

RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE DLC DEPOSITADOS SOBRE ACEROS AISI 304 Y AISI 1020

Gil Capote^{1*}, Gil C. Mastrapa², Jhon J. Olaya³

1: Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Carrera 45, No 26-85 – Edificio Uriel Gutiérrez, Bogotá D.C., Colombia. 2: Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, Rua Marques de São Vicente, 225, Gávea, Rio de Janeiro, Brasil. 3: Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Carrera 45, No 26-85 – Edificio Uriel Gutiérrez, Bogotá D.C., Colombia.

*e-mail: gcapoter@unal.edu.co



RESUMEN

En este trabajo se produjeron películas de DLC (*Diamond-like Carbon*) sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020. Las películas fueron depositadas utilizando la técnica de descarga en plasma DC-pulsada PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) empleando hexano (C_6H_{14}) como gas precursor. Con el objetivo de elevar la adherencia de las películas a los sustratos de acero, una intercapa de silicio amorfo fue depositada utilizando la misma técnica de deposición y gas silano (SiH_4) como precursor. Las películas de DLC fueron caracterizadas a través de sus propiedades mecánicas y tribológicas, así como de su resistencia a la corrosión.

Los resultados experimentales demostraron que la utilización de la intercapa de silicio amorfo aumenta considerablemente la adherencia de las películas a los sustratos de acero. Un aumento considerable en la dureza permitió la disminución del coeficiente de fricción y un incremento a la resistencia al desgaste, así como un aumento de la resistencia a la corrosión en la superficie de los aceros.

Palabras Claves: DLC, PECVD, tribología, corrosión, aceros.

WEAR AND CORROSION RESISTANCE OF DLC COATINGS DEPOSITED ON AISI 304 AND AISI 1020 STEELS

ABSTRACT

In this work, DLC films were produced on AISI 304 stainless steel and AISI 1020 carbon steel substrates. The films were deposited using the pulsed - DC discharge PECVD technique and hexane (C_6H_{14}) as a precursor atmosphere. With the aim of improving the adhesion, an interlayer of amorphous silicon was deposited using the same deposition technique and silane gas (SiH_4) as precursor. The mechanical and tribological properties, as well as corrosion resistance, were determined in the DLC films.

The experimental results showed that the use of the amorphous silicon interlayer significantly increases the adhesion of the films on steel substrates. The high films hardness values allowed the reduction of the friction coefficient and increased wear resistance. The corrosion resistance of the steel surfaces also was improved.

Keywords: DLC, PECVD, tribological, corrosion, steels.

1. INTRODUCCIÓN

Películas de *Diamond-like Carbon* (DLC) han sido obtenidas utilizando plasmas producidos en atmósferas ricas en hidrocarburos [1]. Dentro de estos materiales se puede producir carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) a través de la descomposición de hidrocarburos, con una microestructura compuesta por aglomerados con enlaces sp^2 interconectados por átomos de carbono con enlaces sp^3 . Las propiedades mecánicas de las películas, así como importantes propiedades electrónicas, pueden ser predeterminadas variando la relación entre los enlaces sp^3/sp^2 [1].

La deposición de películas de a-C:H puede ser realizada empleando varias técnicas de deposición química en fase vapor (CVD), métodos de erosión catódica, de descarga por arco, por láser pulsado y por deposición asistida por haz de iones, principalmente [1]. La síntesis por plasma es una forma versátil de obtener películas protectoras de DLC con diferentes propiedades. Estas películas están siendo muy utilizadas en procesos industriales debido a sus atrayentes propiedades mecánicas y tribológicas, tales como: elevada dureza y módulo de elasticidad, alta resistencia al desgaste y a la corrosión química, bajo coeficiente de fricción y transparencia óptica.

La principal limitación que presentan las películas protectoras duras de DLC para aplicaciones industriales está dada por la relativa baja adherencia de las mismas sobre superficies metálicas, causada por la alta tensión compresiva del material [2-5]. Con el objetivo de disminuir ese efecto y obtener una alta adherencia de las películas de DLC en aceros, una fina intercapa de silicio amorfo ha sido depositada como interface utilizando la técnica de descarga en plasma PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) y el gas silano (SiH_4) como precursor [6-11]. Esta intercapa causa un gradual cambio en el coeficiente de dilatación térmica y contribuye a disminuir el efecto de la tensión total compresiva de la película.

En este trabajo son presentados los resultados obtenidos de la deposición de películas protectoras duras y adherentes de DLC en superficies de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020. Las películas fueron depositadas utilizando la técnica de descarga en plasma DC-pulsada bipolar PECVD y hexano (C_6H_{14}) como gas precursor. Una

intercapa de silicio amorfo fue depositada utilizando la misma técnica de deposición y gas silano con el objetivo de elevar la adherencia de las películas a los sustratos de aceros. Las películas de DLC fueron caracterizadas a través del estudio de sus propiedades mecánicas y tribológicas, así como del comportamiento de la resistencia a la corrosión en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato durante el crecimiento.

Un aspecto importante a resaltar en el trabajo es la metodología seguida para la deposición de la intercapa de silicio amorfo. La síntesis de la intercapa se realizó utilizando tres etapas, en las cuales se combinó la variación de la presión del gas silano, la tensión aplicada a los sustratos y finalmente mezclando el gas precursor silano con el hexano. Otro aspecto importante del trabajo fue el empleo del gas hexano como gas precursor en la deposición de las películas de DLC. El estudio de las propiedades de las películas de DLC depositadas utilizando este precursor es importante una vez que el hexano por tener una alta presión de vaporización acepta la dilución de otros hidrocarburos y pudiera ser utilizado para la dilución de nanopartículas. La incorporación de nanopartículas en las películas de DLC, y por consiguiente la modificación de sus propiedades, está siendo muy empleada en estudios donde se requiere de propiedades específicas de las películas, especialmente para aplicaciones en la industria médico-farmacéutica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas de DLC y la intercapa de silicio amorfo fueron depositadas utilizando un sistema DC-pulsado PECVD modificado, en el cual se emplea una fuente de corriente DC-pulsada bipolar y asimétrica [11]. La forma de los pulsos emitidos por la fuente consiste en un pulso positivo constante de 40 V, seguido de un pulso negativo variable en amplitud. Como gases precursores fueron utilizados hexano y silano, respectivamente.

Los sustratos de acero AISI 304 y AISI 1020 fueron pulidos y limpiados ultrasónicamente en un baño de acetona antes de ser colocados en la cámara de deposición. Adicionalmente, sustratos de Si(100) fueron usados con la finalidad de medir la tensión de las películas depositadas. Los sustratos fueron colocados sobre el cátodo donde se aplicó la tensión de autopolarización negativa. Antes de comenzar el proceso de deposición, un plasma de argón fue

aplicado durante 30 minutos para remover posibles impurezas en las superficies de los aceros. Con el objetivo de incrementar la adherencia de las películas de DLC sobre los sustratos metálicos, una intercapa de silicio amorfo de aproximadamente 300 nm de espesor fue depositada siguiendo los siguientes pasos: (1) plasma de silano por 10 minutos con presión de 3 Pa y una tensión aplicada de -4 kV; (2) plasma de silano por 20 minutos a una presión de 7 Pa y -800 V; (3) plasma de silano y hexano (disminuyendo gradualmente el flujo de silano y aumentando el de hexano) por 30 minutos a una presión de 7 Pa y -800 V de tensión. Las películas de DLC fueron crecidas con hexano a una presión de 7 Pa hasta un espesor de aproximadamente 2 μm . Con el objetivo de estudiar las propiedades de las películas de DLC, la tensión de autopolarización aplicada al cátodo fue variada ajustando la salida de la fuente entre -500 V y -1400 V.

La tensión total compresiva de las películas de DLC fue determinada utilizando la medida de la curvatura del sistema recubrimiento-sustrato de silicio antes y después de la deposición con un perfilómetro y aplicando la ecuación de Stoney [12]. Esta medida fue realizada utilizando sustratos de silicio debido a que sus superficies son más lisas y regulares que las de los aceros, facilitando la medición que se realiza con el perfilómetro. La intercapa de silicio amorfo también fue depositada sobre los sustratos de silicio, por lo que la interface intercapa-película de DLC es la misma que si se depositara sobre los aceros. La dureza de las películas fue determinada utilizando un nanoindentador Hysitron TI 750 TM con una punta Vickers. La carga máxima aplicada fue de 10 mN y al menos 10 medidas válidas fueron realizadas en cada muestra. En todas las mediciones la profundidad alcanzada por la punta no traspasó el 10% del espesor de la película para evitar la interferencia del sustrato en la medida. El valor de la dureza fue determinado siguiendo la metodología descrita por Oliver y Pharr [13].

La rugosidad (R_a) de las películas fue medida utilizando la técnica de microscopía láser confocal de barrido. Un microscopio LSM 700 con un láser de estado sólido con longitud de onda de 405 nm fue usado. El área de superficie analizada fue de 120 x 120 μm . El coeficiente de fricción y la tasa de desgaste fueron determinados empleando un tribómetro CETR UMT-2M-110 y la técnica de

ball-on-disk, usando modo rotativo y en condiciones ambientales (20 °C, 40% HR). Las mediciones fueron realizadas a una velocidad de rotación de 10 mm/s y manteniendo la carga aplicada constante en 4 N. Una bola de acero inoxidable y los sustratos de acero recubiertos con las películas de DLC fueron usados en este par tribológico. La tasa de desgaste fue determinada utilizando la ley de Archard [14].

El grado de adherencia de las películas de DLC a los sustratos de acero fue determinado midiendo la carga crítica con la técnica de rayado con un equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester. Se empleó un indentador Rockwell C 200 μm de radio, con una carga desde 1 a 20 N, manteniendo la velocidad de desplazamiento constante en 0.1 mm/s. La carga crítica fue determinada como el valor de carga aplicada para la cual la película comienza a ser arrancada del sustrato, medida a través de un sensor acústico.

La resistencia a la corrosión de las películas de DLC depositadas a diferentes tensiones de autopolarización del sustrato fue evaluada utilizando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica. Estos ensayos se realizaron con un potenciostato GAMRY reference 600 a temperatura ambiente en solución de NaCl al 3,5%, potencial inicial de -0,3 V y potencial final de 0,4 V con respecto al potencial de corrosión, con velocidad de barrido de 0,5 mV/s y área de la muestra expuesta a la solución de 0,159044 cm^2 . Los ensayos se realizaron siguiendo las recomendaciones dadas en la norma ASTM G5 y se empleó un contraelectrodo de grafito de alta pureza y un electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE-Saturated Calomel Electrode).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las tensiones compresivas de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización (V_b) aplicada a los sustratos son presentadas en la Figura 1. Valores de tensión compresiva entre 0,6 – 1,2 GPa fueron determinados, siendo las tensiones mayores en las películas depositadas utilizando valores negativos de V_b mayores. Como ha sido demostrado en trabajos anteriores [1,10,15], con el aumento de V_b se obtienen películas de DLC menos hidrogenadas y consecuentemente más tensionadas y más duras. Los valores de tensión compresiva determinados en estas películas son significativamente menores a los obtenidos en

películas depositadas sin la utilización de la interface de silicio amorfo y por técnicas convencionales de PECVD (~3,5 GPa), como ha sido reportado en previos estudios [10,15,16].

La Figura 2 muestra los valores de dureza en las películas producidas en función de la tensión de autopolarización aplicada a los sustratos. Dos grupos de resultados pueden ser observados: (1) películas de DLC con elevada dureza (≥ 20 GPa) y (2) películas hidrogenadas con características poliméricas y menor dureza (≤ 15 GPa). Estos resultados muestran que para valores negativos mayores de V_b (entre -800 V y -1100 V), y consecuentemente mayores energías de bombardeo iónico, es posible inducir la formación de átomos de carbono enlazados a través de hibridaciones sp^3 [1,17,18], favoreciendo el crecimiento de películas de DLC con alta dureza. En las películas depositadas con valores negativos de V_b mayores a -1200 V, donde la energía de los iones de bombardeo es aún mayor, se observa una disminución en la dureza. Estos resultados sugieren que solamente un estrecho rango de energías de los iones en el plasma favorece la deposición de películas de DLC con las mejores propiedades mecánicas, tal como fue sugerido en trabajos anteriores [18,19].

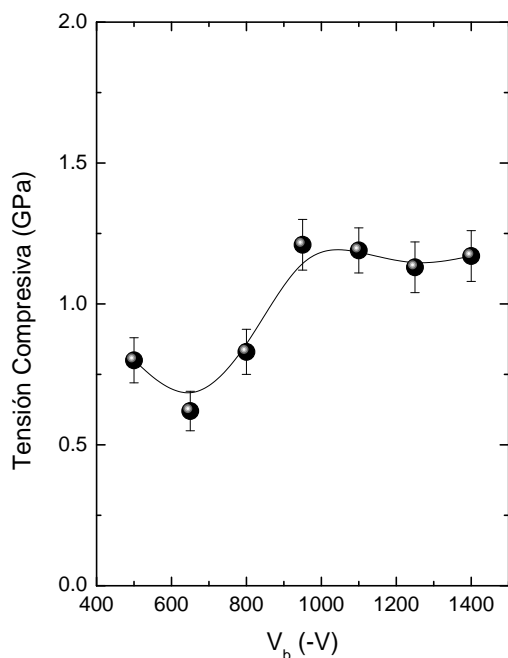


Figura 1. Tensión total compresiva de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

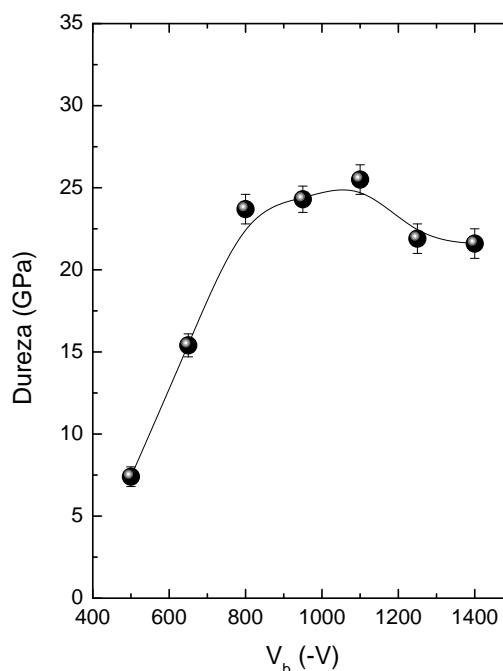


Figura 2. Dureza de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

Las rugosidades de las superficies de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada a los sustratos se muestran en la Figura 3. Bajos valores de rugosidad, entre 85 – 120 nm, fueron determinados en todas las superficies de las películas. No obstante, los valores más elevados se observan en las películas que fueron depositadas utilizando las mayores tensiones negativas de autopolarización (-1250 V y -1400 V). Este comportamiento posiblemente se deba a un bombardeo más energético, que favorece un proceso de erosión en la superficie de esas películas.

Los coeficientes de fricción (COF) en función de la tensión de autopolarización aplicada a los sustratos durante la deposición se muestran en la Figura 4. Todos los coeficientes de fricción determinados son inferiores a 0,1 para las películas depositadas con valores negativos de V_b menores a -1100 V. Valores mayores de COF (0,12 y 0,13) fueron obtenidos en las películas depositadas usando mayores V_b (-1250 V y -1400 V). Estos resultados se relacionan bien con las mediciones de la rugosidad de las superficies, es decir, las muestras más rugosas presentan mayor COF como consecuencia de un bombardeo más energético, que favorece un proceso de erosión en la superficie de esas películas.

Similares resultados fueron obtenidos en trabajos anteriores cuando una bola de acero es deslizada sobre una superficie recubierta con películas de DLC [20,21]. Esta significativa disminución en los coeficientes de fricción de superficies metálicas recubiertas con películas de DLC es muy atrayente para su utilización en aplicaciones industriales.

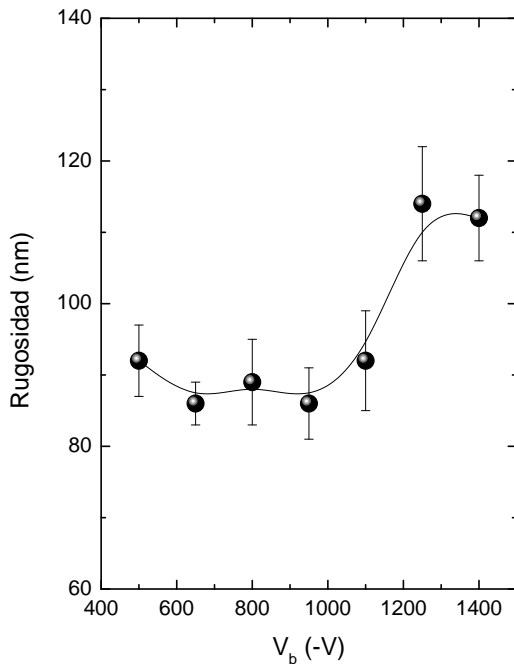


Figura 3. Rugosidad de la superficie de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

En la Figura 5 se presentan las tasas de desgaste calculadas en función de la tensión de autopolarización. Pequeños valores de tasas de desgaste (menores a $1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) fueron determinados en las películas de DLC depositadas empleando tensiones de autopolarización entre -800 V y -1100 V. Estas películas corresponden a las que presentan características más marcadas de DLC, tal como fue mostrado en el estudio de sus propiedades mecánicas. Para los recubrimientos que presentan características poliméricas (depositados usando -500 V y -650 V) mayores tasas de desgaste fueron obtenidas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las medidas de dureza, donde en estas películas la dureza es menor. En las películas depositadas con tensiones de -1250 V y -1400 V, las cuales presentan mayor rugosidad en su superficie y mayor coeficiente de fricción, el desgaste fue mayor. Es muy probable que en estas películas que

fueron depositadas con altas energías de bombardeo iónico se favorezcan las características gráficas en el material que reducen su resistencia al desgaste. Estos resultados refuerzan la interrelación que existe entre la rugosidad, el coeficiente de fricción y el desgaste en superficies. Los resultados obtenidos en este estudio son similares a los presentados en estudios de películas de DLC cuando una fuerza de 5 N y una velocidad de deslizamiento de 10 mm/s son utilizadas [22]. Esta elevada resistencia al desgaste mecánico de las películas de DLC también es atrayente para su utilización en aplicaciones industriales.

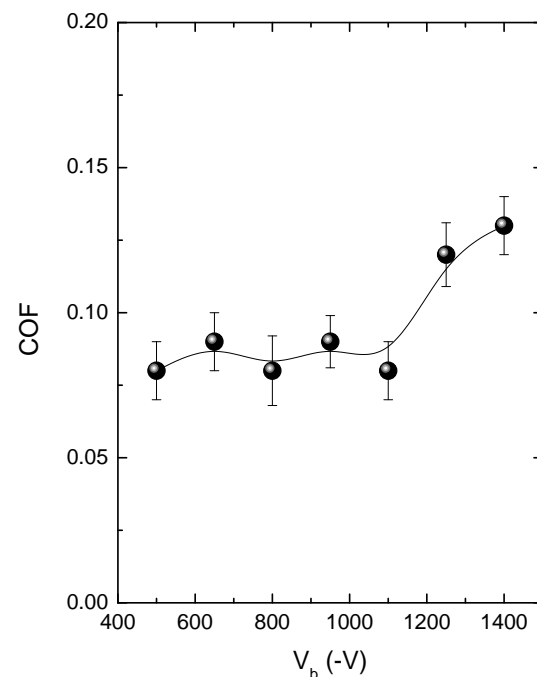


Figura 4. Coeficientes de fricción (COF) de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

El grado de adherencia de los recubrimientos de DLC a los sustratos de acero fue analizado a través de la medición de la carga crítica utilizando una prueba de rayado con una punta Rockwell C, variando la carga aplicada desde 1 N hasta 20 N. Cuando las películas fueron depositadas directamente sobre las superficies de los aceros, las mismas no se adhirieron. Los valores de carga crítica determinados en función de la tensión de autopolarización aplicada para los dos tipos de aceros (inoxidable AISI 304 y al carbono AISI 1020) son presentados en la Figura 6. Los mayores

valores de carga crítica fueron determinados en las películas que se depositaron utilizando tensiones de autopolarización de -650 V y -800 V para ambos aceros. Estas películas se caracterizan por presentar los menores valores de tensión compresiva (ver Figura 1). Por otro lado, los menores valores de carga crítica se observan en las películas que fueron depositadas a V_b negativas mayores, así como en la película que presenta características poliméricas. Los resultados obtenidos muestran que los valores de carga crítica, y por consiguiente la adherencia al sustrato, dependen del tipo de material, presentado una mayor adherencia las películas que fueron depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304.

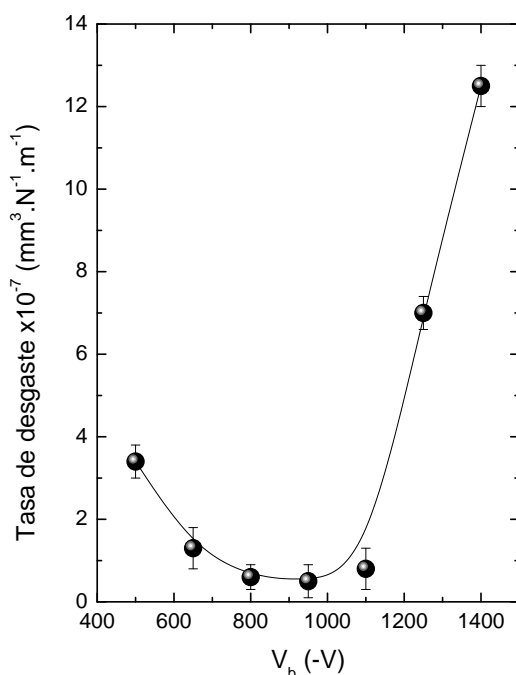


Figura 5. Tasas de desgaste de las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

Aunque las tensiones residuales no fueron medidas en las películas de DLC depositadas directamente sobre los sustratos de acero, el comportamiento de la adherencia de las películas a estos sustratos en función de la tensión de polarización aplicada es inverso al de las tensiones residuales determinadas. Este podría ser un factor que influye en la buena adherencia de las películas. Los resultados obtenidos también demuestran la fuerte dependencia de las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas de DLC depositadas vía plasma con la

tensión de autopolarización aplicada al sustrato y consecuentemente con la energía de bombardeo de los iones [1,17,18].

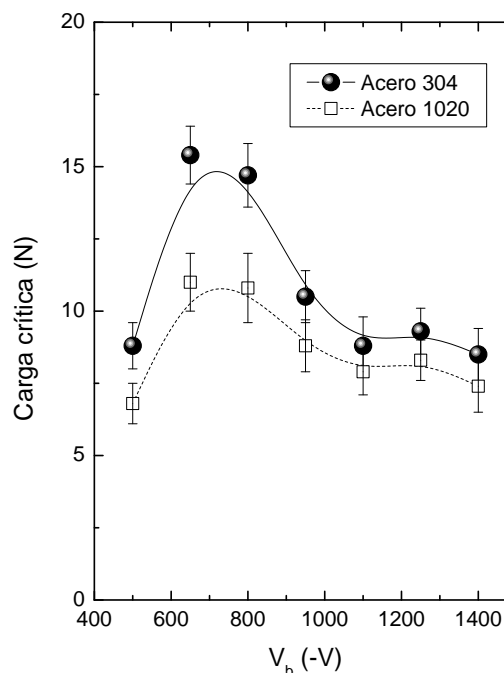


Figura 6. Carga crítica determinada con la prueba de rayado en las películas de DLC en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato para los dos tipos de aceros estudiados.

Las curvas de polarización potenciodinámicas para las superficies recubiertas con películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones negativas de autopolarización sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020 son presentadas en las Figuras 7 y 8, respectivamente. En las figuras también se muestran las curvas para ambos aceros sin la utilización de películas protectoras de DLC. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas son reportados en la Tabla 1. Valores más positivos de potencial de corrosión ($E_{corr.}$) se obtuvieron para todas las superficies recubiertas con películas de DLC. Este incremento en la resistencia a la corrosión de las películas protectoras de DLC también se evidencia en el desplazamiento de las curvas de polarización hacia las regiones con menores densidades de corriente de corrosión, como puede observarse en las Figuras 7 y 8. La densidad de corriente de corrosión ($i_{corr.}$) para todas las superficies recubiertas se redujo considerablemente para ambos sustratos

recubiertos. Superficies que presentan menores valores de densidad de corriente de corrosión y altos potenciales muestran una mayor resistencia a la corrosión [25]. Estos resultados demuestran que las películas protectoras de DLC aumentan considerablemente la resistencia a la corrosión electroquímica de las superficies de los aceros y protegen sus superficies de los ataques de los iones agresivos. Consecuentemente, se puede decir que las películas protectoras de DLC son un material potencialmente anticorrosivo para aplicaciones industriales que lo requieran. También se observa que el grupo de recubrimientos depositados sobre los sustratos de acero inoxidable presentan la mejor resistencia a la corrosión. Esto puede ser explicado por las buenas propiedades anticorrosivas que presenta la capa pasiva de óxido que se forma en la superficie del material [23,24]. La resistencia a la corrosión en películas delgadas está influenciada por la concentración de defectos en su microestructura, como microporos, que permiten que el electrolito corrosivo se difunda desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato, generado así zonas anódicas en la interfase y pérdida de adherencia el en sistema recubrimiento-sustrato.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas para las películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones de autopolarización sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono AISI 1020.

V_b (-V)	Acero inoxidable AISI 304		Acero al carbono AISI 1020	
	$E_{corr.}$ (V)	$i_{corr.}$ (nA/cm ²)	$E_{corr.}$ (V)	$i_{corr.}$ (nA/cm ²)
Sin película	-0.144	35.3	-0.782	412
500	0.229	0.81	-0.039	7.7
650	-0.110	0.13	-0.545	6.3
800	-0.061	0.16	-0.525	9.1
950	0.139	0.15	-0.526	2.3
1100	0.041	0.04	-0.421	4.8
1250	-0.034	0.22	-0.374	17.8
1400	-0.112	0.09	-0.013	0.3

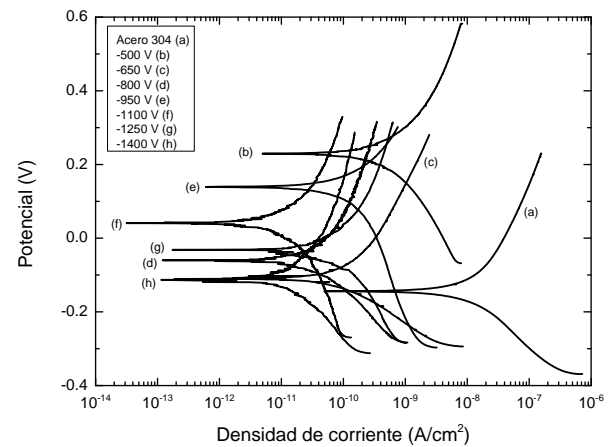


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones negativas de autopolarización sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304.

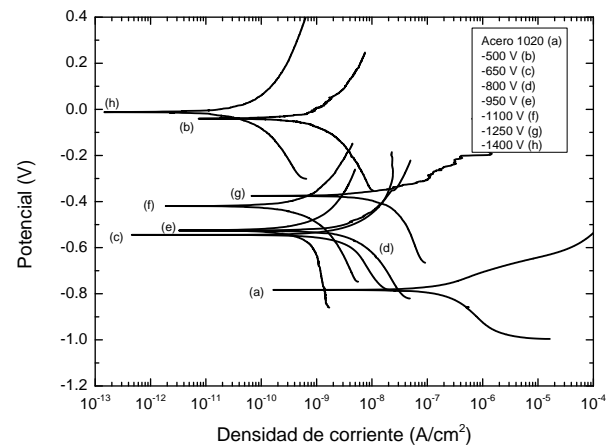


Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de DLC depositadas usando diferentes tensiones negativas de autopolarización sobre los sustratos de acero al carbono AISI 1020.

4. CONCLUSIONES

La utilización de una fina intercapa de silicio amorfo permitió la deposición de películas protectoras de DLC duras, adherentes y poco tensionadas sobre superficies de aceros, empleando un sistema asimétrico y bipolar DC-pulsado PECVD y hexano como gas precursor. El análisis de las películas de DLC mostró que sus propiedades mecánicas y tribológicas dependen de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato durante el crecimiento, y consecuentemente, de la energía de los iones de bombardeo. La reducción de la tensión

total compresiva de las películas fue fundamental para el aumento de la adherencia sobre las superficies de los aceros utilizados. Los resultados obtenidos sugieren que la adherencia de las películas de DLC depende del material del sustrato, obteniendo una mayor adherencia en las películas depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304. Por otro lado, la dureza en las películas aumenta con el incremento de la tensión de autopolización aplicada al sustrato.

Los resultados obtenidos confirman que la rugosidad de la superficie está fuertemente correlacionada con el coeficiente de fricción entre superficies en contacto, mientras que el grado de dureza de las películas está estrechamente vinculado a la resistencia al desgaste. De igual forma, se demostró que las películas de DLC incrementan considerablemente la resistencia a la corrosión y prevén a las superficies metálicas del ataque de iones agresivos. Las propiedades tribológicas y anticorrosivas determinadas en las películas de DLC convierten a estos recubrimientos protectores atrayentes para diversas aplicaciones industriales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las agencias brasileñas FAPESP y CNPq, así como a la agencia colombiana Colciencias por el soporte financiero brindado y al Dr. V.J. Trava-Airoldi por su asesoría y colaboración.

6. REFERENCIAS

- [1]. J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R.* 2002; 37: 129-281.
- [2]. S.J. Bull, *Diamond and Relat. Mater.* 1995; 4: 827-836.
- [3]. M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron, M.S.J. Hashmi, *J. Mater. Process. Technol.* 2003; 141: 127-131.
- [4]. P. Mosaner, M. Bonelli, A. Miotello, *Appl. Surf. Sci.* 2003; 208-209: 561-565.
- [5]. S. Takeuchi, A. Tanji, H. Miyazawa, M. Murakawa, *Thin Solid Films.* 2004; 447-448: 208-211.
- [6]. A. Grill, B. Meyerson, V. Patel, *J. Mater. Res.* 1988; 3: 214-217.
- [7]. Y. Jun, J.Y. Choi, K.R. Lee, B.K. Jeong, S.K. Kwon, Ch.H. Hwang, *Thin Solid Films.* 2000; 377-378: 233-238.
- [8]. Q. Zhang, S.F. Yoon, S. Zhgoon, B. Gan, J. Ahn, A. Revkov, A. Rusli, *Thin Solid Films.* 2000; 360: 274-277.
- [9]. V.J. Trava-Airoldi, L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E.J. Corat, *Surf. Coat. Technol.* 2007; 202: 549-554.
- [10]. G. Capote, L.F. Bonetti, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, *Thin Solid Films.* 2008; 516: 4011-4017,.
- [11]. V.J. Trava-Airoldi, G. Capote, L.F. Bonetti, J. Fernandes, E. Blando, R. Hubler, P.A. Radi, L.V. Santos, E.J. Corat, *J. Nanosc. Nanotech.* 2009; 9: 3891-3897.
- [12]. G.G. Stoney, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 1909; 82: 172-175.
- [13]. W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 1992; 7: 1564-1583.
- [14]. M.G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, *Wear.* 2003; 255: 1-13.
- [15]. G. Capote, F.L. Freire Jr., *Mat. Sci. Eng. B.* 2004; 112: 101-105.
- [16]. L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Thin Solid Films.* 2006; 515: 375-379.
- [17]. M.A. Tamor, W.C. Vassell, *J. Appl. Phys.* 1994; 76: 3823-3830.
- [18]. Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein, *Phys. Rev. B.* 1990; 41: 10468-10480.
- [19]. J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* 1991; 21: 199-333.
- [20]. M.G. Kim, K.R. Lee, K.Y. Eun, *Surf. Coat. Technol.* 1999; 112: 204-209.
- [21]. A. Tanaka, M. Suzuki, T. Ohana, *Tribol. Lett.* 2004; 17: 917-924.
- [22]. P.A. Radi, L.V. Santos, L.F. Bonetti, G.C. Rodrigues, V.J. Trava-Airoldi, *Surf. Coat. Technol.* 2008; 203: 741-744.
- [23]. C. Liu, M. Xu, W. Zhang, S. Pu, P.K. Chu, *Diamond and Relat. Mater.* 2008; 17: 1738-1742.
- [24]. H.G. Kim, S.H. Ahn, J.G. Kim, S.J. Park, K.R. Lee, *Diamond and Relat. Mater.* 2005; 14: 35-41.
- [25]. J.V. Manca, M. Nesladek, M. Neelen, C. Quaeys, L. de Schepper, W. de Ceuninck, *Microelectron. Reliab.* 1999; 39: 269-273.