma melhor dispersão das nano partículas.

A 1ª solução precursora de filme de DLC-ND foi preparada com 1% em peso do pó do ND-COOH disperso em THF contendo 30% em peso de um hidrotropo (com base no peso do ND) previamente adicionado. Como hidrotropo a pentilamina (AMILAMINA) (99%, Sigma-Aldrich, Brasil) foi utilizada.

A n-pentilamina com fórmula química $CH_3(CH_2)_4NH_2$ foi utilizado como um dispersante catiônico durante os experimentos. Trata se de uma amina primária e foi fornecida pela empresa alemã Sigma-Aldrich. Este reagente utilizado para síntese química de outros compostos na indústria farmacêutica é solúvel em solventes orgânicos como o heptano (C_7H_{16}) e possui na “cabeça” hidrofílica o grupo funcional NH_2 .

A 2ª solução precursora de filme de DLC-ND foi preparada adicionando o pó do ND-H ao THF. Para esse tipo de mistura não é necessário acrescentar um hidrotropo já que as ND-H apresentam caráter catiônico. Os 2 tipos de

soluções, ND oxidada e hidrogenada, foram preparadas com concentração de 0,02% p/p, ou seja, 0,2 g/L

Em cada mistura, os aglomerados foram submetidos inicialmente a desagregação mecânica com um ultrassom de ponta de alta energia (Sonifier VCX 750, Sonics & Materials, INC, EUA) por 10 min. Cada solução preparada foi desaglomerada mais ainda por meio de uma trituração mecânica no equipamento de moagem húmida, moinho de bolas planetário de alta energia (PM 100 CM, Retsch GmbH, Alemanha). O tempo de moagem foi de 40 minutos e a velocidade periférica do rotor foi fixada em 500 rpm. O tamanho das esferas de silicato de zircônio era de 600 a 800 μm . Estes parâmetros foram selecionados após um intenso estudo em literatura conforme já relatado na fundamentação teórica deste trabalho.

3.5. Deposição dos filmes de DLC-ND

O procedimento de deposição de filme de DLC-ND inicia-se a partir de um filme básico de DLC depositado seguindo as mesmas etapas já descritas. Os filmes de DLC-ND foram depositados sobre as amostras de liga de titânio Ti6Al4V e as lâminas de silício a partir das soluções precursoras preparadas conforme descritas no item anterior. Os parâmetros de deposição dos 2 diferentes filmes de DLC-ND estão descritos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros de deposição dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.

Etapas	Gás/ Líquido	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão (Pa)	Tempo
1. Limpeza	Ar	1	-700	11,3	30 min
2. Interface	SiH ₄	0,5	-750	12,7	30 min
3. DLC 1º precursor	CH ₄	1	-800	12	3 horas
3. DLC 1º precursor	CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ C ₅ H ₁₃ N+ ND-COOH	0,5 -	-800	12	1 hora
3. DLC 2º precursor	CH ₄	1	-800	12	1 hora
3. DLC 2º precursor	CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ ND-H	0,5 -	-800	12	3 horas

3.6. Solução precursora de filme de DLC-MD

A dispersão do MD foi feita com metodologia similar utilizada para a dispersão do ND. A metodologia de preparo da solução precursora de filme de DLC-MD está descrita a seguir.

3.6.1. Funcionalização do MD

O MD utilizado neste estudo são disponíveis no mercado nacional e foram adquiridas da empresa Diambra Superabrasivos. Utilizaram-se partículas com tamanhos médios de 125 e 250 nm. Algumas estratégias para alcançar uma homogeneização das funcionalizações primárias na superfície do MD foram utilizadas. A homogeneização oxidante (oxigenação) da superfície do MD foi realizada com a finalidade de introduzir uma quantidade significativa de grupos funcionais sobre a superfície de ácido carboxílico (-COOH).

A oxidação térmica do pó de MD foi realizada a temperatura de 410°C em atmosfera de ar por um período de 20 horas em um forno tipo mufla. O MD oxidado termicamente foi denotado como MD-COOH no texto que se segue. A

funcionalização MD-COOH se faz necessária para alcançar uma desaglomeração e posterior dispersão no solvente líquido orgânico a ser utilizado como precursor de filme de DLC.

3.6.2. Preparo da solução de MD

Material de natureza polar somente pode ser dissolvido em meio com a mesma natureza polar por isso para a dispersão do MD funcionalizado (polar) foi utilizado o mesmo solvente THF (polar).

Cada solução foi preparada com 1% em peso do pó de MD-COOH, disperso em 100 ml de THF, contendo 30% em peso de um hidrótropo (com base no peso de MD) previamente adicionado. As 4 soluções, 2 para cada tamanho médio de partícula (125 e 250 nm), foram preparadas com concentrações de 0,5 e 2 g/l. Utilizou-se como hidrótropo a heptilamina (99%, Sigma-Aldrich, Brasil).

Como dispersante catiônico e amina primária a n-heptilamina com fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ foi utilizada. Este produto também foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich.

A 5ª solução precursora de filme de DLC-MD foi preparada utilizando como solvente apolar o heptano (C_7H_{16}) em substituição ao THF (polar) com concentração de 10 g/l e tamanho médio de partícula de 250 nm. O mesmo procedimento anterior foi repetido e o mesmo hidrótropo acrescido.

As soluções foram submetidas ao tratamento de ultrassom, novamente, com uma ponta de alta energia (Sonifier VCX 750, Sonics & Materials, INC, EUA) por 5 min, com a finalidade de dispersar e quebrar os aglomerados das partículas de diamante para tamanhos menores no solvente. Após a aplicação do ultrassom foi utilizado em cada solução preparada o processo de trituração mecânica no equipamento de moagem úmida (moinho de bolas planetário de

alta energia - PM 100 CM, Retsch GmbH), com a finalidade de diminuir ainda mais o tamanho dos aglomerados. O tempo de moagem foi de 40 minutos e a velocidade periférica do rotor foi fixada em 500 rpm. O tamanho das esferas de silicato de zircônio era de 600 a 800 μm .

3.7. Deposição dos filmes de DLC-MD

Um filme básico de DLC é depositado sobre as amostras de liga de titânio Ti6Al4V e as lâminas de silício seguindo as mesmas etapas já descritas. Sobre esse filme básico de DLC os filmes de DLC-MD foram depositados com as soluções precursoras preparadas conforme descrito anteriormente. Os parâmetros de limpeza, interface e deposição do filme de transição para a posterior deposição dos filmes de DLC-MD estão descritos na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros das 3 etapas: limpeza; interface e filme de transição.

Etapas	Gás	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão (Pa)	Tempo (min)
1. Limpeza	Ar	1	-700	11,3	30
2. Interface	SiH ₄	0,5	-750	12,7	30
3. Filme de transição	SiH ₄ + C ₂ H ₂	0,2 1,5	-750	12,7	30

A última etapa consiste na deposição dos filmes de DLC-MD a partir de diferentes soluções. Os parâmetros de deposição dos 4 filmes de DLC-MD estão descritos na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros de deposição dos 4 filmes de DLC-MD.

Filme	Precursor	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Pressão (Pa)	Tempo (h)
1. DLC-MD (125nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	1,5 -	-750	12,7	2,5
2. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (0,5g/l)	0,8 *	-750	12,7	2,5
3. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	0,8 *	-750	12,7	2,5
4. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₇ H ₁₆ + C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (10g/l)	1,7 -	-750	12,7	2,5

*Uma válvula agulha com controle fino de vazão

Uma adaptação foi feita na tampa da câmara de vácuo, com um sistema com uma válvula tipo agulha de precisão com a finalidade de permitir a introdução de hidrocarboneto no estado líquido ou de uma solução no interior do reator de forma controlada. O controle é feito de forma a abrir lentamente esta válvula até que a pressão de trabalho de 12,7 Pa seja atingida no interior da câmara.

Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes como a pressão de trabalho de 12,7 Pa foram determinados a partir de trabalhos anteriores do grupo DIMARE (COSTA, 2010), onde foram utilizados valores próximos a essa pressão e alcançando, além de uma boa aderência do filme ao substrato, boas propriedades mecânicas e tribológicas.

3.8. Métodos analíticos para caracterização química e estrutural

Os princípios das várias técnicas utilizadas neste trabalho para a verificação das propriedades químicas do ND e MD são descritos abaixo.

3.8.1. Determinação do perfil de decomposição térmica

Os ensaios para determinação do perfil de decomposição térmica do pó do ND como fornecido foi elaborado por análise termogravimétrica (TGA). A análise foi conduzida em analisador térmico simultâneo SDT Q-600, TA Instruments sob atmosfera de ar sintético com vazão de 100mL/minuto. 1 mg de pó seco do ND em porta amostra de alumina foi submetido a temperatura de 25°C até 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/minuto. A temperatura de oxidação ideal para funcionalização do ND por meio de tratamento térmico pode ser determinado com base no perfil de decomposição da amostra.

As análises foram realizadas no Laboratório Instrumental da Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE).

3.8.2. Microscopia de Força Atômica

O ND funcionalizado foi caracterizado morfológicamente por microscópio de força atômica ou AFM (do inglês - *Atomic Force Microscopy*) marca VEECO®, modelo MULTI MODE 5 localizado no LAS. A variação na topografia das superfícies das amostras é feita por um sistema de detecção por deflexão de um feixe de laser.

A área analisada foi de 4 µm x 4 µm obtendo-se imagens com resolução de 512 x 512 pixels. A varredura na superfície da amostra foi feita através do modo de operação de contato, utilizando-se ponta de silício (Si) dopado com antimônio (Sb) cuja frequência de ressonância corresponde a 287,536 KHz.

A superfície do ND forma um conjunto de picos e vales resultantes do tratamento. O principal interesse no uso desta técnica é verificar as mudanças no tamanho de partícula do pó seco causadas pelo tratamento térmico para funcionalização do ND.

A medida das deflexões de um *cantilever* em cuja extremidade livre é fixada uma ponteira é o princípio de funcionamento do AFM. As deflexões são oriundas das interações entre os átomos da ponta e da superfície da amostra gerando assim imagens que auxiliam na interpretação da topografia da superfície.

A distância ponta-amostra durante a varredura e o movimento relativo entre ambos são oriundos das interações que ocorrem entre os átomos da ponta e os átomos da superfície. O tipo de interação define os modos de operação do microscópio.

A ponteira é atraída ao se aproximar da amostra devido às forças intermoleculares, forças de *Van der Waals* entre outras, existentes na região. A força atrativa entre ambas diminui e as forças repulsivas predominam quando os átomos da amostra e da ponteira estão em contato. no momento em que as forças tornam-se positivas (acima da linha de força nula) é possível definir os dois principais modos de operação: modo de contato ou *tapping mode*, modo de contato intermitente.

No modo de operação de contato o *cantilever* possui boa flexão sem deformar a amostra e predomina a interação repulsiva. Para processar a imagem é utilizado como dado na direção do eixo z a voltagem requerida. Durante a varredura um sistema de controle mantém a força constante entre a ponta e a superfície.

3.8.3. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A técnica de análise química de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier ou FT-IR (do inglês - *Fourier Transform Infrared*) foi utilizada para verificar a presença dos grupos funcionais na superfície da ND.

As análises foram realizadas no Laboratório de Contaminação do Laboratório de Integração e Testes (LIT).

Um espectrofotômetro Perkin–Elmer Spotlight 400 FT-IR gerou os espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , após 32 acumulações. A técnica de pastilha de KBr foi empregada para análise das amostras. As amostras foram confeccionadas com 1 mg de amostra e 80 mg de KBr. O KBr e a amostra foram macerados por 20 minutos em almofariz de ágata, com ajuda de um pistilo. O pastilhador foi submetido a uma pressão de 10 t, sob a pressão de aproximadamente 700 mmHg por 4 minutos.

Esta técnica de análise química mede as mudanças na intensidade de infravermelho (IR) com comprimento de onda (número de onda) da luz depois de passar através da amostra. A luz IR pode ser categorizada com base no comprimento onda como IR longínquo (4 ~ 400 cm^{-1}), médio (400 ~ 4.000 cm^{-1}) e próximo (4.000 ~ 14.000 cm^{-1}).

A espectroscopia de IR é uma das técnicas mais utilizadas para a análise dos grupos funcionais presentes em amostras, tais como líquido, gás e material em estado sólido para identificar os materiais desconhecidos. É uma técnica sensível que pode detectar rotineiramente uma amostra da ordem de micrograma. Em comparação com as técnicas de UHV como XPS e SIMS é um método analítico rápido e fácil. A medição de rotina IR pode ser concluído dentro de cerca de cinco minutos. No entanto, a espectroscopia de IR não pode ser usada para a análise de moléculas diatómicas homo-nuclear constituídas por dois átomos idênticos, tais como $\text{O}=\text{O}$. Os átomos ou ions monoatômicos tais como hélio e árgonio os quais existem como átomos individuais não possibilitam gerar um espectro IR. Soluções aquosas são difíceis de analisar por espectroscopia no IR porque a água é um forte absorvente de IR (DYER et al., 1965).

A espectroscopia de IR detecta as características de vibração de grupos funcionais químicos na amostra. Quando uma luz IR interage com a matéria, as

ligações químicas se estendem se contraem e se dobram. Um grupo funcional químico tende a absorver a radiação IR numa variação de comprimento de onda específica, esta propriedade pode ser utilizada para identificar diferentes grupos funcionais. A identificação de um grupo funcional numa amostra se baseia na correlação entre o pico do comprimento de onda do IR detectado com o grupo funcional presente na estrutura química. As posições do comprimento de onda nas quais os grupos funcionais se revelam são muito consistentes, apesar do efeito da temperatura, pressão, amostragem, ou alterações na estrutura da molécula em outras partes das moléculas. A presença de grupos funcionais específicos pode ser monitorada por estes tipos de bandas de IR, as quais são chamadas comprimentos de onda de grupo (SILVERSTEIN et al., 1991).

Existem diversas técnicas de preparação de amostras para a análise de FTIR por transmissão dependendo dos tipos de amostra. Amostra líquida pode ser ensanduichada entre duas placas colocando primeiro uma gota de líquido sobre a face da placa de sal altamente polido (tal como NaCl ou KBr), seguido pela colocação de uma segunda placa em cima da primeira placa de modo a espalhar o líquido em uma fina camada entre as duas placas. As amostras em pó são normalmente prensadas na forma de pastilhas. Uma pequena quantidade de pó de amostra (cerca de 0,1-2% da quantidade de KBr) é misturada e moída com o pó de KBr. Uma prensa manual de bancada compacta essa mistura na forma de pastilha com um conjunto embolos de 13 mm e força de 10 tons. Uma boa pastilha de KBr é fina e transparente. Uma pastilha opaca gera um pobre espectro devido ao pequeno feixe de IR que passa através dela. As manchas brancas numa pastilha indicam que o pó não está suficientemente moído ou não está adequadamente disperso nela. A pastilha da amostra preparada é colocada num suporte de amostras para análise.

O primeiro instrumento de IR utilizava um prisma ou um monocromador de gradeamento sendo assim do tipo dispersão. Um espectrômetro de absorção

na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) obtém o espectro de IR recolhendo primeiro o sinal da amostra de um interferograma com um interferômetro, o qual mede todas as frequências de IR simultaneamente. Um espectrômetro FT-IR adquire e digitaliza o interferograma, executa a função FT, e emite o espectro. Um interferômetro utiliza um divisor de feixe para dividir o feixe de IRs recebido em dois feixes ópticos. Um feixe se reflete em um espelho plano, o qual é fixado no lugar. Outro feixe se reflete em um espelho plano o qual percorre uma distância muito curta (tipicamente alguns milímetros) de distância do divisor de feixe. Os dois feixes se refletem dos seus respectivos espelhos e são recombinados no divisor de feixe. O sinal re-combinado é uma forma de "sinal de interferência" dos dois feixes. Por conseguinte, o sinal resultante é chamado interferograma. Quando o sinal do interferograma é transmitido através ou refletido na superfície da amostra, as frequências específicas de energia são absorvidas pela amostra devido à vibração de grupos funcionais nas moléculas. O feixe finalmente chega ao detector e é medida pelo detector. O interferograma detectado não pode ser diretamente interpretado. Este necessita ser decodificado com uma técnica matemática conhecida chamada Transformação de Fourier. O computador pode executar o cálculo da transformada de Fourier e apresentar um espectro de IR representando de forma gráfica a absorvância (ou a transmitância) versus o comprimento de onda (EWING, 1985).

3.8.4. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e potencial zeta

Espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering* - DLS) também é referido como espectroscopia de correlação de fótons ou espalhamento de luz quase elástica. Esta é uma técnica para a medição do tamanho de partículas na região submícron (SCHATZEL, 1993). Ele mede o movimento Browniano e relaciona-o com o tamanho das partículas. As partículas são iluminadas com

um laser e as flutuações da intensidade do espalhamento de luz são analisadas.

O desenvolvimento de uma carga útil na superfície da partícula atinge a distribuição dos íons na região interfacial circundante, resultando num aumento da concentração de íons (íons de carga oposta à da partícula) próximo a superfície. Em torno de cada partícula existe uma dupla camada elétrica. A camada de líquido em torno da partícula forma duas regiões, uma região interna chamada de camada de Stern na qual os íons estão fortemente ligados. A outra no exterior é uma região difusa na qual os íons estão fracamente ligados. Dentro desta camada difusa existe no interior um limite no qual os íons e as partículas alcançam estabilidade. Quando uma partícula se move devido à gravidade, por exemplo, os íons dentro desse limite se movem junto, mas qualquer íon além desse limite não se movimenta com a partícula. Esse limite é chamado de cisalhamento hidrodinâmico de superfície ou plano de escorregamento. O potencial que existe neste limite é conhecido como potencial Zeta (BERNI, 2011).

O índice de polidispersidade (Pdl) é uma medida adimensional da largura da distribuição do tamanho da partícula calculado a partir da análise cumulativa. Se a distribuição for gaussiana o PDI é igual à $(\text{largura}/\text{média})^2$. No software Zetasizer que varia de 0 a 1. Pdl > 0,7 indica uma distribuição muito ampla de tamanho de partícula. A análise cumulativa fornece o tamanho médio de partícula e uma estimativa da largura da distribuição, Pdl.

O diâmetro médio das nano partículas foi determinado através da técnica de espectroscopia de correlação de fótons utilizando o aparelho Zeta Sizer Malvern. Para isto 1 mL de amostra diluída em água (1:10) foi adicionado em uma cubeta de acrílico e as medidas realizadas no Zeta Sizer da Malvern.

A carga superficial das nano partículas foi analisada por um Zeta Sizer Malvern. Para isto a dispersão final das nano partículas foram obtidas com a diluição em 10 vezes com uma solução de KCl (1 mM).

As análises foram realizadas no laboratório de química biológica do instituto de química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Neste trabalho, DLS foi utilizado para medir o tamanho das partículas de diamante antes e após a funcionalização da superfície, a fim de avaliar se a dispersão foi bem sucedida. As estabilidades das suspensões como preparados em pó foram comparadas pela observação de seus comportamentos de decantação.

3.9. Métodos de caracterização e ensaio dos filmes de DLC

As técnicas de caracterização e os ensaios empregados para avaliar e comparar os filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD quanto a sua formação e desempenho são descritos a seguir.

As etapas de caracterização e ensaio são importantes para validar qualquer processo de modificação superficial, pois os resultados são úteis para avaliar a qualidade dos filmes depositados.

3.9.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram úteis para a caracterização física e morfológica dos filmes através de imagens geradas pela interação de um feixe de elétrons com a superfície das amostras. A presença do ND funcionalizado no filme pode ser observada por MEV com o equipamento JEOL modelo JSM-S310, no modo elétrons-secundários.

Algumas interações ocorrem simultaneamente quando um feixe de elétrons, cuja energia varia geralmente entre 1 kV e 25 kV, incide sobre uma amostra. Elétrons secundários são produzidos, elétrons retroespalhados, elétrons Auger

e raios X característicos do material são refletidos da superfície da amostra. A interação do feixe de elétrons com a superfície é registrada por detectores especiais. Desta forma as informações sobre a topografia da amostra são conhecidas.

Com o uso de detectores apropriados é possível coletar os sinais de raios X que fornecem informações sobre a composição química do material (BUDINSKI, 2010). Correlacionando as imagens da topografia da superfície e sua composição mapeada pelos raios X uma análise química detalhada pode ser feita.

As imagens da topografia da superfície são formadas a partir dos elétrons secundários emitidos das camadas superficiais da amostra. Os elétrons retroespalhados são mais sensíveis ao peso atômico da amostra e originam-se de regiões mais profundas. As imagens resultantes desses elétrons variam em tonalidades de acordo com o peso atômico dos elementos detectados numa escala entre o cinza e o preto. As diferenças da composição química são realçadas pelo contraste. As diferenças de fases podem ser analisadas pelas imagens geradas.

3.9.2. Perfilometria

Varreduras com o perfilômetro de contato Alpha Step 500 da Tencor *Instruments* foram realizadas para medir a espessura dos filmes. As medições foram realizadas apenas no silício, pois a rugosidade da liga de titânio dificultou a medição.

O método de curvatura do substrato serviu de base para determinação da tensão interna. A equação de (STONE, 1909) foi utilizada para o cálculo da tensão interna.

$$\sigma(GPa) = \frac{4}{3} \left[\frac{E_s t_s^2}{T L^2 (1 - \nu)} \right] \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{h_0} \right) \quad (\text{Equação 1})$$

onde E_s é o módulo de Young (130 GPa), ν é a razão de Poisson (0,28), t_s é a espessura do substrato (525 μm). L é o comprimento da varredura, T é a espessura do filme, h e h_0 são os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato.

O modelo de Stoney propõe um substrato inicialmente plano. O raio de curvatura do silício polido com orientação cristalina (100) foi medido antes e depois da deposição do filme.

O mapeamento tridimensional do perfil topográfico da superfície dos filmes foi observado utilizando-se um perfilômetro óptico Veeco®, modelo NT9100 pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. A rugosidade (R_a) da superfície foi avaliada a partir das imagens obtidas pelo perfilômetro óptico.

Na técnica de perfilometria óptica a luz refletida por um espelho de referência é combinada com a luz refletida da amostra, produzindo franjas de interferência. A melhor franja de contraste corresponde ao melhor foco. Esta técnica baseia-se no princípio de interferometria.

3.9.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica óptica e não-destrutiva amplamente utilizada devido à sua simplicidade no estudo de materiais carbonosos como o filme de DLC. Esta técnica é capaz de fornecer uma informação qualitativa sobre o grau de desordem da estrutura de um filme de DLC. Os materiais carbonosos exibem espectros Raman com picos característicos na região entre 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e no infravermelho.

Na direção normal à superfície da amostra um feixe intenso de luz monocromática incide. No momento em que os fótons do laser interagem com o material os fonons, vibrações dos átomos da rede, perdem certa quantidade de energia. O espalhamento *Stokes* apresenta o deslocamento na frequência dos fótons indicado pela energia perdida (ANDERS, 2000).

O sistema Renishaw S2000 utilizado para identificar a estrutura química típica dos filmes foi calibrado em 1332 cm^{-1} para o pico do diamante. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em ar e, com laser de Ar⁺ ($\lambda=514,5\text{ nm}$) cuja potência corresponde a 0,6 mW e área de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}^2$. Os espectros foram ajustados por meio de duas funções Gaussianas, e a deconvolução foi obtida utilizando-se os softwares Fityk 0.9.7 e SciDavis 0.2.4. A posição e a largura das bandas D e G foram utilizadas para determinar a razão I_D/I_G .

Importantes parâmetros como a largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) da banda G associada à desordem estrutural e a razão I_D/I_G relacionada à medida do tamanho das ligações sp^2 organizadas em anéis são extraídos da análise da deconvolução de um espectro Raman. A razão I_D/I_G pode ser determinada como a divisão entre as intensidades dos picos ou entre suas respectivas áreas. Geralmente a razão é relacionada com área de cada pico quando duas funções Gaussianas são utilizadas para o ajuste do espectro.

A presença de microdomínios sp^2 no filme de DLC é atribuída à banda G (1580 cm^{-1}) que se refere a estrutura grafítica do filme. A banda D (1360 cm^{-1}), referente à desordem, está relacionada à deformação dos anéis aromáticos na fase grafítica, indicando um filme amorfo (CASIRAGHI et al., 2005; FERRARI; ROBERTSON, 2004).

Uma estimativa do teor de hidrogênio em filmes de DLC para valores menores que 45% pode ser determinada por espectroscopia de espalhamento Raman obtido a partir do laser de Ar iônico em 514 nm. Um aumento exponencial é

observado na fotoluminescência quanto maior o grau de hidrogenação do filme. A fotoluminescência encobre o sinal do espectro Raman visível em filmes altamente hidrogenados (>45%), impossibilitando a identificação da intensidade da banda G. o efeito da fotoluminescência pode ser eliminado com o uso de laser ultravioleta (UV), com comprimento de onda de 244 nm (CASIRAGHI et al., 2005).

A razão entre a inclinação m da reta em relação à linha de base do espectro Raman e a intensidade do pico da banda G (em μm) pode ser utilizada para determinar empiricamente o teor de hidrogênio ligado válida para filmes com $H > 20$ at. %:

$$H [\% \text{at.}] = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m [\mu\text{m}]}{I(G)} \right\} \quad (\text{Equação 2})$$

3.9.4. Teste de aderência por esclerometria

A adesão dos filmes foi avaliada por meio do teste de esclerometria usando uma ponta de diamante do tipo Rockwell C com raio da ponta de 200 μm . A carga aplicada de forma linear e progressiva, foi variando de 0,2 a 20 N com velocidade de 10 mm/s, tempo de 52 segundos e 5 mm de deslocamento.

O tribômetro UMT da CETR (*Center for Tribology*) possui um sensor acústico que durante o ensaio monitora as variações do coeficiente de atrito devido à formação de trincas no filme. O equipamento, figura 3.2, está locado no Laboratório de Tribologia e pertence ao grupo DIMARE no INPE.



Figura 3.2 - Tribômetro utilizado para teste de esclerometria.

O teste de esclerometria também chamado de *scratching test* é um teste semi quantitativo utilizado para avaliação da aderência de um filme fino. Uma ponta de diamante risca a amostra com uma força que pode ser constante, incremental ou progressiva durante o teste. Em determinada carga o filme se rompe e surge o aparecimento de trincas. Nesse instante a superfície do substrato pode ser observada. A caracterização do sistema filme-substrato em termos de atrito e força de adesão é feita dessa forma.

Um sensor de emissão acústica em conjunto com um microscópio óptico monitora o aparecimento de trincas. A carga máxima, ou seja, carga crítica suportada pelo filme sem que ocorra seu rompimento é determinada por meio deste teste. A formação da primeira trinca corresponde ao valor de carga crítica e uma mudança significativa no coeficiente de atrito, *coefficient of friction* (COF) ocorre. Um esquema deste teste pode ser visto na figura 3.3.

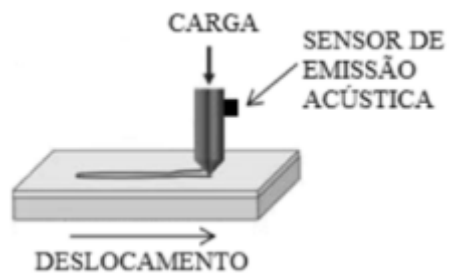


Figura 3.3 - Representação esquemática do teste de esclerometria.

Fonte: Adaptada de Radi (2008)

4. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DAS ND, MD E DOS FILMES

Neste capítulo são apresentados os resultados que foram obtidos quanto às características e propriedades dos diferentes filmes depositados. Os resultados são apresentados em duas etapas. A primeira etapa consiste na análise dos resultados do ND com e sem funcionalização. A segunda etapa aborda as várias caracterizações dos filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD depositados a partir de diferentes precursores e solventes líquidos.

4.1. ND com e sem funcionalização

Os resultados das análises do pó seco do ND com e sem funcionalização assim como das 2 soluções precursoras dos filmes de DLC-ND analisadas são apresentados a seguir.

4.1.1. Determinação do perfil de decomposição térmica

O perfil de decomposição térmica do pó do ND obtido por TGA revela a temperatura mínima necessária para que haja perda de massa significativa do ND sob atmosfera de ar. A curva de decomposição gerada por análise de TGA pode ser visualizada na figura 4.1.

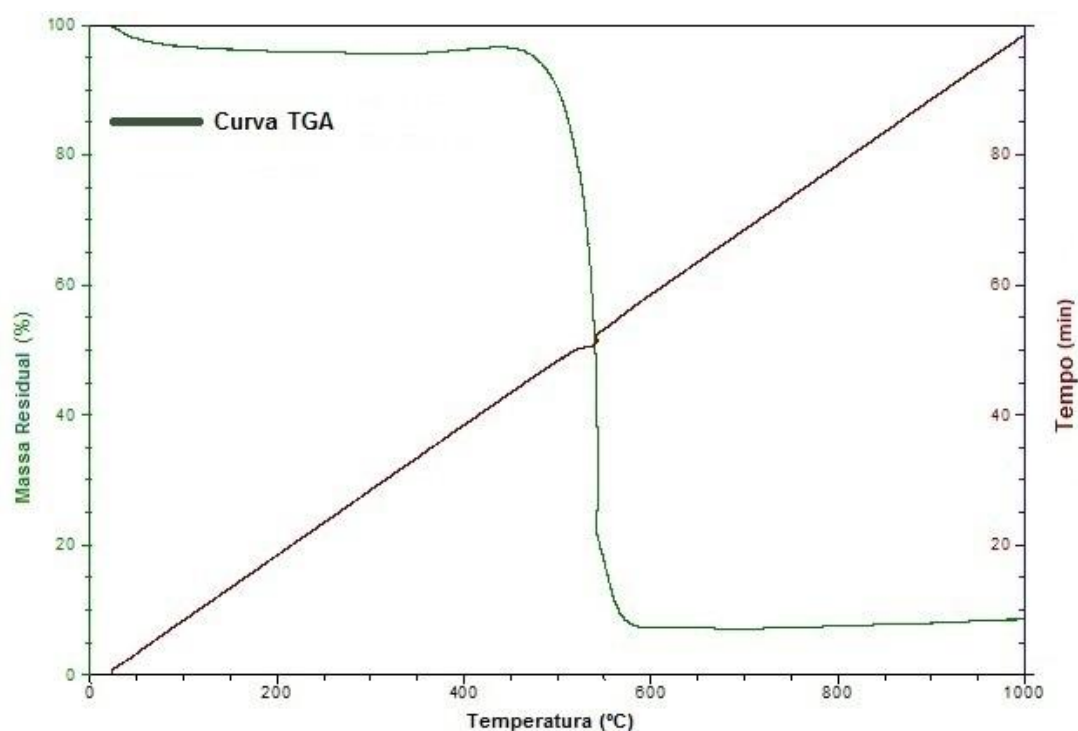


Figura 4.1 – Perfil de perda de massa de pó do ND por TGA.

O tratamento de oxidação térmica em ar remove primeiramente o carbono gráfico e amorfo, hibridizações sp^2 , da superfície dos aglomerados do ND e assim quebrando esses aglomerados para um tamanho menor. A temperatura ideal a ser utilizada no tratamento térmico de oxidação do pó do ND pode ser identificada com base no perfil de decomposição térmica obtido por TGA. Este valor varia de fornecedor para fornecedor do ND.

A ND utilizada fornecida pelo ITC apresenta uma perda significativa de massa na temperatura de 468°C e em aproximadamente 500°C ocorre combustão do pó. A análise de TGA revela que a temperatura ideal de tratamento térmico em ar para ND fornecida pela ITC por segurança é de 470°C. Estes valores de temperatura e a sua respectiva perda de massa estão descritos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores de temperatura e perda de massa obtida por TGA.

Informação	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Decomposição	468	4,30
Ideal (ND ITC)	470	4,45
Combustão	500	9,81

4.1.2. Microscopia de Força Atômica

O pó seco do ND com e sem funcionalização foi caracterizado morfológicamente por AFM para avaliar a eficiência da redução do tamanho dos aglomerados do ND alcançada com a aplicação do tratamento térmico de oxidação em ar. As imagens obtidas por AFM são apresentadas na figura 4.2.

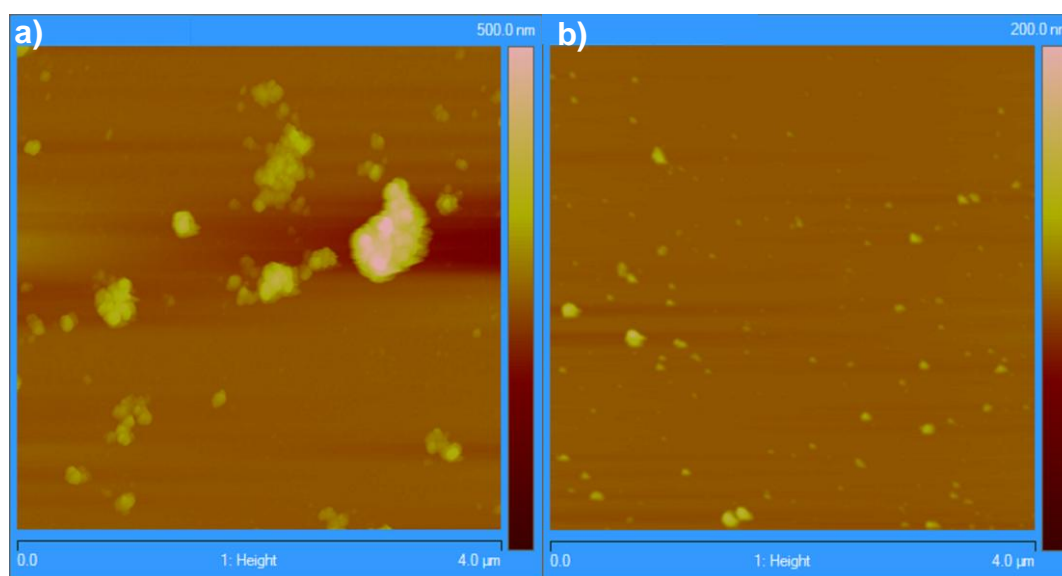


Figura 4.2 – Imagens obtidas por AFM do ND (a) e ND-COOH (b) em pó seco.

A redução dos aglomerados do ND com funcionalização (ND-COOH) é notória. O software *Image J* foi utilizado para determinação do tamanho médio dos aglomerados do ND. O tempo de tratamento térmico aplicado, diâmetro e eficiência de desaglomeração do ND estão descritos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores de tempo, diâmetro e eficiência de desaglomeração do ND.

Grupo funcional	Tempo (h)	Diâmetro (nm)	Eficiência (%)
ND	0	282	-
ND-COOH	20	74	73,76

A literatura em geral relata uma faixa de temperatura entre 410°C e 430°C para o tratamento térmico de oxidação do pó do ND seco. Neste caso foi utilizada a temperatura de 420°C no tratamento para a funcionalização do pó.

4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A análise de FT-IR confirma a presença dos grupos funcionais de hidrogênio e ácido carboxílico na superfície das 2 amostras do ND tratado. Os espectros de FT-IR da ND com funcionalização, ND-COOH e ND-H, assim como sem funcionalização, ND, podem ser visualizados na figura 4.3.

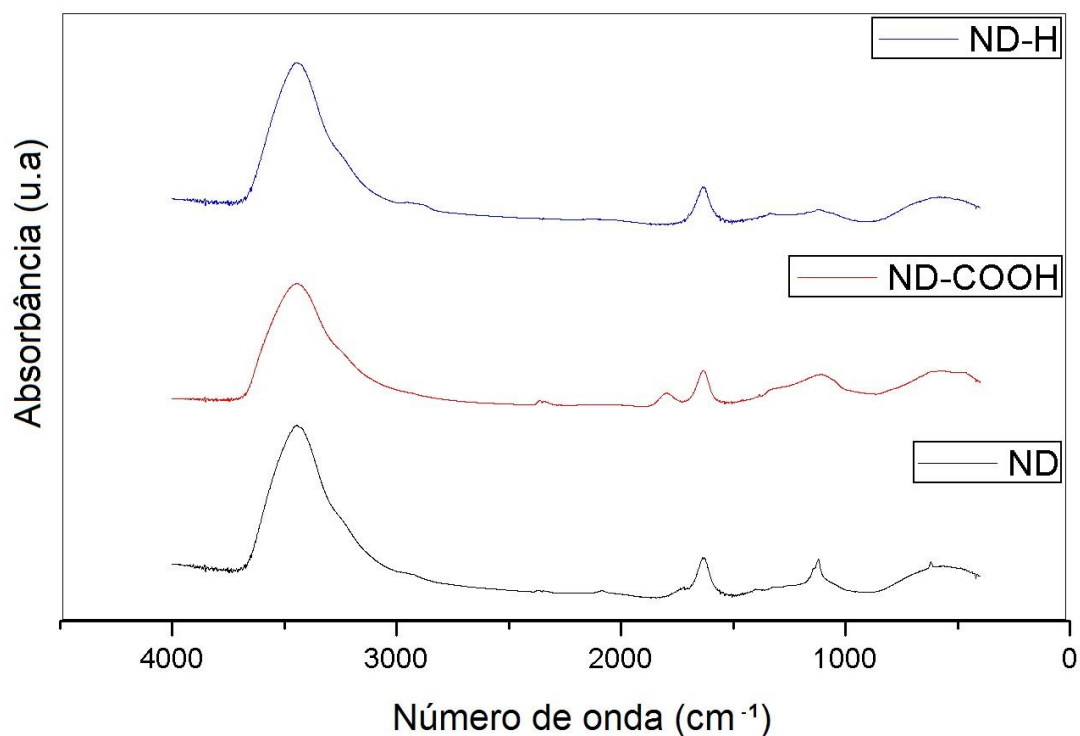


Figura 4.3 – Espectros de FT-IR das amostras do ND, ND-H e ND-COOH.

O espectro de FT-IR da amostra do ND apresenta um banda em 1729 cm^{-1} característica do estiramento de $\text{C}=\text{O}$ pertencente ao grupo carboxílico COOH (RAMANATHAN et al., 2005). O deslocamento desta banda para 1801 cm^{-1} no espectro do ND-COOH indica a conversão dos originais grupos funcionais de cetonas, aldeídos, hidroxilas e éteres em ácido carboxílico (COOH) na superfície do ND. A tabela 4.3 mostra os principais picos e suas atribuições.

Tabela 4.3 - Atribuições dos picos observados pelos espectros de FT-IR das amostras do ND com e sem funcionalização.

Grupo funcional	ND (cm^{-1})	ND-COOH (cm^{-1})	ND-H (cm^{-1})
O-H estiramento	3439	3449	3449
O-H flexão	1633	1633	1633
C=O estiramento	1729	1801 (COOH)	-
C-O-C	1117	1100	-
C-H estiramento	-	-	2917

Uma nova banda em 2917 cm^{-1} característica do estiramento de C-H (YUEN et al., 2007) aparece no espectro da amostra ND-H. Esta banda não é contemplada no espectro da amostra sem funcionalização indicando assim que o tratamento térmico de hidrogenação aplicado foi eficaz para modificar a superfície da ND.

4.1.4. Potencial zeta e diâmetro médio das partículas

Nano partículas com carga negativa ou com carga positiva foram obtidas dependendo do tipo de funcionalização do ND. Partículas com carga negativa (ND-COOH) foram obtidas por meio do tratamento de oxidação térmica e partículas com carga positivas (ND-H) foram obtidas utilizando a hidrogenação por meio do método de HFCVD.

As tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os resultados das análises de potencial zeta e tamanho médio dos aglomerados do ND. A última linha dessas tabelas apresenta os resultados obtidos das 2 soluções preparadas do ND.

Tabela 4.4 - Valores de potencial zeta, diâmetro, Pdl e eficiência para ND, ND-H e solução com ND-H.

Funcionalização	Tempo (h)	Potencial zeta (mV)	Diâmetro (nm)	Pdl	Eficiência (%)
ND	0	+8,38	3907	0,984	-
ND-H	3	+20,7	1563	0,688	59,99
ND-H	4	+22,6	1539	0,793	60,61
ND-H	5	+25,3	1226	0,720	68,62
C ₄ H ₈ O+ ND-H	-	+21,8	891	0,404	77,19

A mudança na carga superficial das partículas se deve a maior quantidade de grupamentos de hidrogênio protonados na superfície das partículas. Isto demonstra que esta preparação é uma opção para a obtenção de partículas positivas.

Além disto, foi observado que o aumento de hidrogenação diminui o diâmetro das partículas em até 68,62%. Os grupos funcionais na superfície do ND estão protonados e aumentam com o tempo de hidrogenação do ND. Dessa forma, a interação entre a ND-H e o solvente utilizado (água) se torna mais intenso e conseqüentemente aumentando a eficiência de desaglomeração do ND.

Tabela 4.5 - Valores de potencial zeta, diâmetro, Pdl e eficiência para ND, ND-COOH e solução com ND-COOH.

Funcionalização	Tempo (h)	Potencial zeta (mV)	Diâmetro (nm)	Pdl	Eficiência (%)
ND	0	+8,38	3907	0,984	-
ND-COOH	3	-21,7	705	0,533	81,96
ND-COOH	4	-27,5	259	0,532	93,37
ND-COOH	5	-30,9	245	0,377	93,73
ND-COOH	7	-30,3	230	0,412	94,11
C₄H₈O⁺ C₅H₁₃N⁺ ND-COOH	-	-31,9	174	0,213	95,55

No caso das partículas com carga negativa (ND-COOH) foi observado que o aumento da oxidação diminui o diâmetro das partículas em até 93,37%. Os grupos funcionais na superfície do ND estão desprotonados (COO⁻) e aumentam com o tempo de oxidação térmica do ND. Dessa forma, a interação entre a ND-COOH e o solvente utilizado (água) se torna mais intenso e conseqüentemente aumentando a eficiência de desaglomeração do ND.

A dispersão do ND em meio líquido foi feita em 2 etapas: funcionalização e desaglomeração mecânica conforme já descrito no capítulo anterior. Para os 2 casos ND-H e ND-COOH foram utilizadas as amostras com tratamento térmico de 4 horas para o preparo das soluções precursoras dos filmes de DLC-ND. Os resultados de diâmetro médio revelam que em cada etapa o tamanho dos aglomerados é reduzido em pouco mais da metade. No caso do ND-H o tratamento térmico de 4 horas foi capaz de reduzir o tamanho em quase 61% (1539 nm) do tamanho original (3907 nm) e no caso do ND-COOH a desaglomeração mecânica reduziu o tamanho de 259 nm para 174 nm

alcançando uma eficiência final na solução precursora de quase 96%. Quanto menor o valor do Pdl e mais próximo a 0 indica menor largura da distribuição do tamanho da partícula portanto uma solução com partículas de tamanho mais homogêneo.

4.2. Filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD

Os resultados das caracterizações dos filmes de DLC, DLC-ND e DLC-MD depositados a partir de diferentes precursores e solventes líquidos são apresentados a seguir.

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A presença do ND-H no filme de DLC-ND pode ser observada na micrografia. As imagens obtidas por MEV são apresentadas na figura 4.4.

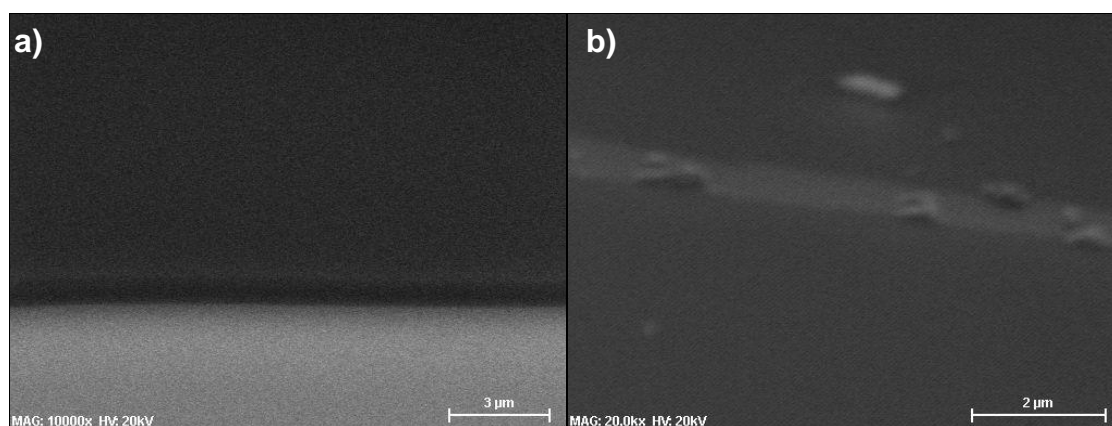


Figura 4.4 – Imagens obtidas por MEV dos filmes de (a) DLC com aumento de 10.000x; (b) DLC-ND, ND-H, com aumento de 20kx.

Mesmo com o maior aumento que o equipamento oferece não foi possível detectar pelo MEV no filme de DLC-ND a presença do ND-COOH (174 nm) devido ao tamanho bem menor desses aglomerados em comparação com ND-H (891 nm).

4.2.2. Microscopia de Força Atômica de DLC-ND

A presença do ND-COOH no filme de DLC-ND pode ser observada na imagem. A imagem obtida por AFM está apresentada na figura 4.5.

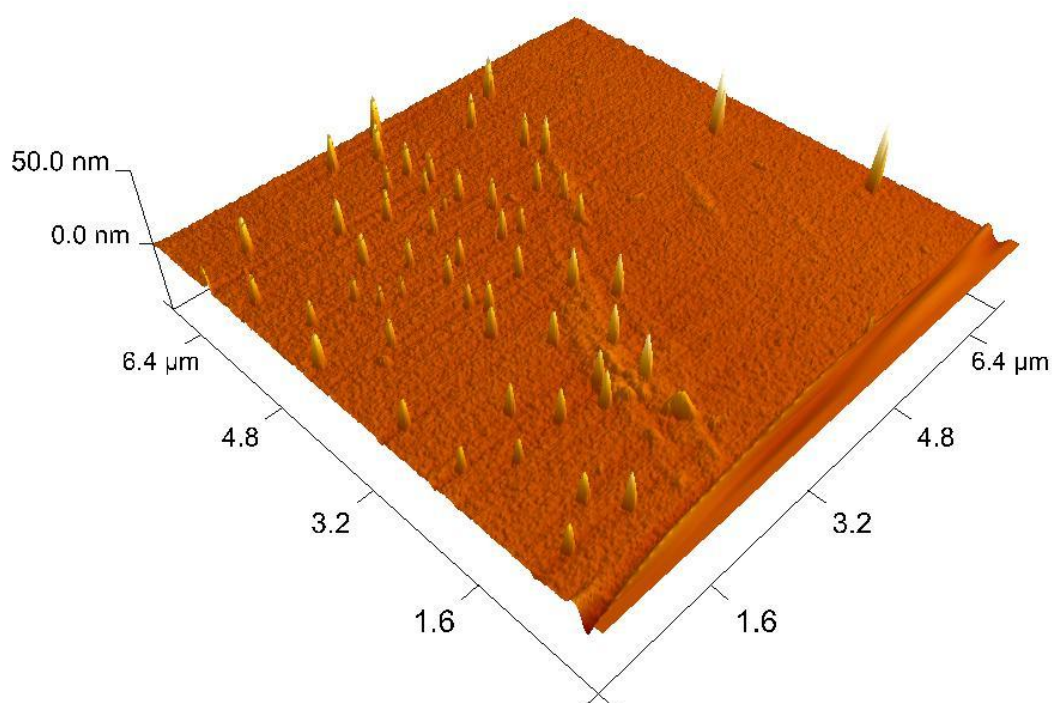


Figura 4.5 – Imagem obtida por AFM do filme de DLC-ND com ND-COOH.

4.2.3. Taxa de deposição

A taxa de deposição foi determinada dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição. Uma região do substrato foi coberta com outra placa de silício, que foi removida depois da deposição. Com o perfilômetro pode-se

então medir o degrau formado entre as regiões do substrato com e sem o filme de DLC depositado.

As tabelas 4.6 e 4.7 a seguir apresentam os resultados das espessuras dos filmes e taxas de deposição obtidas nos crescimentos dos filmes de DLC-ND e DLC de acordo com a tensão utilizada.

Tabela 4.6 - Espessura e taxa de deposição dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.

Precursor	Tensão	Espessura (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m/h}$)
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ C ₅ H ₁₃ N+ ND-COOH	-800	0,30	0,08
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ ND-H	-800	0,65	0,16

O tempo de deposição total dos 2 filmes de DLC-ND foi de 4 horas entretanto o tempo de deposição utilizando a solução do ND-H foi de 3 horas e o do ND-COOH foi de apenas 1 hora conforme já relatado no capítulo anterior desta tese. A maior quantidade de átomos de O e de N se encontra na solução de ND-COOH e mesmo com apenas 1 hora de deposição apresentou o menor valor médio de espessura (0,30 μm).

Por literatura (BETANZO, 2003) os gases de O₂ e N₂ são utilizados para processos de corrosão de diversos materiais. Na presença de carbono e hidrogênio forma co-produtos voláteis de CO \uparrow e CO₂ \uparrow além de produzir H₂O. O filme de DLC composto por carbono e hidrogênio é parcialmente destruído devido a uma oxidação da sua superfície. A presença de oxigênio e nitrogênio interfere na geração dos radicais livres CH_x necessários para a formação do filme e oriundos das reações de dissociação de hidrocarbonetos durante o plasma. A reação de dissociação que gera esses radicais livres a partir de um hidrocarboneto, precursor apolar, está relatada na fundamentação teórica desta tese, entretanto é importante ressaltar aqui que a introdução dos elementos

eletronegativos de O e N no meio líquido (polar) são importantes para promover a dispersão de ND funcionalizada (polar).

Apesar da não-uniformidade no processo de deposição, uma estimativa razoável é feita para a taxa de deposição, considerando a espessura média e a duração da etapa de deposição do filme.

Tabela 4.7 - Espessura e taxa de deposição dos 3 diferentes filmes de DLC.

Precursor	Tensão	Espessura (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m/h}$)
CH_4	-800	0,32	0,08
$\text{CH}_4 + \text{C}_7\text{H}_{16}$	-800	1,00	0,25
C_2H_4	-800	0,90	0,23

Nos filmes de DLC o maior valor médio de espessura ($1 \mu\text{m}$) do filme e taxa de deposição ($0,25 \mu\text{m/h}$) foi obtido utilizando-se o heptano (C_7H_{16}) como precursor de DLC devido ao maior número de átomos de carbono por molécula em comparação com os demais hidrocarbonetos utilizados para as deposições.

A tabela 4.8 apresenta os resultados das espessuras dos filmes e taxas de deposição obtidas nos crescimentos dos filmes de DLC-MD. Apenas os experimentos de número 2 e 3 dessa tabela foram realizados com a utilização da válvula agulha conforme já relatado no capítulo anterior desta tese.

Tabela 4.8 - Espessura e taxa de deposição dos 4 diferentes filmes de DLC-MD.

Filme	Precursor	Espessura (µm)	Taxa de deposição (µm/h)
1. DLC-MD (125nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	0,60	0,20
2. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (0,5g/l)	0,30	0,10
3. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	0,84	0,28
4. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₇ H ₁₆ + C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (10g/l)	0,55	0,18

O maior valor médio de espessura (0,84 µm) do filme e taxa de deposição (0,28 µm/h) foi obtido utilizando-se a válvula agulha de controle fino para a inserção da suspensão com MD-COOH dentro do reator.

4.2.4. Tensão residual

A tensão residual total (tensão interna e externa) desenvolve-se durante o processo de formação dos filmes. A formação de tensões externas é devido à diferença da expansão térmica do filme e do substrato, e as tensões internas devido à presença de impurezas, de um ordenamento estrutural incompleto ou por reordenamento estrutural. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico permitirá o desenvolvimento de tensões internas elevadas. A tensão residual total pode ser obtida mediante a medida de deflexão do substrato antes e após o crescimento do filme de DLC. As tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os resultados das tensões residuais nos filmes de DLC-ND e DLC de acordo com a tensão utilizada.

Tabela 4.9 - Tensões residuais dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.

Precursor	Tensão	Tensão residual (GPa)
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ C ₅ H ₁₃ N+ ND-COOH	-800	1,07
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ ND-H	-800	0,27

Após termino da deposição do filme as amostras foram mantidas em vácuo por tempo mínimo de 1 hora para evitar a delaminação do filme e choque térmico.

Tabela 4.10 - Tensões residuais dos 3 diferentes filmes de DLC.

Precursor	Tensão	Tensão residual (GPa)
CH ₄	-800	0,91
CH ₄ + C ₇ H ₁₆	-800	0,54
C ₂ H ₄	-800	0,60

4.2.5. Rugosidade das superfícies

A rugosidade superficial (R_a) obtida por meio de perfilometria óptica em uma área de 736 x 480 μm^2 com amplificação de 20,5x foi utilizada para avaliar a morfologia dos filmes de DLC e DLC-MD. Os valores da rugosidade superficial dos filmes de DLC-MD e DLC estão descritos nas tabelas 4.11 e 4.12.

Tabela 4.11 - Rugosidade dos 4 diferentes filmes de DLC-MD.

Filme	Precursor	Rugosidade (nm)
1. DLC-MD (125nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	51,98
2. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (0,5g/l)	56,67
3. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	102,16
4. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₇ H ₁₆ + C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (10g/l)	22,32

Em macro escala é possível notar que a rugosidade aumenta com a incorporação das micropartículas de diamante nos filmes.

Tabela 4.12 - Rugosidade dos 2 diferentes filmes de DLC.

Filme	Precursor	Rugosidade (nm)
1. DLC	CH ₄	12,14
2. DLC	C ₂ H ₂	12,63

Os filmes de DLC se apresentaram bem homogêneos acompanhando a porosidade do substrato de silício com topografia regular.

4.2.6. Estrutura das ligações e hidrogenação

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a estrutura química dos filmes de DLC e DLC-ND. Os parâmetros obtidos pelos espectros Raman de filmes de DLC-ND e DLC como posição das bandas *D* e *G*, largura a meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) da banda *G*, razão entre as

intensidades das bandas *D* e *G* (I_D/I_G) e taxa de hidrogenação, de acordo com o precursor utilizado e a tensão de auto polarização aplicada durante o processo de deposição, estão resumidos nas tabelas 4.13 e 4.14.

Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.

Precursor	Tensão	Banda <i>D</i> (cm ⁻¹)	Banda <i>G</i> (cm ⁻¹)	FWHM (<i>G</i>) (cm ⁻¹)	I_D/I_G	[H] (%)
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ C ₅ H ₁₃ N+ ND-COOH	-800	1.344,9	1.535,9	156,7	0,25	32,8
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ ND-H	-800	1.331,4	1.531,5	155,2	0,25	34,7

A redução da razão I_D/I_G observadas nas tabelas, juntamente com o deslocamento da posição da banda *D* para maiores valores de frequência, é interpretada como um aumento nos domínios do tipo-diamante nos filmes de DLC. Para o filme de DLC-ND, pode ser deduzido que a relação sp^3/sp^2 aumentou ligeiramente com a presença das nano partículas de diamante. O teor de hidrogênio indicam a formação de filmes característicos da classe de DLC duro a-C:H (30-40%H), ver tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman dos 3 diferentes filmes de DLC.

Precursor	Tensão	Banda <i>D</i> (cm ⁻¹)	Banda <i>G</i> (cm ⁻¹)	FWHM (<i>G</i>) (cm ⁻¹)	I_D/I_G	[H] (%)
CH ₄	-800	1375,3	1539,8	157,9	0,42	31,65
CH ₄ + C ₇ H ₁₆	-800	1345,3	1537,8	151,3	0,38	39,61
C ₂ H ₄	-800	1373,9	1558,0	140,8	0,50	43,91

Quanto mais próximo de zero for a razão I_D/I_G atribuída a um filme, mais ordenada será a sua estrutura. Os grupos de ligação sp^2 tornam-se menores e topologicamente desordenados, alterando sua estrutura de anéis para configurações em cadeias conforme se avança na trajetória de amorfização no

sentido: grafite → grafite nanocristalino → filmes de carbono amorfo → filmes de carbono tetraédrico (FERRARI; ROBERTSON, 2004).

Os espectros Raman de filmes de DLC e DLC-ND produzidos a partir de diferentes precursores utilizando a mesma tensão de autopolarização podem ser visualizados na figura 4.6.

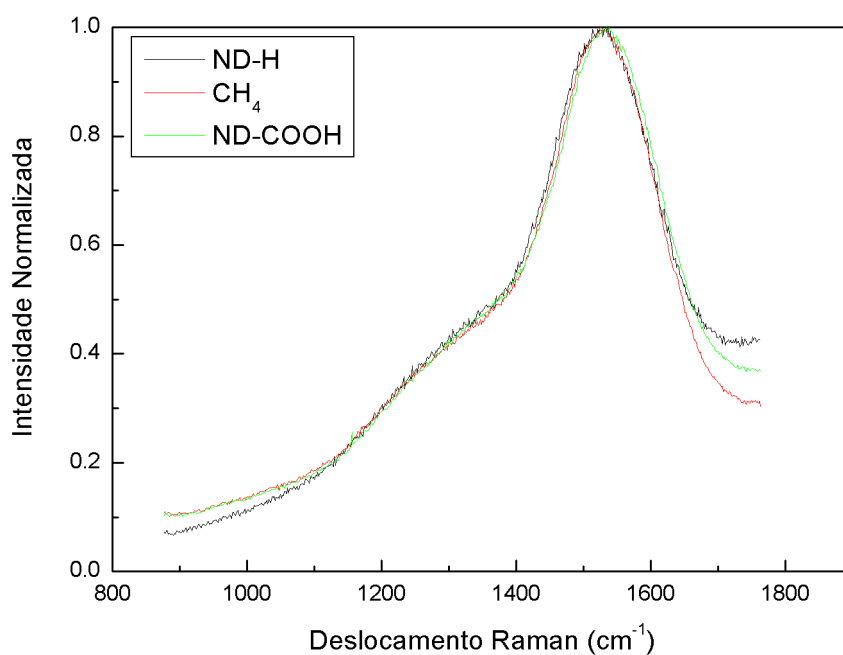


Figura 4.6 – Espectros Raman dos filmes de DLC-ND e DLC depositado com metano.

O *fitting* dos espectros Raman da figura 4.6 pode ser visto na figura 4.7.

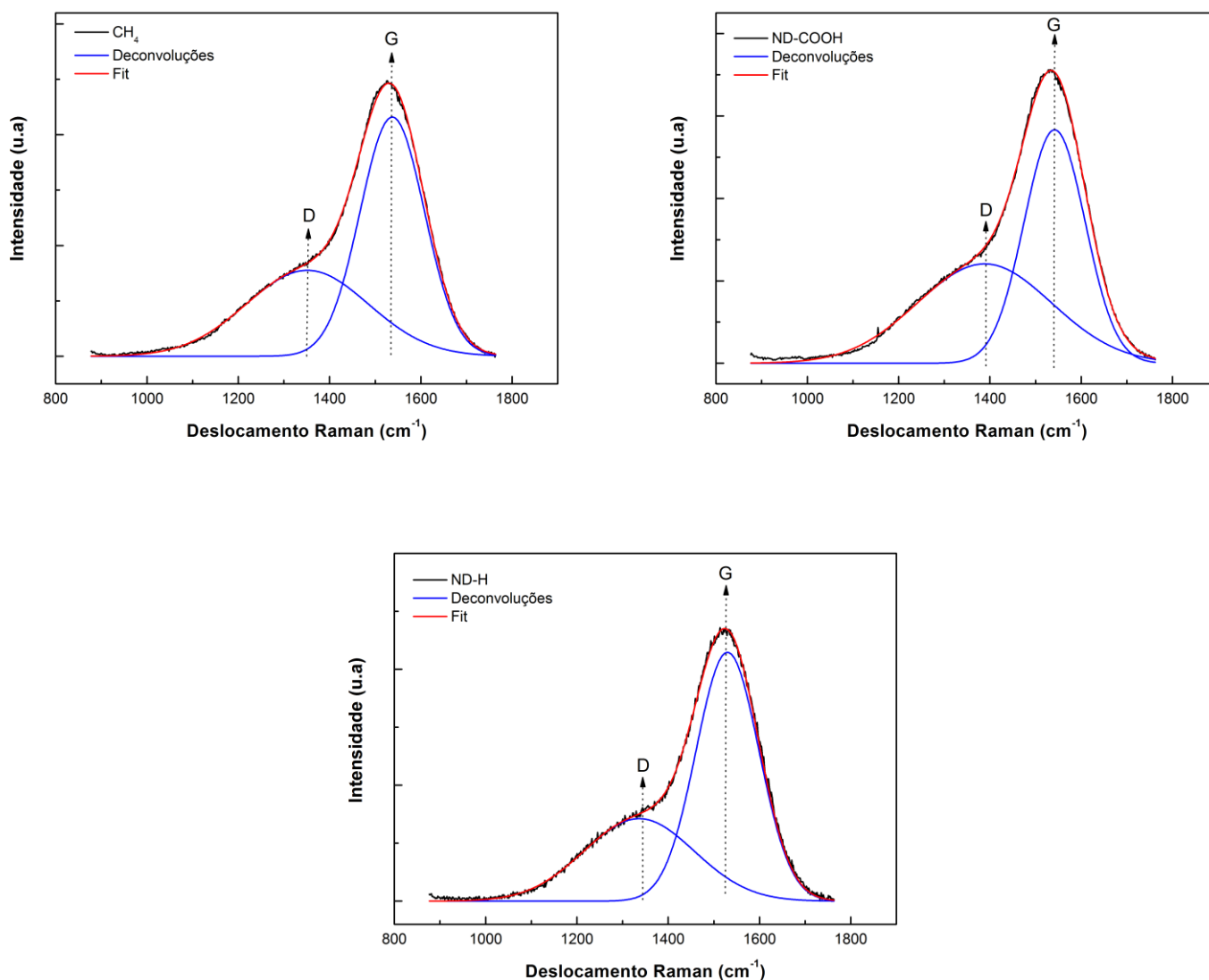


Figura 4.7 - Espectros Raman com o *fit* dos filmes de DLC e DLC-ND.

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a estrutura química dos filmes de DLC-MD. Os parâmetros obtidos pelos espectros Raman dos filmes de DLC-MD como posição das bandas *D* e *G*, largura a meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) da banda *G*, razão entre as intensidades das bandas *D* e *G* (I_D/I_G) e taxa de hidrogenação, de acordo com o precursor utilizado durante o processo de deposição, estão resumidos na tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman dos 4 diferentes filmes de DLC-MD.

Filme	Precursor	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	I _D /I _G	[H] (%)
1. DLC-MD (125nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	1.308,93	1.522,69	162,20	0,28	31,72
2. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (0,5g/l)	1.301,01	1.528,09	156,28	0,38	41,82
3. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	1.299,94	1.528,56	153,79	0,21	44,61
4. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₇ H ₁₆ + C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (10g/l)	1.310,00	1.524,02	163,22	0,31	32,12

As posições das bandas *D* e *G* na espectroscopia Raman são usadas como um indicador das propriedades dos filmes de DLC. A posição da banda *G* desloca-se para frequências menores com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes (TAMOR et al., 1994).

A espectroscopia Raman é muito mais sensível aos sítios de configuração sp^2 devido a sua maior seção de choque (CASIRAGHI et al., 2005), que aos de configuração híbrida sp^3 . Dos diferentes estudos realizados, verifica-se uma dependência da posição e da largura das bandas *D* e *G*, assim como, da razão das suas intensidades, I_D/I_G , com as propriedades mecânicas, estruturais e ópticas dos filmes de DLC.

Tanto FWHM(*G*) como a posição da banda *G* medem a desordem do material. Entretanto, FWHM(*G*) é mais sensível à desordem estrutural, enquanto que a posição da banda *G* é mais sensível à desordem topológica (CASIRAGHI et al., 2005). A desordem estrutural aumenta com o ângulo da ligação e comprimento das distorções, enquanto que a desordem topológica aumenta com o tamanho e a forma da distribuição dos aglomerados de sp^2 .

As mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas *D* e *G* podem estar ligadas às variações estruturais dos filmes, como a razão das hibridações de carbono sp^3/sp^2 e ao tamanho dos cristais nos filmes (NEMANICH et al., 1998), (SHRODER et al., 1990). A posição das bandas *D* e *G* também são usadas como um indicador das propriedades dos filmes de DLC (NEMANICH et al., 1998). A posição da banda *G* desloca-se para frequências menores com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes (CASIRAGHI et al., 2005).

4.2.7. Aderência

Os testes de resistência ao riscamento foram feitos para avaliar a adesão dos filmes de DLC e DLC-ND e os resultados revelam que os filmes ficaram bem aderidos às superfícies. Os valores de carga crítica obtidos durante o ensaio dos filmes de DLC-ND e DLC de acordo com o precursor utilizado e a tensão de auto polarização aplicada durante o processo de deposição, estão resumidos nas tabelas 4.16 e 4.17.

Tabela 4.16 - Carga crítica dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.

Precursor	Tensão	Carga crítica (N) Lixa (1200)	Carga crítica (N) Lixa (600)
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ C ₅ H ₁₃ N+ ND-COOH	-800	21	14
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ ND-H	-800	19	17

O teste foi aplicado em ambos tipos de amostras polida e lixada para verificar se a rugosidade das amostras lixadas melhora a adesão do filme ao substrato. Os valores de carga crítica das amostras polidas são maiores que as verificadas para as amostras apenas lixadas, ver tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Carga crítica dos 3 diferentes filmes de DLC.

Precursor	Tensão	Carga crítica (N) Polida	Carga crítica (N) Lixa (1200)	Carga crítica (N) Lixa (600)
CH ₄	-800	35	29	20
CH ₄ + C ₇ H ₁₆	-800	31	22	14
C ₂ H ₄	-800	27	27	23

A carga crítica é uma medida semiquantitativa da aderência do filme no substrato e o seu valor foi determinado pelo monitoramento do ponto onde ocorreu a primeira trinca no filme. A carga crítica obtida nos filmes DLC-ND (21 N) diminui em comparação com o filme de DLC (29 N) para o metano como precursor. Isto indica que a adição do solvente THF necessário para a dispersão das partículas de diamante nos filmes de DLC apresentou pequenas mudanças, como esperado, na aderência dos filmes.

Os valores de carga crítica obtidos para avaliar a adesão dos filmes de DLC-MD de acordo com o precursor utilizado estão apresentados na tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Carga crítica dos 4 diferentes filmes de DLC-MD.

Filme	Precursor	Carga crítica (N) Polida
1. DLC-MD (125nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	7,91
2. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (0,5g/l)	7,83
3. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₄ H ₈ O+ C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (2g/l)	6,50
4. DLC-MD (250nm)	C ₂ H ₂ + C ₇ H ₁₆ + C ₇ H ₁₇ N+ MD-COOH (10g/l)	9,02

Nos filmes de DLC-MD o maior valor médio de carga crítica (9,02 N) foi obtido utilizando-se o solvente de heptano (C_7H_{16}) como precursor de DLC em substituição ao solvente de THF (C_4H_8O) que em todos os casos apresentou valores inferiores. O menor valor médio de carga crítica (6,50 N) foi obtido utilizando-se a válvula agulha para a inserção da suspensão com MD-COOH dentro do reator.

A carga crítica obtida nos filmes DLC-MD (6,50 – 9,02 N) diminui em comparação com o filme de DLC (14 N) para o solvente apolar de heptano (C_7H_{16}) como precursor. Isto indica que a adição do solvente polar THF (C_4H_8O) e do hidrótopo ($C_7H_{17}N$) necessário para a dispersão das partículas de diamante nos filmes de DLC-MD apresentou pequenas mudanças na aderência e na constituição dos filmes.

Os valores de coeficiente de atrito (COF) dos filmes de DLC e DLC-ND e seus respectivos substratos estão apresentados nas tabelas 4.19 e 4.20.

Tabela 4.19 - Coeficiente de atrito (COF) dos 2 diferentes filmes de DLC-ND.

Precursor	COF DLC-ND Lixa (1200)	COF Substrato Lixa (1200)	COF DLC-ND Lixa (600)	COF Substrato Lixa (600)
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ C ₅ H ₁₃ N+ ND-COOH	0,14	0,42	0,16	0,45
CH ₄ + C ₄ H ₈ O+ ND-H	0,17	0,41	0,14	0,41

Tabela 4.20 - Coeficiente de atrito (COF) dos 3 diferentes filmes de DLC.

Precursor	COF DLC Polida	COF Substrato Polida	COF DLC Lixa (1200)	COF Substrato Lixa (1200)	COF DLC Lixa (600)	COF Substrato Lixa (600)
CH ₄	0,10	0,40	0,12	0,43	0,12	0,42
CH ₄ + C ₇ H ₁₆	0,12	0,43	0,13	0,45	0,15	0,44
C ₂ H ₄	0,12	0,45	0,14	0,42	0,16	0,45

4.3. Síntese dos resultados experimentais

Apos as análises, pode-se resumir que:

- a) O filme de DLC (C₇H₁₆) apresentou a maior espessura média de todos os filmes, devido à presença de maior quantidade de precursores de hidrocarboneto (C_xH_y), **apolar**, que geram os radicais livres (CH_x) durante o plasma necessários para a formação do filme;
- b) A tensão residual do filme de DLC-ND (ND-COOH) é maior que do filme de DLC (C₇H₁₆), possivelmente devido à presença de oxigênio oriunda do solvente **polar** THF (C₄H₈O) e das nano partículas;
- c) Os valores de carga critica dos filmes de DLC-ND são menores que os verificados para os filmes de DLC;
- d) Coeficientes de atrito do DLC-ND (ND-COOH) e DLC (C₇H₁₆) têm valores 0,14 e 0,13 respectivamente nas amostras lixadas (1200);
- e) Filmes depositados com metano e heptano (C₇H₁₆), solvente **apolar**, apresentaram melhores propriedades tribológicas que os filmes depositados com o solvente **polar** THF (C₄H₈O).

f) O menor valor de rugosidade e o maior valor de carga crítica foi alcançado utilizando o heptano (C_7H_{16}) como solvente para o filme de DLC-MD, ver figura 4.8.

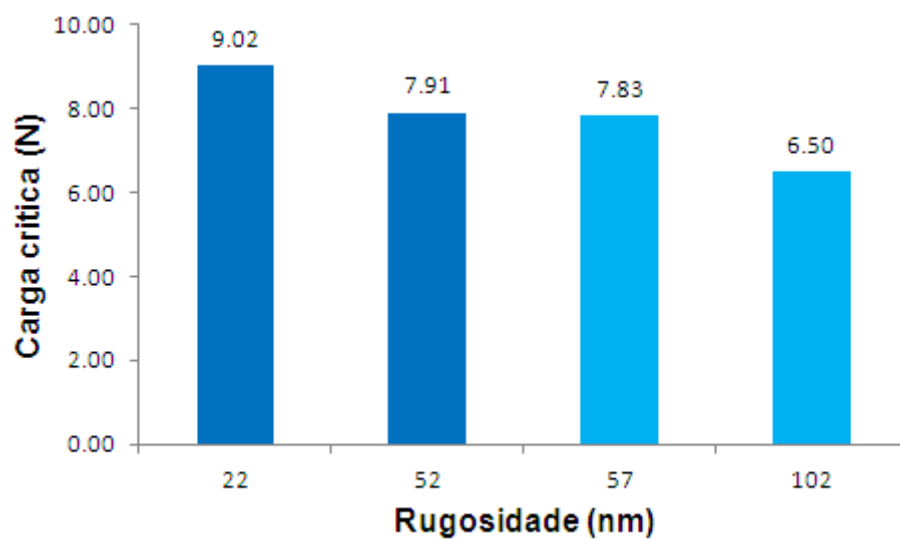


Figura 4.8 – Carga crítica e rugosidade dos filmes de DLC-MD.

5. CONCLUSÃO

As conclusões a seguir estão separadas por blocos de acordo com os principais resultados desta tese:

Dispersão do ND e MD em meio líquido

Material de natureza polar somente pode ser dissolvido em meio da mesma natureza polar. A metodologia desenvolvida para a dispersão do ND funcionalizado ND-COOH (**polar**) com solvente THF de fórmula química C_4H_8O (**polar**) e hidrótopo n-pentilamina fórmula química $CH_3(CH_2)_4NH_2$ (**polar**) alcançou estabilidade apresentando apenas 1 fase na solução (sem decantação) e reduzindo consideravelmente o tamanho dos seus aglomerados.

Filmes de DLC-ND e DLC-MD

As soluções preparadas a partir de solvente polar THF (C_4H_8O) são adequadas para a dispersão do ND e MD funcionalizados, entretanto, o oxigênio contido principalmente no solvente compete com a deposição de íons de carbono no substrato de modo a enfraquecer e fragilizar o filme depositado.

Todos os resultados obtidos de filmes de DLC-ND e filmes de DLC-MD depositados a partir de solvente **polar** THF (C_4H_8O) possuem qualidade inferior aos filmes de DLC depositados a partir de hidrocarbonetos como o heptano (C_7H_{16}) solvente **apolar**. Os resultados demonstram que as propriedades tribológicas dos filmes de DLC-MD depositados podem aumentar significativamente quando o solvente de heptano (C_7H_{16}) **apolar** foi substituído pelo solvente **polar** THF (C_4H_8O).

Não foi encontrado em literatura até o momento deposição de filme de DLC a partir de solvente polar THF (C₄H₈O). Não houve formação de filme de DLC quando a deposição foi feita somente com solvente **polar** de THF (C₄H₈O). Isso sugere que de alguma maneira não relatada em literatura o oxigênio contido no solvente afeta as reações de dissociação e ionização do hidrocarboneto (C_xH_y), exemplificando pelo CH₄, necessário para formação do filme.

Os radicais livres gerados pelo plasma na dissociação do gás ou solvente são responsáveis pela formação do filme. Isso é válido para precursores apolares como hidrocarbonetos (C_xH_y) conforme já relatado na fundamentação teórica desta tese. Precursores apolares como hidrocarbonetos (C_xH_y) resultam em um filme mais íntegro, homogêneo e com menor porosidade. Um esquema de 3 tipos de soluções precursoras de filme de DLC-ND pode ser visto na figura 5.1.

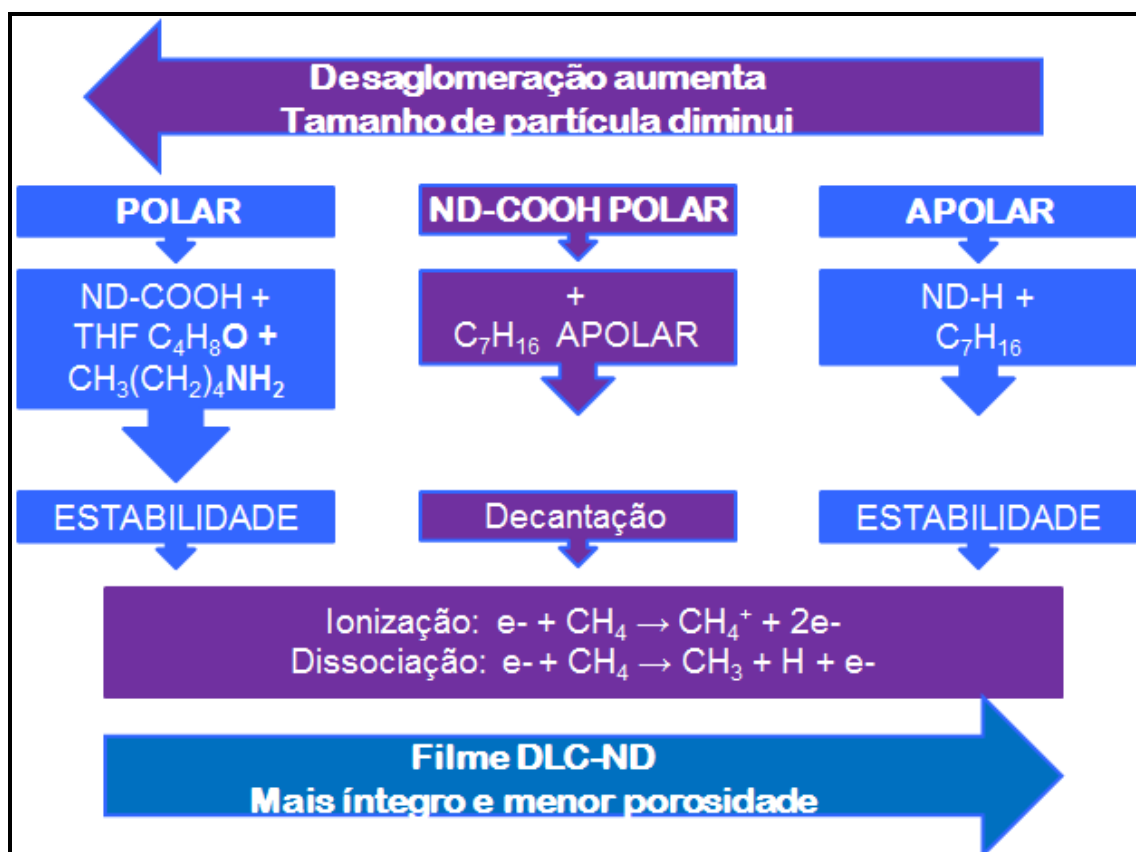


Figura 5.1 - Representação esquemática de 3 tipos de soluções precursoras de filme de DLC-ND.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos nesta tese, é válido destacar algumas sugestões para prosseguimento desta linha de pesquisa:

- a) Intensificar os 2 tipos de funcionalizações da ND: Primeiramente ND-COOH e posteriormente ND-H.
- b) Atingir maiores valores de potencial zeta ($\geq \pm 30$) para diminuir o tamanho dos aglomerados do ND e alcançar estabilidade coloidal em meio polar (H_2O , C_xH_yO p. ex.).
- c) Utilizar apenas solvente de hidrocarboneto apolar C_xH_y como solução precursora de filme DLC-ND para obtenção de filmes bem estruturados e íntegros.
- d) Aplicar ultrassom durante a deposição do filme para intensificar a dispersão do ND funcionalizada na solução coloidal e conseqüentemente obter filme de DLC-ND com nano partículas distribuídas em sua estrutura de forma mais homogênea.
- e) Investigar o efeito da introdução do ND na estrutura do filme de DLC avaliando a resistência ao desgaste dos filmes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEKSENSKII, A. E.; BAIDAKOVA, M. E.; VUL' A. Y.; SIKLIKSKII, V. I. Nanodiamonds: applications in biology and nanoscale medicine. *Phys. Solid. Stat.* v. 41, 668-671, 1999.
- AMARAL, M.; SALGUEIREDO, E.; OLIVEIRA, F.J.; FERNANDES, A.J.S.; COSTA, F.M.; SILVA, R.F. NCD by HFCVD on a Si₃N₄-bioglass composite for biomechanical applications, *Surface Coatings Technology*, v. 200, p. 6409 – 6413, 2006.
- ANDERS, A. *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000.
- ANGUS J.C.; HAYMAN C.C. Low-pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases. *Science*, v. 241, 913-921, 1988.
- BERNI, E. *Preparação e caracterização de micro/nanopartículas poliméricas contendo amitraz e fluazuron*. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 2011.
- BETANZO, C.R. *Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e microssistemas*. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia) - FEEC/UNICAMP, 2003.
- BONETTI, L.F. *Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais*. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico Aeronáutico (ITA), São José dos Campos, 2008
- BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. *Engineering materials: properties and selection*. 9. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2010.
- CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, v. 72, p. 85401, 2005.
- CHOU, C. C.; LEE, S. H. Tribological behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy. *Wear*, v. 269, p. 757–762, 2010.

COSTA, R. P. C. *Estudo da lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica*. 2010. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Sensores e Materiais). - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38MFLSP>>. Acesso em: 19 jul. 2016.

DOLMATOV, V. Yu, Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications. *Russ. Chem. Rev.*, v.70, p. 607-626, 2001.

DYER, J. R. *Applications of absorption spectroscopy of organic compounds*. New Jersey: Prentice-Hall, 1965.

EWING, G. W. *Instrumental methods of chemical analysis*. 5. ed. McGraw-Hill, 1985.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physics Review B*, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 362, p. 2477-2512, 2004.

GONÇALVES, P. A. R. *Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes à base de carbono*. 2012. 193 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.17.19.10-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CA9SRH>>. Acesso em: 19 jul. 2016.

GREINER, N. R.; PHILIPS, D. S.; JOHNSON, J. D.; VOLK, F. Diamonds in detonation soot. *Nature*, v. 333, p. 440-442, 1988.

IVANOV, M. G., PAVLYSHKO, S. V., IVANOV, D. M., PETROV, I. & SHENDEROVA, O. Synergistic compositions of colloidal nanodiamond as lubricant-additive. *J. Vac. Sci. Technol.* v. B 28, p. 869–877, 2010.

JACOB W.; MOLLER W. On the structure of thin hydrocarbon films. *Appl. Phys. Lett.* V.63, n.13, p.1771-1773, 1993.

KATO, T.; LIN, W. M.; OSAWA, E. Lubrication property of single-digit-nanodiamond in an aqueous colloid. *J. Jpn. Soc. Tribol.* v. 54, p. 122–129, 2009.

KRUGER, A. *Carbon materials and nanotechnology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010.

KRUGER, A. The structure and reactivity of nanoscale diamond. *J. Mater. Chem.*, v.18, p.1485-1492, 2008.

KRUGER, A.; OZAWA, M.; KATAOKA, F.; FUJINO, T.; SUZUKI, Y.; ALEKSENSKII, A. E.; VUL', A. Y.; OSAWA, E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration. *Carbon*, v. 43, p. 1722-1730, 2005.

LI C.C.; HUANG C.L. Preparation of clear colloidal solutions of detonation nanodiamond in organic solvents, Colloids and Surfaces. *Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 353, p. 52–56, 2010.

LIAN, G. D, DICKEY, E.C.; UENO, M.; SUNKARA, M.K. Nanocrystalline diamond in Ru-doped DLC films. *Microscopy and Microanalysis*, v. 8, p.1146, 2002.

LIEBERMANN, M.A.; LICHTENBERG A.J. *Principles of plasma discharges and materials processing*. New Jersey: Wiley, 2005.

LIU, Y.; GU, Z. N.; MARGRAVE, J. L.; KHABASHESKU, V. N. Functionalization of nanoscale diamond powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and amino acid-nanodiamond derivatives. *Chem. Mater.* v.16, p. 3924-3930, 2004.

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

MATSUMOTO, N.; JOLY-POTTUZ, L.; KINOSHITA, H.; OHMAE, N. Application of onion-like carbon to micro and nanotribology. *Diamond Relat. Mater.* v.16, p. 1227–1230, 2007.

MCKENZIE D.R., Tetrahedral bonding in amorphous carbon *Rep. Prog. Phys.* v.59, p.1611-1664, 1996.

MOCHALIN, V. N.; SHENDEROVA, O.; HO, D.; GOGOTSI, Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, v.7, n.1, p.11-23, 2012.

MOORE, L.; GROBÁROVÁ, V.; SHEN, H.; MAN, H.B.; MÍČOVÁ, J.; LEDVINA, M.; STURSA, J.; NESLADEK, M.; FIŠEROVÁ, A.; HO, D.; Comprehensive interrogation of the cellular response to fluorescent, detonation and functionalized nanodiamonds. *Nanoscale*, v.6, n. 20, p.11712-21, 2014.

MORRISON, M.L.; BUCHANAN, R.A.; LIAW, P.K.; BERRY, C.J.; BRIGMON, R.; RIESTER, L.; JIN, C.; NARAYAN, R.J. Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike carbon-metal composite films. *Diamond Relat. Mater.* v.15, p. 138-146, 2006.

MORRISON, M.L.; BUCHANAN, R.A.; LIAW, P.K.; BERRY, C.J.; BRIGMON, R.; RIESTER, L.; JIN, C.; NARAYAN, R.J. Electrochemical and antimicrobial properties of diamond-like carbon-metal composite films. *Diamond Related Mater*, v.15, p.138–146, 2006.

NAPPER, D. H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. London: Academic Press, 1983.

NEMANICH, R.J.; GLASS, J.T.; LUCOVSKY, G.; SHRODER, R.E. Raman-Scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin-films. *Journal of Vacuum Science and Technology A - Vacuum Surfaces and Films*, v. 6, p. 1783-1787, 1988.

NESTERENKO, P. N.; FEDYANINA, O. N.; VOLGIN, Y. V. Microdispersed sintered nanodiamonds as a new stationary phase for high-performance liquid chromatography. *Analyst*, v.132, p.403-405, 2007.

NGUYEN S.V. Plasma-assisted chemical vapor deposition. In: SESHAN, K. (ed.). *Handbook of thinfilm deposition processes and techniques* - principles, methods, equipment and applications. Park Ridge, NJ: Ed., Noyes Publications, 1988. p. 112-141.

OHRING M. *The materials science of thin films* . San Diego: Academic Press, 2002.

OSSWALD, S.; YUSHIN, G.; MOCHALIN, V.; KUCHEYEV, S. O.; GOGOTSI, Y., Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J. Am. Chem. Soc.* v.128, p.11635-11642, 2006.

OZAWA, M.; INAGUMA, M.; TAKAHASHI, M.; KATAOKA, F., KRUGER, A., OSAWA, E., Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids. *Adv. Mater.* v.19, p. 1201-1206, 2007.

PIERSON, H. O. *Handbook of chemical vapor deposition, principles, technology and applications*. Noyes Publications, 1992.

RADI, P.A. *Estudos de fenômenos tribológicos em materiais carbonosos*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.

RAMANATHAN, T.; FISHER, F. T.; RUOFF, R. S.; BRINSON, L. C. Amino functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. *Chemistry of Materials*, v.17, p.1290-1295, 2005.

ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, v. 37, n. 4-6, p.129-281, 2002.

SCHATZEL K., Light scattering-diagnostic methods for colloidal dispersions. *Advances in colloid and interface science*, v.46, p. 309-332, 1993.

SCHRAND, A. M.; HUANG, H. J.; CARLSON, C.; SCHLAGER, J. J.; OSAWA, E.; HUSSAIN, S. M.; DAI, L. M. Are diamond nanoparticles cytotoxic? *J. Phys. Chem. B*, v.111, n.1, p 2–7, 2007.

SHRODER, R.E.; NEMANICH, R.J.; GLASS, J.T. Analysis of the composite structures in diamond thin-films by Raman-spectroscopy. *Physical Review B*, v. 41, p. 3738-3745, 1990.

SILVA, S.R.P.; ROBERTSON, J.; MILNE, W.I.; AMARATUNGA, G.A.J. Deposition mechanism of diamond-like carbon. In: *Amorphous carbon: state of the art*. Singapore: World Scientific Publishing, 1998. P. 32-45.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*. 5. ed. John Wiley, New York, 1991.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., *Spectrometric identification of organic compounds*. 5th ed. New York: John Wiley, 1991.

SPEAR, K.E.; DISMUKES, J. P. *Synthetic diamond emerging CVD, science and technology*. John Willey & Sons, 1993.

STONEY, G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, v. 82, n. 553, p. 172-175, 1909. Disponível em:
<<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/82/553/172.short>>. 31

TAMOR, M.A.; VASSELL, W.C. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films. *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 6, p. 3823–3830, 1994.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; RODRIGUES, G.C.; FERNANDES, J.A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; RADI, 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, 2007.

TSUBOTA, T.; TANII, S.; ISHIDA, T.; NAGATA, M.; MATSUMOTO, Y., Composite electroplating of Ni and surface-modified diamond particles with silane coupling reagent. *Diamond Relat. Mater.* 14, 608-612, 2005.

WANG, Q.; YU, H.; ZHONG, L.; LIU, J.; SUN, J.; SHEN, J. Incorporation of silver ions into ultra thin titanium phosphate films: In situ reduction to prepare silver nanoparticles and their antibacterial activity. *Chemistry of Materials*, v.18, n. 7, p. 1988-1994, 2006.

YUEN, S. M.; MA, C. C. M.; LIN, Y. Y.; KUAN, H. C. preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube polyimide composite. *Composites Science Technology*, v.67, p. 2564-2573, 2007.

YUSHIN G. N.; OSSWALD, S.; PADALCO, V.I.; BOGATYREVA, G.P.; GOGOTSI, Y. Effect of sintering on structure of nanodiamond. *Diamond Relat. Mater.*, v.14, n.10, p.1721-1729, 2005.

ZANG, J. B.; WANG, Y. H.; ZHAO, S. Z.; BIAN, L. Y.; LU, J., Electrochemical properties of nanodiamond powder electrodes. *Diamond & Related Materials*, v.16, p.16-20, 2006.

ZHANG, Q. X.; NAITO, K.; TANAKA, Y.; KAGAWA, Y. Grafting polyimides from nanodiamonds. *Macromolecules*, v.41, n. 3, p 536–538, 2007.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 Trabalhos apresentados em congressos

CORCUERA, V.C.; SIMONETTI, E.A.N.; CÂMARA, I.E.U.; MACHADO, J.P.B.; THIM G.P.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Nanodiamond Colloidal Solution as Precursor for DLC Films Deposition. In: 13th International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition (PBI&D), 2015, Buenos Aires. 13th International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2015.

CORCUERA, V.C.; CAMARA, I.E.U; BERNI, E.; BARBOSA, G.S.G.; Martins, G.V. ; MACHADO, J.P.B.; TRAVA-AIROLDI, V.J. . Preparation of colloidal solution of nanodiamond as precursor for deposition of DLC films. In: 8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACES, COATINGS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (NANOSMAT), 2013, Granada. Proceedings 8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACES, COATINGS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, 2013. v. 1.

CORCUERA, V.C.; BEPE, A.M.; MARTINS, G.V.; SILVA, G.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT E.J. Deposição de filmes de DLC (Diamond Like Carbon) sobre ligas de titânio para aplicações espaciais. In: XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2012, São José dos Campos. Proceedings XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo, 2012. v. 1.

MARIANO, S.F.M.; **CORCUERA, V.C.;** PILLACA, E.J.D.M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R.M.; TRAVA-AIROLDI, V.J.. *Pretreatments for enhancement of DLC films deposition inside AISI304 tubes.* In: E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014, Lille. E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014.

A.2 Menção honrosa - Trabalho apresentado em congresso

Menção Honrosa ao melhor trabalho na forma de pôster do Symposium G Carbon- or nitrogen-containing nanostructured thin films concedido pela European Materials Research Society e Comitê Organizador ao trabalho: **Pretreatments for enhancement of DLC films deposition inside AISI304 tubes**, apresentado no E-MRS 2014, em Lille, França.