



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECANICA

CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DO REVESTIMENTO
ta-C/DLC (CARBONO TIPO DIAMANTE/ AMORFO
TETRAÉDRICO NÃO HIDROGENADO) SOBRE AÇO ABNT
52100 EM CONTATO E MOVIMENTO RELATIVO COM
ESFERA DE Si₃N₄

DAVID JONHSON BARCELOS

Belo Horizonte
2019

DAVID JONHSON BARCELOS

**CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DO REVESTIMENTO
ta-C/DLC (CARBONO TIPO DIAMANTE/ AMORFO
TETRAÉDRICO NÃO HIDROGENADO) SOBRE AÇO ABNT
52100 EM CONTATO E MOVIMENTO RELATIVO COM
ESFERA DE Si_3N_4**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Manufatura e Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Araújo Câmara

Belo Horizonte

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DO REVESTIMENTO TA-
C/DLC (TETRAHEDRAL HYDROGEN-FREE AMORPHOUS
CARBON/DIAMOND-LIKE CARBON) SOBRE AÇO AISI 52100 EM
CONTATO E MOVIMENTO RELATIVO COM ESFERA DE Si3N4"**

DAVID JONHSON BARCELOS

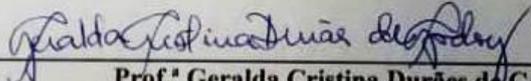
Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**ENGENHARIA DE MANUFATURA E MATERIAIS**".

Dissertação aprovada no dia 07 de fevereiro de 2019.

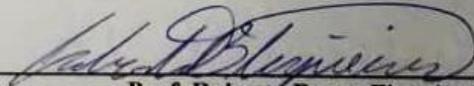
Por:



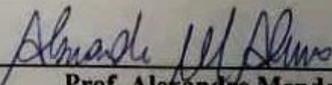
Prof. Marcelo Araújo Câmara
Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG



Prof.ª Geralda Cristina Durães de Godoy
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/ UFMG



Prof. Roberto Braga Figueiredo
Departamento de Engenharia de Materiais e Construção Civil/ UFMG



Prof. Alexandre Mendes Abrao
Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG

Barcelos, David Jonhson

Caracterização tribológica do revestimento ta-C/DLC (carbono tipo diamante/ amorfo tetraédrico não hidrogenado) sobre aço ABNT 52100 em contato e movimento relativo com esfera de Si₃N₄ [manuscrito] / David Jonhson Barcelos. - 2019.

119 f. : il.

Orientador: Marcelo Araújo Câmara.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

1.DLC. 2.Caracterização . 3.tribologia. 4.Desgaste. I.Câmara, Marcelo Araújo . II.Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III.Título.

Dedico esta obra aos meus pais, Davi e Lia,
aos meus irmãos e companheiros, Danilo e
Douglas e à querida Lays.

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente, por ter permitido que eu chegasse até aqui, pela oportunidade de realizar este trabalho, por ter sido meu sustento e meu refúgio.

À minha família e amigos pela paciência, pelos bons momentos juntos, por torcerem e acreditarem no meu potencial e à minha namorada Lays pelo apoio em todos os momentos.

À Universidade Federal de Minas Gerais, seu corpo docente e em especial ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Araújo Câmara, pelos ensinamentos, confiança, incentivo e disponibilidade desde que iniciamos esta caminhada.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) na pessoa do Prof. Vladimir Jesus Trava Airoldi pela atenção e disponibilidade em contribuir com este trabalho de maneira fundamental, permitindo a utilização dos equipamentos do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS).

À Gislene e ao João Paulo pela atenção e disponibilidade na condução dos ensaios no INPE.

Ao Raphael Gomes, que foi muito solícito no auxílio à realização do revestimento dos discos e na utilização do MEV.

Ao Newton Fukumasu do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), localizado no Departamento de Engenharia Mecânica Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelo auxílio na medição da dureza, pela atenção e discussão técnica.

À Poliana e ao Anderson pela contribuição em todo o trabalho, em especial na condução dos ensaios no perfilômetro.

À empresa Oerlikon Balzers, pela deposição do filme.

A todos aqueles que, de forma direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia. Pois, o triunfo pertence a quem se atreve.”

Charles Chaplin

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE GRÁFICOS | 11 |
| LISTA DE TABELAS | 12 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 13 |
| NOMENCLATURA | 15 |
| RESUMO | 17 |
| ABSTRACT | 18 |
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 Justificativa | 21 |
| 1.2 Objetivo geral | 21 |
| 1.3 Objetivos específicos | 21 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 23 |
| 2.1 Análise do contato | 23 |
| 2.1.1 Contato mecânico | 23 |
| 2.1.2 Teoria do contato de Hertz | 25 |
| 2.2 Parâmetros geométricos de superfícies usinadas | 27 |
| 2.3 Atrito | 29 |
| 2.3.1 Contato sólido-sólido | 32 |
| 2.3.2 Atrito deslizante | 34 |
| 2.3.3 Efeitos térmicos em superfícies em contato | 36 |
| 2.3.4 Medição do coeficiente de atrito | 37 |
| 2.4 Desgaste | 39 |
| 2.4.1 Desgaste adesivo | 43 |
| 2.4.2 Desgaste abrasivo entre dois corpos | 44 |
| 2.4.3 Processo de desgaste a seco em materiais cerâmicos | 45 |

| | |
|--|----|
| 2.5 Aço ABNT 52100 | 48 |
| 2.6 Nitreto de silício (Si_3N_4) | 48 |
| 2.7 Processos gasosos de deposição de revestimentos | 49 |
| 2.7.1 CVD (Deposição química a vapor) | 50 |
| 2.7.2 PVD (Deposição física a vapor) | 51 |
| 2.8 O carbono | 53 |
| 2.9 Revestimento DLC (carbono tipo diamante) | 55 |
| 2.9.1 Processo de deposição de DLC por PVD | 59 |
| 2.9.2 Características do revestimento DLC | 59 |
| 2.9.3 Deslizamento de superfície de DLC contra materiais cerâmicos | 61 |
| 2.9.4 Processo de desgaste em filmes de DLC | 62 |
| 2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 63 |
| 2.11 Caracterização de materiais carbonosos | 64 |
| 2.12 Análise de adesão de revestimentos | 65 |
| 2.13 Análise de dureza de revestimentos | 66 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 68 |
| 3.1 Materiais | 69 |
| 3.2 Equipamentos e métodos utilizados | 70 |
| 3.2.1 Processo teórico de deposição do revestimento DLC por processo PVD a arco catódico | 70 |
| 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS) | 70 |
| 3.2.3 Perfilometria | 71 |
| 3.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman | 73 |
| 3.2.5 Ensaio de riscamento (<i>scratch test</i>) | 74 |
| 3.2.6 Nanoindentação | 75 |
| 3.2.7 Ensaio pino sobre disco | 76 |

| | |
|---|-----|
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 79 |
| 4.1 Caracterização e análise tribológicas do filme de DLC | 79 |
| 4.2 Perfilometria para medição da rugosidade inicial do substrato e do filme de DLC | 82 |
| 4.3 Análise de espectroscopia de espalhamento Raman | 83 |
| 4.4 Ensaio de riscamento | 86 |
| 4.5 Medidas de dureza superficial | 89 |
| 4.6 Comportamento dos materiais em um tribômetro pino sobre disco | 90 |
| 4.7 Avaliação das pistas e esferas após ensaio no tribômetro | 94 |
| 4.7.1 Análise das pistas | 95 |
| 4.7.2 Análise das esferas | 100 |
| 5 CONCLUSÕES | 103 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 105 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 106 |
| APÊNDICE A - Espessura do filme de DLC aplicada ao substrato metálico | 114 |
| APÊNDICE B - Detalhe interno da pista com marcas de acabamento original (SE-100x) e EDS do revestimento | 115 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.1 – Tipos de contato: (a) contato conforme, (b) contato não conforme. | 23 |
| FIGURA 2.2 – Região de contato entre esfera(1) e semi-plano infinito(3) com revestimento(2), distribuição de pressão de acordo com Hertz | 25 |
| FIGURA 2.3 – Textura superficial detalhada de um perfil..... | 28 |
| FIGURA 2.4 – Mecanismos geradores de atrito: a) adesão superficial, b) sulcamento, c) partículas de óxido, d) partículas de desgaste | 31 |
| FIGURA 2.5 – Força tangencial em função do tempo ou deslocamento..... | 31 |
| FIGURA 2.6 – Coeficiente de atrito <i>versus</i> força normal (N) entre aço e alumínio | 33 |
| FIGURA 2.7 – Coeficiente de atrito <i>versus</i> força Normal (N) entre superfícies de cobre | 33 |
| FIGURA 2.8 – Coeficiente de atrito <i>versus</i> força normal (N) entre aço inoxidável 440C e Ni ₃ Al..... | 34 |
| FIGURA 2.9 – Representação esquemática da interface, área aparente <i>versus</i> área real | 35 |
| FIGURA 2.10 – Efeito do desgaste do sistema na força de atrito. (a) Sistema que não experimenta o desgaste ou mudança de comportamento quando ocorre desgaste. (b) Sistema onde a força de atrito aumenta com o tempo até atingir uma condição de estado estacionário. (c) Sistema em que a força de atrito varia com cada evento no processo de desgaste. | 38 |
| FIGURA 2.11 – Força de atrito em um sistema com comportamento de <i>stick-slip</i> | 39 |
| FIGURA 2.12 – Modelo de perda de volume | 41 |
| FIGURA 2.13 – Taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento | 42 |
| FIGURA 2.14 – Processo de transferência de material durante a adesão | 44 |
| FIGURA 2.15 – Representação esquemática da interação entre as partículas e a superfície de desgaste | 45 |
| FIGURA 2.16 – Modelo de microcorte de um material por uma partícula abrasiva | 47 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.17 – Princípio da técnica de CVD | 50 |
| FIGURA 2.18 – Processos de deposição por PVD. (a) Evaporação, (b) Pulverização catódica (<i>sputtering</i>) e (c) <i>ion plating</i> | 52 |
| FIGURA 2.19 – Ligações hibridizadas no átomo de carbono: (a) sp, (b) sp ² e (c) sp ³ . | 54 |
| FIGURA 2.20 – Diagrama ternário de sp ² , sp ³ e hidrogênio contendo várias formas de DLC | 57 |
| FIGURA 2.21 – Superfície de diamante com acabamento de hidrogênio em contato com superfície de DLC amorfo | 58 |
| FIGURA 2.22 – Visão geral simplificada dos limites da estabilidade térmica de diferentes categorias de materiais de carbono duro. As setas indicam o efeito do aquecimento nas mudanças das fases. | 60 |
| FIGURA 2.23 – Comparação entre espectros Raman de diferentes materiais carbonosos | 65 |
| FIGURA 2.24 – Representação esquemática da ponta de diamante no ensaio de riscamento e a forma das trilhas abaixo e acima da carga crítica. | 66 |
| FIGURA 2.25 – Indentação de um filme depositado em substrato | 67 |
| FIGURA 3.1 – Fluxograma de atividades | 68 |
| FIGURA 3.2 – Discos de aço ABNT 52100 retificados | 69 |
| FIGURA 3.3 – Perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE | 72 |
| FIGURA 3.4 – Espectro Raman padrão para filmes a-C:H | 73 |
| FIGURA 3.5 – Tribômetro modelo UMT – CETR..... | 75 |
| FIGURA 3.6 – Triboindentador TI 950..... | 76 |
| FIGURA 3.7 – Tribômetro da Microtest, modelo SMT-A/0100..... | 77 |
| FIGURA 4.1 – Espessura do filme de DLC aplicada ao substrato do aço AISI 52100 (SE - 10000 vezes) | 80 |
| FIGURA 4.2 – EDS do revestimento DLC sob o substrato de aço AISI 52100 (espectro área 1 – revestimento)..... | 80 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 4.3 – EDS do revestimento DLC sob o substrato de aço AISI 52100 (espectro área 4 – substrato) | 81 |
| FIGURA 4.4 – Mapeamento químico de EDS do substrato de aço AISI 52100..... | 81 |
| FIGURA 4.5 – Imagem de MEV do filme de DLC (SE-5000 vezes) | 82 |
| FIGURA 4.6 – Análise de MEV com EDS na trilha do ensaio de riscamento | 88 |
| FIGURA 4.7 – Detalhe interno da pista com marcas de acabamento original (SE-100x) e EDS do revestimento | 95 |
| FIGURA 4.8 – Mapeamento químico de EDS (Si) da pista do DLC..... | 96 |
| FIGURA 4.9 – Análise no perfilômetro da pista do filme de DLC após o ensaio no tribômetro (carga de 5N) | 96 |
| FIGURA 4.10 – Análise no perfilômetro da pista do filme de DLC após o ensaio no tribômetro (carga de 40N) | 97 |
| FIGURA 4.11 – Detalhe interno da pista com marcas acabamento original (SE – 73x) | 98 |
| FIGURA 4.12 – Análise no perfilômetro da pista de aço AISI 52100 após o ensaio no tribômetro (carga de 5N) | 98 |
| FIGURA 4.13 – Análise no perfilômetro da pista de aço AISI 52100 após o ensaio no tribômetro (carga de 40N) | 99 |
| FIGURA 4.14 – Mapeamento químico de EDS da esfera de Si_3N_4 (5N, 0,25m/s)..... | 100 |
| FIGURA 4.15 – Imagens de MEV da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 : a) (SE-290 vezes), b) (SE-3000 vezes)..... | 101 |
| FIGURA 4.16 – Imagem de MEV da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 (40N, 1m/s) (SE – 10000 vezes)..... | 101 |
| FIGURA 4.17 – Imagem de MEV e EDS da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 (40N, 1m/s) (SE – 3.000x) | 102 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| GRÁFICO 4.1 – Espectro Raman de ta-C/DLC | 85 |
| GRÁFICO 4.2 – Ensaio de riscamento do filme ta-C/DLC..... | 87 |
| GRÁFICO 4.3 – Curvas do ensaio de dureza para o filme de DLC..... | 89 |
| GRÁFICO 4.4 – Comparação do coeficiente de atrito em condições de: a) alta carga e alta velocidade e b) baixa carga com baixa velocidade no DLC | 93 |
| GRÁFICO 4.5 – Comparação do coeficiente de atrito em condições de alta carga e alta velocidade no revestimento de DLC e no disco de aço ABNT 52100 não revestido | 93 |
| GRÁFICO 4.6 – Comparação do coeficiente de atrito em condições de baixa carga e baixa velocidade no revestimento de DLC e no disco de aço AISI 52100 não revestido | 94 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 2.1 – Propriedades tribológicas do diamante e do DLC | 56 |
| TABELA 3.1 – Composição química do aço AISI 52100 | 69 |
| TABELA 4.1 – Parâmetros de rugosidade | 83 |
| TABELA 4.2 – Parâmetros do espectro Raman do filme de ta-C/DLC..... | 84 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|---|
| AISI | Instituto Americano de Ferro e Aço (<i>American Iron and Steel Institute</i>) |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| APCVD | Deposição Química à Vapor em pressão atmosférica (<i>Chemical Vapor Deposition in atmospheric pressure</i>) |
| ASM | Sociedade Americana para Metais (<i>American Society for Metals</i>) |
| ASTM | Sociedade Americana para Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>) |
| CDTN | Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear |
| COF | Coefficiente de atrito |
| CVD | Deposição Química à Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>) |
| CTE | Centro de Tecnologias Espaciais |
| DC | Pulverização Direta |
| DLC | Carbono tipo diamante (<i>Diamond-Like Carbon</i>) |
| EDS | Espectroscopia de Raio-X por Energia Dispersiva (<i>Energy dispersive X-rays Spectrometry</i>) |
| ERDA | Análise de Detecção de Recuo Elástico (<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>) |
| FWHM | Largura à meia altura (<i>full width at half maximum</i>) |
| HC | Hidrocarboneto |
| INPE | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |

| | |
|------------|---|
| LAS | Laboratório Associado de Materiais e Sensores |
| LFS | Laboratório de Fenômenos de superfície |
| LPCVD | Deposição Química à Vapor em baixa pressão (<i>Chemical Vapor Deposition at low pressure</i>) |
| MEV ou SEM | Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>) |
| NIRIM | Instituto Nacional para pesquisas de materiais inorgânicos (<i>National Institute for Reserch in Inorganic Materials</i>) |
| PECVD | Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>) |
| PVD | Deposição Física à Vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>) |
| RF | Radiofrequência |
| SAE | Sociedade de Engenheiros Automotivos (<i>Society of Automotive Engineers</i>) |
| SE | Elétrons Secundários |
| TMS | Tetrametilsilano |
| UFMG | Universidade Federal de Minas Gerais |
| UNCD | Diamante Ultra-nanocristalino (<i>Ultra-nanocrystalline Diamond</i>) |
| USP | Universidade de São Paulo |

NOMENCLATURA

| | | |
|----------|--|----|
| A | Amperes | |
| a-C | Carbono amorfo duro não hidrogenado | - |
| a-C:H | Carbono amorfo hidrogenado | - |
| a-C:H:Me | Carbono amorfo hidrogenado com adição de metal | - |
| a-C:H:X | Carbono amorfo hidrogenado modificado | - |
| E | Módulo de Elasticidade | - |
| Fa | Força de atrito | - |
| Fs | Atrito estático | - |
| Fk | Atrito cinético | - |
| HRC | Dureza Rockwell C | - |
| Hv | Dureza Vickers | - |
| K | Coefficiente de desgaste | - |
| L | Distância percorrida pela calota esférica | |
| μ | Coefficiente de atrito | - |
| Q | Taxa de desgaste | |
| R | Raio da esfera | mm |
| Sa | Desvio médio aritmético | - |
| Sq | Desvio médio quadrático | - |

| | | |
|--------------------------------|--|----|
| St | Altura total do perfil | - |
| Sz | Altura máxima do perfil | - |
| Ssk | Parâmetro de assimetria da curva de distribuição das amplitudes de um perfil (<i>skewness</i>) | - |
| Sku | Parâmetro de indicação do formato da curva de distribuição de amplitude (<i>kurtosis</i>) | - |
| Si ₃ N ₄ | Nitreto de silício | - |
| sp ¹ | Hibridização 1 do carbono | - |
| sp ² | Hibridização 2 do carbono | - |
| sp ³ | Hibridização 3 do carbono | - |
| t | Espessura do revestimento | μm |
| ta-C | Carbono amorfo tetraédrico não hidrogenado | - |
| ta-C:H | Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado | - |
| V _p | Volume da calota esférica | - |
| V | Volume de material desgastado | - |
| W | Força normal | - |

RESUMO

Os revestimentos DLC (carbono tipo diamante) são filmes finos formados por carbono de ligações sp^2 e sp^3 em diferentes proporções e têm por características principais seu baixo coeficiente de atrito, alta dureza, inércia química, compatibilidade biológica, transparência óptica e também isolamento elétrico. O filme DLC amorfo tetraédrico não hidrogenado (ta-C) é composto de grandes proporções de ligações sp^3 que melhoram estas propriedades. Este trabalho propõe um aprofundamento no estudo do coeficiente de atrito e do desgaste mecânico do revestimento de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) DLC em contato com material cerâmico (Si_3N_4), a fim de avaliar o seu comportamento e compará-lo com o substrato sem revestimento (aço ABNT 52100) em contato com o mesmo material. Para reduzir o efeito negativo de contaminantes em óleos lubrificantes, ou mesmo, reduzir o atrito em situações de difícil lubrificação, o revestimento DLC pode ser aplicado nas superfícies de materiais a seco, com redução do coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste por deslizamento e aumento de durabilidade dos componentes. Estudou-se o efeito do revestimento superficial ta-C/DLC na resistência ao atrito e desgaste a partir de ensaios realizados em um tribômetro pino sobre disco em ambiente seco e temperatura ambiente. O revestimento superficial foi produzido com filmes de ta-C/DLC depositado pelo método à base PVD (Deposição física a vapor) evaporação por arco catódico com $\sim 1,5 \mu m$ de espessura sobre substrato de aço ABNT 52100. O comportamento do atrito e do desgaste do filme de DLC, e também do aço ABNT 52100 sem o revestimento de DLC foram avaliados contra esferas de nitreto de silício (Si_3N_4) com pressão de contato, e movimento relativo. Realizou-se a caracterização do filme de DLC antes do ensaio tribológico a partir da MEV, EDS, ensaio de riscamento, perfilometria, nanoindentação e espectroscopia Raman. Em seguida, as superfícies desgastadas do corpo e contracorpo foram analisadas por meio da perfilometria e MEV. Os resultados de atrito e desgaste para o filme de ta-C/DLC à seco em contato com o nitreto de silício (Si_3N_4) foram muito significativos, com valores de atrito entre 0,03 e 0,05 para alta carga e baixa carga, respectivamente, indicando também, desgaste abrasivo brando. Já a superfície de aço AISI 52100 em contato com o nitreto de silício (Si_3N_4) obteve valores de coeficiente de atrito maiores para as mesmas condições (entre 0,65 e 0,825) e desgaste severo.

Palavras-chave: ta-C/DLC; Si_3N_4 ; PVD; tribômetro.

ABSTRACT

DLC (Diamond-like Carbon) coatings are thin films formed by carbon of sp^2 and sp^3 bonds in different proportions and have as main characteristics their low coefficient of friction, high hardness, chemical inertia, biological compatibility, optical transparency and electrical insulation. The tetrahedral DLC hydrogen-free (ta-C) is composed of big proportions of sp^3 bonds that improve its properties. This work proposes a deepening in the study of the coefficient of friction and mechanical wear of the tetrahedral amorphous carbon hydrogen-free (ta-C) DLC in contact with ceramic material (Si_3N_4) in order to evaluate its behavior, and compare it with the uncoated substrate (ABNT 52100 steel) in contact with the same material. To reduce the negative effect of contaminants on lubricating oils, or even reduce friction in situations of difficult lubrication, DLC coating can be applied to surfaces of dry materials with reduction of the coefficient of friction, high creep and increase wear resistance durability of the components. The effect of the ta-C/DLC surface coating on the resistance to friction and wear was studied from tests carried out on a pin-on-disk tribometer in a dry environment and at room temperature. The ta-C/DLC obtainment was made by methods based on PVD (Physical Vapor Deposition) cathodic arc evaporation with $\sim 1.5 \mu m$ thick on ABNT 52100 steel substrate. The behavior of the friction and wear of the DLC film, and also the ABNT 52100 steel were evaluated against silicon nitride beads with contact pressure, and relative movement. The characterization of the DLC film before the tribological assay was performed from SEM, EDS, scratch test, profilometry, nanoindentation and Raman spectroscopy. Then, the worn surfaces of the body and underbody were analyzed by means of profilometry and SEM. The friction and wear results for the dry film in contact with silicon nitride (Si_3N_4) were very significant, with friction values between 0.03 and 0.05 for high load and low load respectively, also indicating mild abrasive wear. However, the ABNT 52100 steel surface in contact with silicon nitride (Si_3N_4) obtained higher coefficient of friction values for the same conditions (between 0.65 and 0.825) and severe wear.

Keywords: ta-C/DLC; Si_3N_4 ; PVD; tribometer.

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico e as diferentes necessidades de propriedades superficiais aprimoradas de componentes de engenharia em relação ao substrato, direciona-se o desenvolvimento da engenharia de superfície e ciência dos materiais. Devido à necessidade de redução de custos, aumento da vida e confiança dos elementos estruturais, ocorre um impulso de pesquisas básicas e aplicadas neste campo, com tratamento ou modificação da superfície e, conseqüentemente melhora do desempenho sem alteração do substrato.

Revestimentos com alta dureza são frequentemente empregados para proteger superfícies contra o desgaste abrasivo e o erosivo. No entanto, estes podem não apresentar baixo coeficiente de atrito e são frequentemente frágeis. Existe a necessidade então, de projetar revestimentos com dureza elevada e que também forneçam baixo coeficiente de atrito, exibam maior tenacidade, permaneçam aderidos e sejam compatíveis com seus substratos. Revestimentos de baixo coeficiente de atrito estão sendo desenvolvidos por estas e outras razões.

As condições práticas em que as máquinas e os elementos da máquina precisam operar estão sempre em evolução e, mais frequentemente, envolvem recursos que impedem a lubrificação com óleo ou graxa, pela aplicação ou mesmo a condição de serviço. Um exemplo de tais condições muito comum é a indústria de processamento de alimentos, onde qualquer tipo de lubrificação é impossível devido ao risco de contaminação de algum produto. Algumas outras condições incluem ambientes adversos, como alta temperatura ou vácuo. Altas temperaturas são comuns, por exemplo, na indústria química e na geração de energia, enquanto o vácuo é frequentemente associado à tecnologia espacial. Uma nova motivação para o desenvolvimento de revestimentos de baixo coeficiente de atrito é uma tendência geral para reduzir a lubrificação também por razões de conformidade ambiental.

Conforme Fu *et al.* (2000), a engenharia de superfícies, incluindo tratamentos superficiais e revestimentos, é uma das soluções mais eficazes e flexíveis para problemas tribológicos. Os revestimentos alteram os sistemas tribológicos ao induzirem tensões compressivas residuais, diminuindo o coeficiente de atrito, aumentando a dureza superficial, alterando a química da superfície, ou mesmo alterando a rugosidade superficial. No campo da engenharia de

superfícies, destaca-se o da produção de revestimentos, onde são analisados os diferentes métodos de processamento, a estrutura e propriedade das superfícies, bem como os métodos de análise destas.

Conhecer a microestrutura é fundamental para o entendimento das consequências gerais do processamento da superfície sobre suas propriedades. O projeto de revestimento de superfícies com baixo coeficiente de atrito, capaz de obter bom desempenho em diferentes condições de desgaste sem a presença de lubrificantes requer uma combinação adequada de dureza e tenacidade, boa adesão e resistência ao desgaste. O revestimento de DLC (carbono tipo diamante) se mostra por meio de aplicações e pesquisas como um revestimento com estas características.

O DLC como revestimento vem sendo estudado e amplamente utilizado há muito tempo (WAPLER *et al.*, 1980 e SPEAR, 1989). Devido à versatilidade deste composto, é possível identificar uma grande diversidade de estruturas, ligações químicas e geometrias que formam materiais como o diamante, várias formas de grafite, fibras de carbono e seus compósitos, e inclusive estruturas não ordenadas como o carbono amorfo (a-C) (MATTOX, 1998).

Conforme Mattox (1998), o diamante é um material de carbono com uma estrutura eletrônica e ligação química (sp^3) bem específica. Já o carbono tipo diamante (DLC) é um material amorfo com, principalmente, ligações sp^3 e que exibe muitas das propriedades desejáveis do diamante. A propriedade da ligação sp^3 do carbono que permite a deposição de ambos os revestimentos, diamante e DLC, é a sua relativa inércia química pela a redução de hidrogênio. Se a ligação sp^3 for formada durante a deposição, o filme de carbono é estável ao ataque por hidrogênio. Se, no entanto; sp^2 (grafite) é formado, o material fica muito mais susceptível a corrosão pelo hidrogênio.

Este trabalho buscou, de modo experimental, contribuir com o estudo da tribologia e da caracterização do revestimento ta-C/DLC. Por meio do comportamento do revestimento em um ensaio tribômetro pino sobre disco foi possível avaliar o coeficiente de atrito e o desgaste deste revestimento em aplicações de contato contra material cerâmico, e ainda, comparar com o atrito e desgaste do aço ABNT 52100 sem revestimento nas mesmas condições.

O presente trabalho está estruturado em sete capítulos e um apêndice. Após a Introdução, apresenta-se a revisão de literatura, composta por assuntos como contato mecânico, atrito,

desgaste, processos de deposição de revestimento, carbono e DLC e métodos de avaliação de revestimentos. O Capítulo 3 apresenta materiais e métodos utilizados para desenvolvimento deste trabalho e o Capítulo 4 contém os resultados e discussões, com dados obtidos da caracterização do filme de DLC, dados do ensaio no tribômetro e análise de atrito e desgaste após ensaio tribológico. Em seguida, os Capítulos 5 com a conclusão, sexto com sugestão de trabalhos futuros, sétimo com a lista de referências consultadas e por fim, o apêndice.

1.1 Justificativa

Desde o começo dos anos 1990 os filmes de carbono tipo diamante (ou DLC) começaram a ganhar força e popularidade tanto no meio acadêmico como no industrial com um aumento de publicações científicas relacionadas a esse material. No entanto, algumas lacunas se fazem presente com relação ao seu comportamento em contato com o nitreto de silício (Si_3N_4) em aplicações livres de lubrificação, por exemplo, em rolamentos de alta precisão. Cabe a este trabalho verificar o comportamento do revestimento DLC amorfo tetraédrico não hidrogenado (ta-C) depositado por processo PVD por evaporação a arco catódico sobre substrato de aço ABNT 52100 em contato com esferas de nitreto de silício e comparar os resultados de atrito e desgaste com os dados obtidos no contato entre a superfície sem revestimento (aço ABNT 52100) e o nitreto de silício (Si_3N_4).

1.2 Objetivo geral

A proposta deste trabalho foi caracterizar e avaliar o desempenho do revestimento de DLC aplicado por processo PVD por evaporação a arco catódico sobre substrato de aço ABNT 52100, e em contato com esfera de nitreto de silício em ensaio no tribômetro pino sobre disco.

1.3 Objetivos específicos

- Caracterizar o revestimento DLC a partir da Espectroscopia Raman, pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pela Espectroscopia de Raio-X por Energia Dispersiva (EDS) e também pela nanoindentação, para verificar os dados qualitativos do revestimento, e a espessura do revestimento depositado.

- Analisar a adesão do filme de DLC depositado sobre substrato de aço ABNT 52100 por meio do ensaio de riscamento para verificar o comportamento adesivo do filme sobre o substrato.
- Analisar o coeficiente de atrito e os mecanismos de desgaste do revestimento DLC em contato com nitreto de silício (Si_3N_4), por meio do ensaio em tribômetro pino sobre disco para verificar o comportamento deste par tribológico em situação de contato a seco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Análise do contato

De acordo com Johnson (2003), um contato é dito “conforme” se as superfícies de dois corpos se encaixam ou muito se aproximam, promovendo assim uma área de contato, se tocando em vários pontos (FIG. 2.1a). Já o contato “não conforme” ocorre quando corpos com diferentes perfis são colocados em contato, fazendo com que o contato ocorra em um único ponto ou linha de contato (FIG. 2.1b). Será demonstrado a seguir, o contato mecânico e suas relativas particularidades.

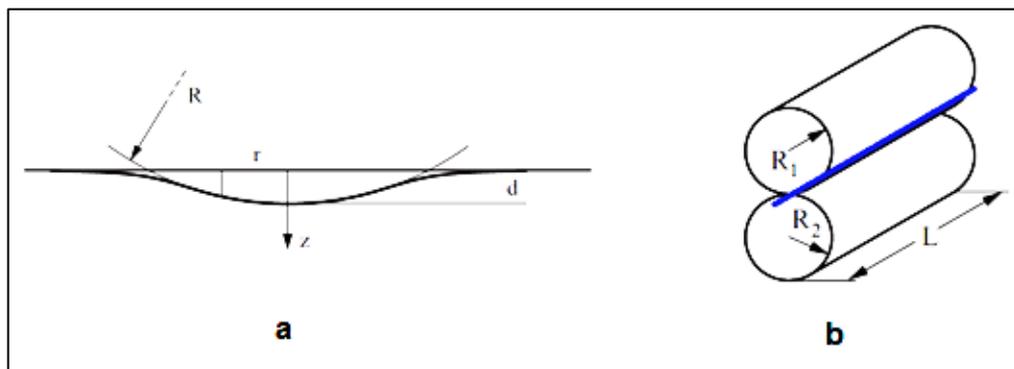


FIGURA 2.1 – Tipos de contato: (a) contato conforme, (b) contato não conforme.

FONTE – Adaptado de Popov, 2010, p. 59 e 62

2.1.1 Contato mecânico

No instante em que dois corpos “não conformes” são colocados em contato, inicialmente, este toque se dá apenas em um ponto ou linha de contato. Com a aplicação de uma força, a região em torno deste contato inicial é deformada para que ocorra o toque inicial em uma área finita, embora pequena em relação aos dois corpos em contato. Conforme Johnson (2003), a teoria do contato é requerida para prever a forma desta área de contato e como ela aumenta de tamanho com o aumento da força, além da magnitude e distribuição de tensões superficiais (normal e possivelmente tangencial) transmitidas através da interface. Finalmente, deve permitir que as componentes de tensão e deformação em ambos os corpos sejam calculadas na proximidade da região de contato.

De acordo com Barber e Ciavarella (2000), os problemas de contato são fundamentais para a Mecânica dos Sólidos porque o contato é o principal método de aplicação de cargas em um corpo deformável, e a concentração de tensão resultante geralmente é o ponto mais crítico do corpo. Ao serem colocados em contato, dois corpos interagem superficialmente e, este contato normal é a consideração mais básica dos fenômenos tribológicos estabelecidos entre dois corpos apoiados entre si. Sem o contato entre duas superfícies não existe atrito ou mesmo desgaste, desta maneira o estudo do contato mecânico é pré-requisito para todos os fenômenos tribológicos.

Conforme Popov (2010), com o contato normal ocorrerá também um movimento relativo na direção tangencial, por causa das diferentes contrações transversais dos corpos em contato. Também Barber e Ciavarella (2000) destacam que o contato é caracterizado por desigualdades unilaterais, descrevendo a impossibilidade física de tensões de tração em contato e de interpenetração no material.

A Mecânica Clássica trata unicamente das propriedades inerentes aos materiais, já o Contato Mecânico lida com propriedades dos materiais, considerando as imposições da superfície e geometria. Segundo Johnson (2003), os efeitos geométricos nas propriedades locais de deformação elástica foram considerados primeiramente com a teoria Hertziana da deformação elástica em 1882. A questão surgiu quando a deformação elástica das lentes, objeto de seus estudos, causavam influências nos padrões das franjas de interferência devido às forças de contato na fixação delas. A teoria proposta por Hertz relaciona a área de contato circular de uma esfera com um plano (ou mais geral entre duas esferas) e as propriedades de deformação elástica dos materiais. Nesta teoria, todas as interações superficiais, tais como interações de contato de Van der Waals, ou interações de contato adesivo são negligenciadas.

De acordo com Hale (1999), Fischer-Cripps (2007) e Popov (2010), as teorias clássicas desenvolvidas por Hertz (contato não adesivo), e Johnson, Kendall e Roberts (contato adesivo) continuam a ser a base para a grande maioria dos problemas de contato encontrados em engenharia. Aplicam-se ao contato normal entre dois sólidos elásticos com acabamento superficial liso e podem ser descritas localmente com raios de curvatura ortogonais. Além disso, o tamanho da área de contato real deve ser pequeno em comparação com as dimensões de cada corpo e seus raios da curvatura. Ainda conforme Hale (1999), Hertz fez o pressuposto para esses corpos tridimensionais com base em observações onde a área de contato era de forma elíptica. As equações são simplificadas quando a área de contato é circular, como em

esferas em contato, e são importantes na engenharia de acoplamentos cinemáticos, particularmente se as cargas transportadas forem relativamente altas. Será abordada nos próximos tópicos a relação de contato entre corpos, e também as equações desenvolvidas para estimar o comportamento destes corpos na região de contato.

2.1.2 Teoria do contato de Hertz

Neste trabalho, o principal foco se restringirá aos aspectos da mecânica do contato entre uma esfera rígida e uma superfície plana, isto é, a problemas de contato não conforme. A FIG. 2.2 representa o contato a ser estudado, onde se tem o revestimento sobre um substrato em contato com a esfera. Hertz, entretanto, não avançou até este caso do plano revestido.

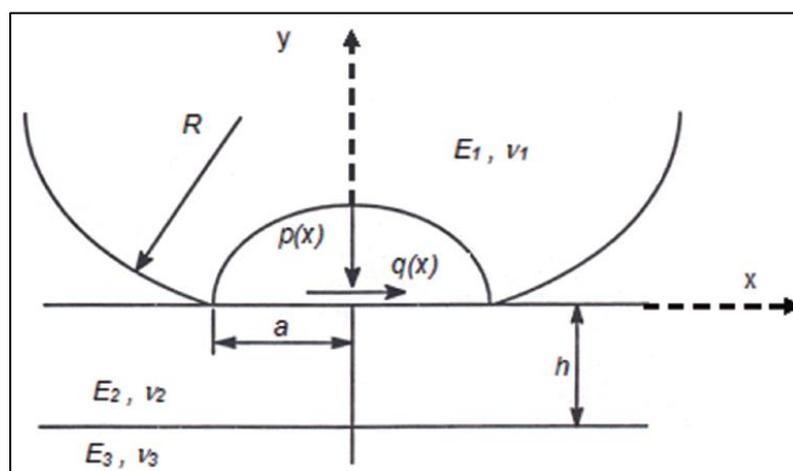


FIGURA 2.2 – Região de contato entre esfera(1) e semi-plano infinito(3) com revestimento(2), distribuição de pressão de acordo com Hertz

FONTE – Duarte, 2016, p. 26

Conforme Fischer-Cripps (2007), as tensões e deformações decorrentes do contato entre dois sólidos elásticos têm aplicação prática em testes de dureza, desgaste e danos de impacto de materiais cerâmicos, projeto de próteses dentárias, dentes de engrenagens e rolamentos (de rolos e de esferas). De acordo com Johnson (2003) e Duarte (2016), para que as hipóteses de Hertz fossem válidas, foram propostas algumas simplificações para corpos em contato. Em primeiro lugar cada corpo deveria ser considerado como um meio elástico carregado em uma pequena região elíptica de sua superfície plana. Segundo, as dimensões da área de contato deveriam ser muito menores em comparação com as dimensões dos corpos em contato e com o raio de curvatura das superfícies, e finalmente, as superfícies deveriam ser livres de atrito, desta maneira, apenas a força normal é transmitida no contato.

Vários autores, entre eles Johnson (2003), Fischer-Cripps (2007) e Popov (2010), descreveram detalhadamente os cálculos propostos por Hertz em sua teoria, neste trabalho serão apresentadas as equações sem detalhamentos. Na FIG. 2.1a verifica-se esquematicamente o contato entre a esfera rígida e o semi-plano. O deslocamento dos pontos na área de superfície de contato entre a superfície original e a esfera rígida de raio R é igual a

$$u_z = d - \frac{r^2}{2R} \quad (2.1)$$

O raio de contato (a) e a pressão máxima (p_o) são:

$$a^2 = Rd \quad (2.2)$$

$$p_o = \frac{2}{\pi} E^* \left(\frac{d}{R} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Onde (d) é o deslocamento vertical e o módulo de elasticidade efetivo (E^*) é igual a,

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (2.4)$$

E a força normal (F) obtida é,

$$F = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} d^{3/2} \quad (2.5)$$

Com as EQs. 2.2 e 2.3 a pressão no centro da área de contato pode ser calculada, bem como o raio de contato em função da força normal.

$$p_o = \left(\frac{6FE^*}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad a = \left(\frac{3FR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (2.6)$$

A maioria das aplicações práticas de contato tem que suportar muitas passagens repetidas da carga. Se, na primeira passagem, o limite elástico for excedido, alguma deformação plástica ocorrerá e, assim, introduzirá tensão residual no material. Geralmente, as tensões residuais

umentarão a carga necessária para iniciar o escoamento na segunda passagem. Após o carregamento repetido, a carga necessária para iniciar o escoamento alcançaria um valor estável, maior do que após o primeiro carregamento (JOHNSON, 2003).

2.2 Parâmetros geométricos de superfícies usinadas

A operação, confiabilidade e vida útil das peças e componentes de máquinas produzidos por diferentes processos dependem principalmente de sua qualidade superficial. Critérios de qualidade mais altos requerem precisão adequada de fabricação, bem como uma análise de superfície. O critério de qualidade da superfície inclui discrepâncias na microgeometria da superfície, como rugosidade e ondulação, bem como as condições físicas e químicas da camada superficial, deformação plástica no decorrer da usinagem, dureza da camada superficial, tensão residual, textura e composição química.

Uma importante consideração para a caracterização superficial em 3D é a apropriada separação da superfície em componentes de rugosidade, ondulação e forma FIG. 2.3. A separação dos perfis de rugosidade e ondulação é possível por meio da utilização de um filtro. O parâmetro que determina essa separação é o comprimento de corte do filtro, cujo símbolo é λ_c . Portanto, não existe uma definição absoluta do que seja rugosidade. A filtragem permite, por exemplo, separar as grandes ondulações (rugosidade primária), característica de processos industriais (por exemplo, corte), das outras características da superfície (rugosidade) (STOUT, 2000).

Machado *et al.* (2011) explicam em seu trabalho que, em geral, uma peça usinada é examinada em termos macrogeométricos (dimensões, forma e orientação) e microgeométricos (rugosidade). Bhushan (2013) explica que, uma superfície sólida, ou mais exatamente, uma interface sólido-gás ou sólido-líquido, possui estrutura e propriedades complexas, dependendo da natureza dos sólidos, do método de preparação da superfície e da interação entre a superfície e o ambiente. As propriedades das superfícies sólidas são cruciais para a interação na superfície porque as propriedades da superfície afetam a área real de contato, atrito, desgaste e lubrificação.

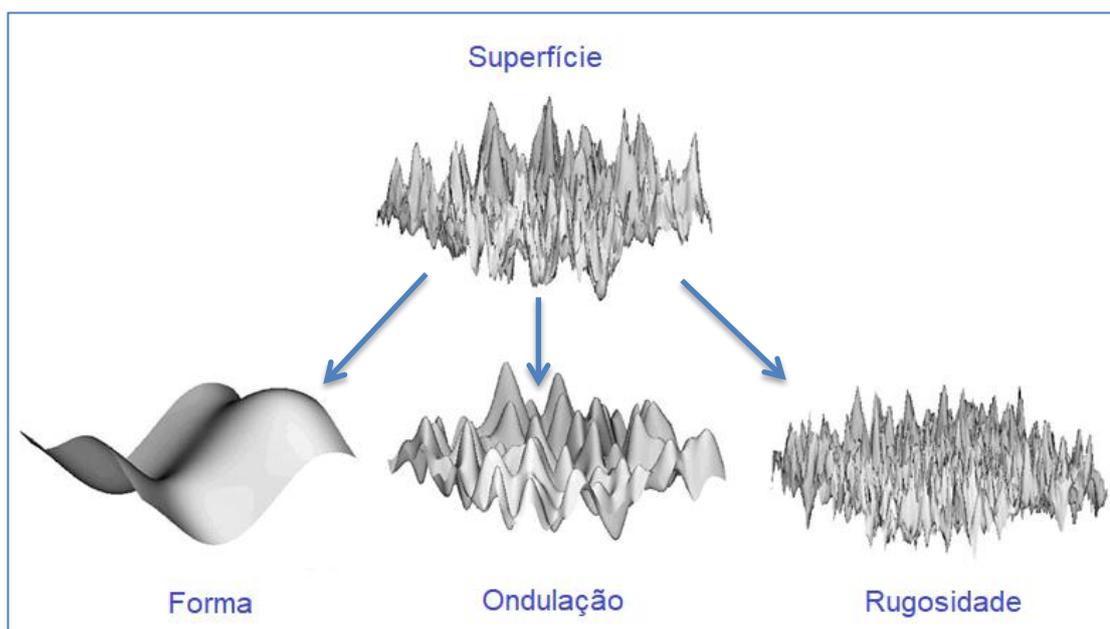


FIGURA 2.3 – Textura superficial detalhada de um perfil

FONTE – Adaptado de Josso *et al.*, 2002

Superfícies sólidas, independentemente de seu método de formação ou fabricação, contêm irregularidades ou desvios da forma geométrica prescrita (WHITEHOUSE, 1994; BHUSHAN, 2013). As superfícies contêm irregularidades de várias ordens, variando de desvios de forma a irregularidades de ordem interatômicas. Nenhum método de usinagem, por mais preciso que seja, é capaz de produzir uma superfície completamente plana em materiais. Mesmo as superfícies mais lisas, como aquelas obtidas pela clivagem de alguns cristais, contêm irregularidades, cujas alturas excedem as distâncias interatômicas. Para aplicações tecnológicas, ambas as características, macro e micro/nanotopografia das superfícies (textura da superfície) são importantes (BHUSHAN, 2013).

Um dos métodos utilizados para medição de rugosidade é por contato direto, por meio do apalpador de um perfilômetro ou rugosímetro. A rugosidade da superfície mais comumente se refere às variações na altura da superfície em relação a um plano de referência. Conforme Bhushan (2013), a rugosidade é medida ao longo de um perfil de linha única ou ao longo de um conjunto de perfis de linhas paralelas (mapas de superfície). Stout (2000) apresenta de acordo com a norma ABNT NBR ISO 4287: 2002, os principais parâmetros de avaliação da rugosidade superficial:

- i) Parâmetro S_a : este parâmetro pode ser interpretado como a média aritmética da rugosidade superficial, ou seja, o desvio médio do perfil de rugosidade em relação ao

plano médio. O plano médio é traçado na posição onde as áreas acima e abaixo do plano se igualam.

- ii) Parâmetro Sq: evidencia-se como a raiz quadrada da média dos valores das variações do perfil no comprimento de amostragem. Este parâmetro amplia os valores de picos ou vales isolados, destacando defeitos em superfícies com bom acabamento;
- iii) Parâmetro St: define-se como a soma da maior profundidade de vale e maior altura de pico do perfil no comprimento de avaliação;
- iv) Parâmetro Sz: revela-se como a soma da maior profundidade de vale e maior altura de pico do perfil no comprimento da amostra. O parâmetro de rugosidade Sz fornece uma ideia mais clara para o monitoramento da variação do acabamento superficial no processo de fabricação;
- v) Parâmetro Ssk: Este parâmetro significa assimetria de uma distribuição de alturas (Skewness), ou seja, é a assimetria da curva de distribuição das amplitudes de um perfil. Ssk é um parâmetro estatístico de amplitude. Para distribuições assimétricas o valor de Ssk pode ser positivo ou negativo. Um valor positivo significa que existirá maior frequência de amplitudes de valores maiores que a média e o perfil será caracterizado por uma quantidade maior de material abaixo do plano de referência de mínimos quadrados e o perfil será caracterizado pela presença de picos com baixa densidade de material, já um valor negativo, significa que as amplitudes de maior frequência possuem valores menores que a média e implicará em um perfil com uma maior quantidade de material próximo da superfície;
- vi) Parâmetro Sku): O parâmetro Sku é chamado de *Kurtosis*, e conforme Stout (2000) ele é um indicador do formato da curva de distribuição de amplitude. Para uma superfície gaussiana o valor de Sku é igual a três; se a *kurtosis* for maior que três significa uma grande concentração das amplitudes (distribuição de alturas centralizadas) e se a *kurtosis* for menor que três implica uma distribuição “espalhada” de alturas.

2.3 Atrito

No tópico 2.1 foi possível perceber as relações do contato entre dois corpos; e que a área de contato é uma parte isolada onde as forças são exercidas entre eles. Neste tópico, estas forças

serão relacionadas com o atrito, e também será verificada a origem das forças de atrito e as interações entre diferentes materiais.

O primeiro grande estudioso do fenômeno de atrito foi Leonardo da Vinci no século XV, observando que o atrito depende do tipo de corpo em contato e que aumenta proporcionalmente ao peso. O físico francês Guillaume Amontons propôs as leis para o atrito 200 anos depois (1699), observando que o atrito é causado pelas asperezas das superfícies.

A ASM (1992) exemplifica na FIG. 2.4 os mecanismos microscópicos envolvidos em graus variados na geração de atrito: (FIG. 2.4a) adesão, (FIG. 2.4b) sulcamento de uma superfície por aspereza, (FIG. 2.4c) interações mecânicas de asperezas superficiais, deformação e / ou fratura de camadas superficiais, como óxidos, e (FIG. 2.4d) interferência e deformação plástica local causada por terceiros corpos, principalmente partículas de desgaste aglomeradas, presas entre as superfícies móveis.

Popov (2010) relata que Bowden e Tabor propuseram em 1949 uma teoria simples, e que explicava a origem do atrito cinético entre superfícies metálicas puras através da formação de junções de soldagem a frio. Segundo eles, se dois corpos forem pressionados juntos, em alguns pontos, eles estarão tão próximos uns dos outros que os átomos de um corpo entrarão em contato com os átomos do segundo corpo; enquanto existem extensas regiões nas quais a distância entre os corpos é tão grande que qualquer interação atômica pode ser negligenciada. Chamam-se as áreas de contato de junções, a área total de todas as junções, ou seja, a área de contato real. A área aparente geralmente é muito maior do que a área de contato real, mas quase não contribui para as forças de atrito.

A força conhecida como atrito é definida conforme Hutchings (1995) e Bhushan (2013), como a resistência encontrada quando um corpo se move tangencialmente contra outro. Esta definição envolve duas importantes classes de movimento: deslizamento e rolamento. Blau (2009) explica que no momento em que dois corpos sólidos são colocados juntos sob uma força normal diferente de zero, ocorrerá uma força que possui uma componente paralela à superfície de contato (força tangencial), desta forma o deslizamento ou o escorregamento podem ou não ocorrer, isto dependerá se a força aplicada pode superar a força de atrito.

As forças de atrito podem ser benéficas ou não. Sem atrito, seria impossível, por exemplo, andar, dirigir automóveis em uma estrada ou então segurar objetos. Em algumas aplicações de máquinas tais como freios, embreagens de veículos e transmissão de torque (como correias) o

atrito é maximizado. No entanto, na maioria dos outros componentes deslizantes e rotativos, como rolamentos e vedações, o atrito é indesejável, representando uma perda de energia decorrente das forças opostas ao movimento.

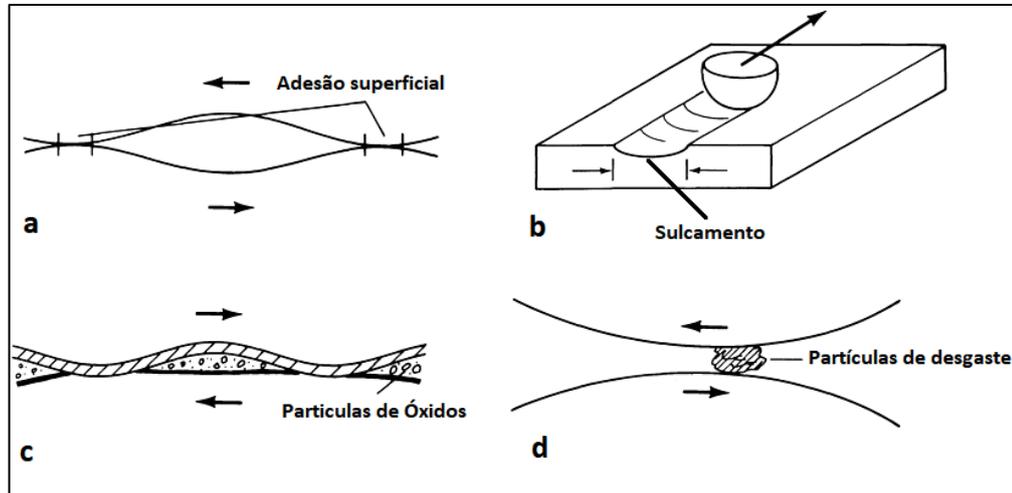


FIGURA 2.4 – Mecanismos geradores de atrito: a) adesão superficial, b) sulcamento, c) partículas de óxido, d) partículas de desgaste

FONTE – Adaptado de ASM Handbook, 1992, p. 22

Se corpos sólidos forem carregados, e uma força normal (N) for aplicada, então o valor da força tangencial necessária para iniciar o movimento macroscópico do corpo é a força de atrito estático (F_s). A força de atrito estático é verificada até alguns milissegundos antes que o movimento relativo seja iniciado na interface. A força tangencial necessária para manter o movimento relativo é conhecida como força de atrito cinético (F_k). Na FIG. 2.5, pode ser percebido que a força de atrito estático (F_s) é superior ou igual à força de atrito cinético (F_k).

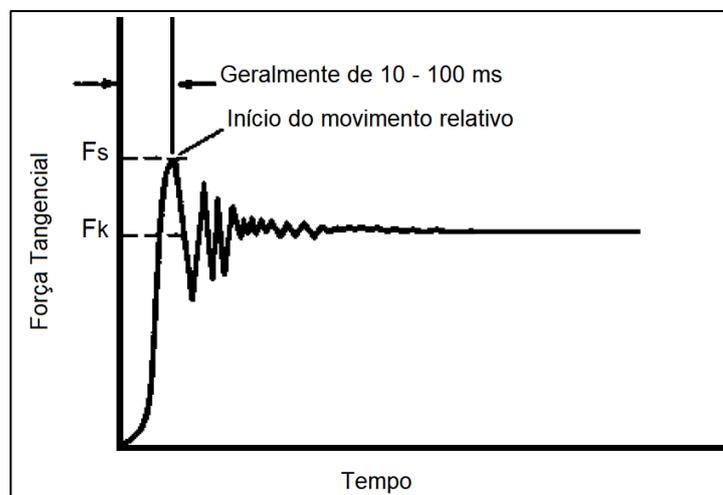


FIGURA 2.5 – Força tangencial em função do tempo ou deslocamento

FONTE – Adaptado de Bhushan (2013) p. 200

2.3.1 Contato sólido-sólido

A primeira lei do atrito afirma que a força de atrito, F_a , é diretamente proporcional à carga normal, N , ou seja,

$$F_a = \mu N \quad (2.7)$$

Onde μ é o coeficiente de atrito, e é definido como a razão entre a força tangencial necessária para mover duas superfícies colocadas em contato e a força normal pressionando essas superfícies juntas. Este coeficiente é sensível a muitos fatores: composição do material, acabamento superficial, velocidade de deslizamento, temperatura, contaminação, lubrificação, umidade e filmes óxidos. No entanto, μ é uma constante que, como pode ser percebido na EQ. 2.7, é independente da força normal.

A segunda lei do atrito afirma que o coeficiente de atrito é independente da área aparente entre os corpos em contato. Desta forma, dois corpos, independentemente de seu tamanho físico, têm o mesmo coeficiente de atrito. E a terceira lei do atrito diz que o coeficiente de atrito cinético é independente da velocidade de deslizamento. Essas três leis são inteiramente baseadas em observações empíricas.

Bhushan (2013) e Popov (2010) apresentam em seus trabalhos, gráficos do coeficiente de atrito *versus* força normal (N) para alguns pares de materiais. Na FIG. 2.6, verifica-se a relação entre o coeficiente de atrito em função da força normal para o contato não lubrificado do aço deslizando em alumínio ao ar. O coeficiente de atrito permanece essencialmente constante, mesmo que a carga seja variada por um fator de 10^5 .

No entanto, em se tratando de materiais com filmes superficiais que são deliberadamente aplicados ou produzidos por reação com o meio ambiente, o coeficiente de atrito pode não permanecer constante em função de carga, mas isso se deve a uma mudança do sistema, ou seja, houve alguma alteração do par tribológico.

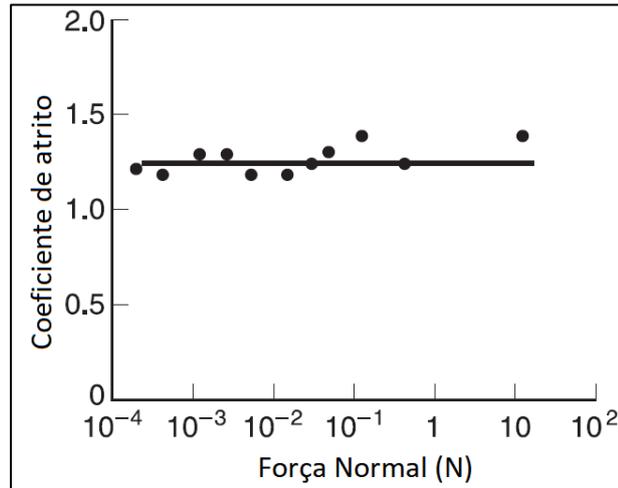


FIGURA 2.6 – Coeficiente de atrito *versus* força normal (N) entre aço e alumínio

FONTE – Adaptado de Bhushan, 2013, p. 203

Conforme Bhushan (2013), para o cobre deslizando sobre cobre ao ar, o coeficiente de atrito é baixo em baixas cargas e ocorre uma transição para um valor maior na medida em que se aumenta a força normal (FIG. 2.7). Os fatores responsáveis pelo baixo atrito são, em primeiro lugar, que o cobre facilmente oxida ao ar, de modo que, com baixas cargas, a película de óxido separa efetivamente as duas superfícies metálicas e há pouco ou nenhum contato metálico verdadeiro; e em segundo, o filme de óxido tem uma baixa resistência ao cisalhamento. Em cargas elevadas, o filme se quebra, resultando em contato metálico íntimo, que é responsável por altos coeficientes de atrito e danos à superfície.

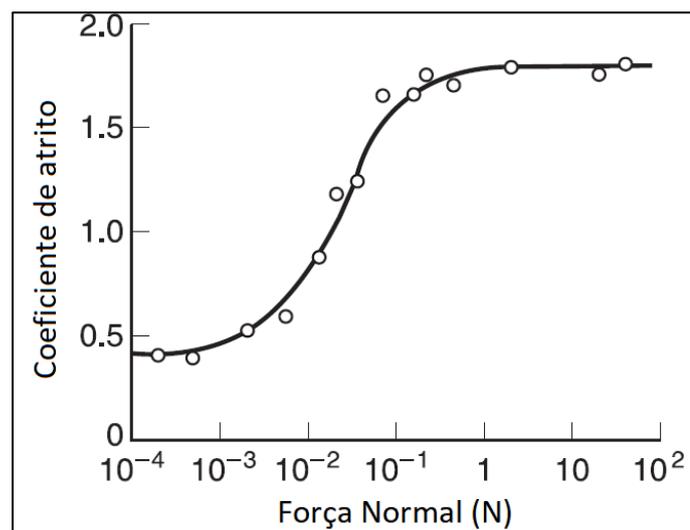


FIGURA 2.7 – Coeficiente de atrito *versus* força Normal (N) entre superfícies de cobre

FONTE – Adaptado de Bhushan, 2013, p. 203

Em muitos pares de metais, no regime de alta carga, o coeficiente de atrito diminui com a carga, FIG. 2.8. Blau (2009) e Bhushan (2013) afirmam que o aumento da rugosidade superficial e uma grande quantidade de detritos de desgaste sejam os responsáveis por esta diminuição do atrito.

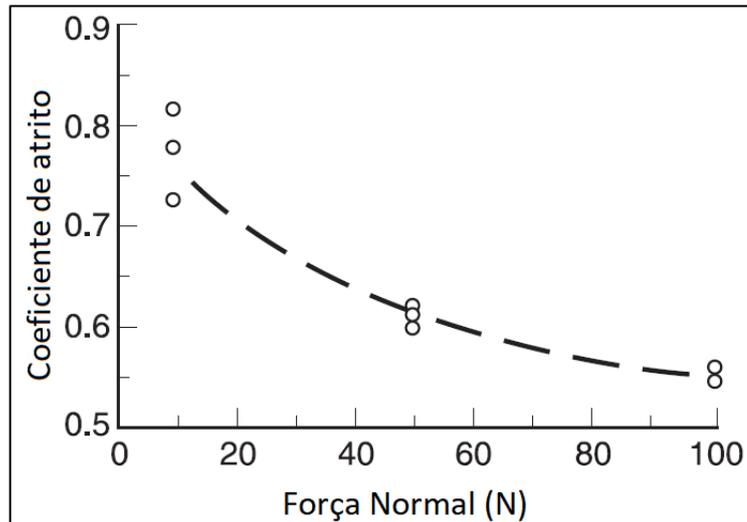


FIGURA 2.8 – Coeficiente de atrito *versus* força normal (N) entre aço inoxidável 440C e Ni₃Al

FONTE – Adaptado de Bhushan, 2013, p. 203

Segundo Popov (2010) a dependência do coeficiente de atrito estático em relação ao tempo resulta no atrito ser também um processo dinâmico. Desta forma, se o coeficiente de atrito é dependente do tempo de contato, então também se aplica a um contato rolante, porque o rolamento pode ser considerado um contínuo restabelecimento de novos contatos junto à superfície inferior. Para velocidades de rolamento maiores, o tempo de contato é pequeno e pode-se esperar uma força de atrito estático menor no contato.

Holmberg e Matthews (2009) exemplificam que com o desenvolvimento de novas técnicas de deposição superficial, especialmente PVD (deposição física a vapor) e CVD (deposição química a vapor) e suas combinações, possibilitou-se a produção de estruturas de superfície e sistemas de contato com coeficiente de atrito extremamente baixos.

2.3.2 Atrito deslizante

Conforme pode ser verificado experimentalmente, superfícies usinadas parecem ásperas. Estas rugosidades individuais são chamadas de asperezas e são de alturas e profundidades

variáveis. Portanto, quando duas superfícies são colocadas em contato, elas realmente se ‘tocam’ em um número extremamente pequeno de pontos (FIG. 2.9). Em outras palavras, sua verdadeira área de contato é uma fração extremamente pequena de sua área de contato aparente. A soma das áreas de todos os pontos de contato constitui a área real de contato; para a maioria dos materiais com carga aplicada diferente, esta será apenas uma pequena fração da área aparente de contato. Conforme Bhushan (2013), a área real de contato é uma função da textura da superfície, propriedades do material e condições de carga interfacial. A proximidade das asperezas resulta em contatos adesivos causados por interações interatômicas.

Bhushan (2013) ainda explica que quando superfícies de metal extremamente limpas se juntam sob carga, as asperezas podem se caldear, formando fortes ligações. Esse caldeamento ou ligações tendem a aumentar a área real em decorrência do movimento relativo, ou se a carga é aumentada. Isso é chamado de crescimento de junções, e aumenta muito a força do atrito, pois estas ligações devem ser quebradas para permitir movimento. Além disso, o número de contatos de asperezas aumenta devido à deformação plástica de algumas asperezas e ao desgaste dos corpos em contato. A presença de filmes de óxido ou outros contaminantes podem minimizar o número e o tamanho das junções.

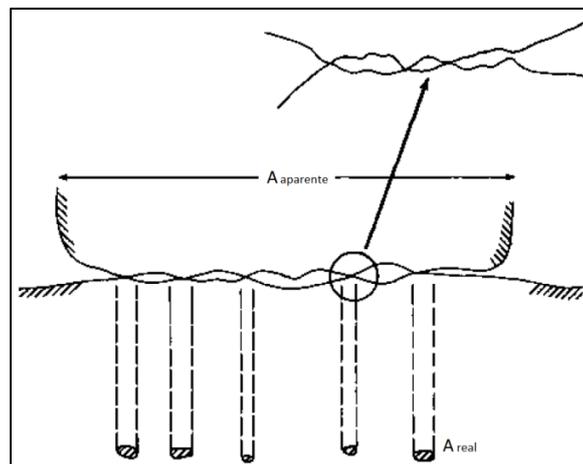


FIGURA 2.9 – Representação esquemática da interface, área aparente *versus* área real

FONTE – Adaptado de Bhushan, 2013, p. 92

Blau (2009) mostra que as interpretações de atrito dos modelos de adesão e crescimento de junções baseiam-se em um cenário em que duas superfícies ásperas são aproximadas, fazendo com que os picos mais altos (asperezas) se toquem. À medida que a força normal aumenta, a

área de contato também aumenta e os picos são atenuados. As junções das asperezas crescem até que sejam capazes de suportar a carga aplicada e, desta maneira, ligações adesivas formam-se nos pontos de contato. Quando uma força tangencial é aplicada, essas ligações adesivas devem ser quebradas, e superar a força de cisalhamento das ligações resulta na força de atrito.

Holmberg e Matthews (2009) explicam que, como a maioria dos filmes de diamante possui superfície com muitas asperezas, devido à sua estrutura facetada e muito dura, fica claro que a rugosidade e a topografia da superfície têm um efeito crucial no comportamento tribológico destes contatos deslizantes, o que pode ser confirmado experimentalmente para revestimentos de diamante em contato com monocristais de diamante, cerâmica e aço.

2.3.3 Efeitos térmicos em superfícies em contato

Conforme ASM (1992), quando os componentes em movimento relativo são postos em contato mecanicamente; a região de contato, que pode ser seca ou separada por um filme lubrificante, experimenta um aumento de temperatura. Este fenômeno tem sido a preocupação de inúmeros estudos teóricos e experimentais, pois sua presença pode afetar o desempenho e a longevidade das respectivas superfícies e funções. Johnson (2003), em várias situações e análises expõe cálculos e gráficos que abordam diferentes situações relativas à distribuição de temperatura e distorções no contato mecânico. Embora tais investigações produzam efeitos diferentes dependendo da situação, a observação comum de uma mudança de temperatura tem sido associada à presença de energia mecânica, que é necessária para superar a resistência ao atrito na interface. A energia, dissipada por meio da conversão em energia térmica, se manifesta como aumento de temperatura. Ao nível microscópico, esse aumento pode ser substancial.

De acordo com Popov (2010), os aumentos locais de temperatura podem ser tão altos que podem influenciar as propriedades do material e podem até fazer com que o material atinja a temperatura de fusão. Além disso, uma mudança local na temperatura leva a uma expansão local pelo calor e, portanto, uma mudança correspondente nas condições de contato.

De acordo com Holmberg e Matthews (2009), como o diamante é uma fase de carbono termodinamicamente instável a temperaturas elevadas de 600 a 1500°C, dependendo das condições ambientais, ele pode transformar-se em grafite. Estas altas temperaturas podem

ocorrer instantaneamente pelas colisões de aspereza. Grillo e Field (2003) apoiam a explicação de que as propriedades extremamente baixas de atrito e desgaste dos revestimentos de diamantes são causadas pela transformação do diamante em carbono grafítico e este material hibridizado com ligações sp^2 produzido durante o deslizamento, atua como lubrificante devido à sua fraca resistência ao deslizamento dos planos basais grafíticos.

2.3.4 Medição do coeficiente de atrito

Segundo a ASM (1992), o atrito é uma propriedade do sistema, e este sistema deve ser modelado com cuidado (mesmo material, mesmo tratamento, e assim por diante). Outros fatores também podem afetar a validade de um ensaio de atrito, incluindo a preparação da amostra, método de medição de atrito e interpretação de dados.

A medição da força de atrito e o cálculo de seu coeficiente são muitas vezes justificados para vários sistemas tribológicos. Tais testes são particularmente críticos para freios, garras e mecanismos semelhantes de controle de potência e movimento, onde a força de atrito deve ser conhecida e controlada. Se as características de atrito de um sistema são de alguma forma alterada, os resultados podem ser desastrosos.

Conforme ASM (1992), em alguns testes laboratoriais padronizados, é costume registrar o coeficiente de atrito após intervalos específicos de deslizamento. Isso fornece um perfil de atrito *versus* tempo e pode ser preferível a um ensaio rápido no dispositivo. Alguns pesquisadores usam a aquisição de dados por computador, programando-o para o atrito cinético médio em relação a qualquer incremento de tempo.

Um único material não possui um único coeficiente de atrito; mesmo um par de materiais não tem necessariamente um coeficiente de atrito. Somente quando um material está em contato com outro (ou mais de um material) e algum tipo de movimento deslizante está presente no sistema, o coeficiente de atrito pode ser medido; desta maneira, faz-se necessário um ensaio de atrito, simulando o sistema de interesse.

No que diz respeito ao desgaste das superfícies deslizantes, esse pode ser o aspecto mais importante da modelagem de um sistema tribológico. Se o sistema em estudo sofre desgaste e é objetivo desejado do estudo determinar as características de atrito em condições de desgaste estável, o atrito deve ser medido em um ensaio de desgaste; no entanto, se o sistema a ser

analisado não mudar com o tempo, um ensaio de atrito que não envolva desgaste pode ser realizado. Na FIG. 2.10 é possível verificar como o desgaste pode afetar a força de atrito.

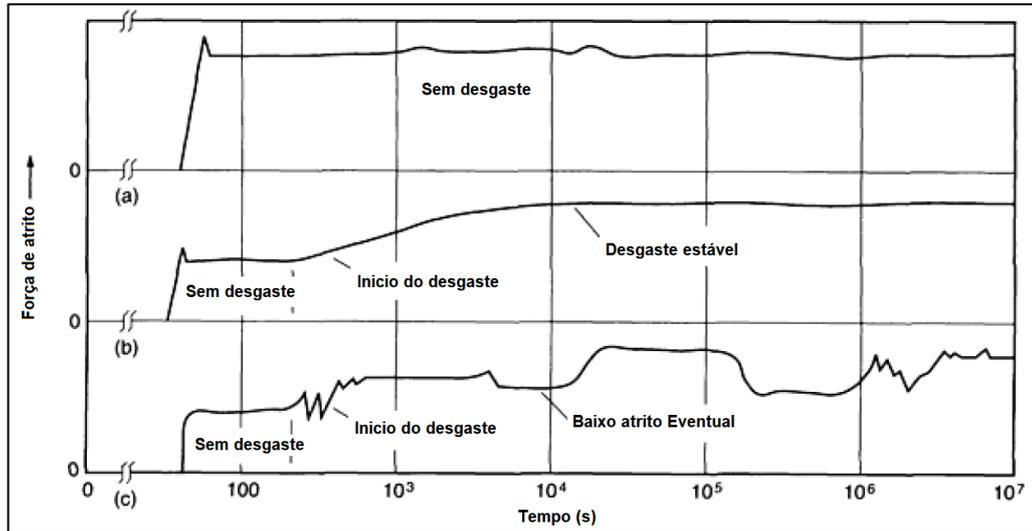


FIGURA 2.10 – Efeito do desgaste do sistema na força de atrito. (a) Sistema que não experimenta o desgaste ou mudança de comportamento quando ocorre desgaste. (b) Sistema onde a força de atrito aumenta com o tempo até atingir uma condição de estado estacionário. (c) Sistema em que a força de atrito varia com cada evento no processo de desgaste.

FONTE – Adaptado de ASM, 1992, p. 75

ASM (1992) ilustra por meio da FIG. 2.10 (a) a variação da força de atrito com o tempo para um sistema que não sofre desgaste ou mudanças de comportamento na ocorrência de desgaste. A FIG. 2.10 (b) revela um sistema tribológico onde a força de atrito aumenta com o tempo e depois atinge o estado estacionário. Esse tipo de comportamento pode ocorrer em um sistema com desgaste severo. A FIG. 2.10 (c) ilustra um sistema onde a força de atrito varia com os eventos no processo de desgaste. Esse tipo de comportamento ocorre frequentemente em um sistema tribológico onde o resíduo de desgaste permanece no sistema.

Outra característica que pode se apresentar no gráfico atrito *versus* tempo é o *stick-slip*, este comportamento característico pode ser visto na FIG. 2.11. A norma ASTM G40-17 define o *stick-slip* como "uma oscilação de relaxamento geralmente associada à diminuição do coeficiente de atrito à medida que a velocidade relativa aumenta". Em outras palavras, *stick-slip* é o movimento brusco que às vezes resulta quando um objeto é deslocado contra outro. Pode ou não haver um ponto de força de atrito para sugerir um coeficiente de atrito estático. O ruído em sistemas de deslizamento geralmente resulta de um comportamento anti-deslizamento. A ASM (1992) explica que uma maneira de lidar com o coeficiente de atrito em

um sistema que exhibe comportamento de *stick-slip* é calcular os coeficientes mínimo e máximo usando F e F' como na FIG. 2.11 e então observar o comportamento da força de atrito.

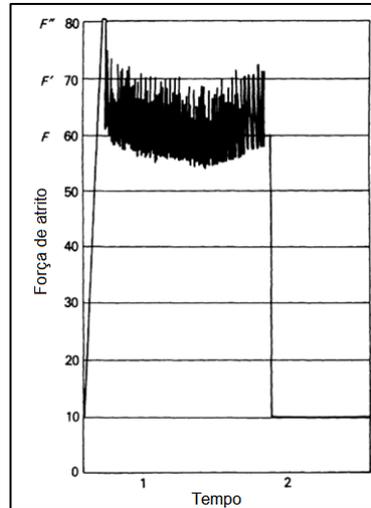


FIGURA 2.11 – Força de atrito em um sistema com comportamento de *stick-slip*

FONTE – Adaptado de ASM, 1992, p. 66

2.4 Desgaste

Embora atrito e desgaste sempre apareçam juntos, na prática, são fenômenos qualitativamente diferentes. O desgaste é uma das principais causas de danos em componentes e subsequentes falhas de máquinas e dispositivos. Sua mitigação, pela escolha de material apropriado; revestimento; pelo projeto de superfície ou lubrificação é, portanto, de grande importância técnica e econômica.

Visto que o desgaste é uma resposta do sistema e não uma propriedade do material, a resistência ao desgaste de material pode variar muito caso diferentes mecanismos de desgaste sejam induzidos por diferentes condições de ensaio (ADACHI *et al.*, 1997 e BHUSHAN, 2013). Adachi *et al.* (2003), explica que para a repetibilidade e reprodutibilidade das medidas de resistência ao desgaste em ensaios padronizados, as condições de ensaio devem ser cuidadosamente controladas de modo que o mecanismo de desgaste seja previsível e reprodutível.

De acordo com Bhushan (2013), o desgaste é o dano da superfície ou a remoção de material de uma ou de ambas as superfícies sólidas em movimento relativo deslizante, de rolamento ou

de impacto entre elas. O desgaste é uma condição de serviço persistente, que acontece em várias aplicações de engenharia. O desgaste geralmente é manifestado por uma mudança de aparência e perfil de uma superfície. Na maioria dos casos, o desgaste ocorre através de interações superficiais de asperezas.

Materiais se desgastam de forma diferente em variadas condições; portanto, é necessário examinar e caracterizar uma série de parâmetros, e não somente a parte desgastada. Um sistema tribológico consiste em todos os elementos que influenciam o processo de desgaste. Os elementos básicos de um sistema tribológico são:

- Contato mecânico;
- Parâmetros geométricos (forma, tamanho, rugosidade);
- Movimento relativo;
- Carregamento;
- Tipo de lubrificação;
- Meio Ambiente.

As equações que permitem calcular o coeficiente de desgaste a partir de material removido em ensaios entre corpos esféricos contra superfícies foram estabelecidas por Archard em 1953, estas equações são largamente utilizadas por sua simplicidade e por permitir a quantificação da severidade do desgaste em diferentes sistemas (KASSMAN *et al.*, 1991). Rutherford e Hutchings (1996) generalizaram estas equações para o caso de amostras planas e para o cálculo independente do coeficiente de desgaste (K) de um filme e do substrato.

No ensaio de desgaste à do tipo pino sobre disco, uma calota esférica é gerada sobre a superfície ensaiada (FIG. 2.12), devido à perda de material, no contato esfera-amostra e sob a ação do abrasivo. Conforme Allsopp *et al.* (1998), a partir do volume da calota esférica é possível determinar o coeficiente de desgaste do material.

De acordo com a ASTM G99 as medidas de desgaste devem ser representadas como o volume perdido em milímetros cúbicos para a esfera e para o disco, o volume da calota esférica é dado pela EQ. 2.8:

$$V_p = \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h) \quad (2.8)$$

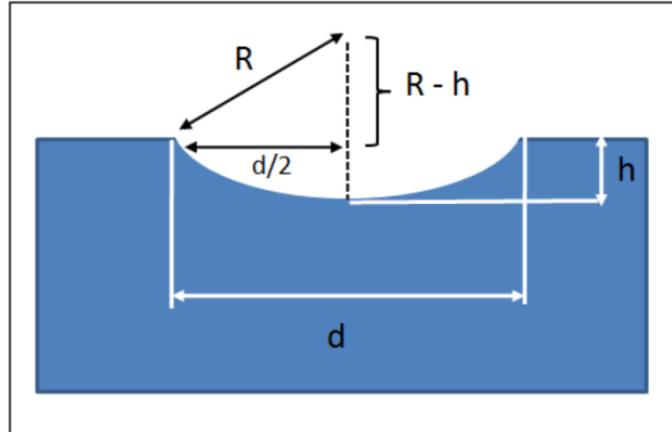


FIGURA 2.12 – Modelo de perda de volume

FONTE – Adaptado de Ferreira, 2010, p. 32

Onde R é o raio da esfera e h a altura, mas;

$$\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (R - h)^2 = R^2 \quad (2.9)$$

Ou seja,

$$\frac{d^2}{4R} - 2h + \frac{h^2}{R} = 0 \quad (2.10)$$

Se $R \gg h$

$$h = \frac{d^2}{8R} \quad (2.11)$$

Desta maneira teremos:

$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad (2.12)$$

A partir da EQ. 2.12, as seguintes relações entre a taxa de desgaste e o coeficiente de desgaste podem ser estabelecidas (PINTO, 2004).

- Taxa de desgaste (Q) dada por: $Q = \frac{V}{L}$, sendo L a distância percorrida pela esfera de raio R :

$$Q = \frac{\pi d^4}{64RL} \quad (2.13)$$

- O Coeficiente de desgaste (K) é dado por:

$$K = \frac{Q}{F_N} \quad (2.14)$$

Sendo F_N a força normal aplicada à superfície da amostra e a unidade do coeficiente de desgaste é dada em $\text{mm}^3/\text{N.m}$.

Segundo Hutchings (1992), a formação de óxido desempenha um papel crucial no processo de desgaste. Qualquer fator que altere a taxa de oxidação das superfícies deslizantes influenciará a transição entre o desgaste leve e o severo. A temperatura é a variável mais óbvia que afeta a taxa de oxidação, desta forma, a temperatura na interface deslizante dependerá da temperatura ambiente e da dissipação de energia por atrito, que depende da velocidade de deslizamento e da carga. Na FIG. 2.13 é possível verificar o efeito de ambas.

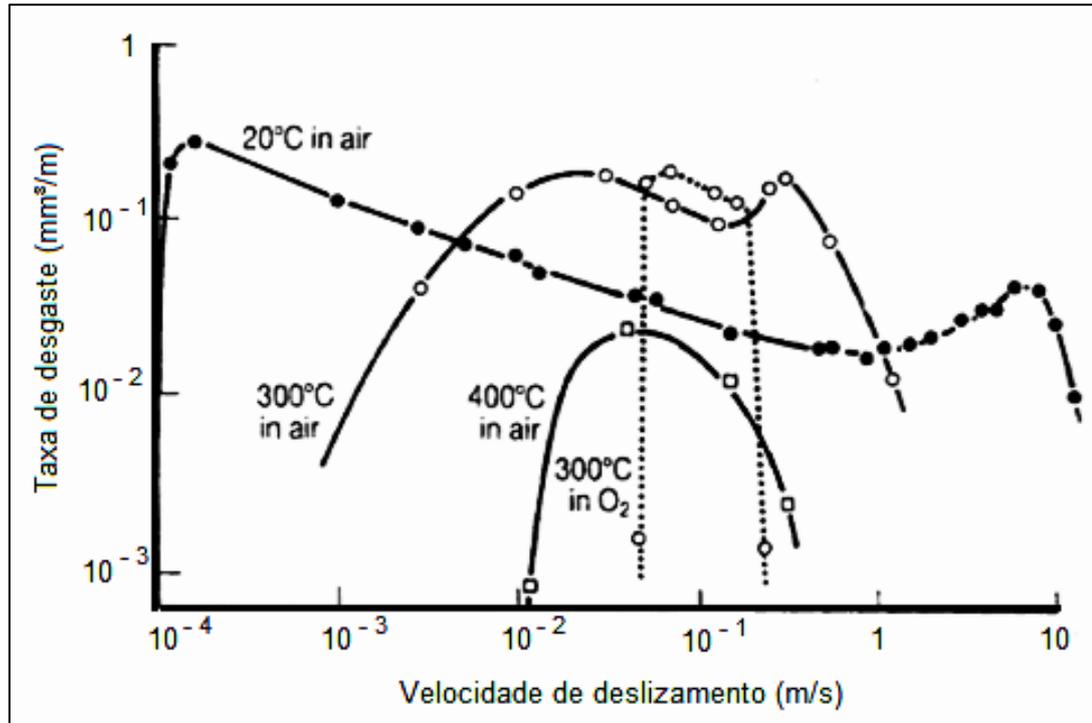


FIGURA 2.13 – Taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento

FONTE – Adaptado de Hutchings, 1992, p. 91

A FIG. 2.13 mostra que em velocidades relativamente baixas o tempo disponível para a oxidação de um ponto específico é suficiente para formação de um filme de óxido e favorecer o desgaste moderado. Altas velocidades contribuem para o aumento da temperatura na interface entre corpos em contato e também favorece o desgaste moderado devido ao maior nível de oxidação proveniente do aumento de temperatura. Uma temperatura mais elevada também aumenta a taxa de oxidação térmica e então favorece o regime de desgaste moderado.

2.4.1 Desgaste adesivo

O desgaste adesivo é uma forma muito severa de desgaste caracterizada por altas taxas de desgaste e um alto e instável coeficiente de atrito. Os contatos deslizantes podem ser rapidamente destruídos pelo desgaste adesivo e, em casos extremos, o movimento de deslizamento pode ser interrompido por coeficientes de atrito muito altos. A maioria dos sólidos irá aderir ao contato com outro sólido caso certas condições sejam satisfeitas. A adesão entre dois objetos colocados casualmente juntos não é observado porque as camadas intervenientes de oxigênio, a água e o óleo estão geralmente presentes.

A adesão (ou ligação) também é reduzida com aumento da rugosidade superficial ou dureza dos corpos em contato. Bhushan (2013) explica que o desgaste adesivo ocorre quando dois corpos sólidos nominalmente planos estão em contato deslizante lubrificado ou não. A adesão ocorre nos contatos de aspereza na interface, e esses contatos são cisalhados pelo deslizamento, o que pode resultar no desprendimento de fragmentos de uma superfície e fixação à outra superfície. À medida que o deslizamento continua, os fragmentos transferidos podem sair da superfície em que são transferidos e serem postos de volta na superfície original, ou então formar partículas de desgaste soltas. Algumas são fraturadas por processo de fadiga durante a ação repetida de carga e descarga, resultando na formação de mais partículas soltas.

De acordo com Gwidon e Stachowiak (1993), numerosos ensaios em uma ampla variedade de combinações de metais mostraram que quando há forte adesão, ocorre transferência do material menos resistente para o mais resistente conforme ilustrado esquematicamente na FIG. 2.14.

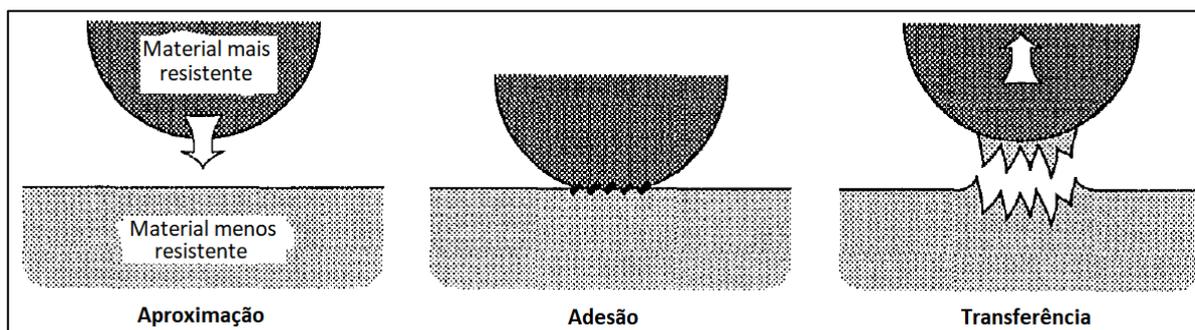


FIGURA 2.14 – Processo de transferência de material durante a adesão

FONTE – Adaptado de Gwidon e Stachowiak, 1993, p. 615

Conforme ASM (1992), a deformação plástica por cisalhamento de uma superfície é um dos sinais do desgaste adesivo. Dependendo da aplicação e da severidade da deformação, arranhões e formação de sulcos também podem ser sinais de desgaste adesivo. Esse tipo de dano severo na superfície é indicativo de um sistema que, em contato e movimento relativo, apresenta alto atrito, alta taxa de desgaste e alto nível de ruído. Geralmente, ele reduz a vida útil dos componentes deslizantes e deve, por todos os meios, ser evitado, pelo menos, pela seleção de materiais diferentes para as superfícies de contato, ou mesmo por redimensionamento ou lubrificação aprimorada.

2.4.2 Desgaste abrasivo entre dois corpos

Popov (2010) explica que durante o desgaste abrasivo por deslizamento de dois corpos em contato e movimento relativo, as partículas do material mais duro penetram e cortam o material mais macio. Bhushan (2013) concorda que o desgaste abrasivo ocorre quando asperezas de uma superfície dura ou partículas duras (desgaste abrasivo a três corpos) deslizam sobre uma superfície mais macia danificando a interface por deformação ou fratura plástica. Os sulcos que correm na direção deslizante são, portanto, um sinal de desgaste abrasivo. Popov (2010) apresenta em seu trabalho um modelo para estimar a taxa de desgaste abrasivo considerando um modelo simples, em que todos os micro contatos na superfície dura são em forma de cone.

Bhushan (2013) explica que a maioria das superfícies metálicas e cerâmicas durante o deslizamento mostram evidências claras de escoamento plástico, mesmo para alguns materiais cerâmicos quebradiços. O contato de asperezas de metais deforma plasticamente mesmo em

cargas mais leves. No caso de materiais frágeis com baixa resistência à fratura, o desgaste ocorre por fratura frágil, promovendo assim, uma zona desgastada com trincas significativas.

Os estudos de Zum-Gahr (1998) mostram um modelo mais geral, este modelo descreve o desgaste abrasivo com quatro diferentes tipos de interações entre partículas abrasivas e o material (FIG. 2.15), que são: microsulcamento, microcorte, microfadiga e microtrincamento. No caso ideal, o microsulcamento produzido pela passagem de uma única partícula abrasiva não resulta em qualquer arrancamento de material da superfície de desgaste. Uma rebarba é formada à frente da partícula abrasiva e o material é continuamente deslocado lateralmente para formar bordas adjacentes ao sulco produzido. A perda de massa pode, no entanto, ocorrer devido à ação de muitas partículas abrasivas ou à ação repetida de uma única partícula. O material pode ser sulcado repetidamente pela passagem das partículas e pode quebrar por fadiga de baixo ciclo, isto é, microfadiga. O microcorte puro resulta em perda de massa por cavacos igual ao volume dos sulcos de desgaste. O microtrincamento ocorre quando tensões altamente concentradas são impostas por partículas abrasivas, particularmente em superfície de materiais frágeis. Neste caso, grandes rebarbas (*debris*) de desgaste são arrancadas da superfície devido à formação e propagação de trincas. O microsulcamento e o microcorte são os processos dominantes em materiais dúcteis, enquanto o microtrincamento torna-se importante em materiais frágeis.

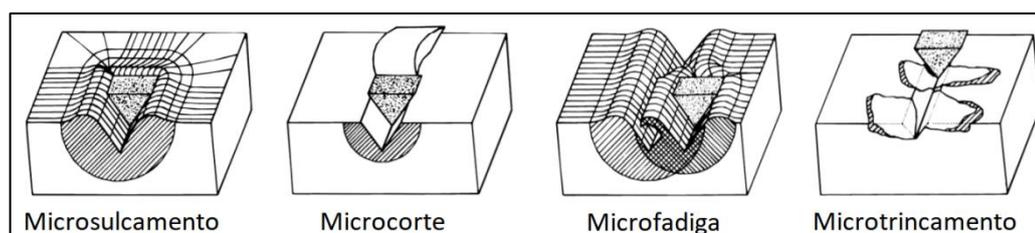


FIGURA 2.15 – Representação esquemática da interação entre as partículas e a superfície de desgaste

FONTE – Adaptado de Zum-Gahr, 1998

2.4.3 Processo de desgaste a seco em materiais cerâmicos

Entre os metais e as cerâmicas de engenharia, a principal diferença no comportamento mecânico superficial surge da diferente natureza das forças interatômicas: iônica ou covalente nas cerâmicas em vez de ligação metálica. Quando comparado aos metais, o fluxo plástico em

cerâmicas é menos importante e os efeitos triboquímicos são mais significativos. A fratura frágil, essencialmente ausente em metais, desempenha papel de destaque em cerâmicas.

Conforme Hutchings (1992), diferentes métodos experimentais têm sido usados para estudar o desgaste de materiais. Os experimentos laboratoriais são utilizados para examinar o mecanismo com que ocorre o desgaste ou para simular aplicações e obter dados importantes sobre taxas de desgaste e coeficientes de atrito para uma dada aplicação. Para isso, é necessário um controle muito cuidadoso das variáveis que atuam no desgaste, pois uma pequena mudança nas condições pode ter grande influência no mecanismo de desgaste.

De acordo com Hutchings (1992) e Kato (2000), o desgaste em condições de deslizamento depende da distância de deslizamento, da velocidade de deslizamento e do tempo de duração do ensaio. A velocidade de deslizamento afeta a taxa de dissipação de energia de atrito e a temperatura da interface. Estudos realizados por Bose e Wood (2005) demonstraram que a taxa de desgaste e os mecanismos de desgaste são extremamente dependentes e sensíveis às condições de ensaio.

Hutchings (1992) explica que os materiais cerâmicos de maior interesse tribológico são os que combinam baixa densidade com propriedades mecânicas excelentes (por exemplo; altas resistência mecânica, dureza e rigidez) mesmo sob temperaturas elevadas. Alguns exemplos de cerâmicas utilizadas em engenharia são o nitreto de silício (Si_3N_4), carboneto de silício (SiC), alumina (Al_2O_3) e zircônia (cúbica e/ou tetragonal ZrO_2). De acordo Rosenflanz (1999), o nitreto de silício (Si_3N_4), objeto deste estudo, tem sido cada vez mais utilizado como material resistente ao desgaste em aplicações industriais. Sua alta resistência e dureza, tenacidade à alta temperatura aceitáveis, boa estabilidade química e excelente resistência ao choque térmico são consideradas como as propriedades mais importantes desses materiais cerâmicos.

O nitreto de silício foi utilizado com sucesso em uma grande variedade de aplicações de engenharia envolvendo contatos com superfícies metálicas, tais como feiras, rolamentos, ferramentas de corte, peças para motores automotivos ou aeroespaciais. Conforme Svec *et al.* (2009), a perda de volume de materiais cerâmicos pelo desgaste durante ensaios de desgaste acontece em proporção inversa à dureza da cerâmica. O desgaste abrasivo é o mecanismo mais comum de remoção de material em cerâmicos. Dois mecanismos básicos de danos

superficiais acontecem durante o desgaste abrasivo em materiais cerâmicos: microcorte e microtrinca.

Svec *et al.* (2009) explica que o mecanismo de microcorte (FIG. 2.16), onde a partícula abrasiva na em formato de cone forma sulcos na superfície sólida do corpo, vem do modelo concebido por Rabinowicz em sua descrição do mecanismo de desgaste abrasivo. De acordo com o modelo proposto por Rabinowicz, a força F necessária para obter um cone em uma profundidade h . É calculado de acordo com a EQ. 2.15:

$$F = H_v \cdot \pi \cdot r^2 \quad (2.15)$$

Nesta equação, H_v é a dureza do material de base e r é o raio de impressão. Se o cone se move durante o movimento relativo paralelamente à superfície do material gasto, ele cria uma ranhura na superfície com comprimento l e remove o volume V , que é descrito usando a EQ. 2.16.

$$V = h^2 \cdot \tan \alpha \cdot l \quad (2.16)$$

Onde α é o semiângulo do cone formado na partícula e que participa do microcorte do material.

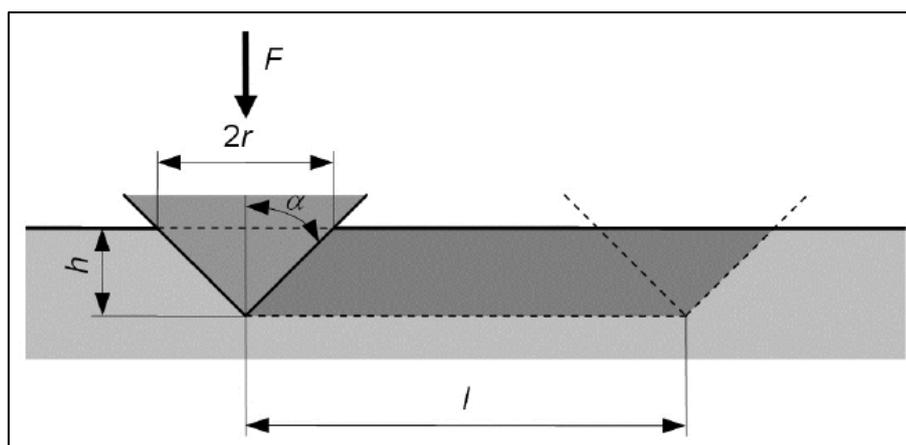


FIGURA 2.16 – Modelo de microcorte de um material por uma partícula abrasiva

FONTE – Svec *et al.*, 2009

Para Svec *et al.* (2009), no mecanismo de microtrinca, a tensão normal, que afeta a partícula abrasiva, cria uma área de deformação plástica sob uma superfície sólida. Este efeito cria uma

trinca no plano do eixo de carga após ultrapassar o valor limite específico da carga. Após a remoção total da tensão normal externa, as trincas laterais se propagam ainda mais para a superfície da amostra, onde podem gerar fraturas.

Rosenflanz (1999) explica que as cerâmicas de nitreto de silício (Si_3N_4) possuem várias deficiências a serem superadas quando a exigência de sua aplicação é dilatação. Entre elas, a resistência insuficiente a fraturas frágeis imprevisíveis, degradação de excelentes propriedades mecânicas a temperaturas elevadas e resistência insuficiente à oxidação. De acordo com Hutchings (1992), em alguns materiais cerâmicos, o crescimento de fissuras é sensível a influências ambientais.

Fatores ambientais também podem influenciar o fluxo plástico em muitos materiais cerâmicos afetando a mobilidade de deslocamentos próximos à superfície. Ainda segundo Hutchings (1992), reações químicas superficiais, como oxidações em materiais susceptíveis, também ocorrem em materiais cerâmicos, assim como em metais, e as taxas dessas reações podem ser aumentadas grandemente pelo deslizamento entre superfícies.

2.5 Aço ABNT 52100

O aço ABNT 52100 (ou AISI 52100), é uma liga com boa usinabilidade em condições recozidas e apresenta alta dureza no estado tratado termicamente. Foi introduzido por volta de 1900 e ainda é o aço mais usado em pistas de mancais e rolamentos. Conforme Budinsky (2002) trata-se de um aço ao cromo com alto teor de carbono que é geralmente fabricado usando processo de fusão de indução a vácuo que fornece alta capacidade de carga dinâmica e maior confiabilidade devido aos níveis de inclusão mais baixos. Para grandes tamanhos de rolamento, particularmente em relação à espessura da seção transversal, foram introduzidas modificações com introdução de silício, manganês e molibdênio. Ao longo dos anos, um produto mais exigente foi requisitado promovendo a introdução de aços para aplicações de altas velocidades de trabalho, condições de operação de alta temperatura e resistência à corrosão.

2.6 Nitreto de silício (Si_3N_4)

O nitreto de silício (Si_3N_4) apresenta uma excelente combinação de propriedades de materiais, sua estrutura é composta de cristal sinterizado de formas hexagonais alfa e beta. Segundo

Riley (2004) e McEntire *et al.* (2016) ele é tão leve quanto o carboneto de silício (SiC), mas sua microestrutura lhe fornece excelente resistência ao choque térmico e a impactos.

A principal diferença entre metais e cerâmicas (como o nitreto de silício) é a natureza das forças interatômicas. Em materiais cerâmicos as ligações atômicas são iônicas e covalentes ao invés de ligações metálicas. Conforme Budinski (2002), o nitreto de silício possui boas propriedades, incluindo: a resistência mecânica consistente em operações sob temperaturas até 1000°C, maior resistência ao choque térmico, baixa densidade e baixa expansão térmica.

Wang e Wood (2009) explicam que o nitreto de silício tem sido utilizado com sucesso em componentes de motor alternativos e turbocompressores, rolamentos e corte de metal desde que foi desenvolvido na década de 1960. Com o avanço da tecnologia, o nitreto de silício se apresenta como substituto de peças metálicas, proporcionando maior resistência ao desgaste, economia de peso, menores cargas centrífugas, maior temperatura de operação e menor geração de calor.

2.7 Processos gasosos de deposição de revestimentos

Mattox (1998) explica que a engenharia de superfície envolve a alteração das propriedades da superfície e região próxima da superfície de uma forma desejável. A engenharia de superfície pode envolver um processo de sobreposição (revestimento), ou um processo de modificação de superfície. Nos processos de sobreposição um material é adicionado à superfície e o material subjacente (substrato) é coberto e não detectável na superfície. Um processo de modificação de superfície altera as propriedades da superfície, mas o material do substrato ainda está presente na superfície.

Segundo Holmberg (2009), os processos de revestimento que utilizam gases, são técnicas de engenharia de superfície em que o revestimento ou tratamento superficial passa através de uma fase gasosa ou vapor antes de ser depositado ou modificar a superfície. Os principais processos de deposição são os de deposição química a vapor (CVD) e deposição física a vapor (PVD). O primeiro utiliza reagentes gasosos como fonte de revestimento, enquanto no segundo, pelo menos uma das espécies de revestimento é sublimada ou atomizada a partir de sólidos dentro da câmara de revestimento. Nos próximos tópicos serão descritos sucintamente estes dois principais processos.

atmosférica (APCVD), CVD de baixa pressão (LPCVD) e CVD de plasma-reforçado (PECVD).

2.7.2 PVD (Deposição física a vapor)

Mattox (1998) e Luo (2009) explicam que processos físicos de deposição a vapor (PVD) são processos de deposição atomística nos quais o material é sublimado a partir de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas. Estes átomos são transportados sob a forma de vapor através de vácuo, ou baixa pressão em ambiente gasoso (ou plasma) ao substrato, onde se condensa. Tipicamente, os processos PVD são usados para depositar filmes com espessuras na faixa de alguns nanômetros a milhares de nanômetros; no entanto, eles podem também serem utilizados para formar revestimentos multicamadas, depósitos muito espessos e estruturas independentes. Os substratos onde o filme é depositado podem variar bastante, desde tamanhos muito pequenos e simples, até grandes superfícies com geometria complexa. Ainda de acordo com Mattox (1998), as taxas de deposição são 10-100Å (1-10 nanômetros) por segundo.

A técnica de PVD pode ser dividida em três grupos principais, são eles: (i) PVD por evaporação, (ii) PVD por pulverização catódica (*sputtering*); (iii) evaporação a vácuo assistida por plasma ou galvanização iônica (*ion plating*). Sendo que a principal diferença entre estes é a forma como o material sólido é evaporado.

Luo (2009) explica que no processo de PVD por evaporação (FIG. 2.18a), os materiais de composição do revestimento são aquecidos para vaporizar por resistência direta, radiação, indução, feixe de elétrons, raio laser ou descarga de arco. Os átomos evaporados são transportados por um caminho sem colisão antes da condensação no substrato porque o processo é normalmente realizado em vácuo.

O método mais comum é a evaporação com arco elétrico catódico, em que um arco com alta densidade de corrente se move sobre a superfície de um eletrodo sólido (catodo) causando aquecimento local e vaporização. Nesse processo, certa quantidade de material é ejetada como glóbulos fundidos chamados de macropartículas. Esses glóbulos se depositam no filme de material e criam regiões inchadas, as quais, quando deslocadas, formam pequenas cavidades. Essa é a principal desvantagem do processo.

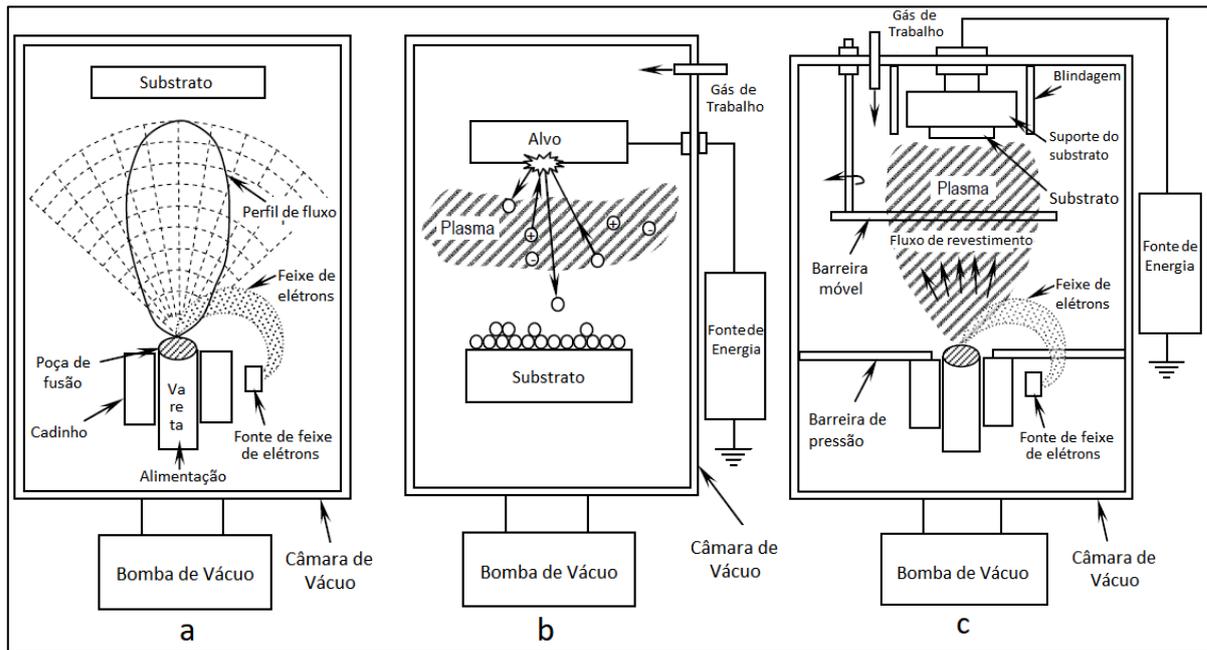


FIGURA 2.18 – Processos de deposição por PVD. (a) Evaporação, (b) Pulverização catódica (*sputtering*) e (c) *ion plating*

FONTE – Adaptado de Luo (2009), p. 10

No processo de pulverização catódica ou *sputtering* (FIG. 2.18b), o gás (geralmente argônio) é ionizado por uma descarga luminosa para produzir íons positivos (pressão do gás: 20 a 150 mTorr). Os íons bombardeiam o material alvo para desalojar grupos de átomos que então passam para a fase de vapor e se depositam no substrato. De acordo com Mattox (1998), as partículas bombardeadas podem penetrar fisicamente na região da superfície, enquanto os efeitos de colisão podem ser sentidos até em certas regiões próximas a superfície. Estas partículas bombardeadas criam então uma cascata de colisão, e parte do momento gerado é transferido para átomos de superfície que podem ser ejetados (*sputtered*). O processo de pulverização pode melhorar a condição de aderência do revestimento, mas sua taxa de deposição e eficiência energética são muito baixas.

No processo de revestimento com ionização (FIG. 2.18c), a evaporação do material de revestimento é semelhante à do processo de evaporação, mas passa através de uma descarga gasosa incandescente a caminho do substrato, pelo que alguns dos átomos vaporizados são ionizados. A descarga incandescente é produzida pela polarização do substrato a um alto potencial negativo (-2 a -5 kV) e pela admissão de um gás (normalmente argônio) a uma pressão de 5 a 200 mTorr na câmara.

O material na superfície do substrato no processo de revestimento por ionização é pulverizado pelo bombardeamento de íons de gás de alta energia, e de acordo com Mattox (1998), este bombardeamento de partículas energéticas durante o crescimento não reativo do filme pode modificar um grande número de propriedades do filme como: densidade, morfologia da superfície, tamanho do grão, orientação cristalográfica, resistividade elétrica e porosidade. Mattox explica também que estas mudanças nas propriedades do filme são devidas a vários fatores, incluindo: aquecimento da região da superfície durante a deposição, recuperação ("*atomic peening*"), pulverização catódica e redeposição, e pulverização de espécies contaminantes com fracas ligações. Conforme Luo (2009), este bombardeamento iônico resulta numa melhor aderência do revestimento e menor teor de impurezas devido a uma limpeza constante do substrato, provocando também uma modificação na microestrutura e tensões residuais na deposição.

2.8 O carbono

O átomo de carbono tem uma estrutura eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, sendo as energias dos níveis 2s e 2p iguais a -13eV e -5eV respectivamente, relativo ao nível Fermi. Esta estrutura eletrônica dá ao carbono a capacidade de formar uma grande variedade de sólidos em várias formas polimórficas e também no estado amorfo pelo processo de hibridização. À temperatura e pressão atmosférica ambiente, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. De acordo com Callister (2008) e Pires (2017), o carbono tem capacidade de se unir tanto com elementos eletropositivos quanto eletronegativos, além da viabilidade de ligação a ele mesmo. Sua valência mais comum é 4^+ , o que significa que seu íon é predisposto a receber quatro elétrons na camada de valência, razão que o torna capaz de fazer até quatro ligações covalentes, como, por exemplo, ligações com quatro átomos de hidrogênio, formando um hidrocarboneto. Para Angus (1998), as propriedades físicas do diamante derivam de suas fortes ligações direcionais σ . O diamante, possui uma largura de banda de 5,5 eV, a maior densidade de átomo, a maior condutividade térmica à temperatura ambiente e menor coeficiente de expansão térmica comparado a outros semicondutores.

Burgos Gavelán (2011) ilustra as principais estruturas cristalinas e desordenadas formas que o carbono pode existir (FIG. 2.19), onde são verificadas três formas de hibridização, sp , sp^2 e sp^3 .

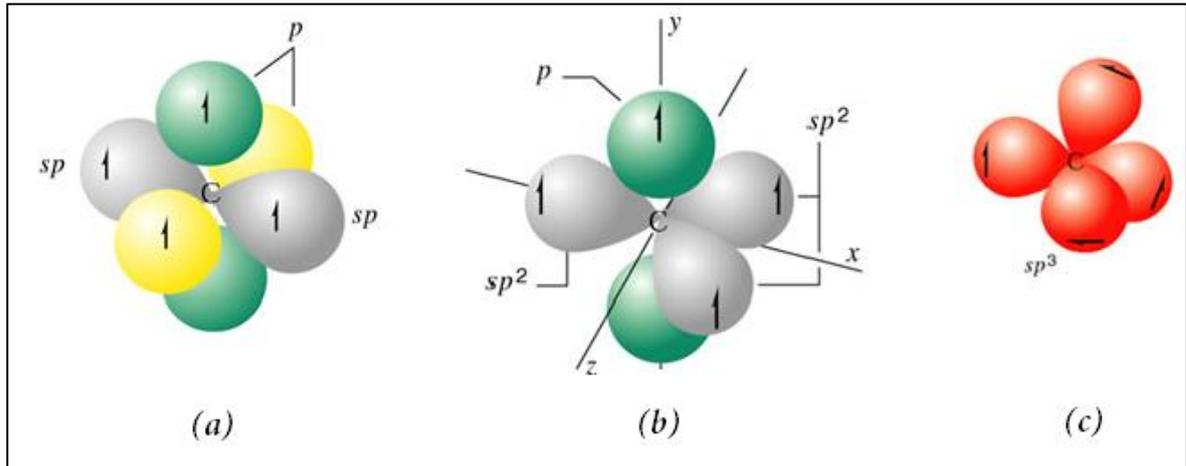


FIGURA 2.19 – Ligações hibridizadas no átomo de carbono: (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3

FONTE – Burgos Gavelán (2011), p. 17

Os três tipos principais de hibridização do carbono dão origem a diferentes materiais. Burgos Gavelán (2011) explica que, na configuração sp (FIG. 2.19a), participam na hibridização um elétron do orbital $2s$ e um elétron do orbital $2p$. Cada orbital desempenha um papel diferente nesta hibridização: o orbital híbrido σ fornece estabilidade estrutural na molécula de carbono, enquanto os orbitais do tipo p , perpendiculares à estrutura, se mostram fracamente ligados.

Ainda conforme Burgos Gavelán (2011), a segunda estrutura possível é do tipo sp^2 (FIG. 2.19b), que é a hibridização do orbital $2s$ com os orbitais $2p$ que geram três orbitais moleculares σ , de forma trigonal. A estrutura formada é uma rede do tipo hexagonal, chamada ‘grafeno’. O orbital restante chamado π é perpendicular aos orbitais moleculares σ , o elétron deste orbital π tem uma ligação fraca e pode pular para outros orbitais, conferindo ao sistema propriedades eletrônicas de baixa energia. Já na configuração sp^3 (FIG. 2.19c), como no diamante, os quatro elétrons de valência de um átomo de carbono são atribuídos a um orbital tetraédrico sp^3 dirigido, o que produz uma forte ligação σ a um átomo adjacente. De acordo com Callister (2008), as propriedades físicas do diamante o tornam um material extremamente atrativo, por ser extremamente duro (o material mais duro conhecido) e com uma condutividade elétrica muito baixa; essas características são devidas à sua estrutura cristalina e também às fortes ligações interatômicas covalentes. Além disso, ele possui uma condutividade térmica anormalmente alta para um material não-metálico.

2.9 Revestimento DLC (carbono tipo diamante)

Segundo Spitsyn *et al.* (1988), o termo DLC foi provavelmente usado pela primeira vez na Especificação de Patentes da *Signs and Halnke Company* com um pedido de patente em 1962 na França. Para Pierson (1993) este termo surgiu em 1973, introduzido por Aisenberg, um dos pioneiros.

“Carbono tipo diamante” ou simplesmente DLC é um termo geralmente usado para se referir aos filmes de carbono amorfo que contêm até 40% de hidrogênio atômico e apresentam coeficiente de atrito ultrabaixo em ambientes inertes e secos. Holmberg e Matthews (2009) classificam as categorias de revestimento DLC como: carbono amorfo não hidrogenado (a-C); carbono amorfo tetraédrico livre de hidrogênio (ta-C); carbono amorfo não hidrogenado contendo metais (a-C:Me); carbono amorfo hidrogenado (a-C:H); carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H); carbono amorfo hidrogenado contendo metais (a-C:H:Me) e carbono amorfo hidrogenado modificado (a-C:H:X).

Lifshitz (1999) e Robertson (2002) explicam que, no caso de átomos de hidrogênio estarem presentes na rede aleatória, quando ligados ao carbono, estabilizam a hibridação sp^3 , que é responsável pela alta dureza e rigidez da rede. No entanto, os átomos de hidrogênio diminuem a interconectividade dos locais de carbono hibridizados com sp^3 , o que também tem uma forte influência nas propriedades mecânicas do filme. Do ponto de vista mecânico, a fração sp^3 e o teor de hidrogênio nos filmes são muito importantes, enquanto o agrupamento sp^2 -C tem influência nas propriedades eletrônicas dos filmes. Filmes de DLC com uma fração sp^3 maior que 70% são chamados de tetragonal amorfo (ta-DLC); eles são sintetizados nas formas hidrogenada e livre de hidrogênio, e em último caso eles poderiam até apresentar dureza e valores de módulo de elasticidade próximos aos do diamante.

Conforme Pauleau (2008), as propriedades físicas dos filmes de carbono amorfo são fortemente dependentes da proporção de concentrações de átomos de carbono ligados a sp^2 (grafite) e sp^3 (diamante). Estes filmes extensivamente estudados há mais duas décadas exibem uma combinação única de inércia química, propriedades mecânicas, tribológicas e óticas muito promissoras para várias aplicações. Spitsyn *et al.* (1988) e Erdemir (2004) explicam que revestimentos de diamante possuem uma estrutura policristalina que consiste predominantemente nas ligações cristalinas tetraédricas sp^3 e apenas um pequeno número de

ligações sp^2 e sp^1 nos contornos dos cristalitos de diamante. À medida que a quantidade de ligações sp^2 e sp^1 aumentam, a estrutura se altera para a forma amorfa.

O diamante é também atraente como um material tribológico devido às suas propriedades únicas (TAB. 2.1): elevadas resistência mecânica e dureza (NIE *et al.*, 2014); inércia química (LIU *et al.*, 1999); excelente condutividade térmica (SPITSYN *et al.*, 1998); coeficiente de expansão térmica extremamente baixo (SPITSYN *et al.*, 1998); baixo coeficiente de atrito (HEIMBERG *et al.*, 2001) e (LIU *et al.*, 1999), além de boa resistência ao desgaste em diversas aplicações (WAPLER *et al.*, 1980), (NA *et al.*, 2005) e (SKOPP *et al.*, 1998).

Holmberg e Matthews (2009); e também Wu (2014), explicam através de um diagrama ternário (FIG. 2.20), que o carbono tipo diamante (DLC) existe em materiais de carbono amorfo que mostram algumas propriedades típicas do diamante. Dependendo da proporção de ligações sp^2 e sp^3 e quantidade de hidrogênio, os DLCs são divididos em vários grupos, conforme mostrado no diagrama. Os revestimentos de carbono amorfo (a-C) com ligações principais sp^2 estão no canto inferior esquerdo do diagrama, enquanto os polímeros de hidrocarbonetos estão localizados no canto direito. O Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) possui ambas as ligações sp^2 e sp^3 , e está no meio do diagrama, enquanto o carbono amorfo tetraédrico (ta-C) tem uma maioria de ligações sp^3 e praticamente não possui conteúdo de hidrogênio. A parte superior UNCD se refere ao diamante ultra-nanocristalino, enquanto HC corresponde ao hidrocarboneto.

TABELA 2.1 – Propriedades tribológicas do diamante e do DLC

| Material | Dureza, GPa | Condutividade térmica W/m.K a 25° C | Coefficiente de atrito ao ar | Módulo de Elasticidade (GPa) |
|----------|-------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Diamante | 100 | 600-1000 | 0.05 - 0.1 | 910-1250 |
| DLC | 40-80 | 400-1000 | 0.01 - 0.3 | 300-500 |

FONTE – Adaptado de Pierson (1993), p. 258

A alta dureza, baixo coeficiente de atrito e a inércia química dos revestimentos DLC os tornam adequados para aplicações que envolvem desgaste e atrito. Além disso, estes revestimentos têm uma superfície com baixa rugosidade média e podem ser depositados com poucas restrições de geometria e tamanho. Estas são vantagens importantes do revestimento DLC, que vem sendo consolidado na indústria de revestimento duro que é atualmente dominado pelos carbonetos e nitretos (TiC, TiN, Ti (CN) e WC) (PIERSON, 1993).

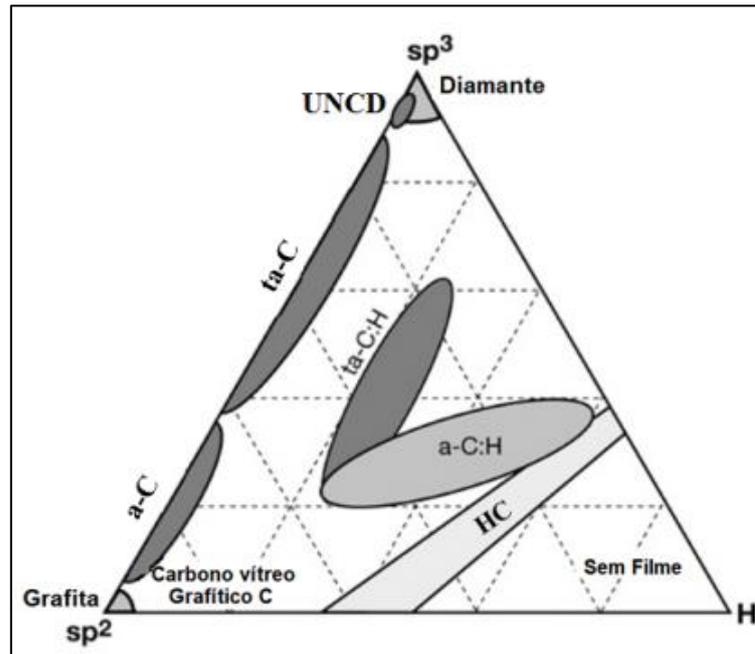


FIGURA 2.20 – Diagrama ternário de sp^2 , sp^3 e hidrogênio contendo várias formas de DLC

FONTE – Adaptado de Holmberg e Matthews (2009), p. 268

Gao *et al.* (2003) mostraram por meio de simulações dinâmicas moleculares que a estrutura tridimensional (não apenas a relação sp^3/sp^2), é importante na determinação das propriedades mecânicas dos revestimentos DLC.

Revestimentos com camadas superiores semelhantes ao grafite, paralelas aos substratos, têm constantes elásticas mais baixas do que revestimentos com grandes quantidades de carbono hibridizado com sp^3 . Conforme Holmberg e Matthews (2009), a estrutura em camadas dos revestimentos livres de hidrogênio resulta em um comportamento mecânico que influencia a relação força *versus* atrito. A estrutura em escala atômica do revestimento na interface revelou-se de importância crítica na determinação da carga na qual são induzidas as reações químicas e o desgaste entre o revestimento e ao sólido em contato. Átomos sp -hibridizados insaturados na superfície de um revestimento servem como pontos de iniciação para tais reações, como mostrado na FIG. 2.21.

Gao *et al.* (2003), em seus experimentos verificaram que ocorrem uma série de reações químicas quando um corpo sólido de diamante está em contato deslizante com o filme de DLC sob uma carga de 230 nN. Conforme Donnet e Erdemir (2008), muitas formas de filmes de carbono amorfo podem ser preparadas por técnicas de deposição de vapor físico ou químico (PVD ou CVD), tais como pulverização direta (DC) ou radiofrequência (RF),

pulverização de feixe de íons, deposição de feixe de íons diretos, deposição de arco catódico, pulsos deposição de laser e deposição química de vapor aprimorada por plasma.

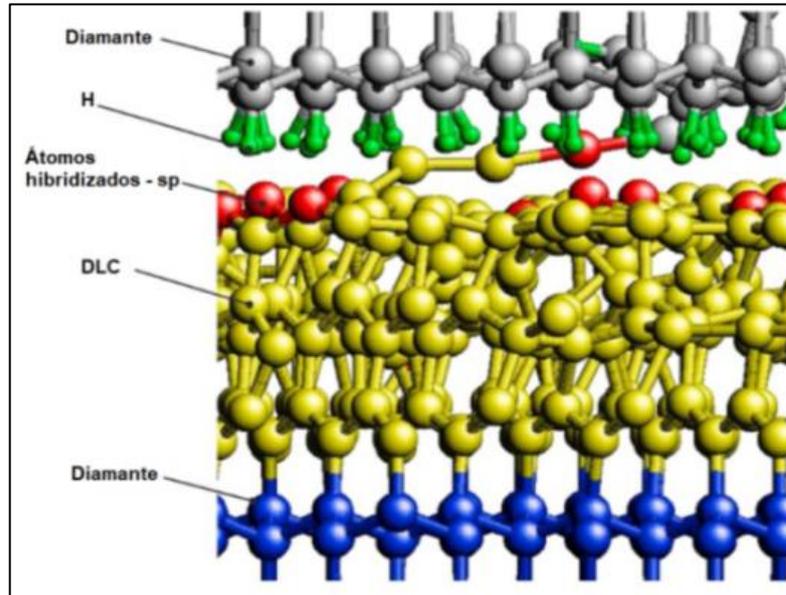


FIGURA 2.21 – Superfície de diamante com acabamento de hidrogênio em contato com superfície de DLC amorpho

FONTE – Adaptado de Gao *et al.*, 2003

Ronkainen *et al.* (1999) relataram em seu trabalho, que os filmes de ta-C (revestimento de carbono amorpho tetraédrico livre de hidrogênio), são mais duros que os filmes de a-C:H (revestimento de carbono amorpho hidrogenado), também foi verificado que os valores de dureza medidos no revestimento foram influenciados pela dureza do substrato.

Conforme Ronkainen *et al.* (1996), o desempenho do revestimento DLC em relação ao atrito e ao desgaste depende diretamente do método de deposição e dos parâmetros utilizados, bem como o ambiente de teste. De acordo com Holmberg e Matthews (2009), é possível depositar revestimentos de diamante e DLC a baixa pressão utilizando uma grande variedade de técnicas de deposição baseadas principalmente na deposição química e física de vapor. Os mais comuns são CVD de filamento quente e CVD de plasma de micro-ondas para depósito de revestimentos de diamante e radiofrequência, laser ou PVD por arco assistido. Detalhes sobre as diferentes técnicas de deposição são encontrados em Spitsyn *et al.* (1988).

2.9.1 Processo de deposição de DLC por PVD

Segundo Pierson (1993), no processo conhecido em termos gerais como deposição física à vapor (PVD), a ativação da deposição de DLC é um fenômeno físico no qual a configuração de ligações sp^3 é estabilizada pelo bombardeamento iônico do filme em crescimento em vez de (ou em adição ao) hidrogênio atômico.

Segundo Mattox (1998), a propriedade da ligação carbono sp^3 é que permite a deposição tanto de revestimentos de diamante como de DLC, e isso se deve a sua relativa inércia química à redução de hidrogênio. Se a ligação sp^3 for formada durante a deposição, a película de carbono será estável ao ataque por hidrogênio. Se, no entanto, a ligação sp^2 (grafite) for formada, o material será então muito mais suscetível ao ataque por hidrogênio.

De acordo com Holmberg e Matthews (2009), a fase estável do carbono a 300 K e 10^5 Pa é grafite. A fase do diamante é estável a 300 K para pressões superiores a $1,6 \times 10^9$ Pa, mas a conversão de grafite em uma estrutura de diamante exige pressões e temperaturas de magnitude muito maior.

Pierson (1993) resume o mecanismo de formação de DLC explicando que a conversão de grafite em diamante requer uma compressão a partir da menor energia e densidade de grafite para a maior energia e densidade de diamante como a mudança de coordenação de sp^2 para sp^3 . Isso pode acontecer sob o impacto de uma partícula energética, como o argônio ou o próprio carbono, gerado por um feixe de íons, laser ou outros meios. A faixa de energia cinética C^+ ótima é 30-175 eV. Uma energia maior pode levar o átomo de volta à configuração sp^2 , a menos que a partícula seja rapidamente extinta. Esta extinção é normalmente conseguida com um substrato de alta difusividade térmica que é mantido resfriado.

2.9.2 Características do revestimento DLC

Conforme Spitsyn *et al.* (1988), a densidade é uma das propriedades mais importantes do DLC, e a dureza varia juntamente. Pierson (1993) expõe que a dureza do revestimento DLC possui um amplo intervalo, cerca de 2000 a 9000 kg/mm². Ele explica que isto ocorre, em parte, devido à dificuldade de testar revestimentos finos por penetração, como o ensaio

Vickers, já que é difícil eliminar o efeito do substrato. A dureza também varia com a estrutura e composição do revestimento.

Segundo Holmberg e Matthews (2009), estudos tribológicos detalhados sobre revestimentos de diamante e de DLC realizados em numerosos laboratórios de pesquisa e industriais nos anos 90 confirmaram que eles são inerentemente auto-lubrificantes e exibem uma excelente resistência ao desgaste adesivo, abrasivo e erosivo. Além disso, são resistentes à corrosão e à oxidação.

Para Skoop (1998), a forte ligação direcional sp^3 com uma estrutura de reticulado cúbico, garante ao diamante propriedades únicas, tais como um módulo de Young elevado, dureza muito alta, condutividade térmica muito boa, e coeficiente de expansão térmica muito baixo. Ainda conforme Skoop (1998), até a temperatura de 800°C , a resistência à oxidação é alta. Com base neste conjunto de exclusivas propriedades, os revestimentos de diamante são de grande interesse para proteção contra desgaste dos componentes. De acordo com Holmberg e Matthews (2009), em temperaturas mais altas, ocorre recristalização da estrutura de carbono para a forma de grafite e esta transição depende da relação sp^3/sp^2 , como mostra a FIG. 2.22.

Segundo Liu (1999), a combinação especial dessas propriedades tornam os revestimentos DLC ótimos candidatos para uma ampla gama de aplicações, incluindo rolamentos, engrenagens, vedações, corte e conformação de metal e resistência à erosão.

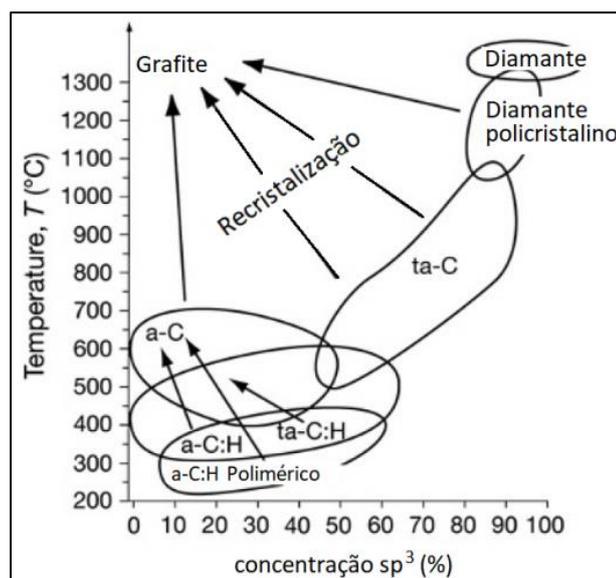


FIGURA 2.22 – Visão geral simplificada dos limites da estabilidade térmica de diferentes categorias de materiais de carbono duro. As setas indicam o efeito do aquecimento nas mudanças das fases.

FONTE – Adaptado de Holmberg e Matthews (2009), p. 268

Nie *et al.* (2014) usou um método analítico para avaliação das características mecânicas da interface do DLC, calculando a tensão e a deformação do revestimento sobre diferentes substratos para projetar e otimizar componentes para um ambiente específico. De acordo com seu artigo, a tensão na interface salienta declínio ao longo de uma expressão quadrática relacionada com o módulo de elasticidade do revestimento. Quando o revestimento e o substrato possuem módulo de elasticidade próximos do mesmo valor, significa que há uma melhor capacidade de adesão, e o revestimento é menos propenso à delaminação.

De acordo com Alazizi (2016), entre as numerosas características do carbono tipo diamante (DLC), certamente sua superlubricidade é uma das mais atraentes. Entretanto, este comportamento e a sensibilidade desse revestimento ao ambiente de trabalho, embora provavelmente o mais amplamente estudado, ainda não são totalmente compreendidos. As qualidades desejáveis dos filmes DLC são sensíveis às propriedades da superfície de deposição e do substrato. Enquanto as propriedades do substrato são essencialmente governadas pela técnica de deposição e composição química do volume, as propriedades de superfície do DLC são afetadas tanto pela composição química do substrato como pelo ambiente de trabalho.

2.9.3 Deslizamento de superfície de DLC contra materiais cerâmicos

Para Alazizi (2016), o comportamento do coeficiente de atrito ultra-baixo do DLC consiste em três componentes principais: o comportamento de *run-in*, a formação do filme de transferência e o atrito ultra-baixo constante.

De acordo com Holmberg e Matthews (2009), existe uma semelhança considerável no comportamento de atrito e desgaste quando diferentes tipos de materiais cerâmicos deslizam contra revestimentos de diamante. Holmberg e Matthews (2009), ainda explicam que quando uma cerâmica desliza contra um revestimento de diamante, o coeficiente inicial de atrito é normalmente alto, na faixa de 0,3 a 0,7, dependendo da rugosidade superficial; mas durante o deslizamento, o alisamento e o polimento ocorrem, desta maneira microfilmes e camadas de transferência são construídas, e então, o coeficiente de atrito cai para valores de 0,02 a 0,15 e o desgaste é extremamente baixo.

2.9.4 Processo de desgaste em filmes de DLC

Holmberg e Matthews (2009) pontuam em seu trabalho, que estudos tribológicos detalhados sobre revestimentos de diamante e DLC realizados em numerosos laboratórios de pesquisa e industriais nos anos 90 confirmaram que eles são inerentemente autolubrificantes e exibem uma excelente resistência ao desgaste adesivo, abrasivo e erosivo. Além disso, são resistentes à corrosão e à oxidação.

Conforme Pierson (1993), a alta dureza, o baixo coeficiente de atrito e a inércia química geral dos revestimentos DLC os tornam adequados para aplicações que envolvem desgaste e atrito. Ao analisar o desgaste, a primeira correlação que pode ser feita é com a dureza do filme ou superfície. O coeficiente de desgaste é inversamente proporcional à dureza (GAHR, 1987). Ainda segundo Pierson (1993), em aplicações tribológicas, os revestimentos DLC têm um bom potencial, particularmente em condições não lubrificadas e em ambiente de vácuo.

Pela própria natureza dos filmes de DLC, e observando o diagrama ternário da FIG. 2.20 pode-se então concluir que a dureza aumentará com o aumento das ligações sp^3 . Até atingir seu máximo, que é valor obtido pelo diamante, cerca de 100 GPa. Partindo deste raciocínio, é de se esperar que os filmes de ta-C tenham maior resistência ao desgaste que os filmes de a-C:H. Conforme Robertson (2002), o desgaste no DLC se dá por dois mecanismos: primeiro pelo desgaste por atrito ligado à rugosidade superficial; e em segundo, desgaste via transferência de camadas, onde ocorre a formação de um tribofilme (camada de transferência) induzido pela pressão de contato que é a responsável pela diminuição do coeficiente de atrito.

Existem também outros fatores a serem considerados, tais como dureza e rugosidade do substrato que afetam o desgaste. Por exemplo, para substratos de baixa dureza ocorrem altas deformações plásticas, o filme torna-se frágil e, não podendo acompanhá-las, se rompe.

Os principais parâmetros associados aos ensaios para a avaliação do atrito e desgaste são: par tribológico testado, tipo de material, força aplicada, tempo de ensaio, temperatura e regime de lubrificação. Neste trabalho, o ensaio de atrito e desgaste adotado foi o tipo pino contra disco, onde o pino adotado é em formato de esfera (Si_3N_4), e o disco é de aço AISI 52100 com revestimento de DLC sem lubrificação.

2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui um feixe de elétrons em foco que varre a superfície da amostra, produzindo elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X. Os detectores medem a intensidade do sinal em função da posição, formando assim, a imagem. Comparada a microscopia de luz, a MEV possui maior profundidade de campo, o que permite construir melhores imagens 3D. A MEV é uma técnica que possui maior capacidade de ampliação, quando comparada à microscopia óptica. Conforme Orefice, Pereira e Mansur (2012), a microscopia óptica consiste em uma técnica de observação de objetos e sistemas com ampliações de algumas dezenas até milhares de vezes das dimensões físicas (tipicamente 10x a 1500x), já os microscópios eletrônicos de varredura apresentam, atualmente, resoluções de até 0,5 nm (SE, 30kV e aumento 600.000x), possibilidade de aumento de até 2.000.000x e são extensivamente utilizados nas pesquisas das áreas biomédicas e de materiais, nas indústrias de semicondutores e em laboratórios de pesquisas avançadas.

Os raios X são provenientes da interação dos elétrons com os átomos da amostra. Quando elétrons de alta energia (tipicamente de 10 a 20 keV) provenientes do feixe se espalham na amostra, elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra podem ser ejetados, conseqüentemente, elétrons das camadas mais externas irão preencher a vacância e o excesso de energia será liberado na forma de fóton (raios X). Dado que a diferença de energia entre as camadas são bem definidas e específicas para cada elemento (raios X característicos), isto pode ser usado para identificar e também quantificar os elementos presentes na amostra. A técnica usada para isso é o EDS (Espectroscopia de Raios X Dispersivo em Energia), o micro-analisador EDS é um instrumento simultâneo, portanto, ele analisa todos os elementos ao mesmo tempo com auxílio importante da computação.

Os elétrons secundários (SE) possuem as seguintes características: provêm de uma área relativamente pequena da amostra (< 10 nm) e têm energia relativamente baixa (< 100 eV). As conseqüências nas imagens são: resolução excelente e potencial para aumentos elevados. O contraste depende da massa específica das fases da amostra (mais denso → mais claro); e da topografia da amostra (depressões, vales → mais escuro; elevações, cumes → mais claro).

2.11 Caracterização de materiais carbonosos

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica utilizada para observar modos vibracionais, rotacionais e de baixa frequência em um sistema. Baseia-se no espalhamento inelástico ou espalhamento Raman da luz monocromática, comumente de um laser no espectro visível próximo ao infravermelho ou próximo ao ultravioleta. A espectroscopia por espalhamento Raman é uma ferramenta muito valiosa para estudo das propriedades das estruturas dos materiais (TUINSTRA, 1970). Schwan (1996) explica em seu trabalho que a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é uma ferramenta amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações do grau de desordem da rede cristalina. Pierson (1993) e Robertson (2002) reforçam também esta ideia com a afirmação de que este método é muito utilizado na caracterização da superfície de materiais pretos ou opacos, como grafite e DLC, uma vez que a luz do laser é capaz de penetrar na superfície desses materiais algumas dezenas de nanômetros.

Conforme Lobo *et al.* (2004), todos os materiais carbonosos exibem espectros Raman com picos característicos de 1ª ordem na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e no infravermelho. Nos materiais grafíticos, essa região é referente às bandas D e G. Segundo Tuinstra (1970), no espectro de Raman, um fônon da grafite cristalina apresenta um único pico forte centrado em 1570 cm^{-1} , chamado de banda G, e está relacionada a pequenos domínios grafíticos presentes nos filmes. Esta banda é referente à primeira ordem de simetria E_{2g} , que envolve os movimentos das ligações de pares de carbono sp^2 no plano. A banda D se apresenta próximo a 1332 cm^{-1} e é referente à desordem, está relacionada com os modos de respiração dos átomos com simetria A_{1g} . Muitos estudos demonstraram que a razão das intensidades das bandas D e G, I_D/I_G , são correlacionadas com o conteúdo sp^3 , em que menor relação I_D/I_G corresponde a uma maior composição de hibridizações sp^3 presente no filme (FOONG *et al.*, 2011).

Robertson (2002) faz uma comparação entre os espectros Raman de diferentes materiais carbonosos que pode ser apreciada na FIG. 2.23. O diamante, com predominância de carbono sp^3 apresenta um pico centrado em 1332 cm^{-1} . Já a grafite, que possui predominância de ligações do tipo sp^2 apresenta um pico centrado em 1580 cm^{-1} . O espectro Raman de materiais carbonosos mais desordenados é dominado por estas duas bandas.

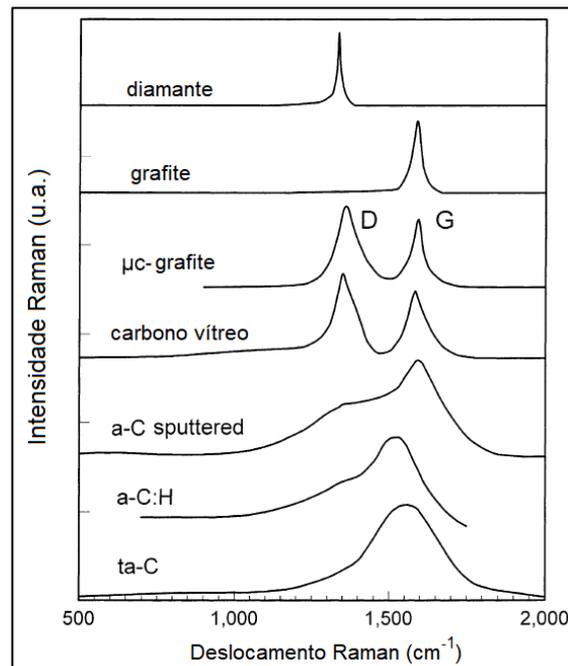


FIGURA 2.23 – Comparação entre espectros Raman de diferentes materiais carbonosos

FONTE – Adaptado de Robertson (2002)

Conforme Casiraghi *et al.* (2005) e Foong *et al.* (2011) a espectroscopia de espalhamento Raman também permite a determinação do teor de hidrogênio nos filmes de DLC, pois o aumento na hidrogenação do filme no espectro Raman gera um incremento na fotoluminescência, isto devido a saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radioativos. A razão entre a inclinação (m) da reta em relação à linha de base do espectro Raman e a intensidade do pico G (μm), $m/I_{(G)}$, pode ser utilizada para determinar empiricamente o conteúdo de hidrogênio ligado, através da EQ. 2.17.

$$H[at. \%] = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I_{(G)}} [\mu m] \right\} \quad (2.17)$$

2.12 Análise de adesão de revestimentos

Muitas técnicas são utilizadas para examinar o desempenho de adesão de revestimentos. O ensaio de riscamento, também conhecido como *scratch test*, é um dos métodos mais práticos de se avaliar a adesão de um revestimento duro sobre um substrato, principalmente por ser um ensaio confiável e de simples execução, com nenhuma forma particular de amostra ou preparação necessária. Conforme LU *et al.* (2011), a aderência é medida quando a carga

crítica normal é alcançada e ocorre a falha do revestimento. Assumindo-se que a falha é de modo adesivo, esta carga crítica é considerada como uma avaliação da força de adesão do revestimento no substrato.

O riscamento, é um teste semi-quantitativo definido pela norma ASTM (2015) C1624 – 05, que consiste em riscar a amostra, usando um penetrador de diamante cônico de 120° do tipo Rockwell C com ponta arredondada e raio de $200\ \mu\text{m}$, e com aumento constante da força até a ocorrência da trinca do filme ou a revelação do substrato. Um esquema deste teste é mostrado na FIG. 2.24. As trincas que ocorrem no filme são monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e a revelação do substrato é observada através de um microscópio óptico. O valor da carga onde ocorre a trinca ou a delaminação do filme é chamado de carga crítica. Este ensaio é avaliado como semi-quantitativo, pois o valor de carga crítica não é uma medida de adesão do filme ao substrato.

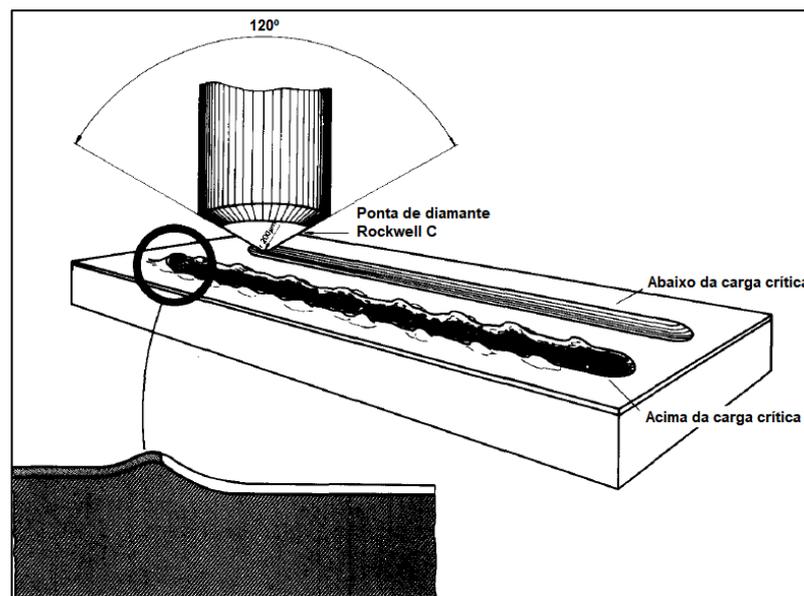


FIGURA 2.24 – Representação esquemática da ponta de diamante no ensaio de riscamento e a forma das trilhas abaixo e acima da carga crítica.

FONTE – Adaptado de Perry (1983)

2.13 Análise de dureza de revestimentos

De acordo com Broitman (2016), o primeiro estudioso que tentou distinguir a contribuição do substrato da dureza total medida em microescala foi Buckle em 1959, que propôs modelar a dureza H_{fs} de todo o sistema (filme - substrato) como uma interpolação linear do substrato

dureza H_s e a dureza do filme H_f . Broitman reproduziu em seu trabalho as fórmulas propostas por Buckle:

$$H_{fs} = \alpha H_f + (1 - \alpha)H_s \quad (2.18)$$

Onde α é o coeficiente definido por:

$$\alpha = \left[1 - \frac{\exp(h-t)}{\Delta t} \right]^{-1} \quad (2.19)$$

t = espessura do filme

h = profundidade de penetração

Δt = região de transição

Ainda segundo Broitman (2016), o significado de Δt não foi claramente expresso por Buckle em seu trabalho, Bukcle apenas estabelece uma “regra de ouro”, recomendando que a profundidade (h) do penetrador (FIG. 2.25) não ultrapasse 1/10 da espessura do filme, evitando assim a influência do substrato.

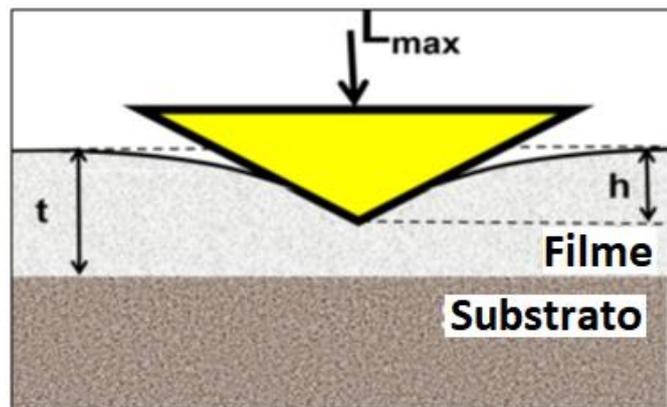


FIGURA 2.25 – Indentação de um filme depositado em substrato

FONTE – Adaptado de Broitman (2016)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo destina-se a uma detalhada descrição dos materiais e das principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, bem como a teoria associada. As condições ambientais, o método de ensaio, a estrutura do filme de DLC, a topografia das superfícies de deslizamento, a composição do material da esfera e do disco, e também a carga normal são fatores importantes que afetam o comportamento do atrito e do desgaste na interface esfera/disco.

Os experimentos deste trabalho foram realizados em três principais etapas (FIG. 3.1). Na primeira etapa foi realizada a caracterização do revestimento com objetivo de verificar as propriedades do revestimento DLC e análise de superfície por meio da análise de Espectroscopia Raman, MEV (Microscopia Eletrônica de varredura), perfilometria e ensaio de riscamento. A segunda etapa consistiu no ensaio a partir de um tribômetro para análise do coeficiente de atrito e mecanismos de desgaste referentes às pistas e esferas. Os materiais avaliados foram esferas de nitreto de silício (Si_3N_4), discos de aço ABNT 52100, e filme de DLC aplicado por PVD evaporação a arco catódico. Em seguida, na terceira etapa foi realizada a análise do revestimento e da esfera por meio da perfilometria e da MEV após ensaio no tribômetro com objetivo de avaliar qualitativamente os aspectos de desgaste no revestimento DLC e nas esferas de nitreto de silício (Si_3N_4) em aplicações de contato a seco.

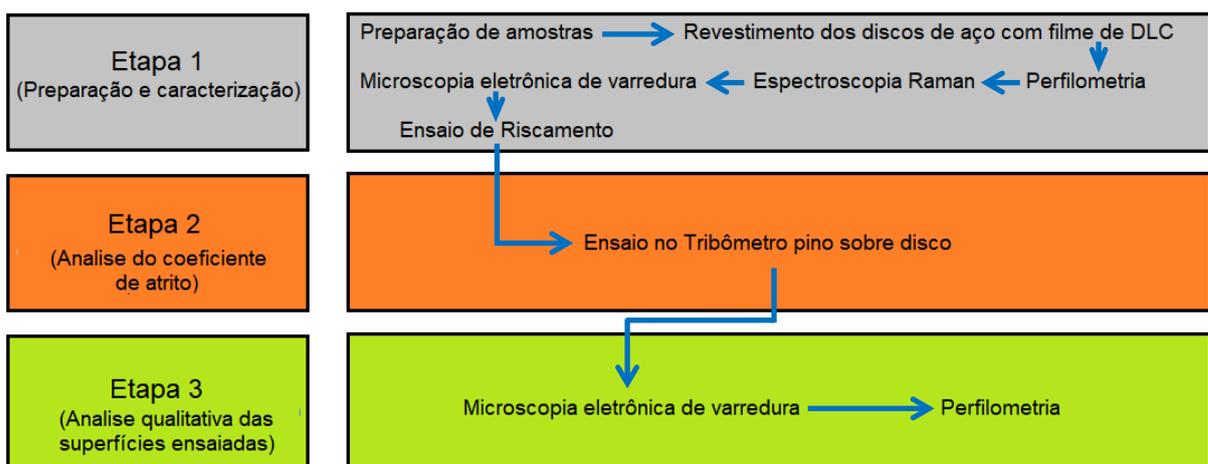


FIGURA 3.1 – Fluxograma de atividades

FONTE – O autor

3.1 Materiais

Foram preparados cinco discos (FIG. 3.2) de aço ABNT 52100 ($60,4 \pm 1,1$ HRC) com 60 mm de diâmetro e 5 mm de espessura com composição química mostrada na TAB. 3.1. O acabamento superficial alcançado, obtido por meio de retificação, apresentou planicidade e rugosidade adequada ao ensaio, comprovada por avaliação posterior no perfilômetro. Quatro discos foram revestidos com DLC aplicado por processo PVD evaporação por arco catódico, e um dos discos não foi revestido. Foram também adquiridas oito esferas de nitreto de silício (Si_3N_4), que são comercialmente disponíveis em diâmetro de 6,35 mm, para realização do ensaio pino sobre disco.

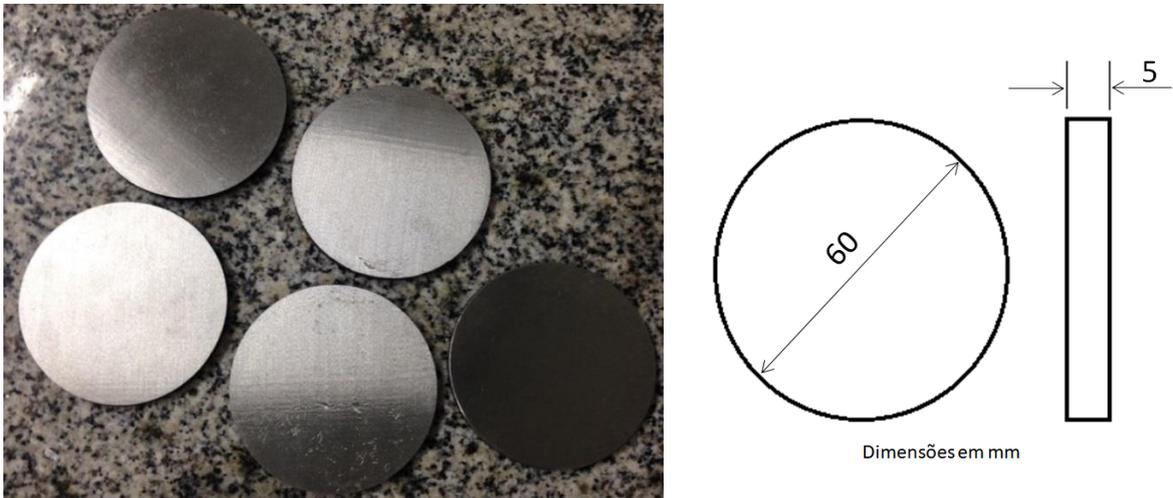


FIGURA 3.2 – Discos de aço ABNT 52100 retificados

FONTE – O autor

TABELA 3.1 – Composição química do aço AISI 52100

| Elemento químico | % |
|-------------------------|----------|
| Carbono (C) | 0,980 |
| Cromo (Cr) | 1,450 |
| Cobre (Cu) | 0,030 |
| Manganês (Mn) | 0,290 |
| Molibdênio (Mo) | 0,005 |
| Níquel (Ni) | 0,030 |
| Fósforo (P) | 0,007 |
| Enxofre (S) | 0,003 |
| Silício (Si) | 0,230 |

FONTE – O autor

3.2 Equipamentos e métodos utilizados

Neste tópico serão descritos os equipamentos utilizados no trabalho para avaliação tribológica e caracterização superficial. O revestimento DLC foi realizado em colaboração com a empresa Oerlikon Balzers, localizada no município de Jundiaí/SP, que não ofereceu detalhes sobre o processo, apenas indicou que a deposição do revestimento seria por processo PVD evaporação por arco catódico e o revestimento era o ta-C/DLC comercialmente chamado BALIFOR T. Desta maneira, este processo será descrito no tópico posterior de acordo com algumas referências e também informações disponíveis no site da empresa.

3.2.1 Processo teórico de deposição do revestimento DLC por processo PVD a arco catódico

Conforme Antunes (2006), para o procedimento de deposição do filme, os discos inicialmente devem ser limpos em acetona PA por aproximadamente 20 minutos em banho de ultrassom, seguido por banho ultrassônico em água deionizada e secagem com jato de nitrogênio. Em segundo momento, as amostras são fixadas em um dispositivo dentro do reator para a deposição do filme de DLC depositado pelo método à base PVD por evaporação por arco catódico descrito sucintamente no item 2.7.2 deste trabalho. Conforme a Oerlikon Balzers, a rotação do dispositivo deve ser mantida contínua durante a deposição do filme a fim de garantir a deposição uniforme em toda a superfície das amostras. A temperatura deve ser mantida em 150°C, com uma frequência de pulso de 100 Hz e energia iônica de 15 a 35 eV. A corrente elétrica do sistema deve ser de 120A com tempo total para deposição do revestimento de aproximadamente 4h. Desta maneira os íons metálicos se combinam com o gás reativo que é introduzido na câmara e atacam as ferramentas ou componentes que serão revestidos com alta potência. O filme de ta-C/DLC é depositado então na forma de revestimento fino e altamente aderente.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS)

Foram obtidas imagens por MEV das esferas e discos (topo e corte transversal), visando avaliar a morfologia e estimar a espessura dos filmes nos discos recobertos. Além disso, o MEV e o EDS foram usados após os ensaios de desgaste por deslizamento, para: (i) geração

de imagens topográficas por elétrons secundários e retroespalhados, com o objetivo de mostrar as modificações causadas na superfície devido aos danos provocados pelo desgaste do filme e esfera; (ii) análise química elementar da superfície por EDS; (iii) geração de imagens por raios X de elementos (Fe, Cr, Si, C, Al, O) para a interpretação dos mecanismos de desgaste envolvidos durante o ensaio de deslizamento no tribômetro.

Para caracterização morfológica do filme de DLC, avaliando sua uniformidade, bem como a espessura do filme e o aspecto da superfície após o ensaio de riscamento, foi utilizado o equipamento MEV Tescan modelo VEGA3 com sistema conjugado de EDS da Oxford, modelo X-act, que pertence ao Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Na avaliação do aspecto superficial após os testes no tribômetro foi utilizado o equipamento microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (FEG-MEV), modelo SIGMA VP que pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear). Este microscópio possui também um sistema de microanálise constituído por espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), modelo XFlash 410-M, fornecido pela Bruker Nano GmbH controlado pelo software ESPRIT.

3.2.3 Perfilometria

De acordo com Stout (2000), a topografia de uma superfície é tridimensional por natureza. Deste modo, é possível representar características tridimensionais do aspecto da superfície. Por exemplo, se aparecerem vales em um perfil bidimensional não se sabe se estes são decorrentes de pites ou de arranhões ao longo da amostra. Além disso, com a visualização em 3D pode-se quantificar essas características em termos de tamanho, forma e volume.

Ainda de acordo com Stout (2000) a análise em 3D pode fornecer parâmetros significativos tais como volume de *debris* e área de contato, que não são disponíveis na análise 2D. Do ponto de vista da estatística, quanto mais independente são os dados de amostragem, melhor é a avaliação. Assim, a análise estatística da superfície topográfica 3D é mais confiável e mais representativa.

O perfilômetro de contato utiliza uma sonda para varrer a superfície ao longo de uma amostra; as forças aplicadas às pontas dessas sondas são tão pequenas que é difícil chamá-las de instrumentos de contato. Esse instrumento utiliza uma velocidade de medição relativamente

lenta para uma excelente resolução lateral, geralmente abaixo da resolução óptica dos microscópios ópticos.

A perfilometria foi realizada com os seguintes objetivos: (i) verificar a planicidade dos discos para evitar que vibrações durante o ensaio e interferências no coeficiente de atrito influenciassem o resultado no tribômetro; (ii) caracterizar os sistemas quanto à rugosidade 3D; (iii) determinar o volume desgastado nos ensaios de desgaste por deslizamento e (iv) produzir imagens topográficas do desgaste. Foi utilizado o perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE (FIG. 3.3), do Laboratório Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Em todos os tratamentos de imagens e de dados foi utilizado o programa Turbo Wave V7.55.

De acordo com Whitehouse (1994), comprimento e forma do apalpador, avanço e ataque do mesmo, características do amplificador, precisão do raio a ser medido, e efeitos de filtragem mecânica são algumas das variáveis que podem afetar os resultados de uma medição de superfície.

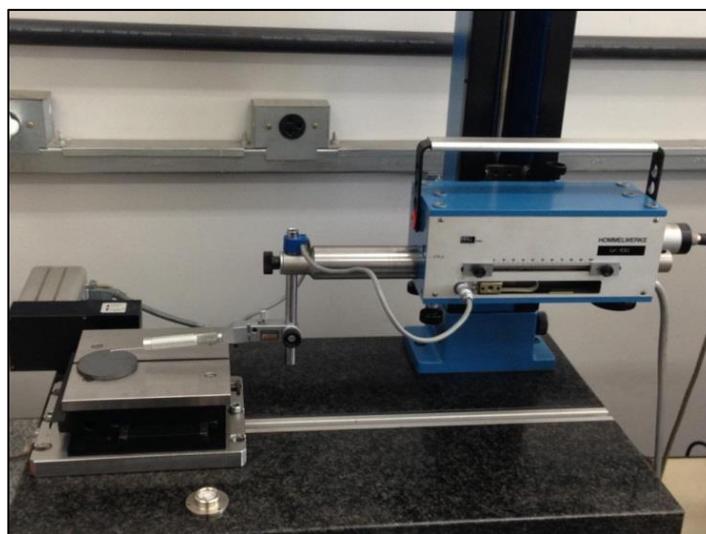


FIGURA 3.3 – Perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE

FONTE – O autor

Para a realização de medidas topográficas por perfilometria 3D os seguintes parâmetros de varredura foram definidos previamente:

- Apalpador: TKU 300, móvel, amplitude de 400 μm ;
- Raio da ponta da agulha: 5 μm ;
- Ângulo da ponta da agulha: ponta 90°;

- Área de varredura: (10 x 10) mm²;
- Passo: 50 µm;
- Espaçamento entre cada medição sobre a linha de varredura: 1 µm;
- Velocidade de varredura: 0,50 mm/s.

3.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Esta técnica foi utilizada para identificar a posição e largura à meia altura das bandas D e G, a fim de relacionar suas intensidades e obter informações qualitativas sobre os filmes de DLC. A análise gráfica das bandas foi realizada utilizando o programa Fityk e o Origin 6.0. O ajuste foi feito com duas gaussianas. Casiraghi *et al.* (2005) explica que a determinação da porcentagem de hidrogênio, por meio da utilização do espectro de espalhamento Raman visível (514 nm) é confiável apenas para filmes com hidrogenação abaixo de 40%. Acima deste valor a fotoluminescência impossibilita a localização do ponto máximo da banda G (FIG. 3.4).

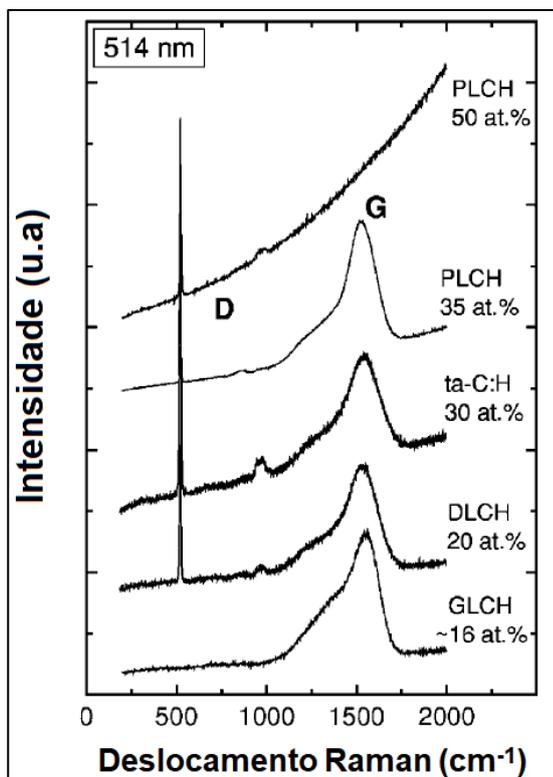


FIGURA 3.4 – Espectro Raman padrão para filmes a-C:H

FONTE – Adaptado de Casiraghi (2005)

O espectrômetro Raman utilizado nas análises foi um Renishaw 2000, disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Espaciais (CTE) do INPE, que é composto por um laser de Ar^+ ($\lambda=514,5 \text{ nm}$) com geometria de retroespalhamento, potência e área do laser sobre a amostra de aproximadamente 0,6 mW e $10 \mu\text{m}^2$, respectivamente. O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante (1332 cm^{-1}). As medidas foram realizadas com o tempo de 45 segundos no ar e à temperatura ambiente.

3.2.5 Ensaio de riscamento (*scratch test*)

Segundo Burnett (1988), as falhas na aderência podem ser divididas entre as de natureza coesiva e as de natureza adesiva. As falhas de natureza coesiva são caracterizadas pela formação de fissuras semicirculares paralelas à superfície de contato sem que haja a exposição do substrato, outro indicativo deste tipo de falha é a formação de lascamento do revestimento, indicando alta dureza do filme. O fato das fissuras não se propagarem através da interface é sinal de boa aderência. Este tipo de falha é causado pela ação direta da deformação do revestimento e do substrato pelo penetrador. Já as falhas adesivas surgem quando as fissuras se propagam através da interface revelando assim o substrato, isso mostra um sinal de fraca aderência. Nos ensaios com modernos penetradores e sistema de riscamento, o coeficiente de atrito pode ser medido diretamente, e a relação entre este parâmetro com a falha por adesão pode ser demonstrada em alguns casos (BULL; BERASETEGUI, 2006). Conforme ASTM (2015) C1624 – 05, o teste pode ser realizado por dois métodos diferentes: com incrementos de carga constante, ou com aumentos progressivos de carga.

Neste trabalho foi utilizado o modo de carga progressivo, onde a carga é aumentada de forma linear enquanto a ponta se move a uma velocidade constante. Para estes testes a carga é aplicada de forma progressiva até a determinação do valor de carga no qual ocorre a trinca do filme e depois o aparecimento do substrato. Este modo de teste é rápido e requer uma área menor de amostra, além de avaliar todos os valores de carga no intervalo analisado. No entanto, possui a desvantagem devido ao fato do método conter duas variáveis (carga e posição) e isso pode mascarar falhas de uniformidade do filme. Para estas análises foi empregado um tribômetro modelo UMT, CETR (FIG. 3.5) que pertence ao Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).



FIGURA 3.5 – Tribômetro modelo UMT – CETR

FONTE – O autor

3.2.6 Nanoindentação

No ensaio de nanoindentação, o penetrador é empurrado para a superfície da amostra produzindo tanto deformação elástica como plástica do material. A primeira diferença em relação aos testes de macro ou micro-indentação é que, no equipamento de nanoindentação, o deslocamento h e a carga L são continuamente monitorados com alta precisão. Quando um penetrador atinge a superfície de um filme depositado sobre um substrato, a resposta mecânica do filme será influenciada pelas propriedades mecânicas do substrato, de acordo com sua profundidade de penetração h e a espessura do filme t . À medida que a profundidade de penetração h aumenta, maior contribuição mecânica virá do substrato.

As análises de dureza do filme de DLC foram realizadas no equipamento Triboindentador TI 950 (FIG. 3.6) localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica Escola Politécnica da USP.

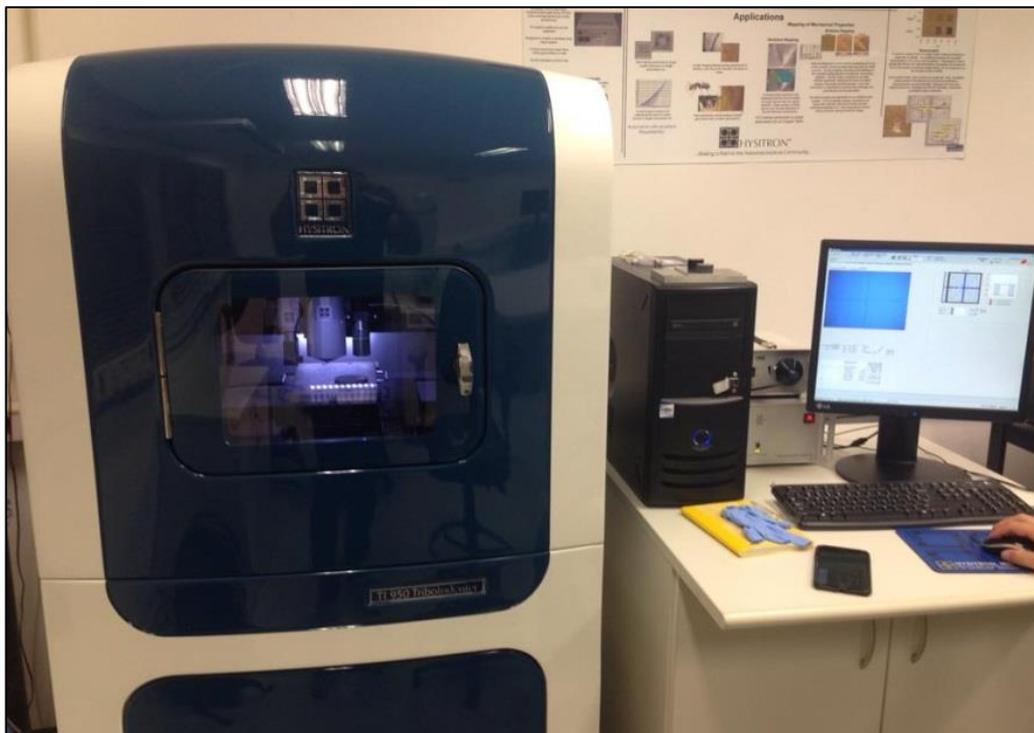


FIGURA 3.6 – Triboindentador TI 950

FONTE – O autor

3.2.7 Ensaio pino sobre disco

Foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento a seco (sem lubrificação) com umidade controlada e temperatura ambiente em configuração esfera sobre disco em equipamento para a análise tribológica. O ensaio de pino/esfera sobre disco é realizado para obtenção do coeficiente de atrito entre pares de materiais e análise de desgaste em equipamento denominado tribômetro. Esta técnica consiste no deslizamento de um pino/esfera sobre um disco, com movimentos circulares do disco e esfera ou pino fixo. Uma carga normal, pré-determinada, é aplicada a esfera que desliza sobre o disco a uma velocidade constante durante um tempo ou distância de deslizamento pré-determinada. O ensaio pode ser realizado ao ar, ou em ambiente controlado (umidade e temperatura).

Neste trabalho, utilizou-se um tribômetro da Microtest, modelo SMT-A/0100 – nº série B01100-19 (FIG. 3.7), para determinação dos coeficientes de atrito dos pares de materiais analisados. Os dados foram coletados por meio do programa Nanovea Tribometer Software. As amostras eram discos de aço AISI de 60 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, revestidos

com DLC e não revestidos. O disco (amostra) é preso no suporte giratório do tribômetro, e contra ele foi posicionada uma esfera de nitreto de silício com 6,35 mm de diâmetro.

Os parâmetros iniciais para a realização do ensaio são: carga normal [N], velocidade de deslizamento [m/s], raio do corpo esférico [mm], tempo [s] ou distância de deslizamento [m], raio da pista de desgaste [mm], material da esfera e rugosidade superficial do disco. Antes da realização dos ensaios, os discos e as esferas, para avaliação da taxa de desgaste, foram pesados em balança da marca Shimadzu, modelo AX200, carga máxima 200 g e resolução de 0,1 mg.

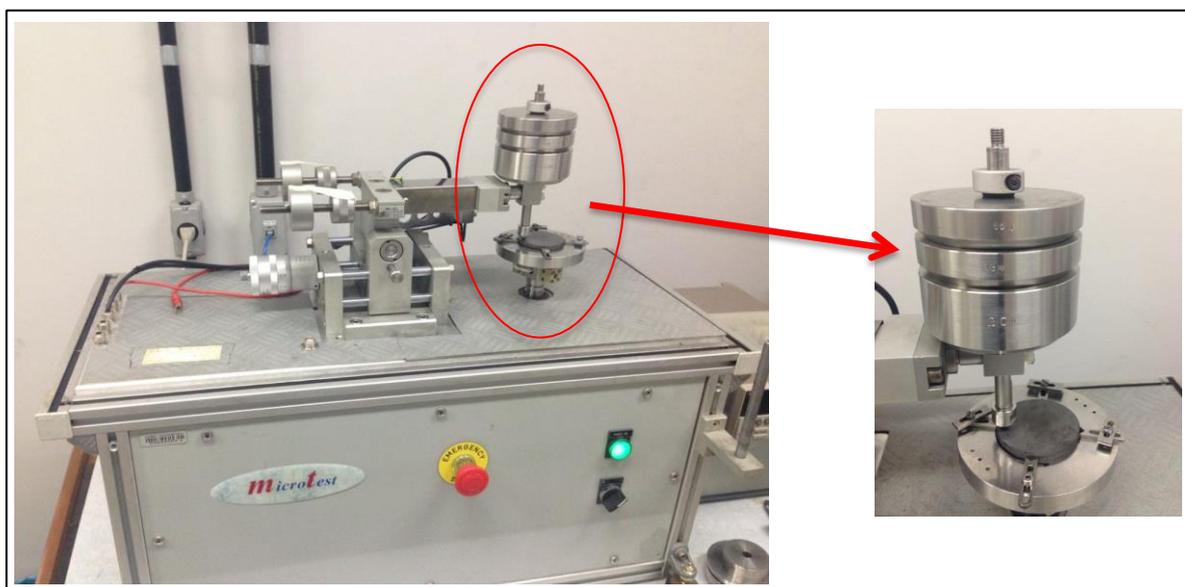


FIGURA 3.7 – Tribômetro da Microtest, modelo SMT-A/0100

FONTE – O autor

Segundo os estudos de (Ronkainen *et al.*, 1996, 1998, 1999b, 1999c, 2001; Ronkainen, 2001) citado por Holmberg e Matthews (2009, p.275), foi encontrado em seus experimentos com revestimentos de DLC em condições de baixa carga e baixa velocidade um maior coeficiente de atrito e taxa de desgaste quando comparado com parâmetros de alta carga e alta velocidade, onde foi verificado um baixo coeficiente de atrito e menor taxa de desgaste. Deseja-se, por meio dos estudos deste trabalho, verificar os resultados do contato entre o nitreto de silício (Si_3N_4) e o revestimento DLC para condições semelhantes, ou seja, carga de 5N e velocidade de 0,25 m/s e, carga de 40N com velocidade de 1 m/s. Também foram analisados os mesmos parâmetros para o disco de aço ABNT 52100 sem revestimento em contato com esferas de nitreto de silício.

Os valores de rugosidade S_a encontrados para os corpos de prova (0,3 a 0,4 μm) estão conforme especificado pela norma ASTM G99-05 (2000), que não deve ser superior a 0,8 μm . Concluía-se os testes quando percorridos pela esfera 1700m.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios realizados neste trabalho serão apresentados neste capítulo na seguinte ordem: caracterização e análise tribológica do filme de DLC; análise do comportamento do atrito em um tribômetro pino sobre disco entre o filme de DLC e o Si_3N_4 , bem como a superfície de aço ABNT 52100 sem revestimento contra Si_3N_4 e; em seguida, as avaliações e análises qualitativas de desgaste do disco e da esfera.

4.1 Caracterização e análise tribológicas do filme de DLC

As imagens de MEV transversal foram realizadas com intuito de analisar e medir a espessura do revestimento na superfície do disco de aço ABNT 52100. O *software* de análise de imagens em tempo real do aparelho de MEV permite obter a medida da espessura de uma determinada área da amostra. Medidas realizadas com essa ferramenta demonstram uma espessura constante da camada de revestimento ao longo da seção transversal do material, sendo a camada superior na ordem de micrometros. A espessura do revestimento encontrada foi cerca de $1,544 \pm 0,055 \mu\text{m}$ de acordo com a imagem transversal da FIG. 4.1 de uma seção polida obtida no modo SE (elétrons secundários) com ampliação de 10000 vezes, onde as duas regiões bem definidas podem ser observadas.

A composição química foi analisada por EDS em seção transversal conforme as FIGs. 4.2, 4.3 e 4.4. A análise de EDS revela que o filme da camada superior é composto principalmente por carbono (DLC), enquanto que a região inferior é composta predominantemente por Fe, característica do substrato metálico. Não foi observada camada entre o filme de DLC e o substrato.

Devido à baixa profundidade de penetração dos elétrons na matéria, o EDS detecta elementos em uma região superficial e, além disso, não convém utilizá-lo na detecção de elementos químicos de baixo número atômico, por exemplo, nitrogênio e oxigênio. Por estas razões, a técnica EDS foi utilizada somente para averiguar a superfície do substrato e do filme de DLC e não foi usada para detecção de possível hidrogenação do filme.

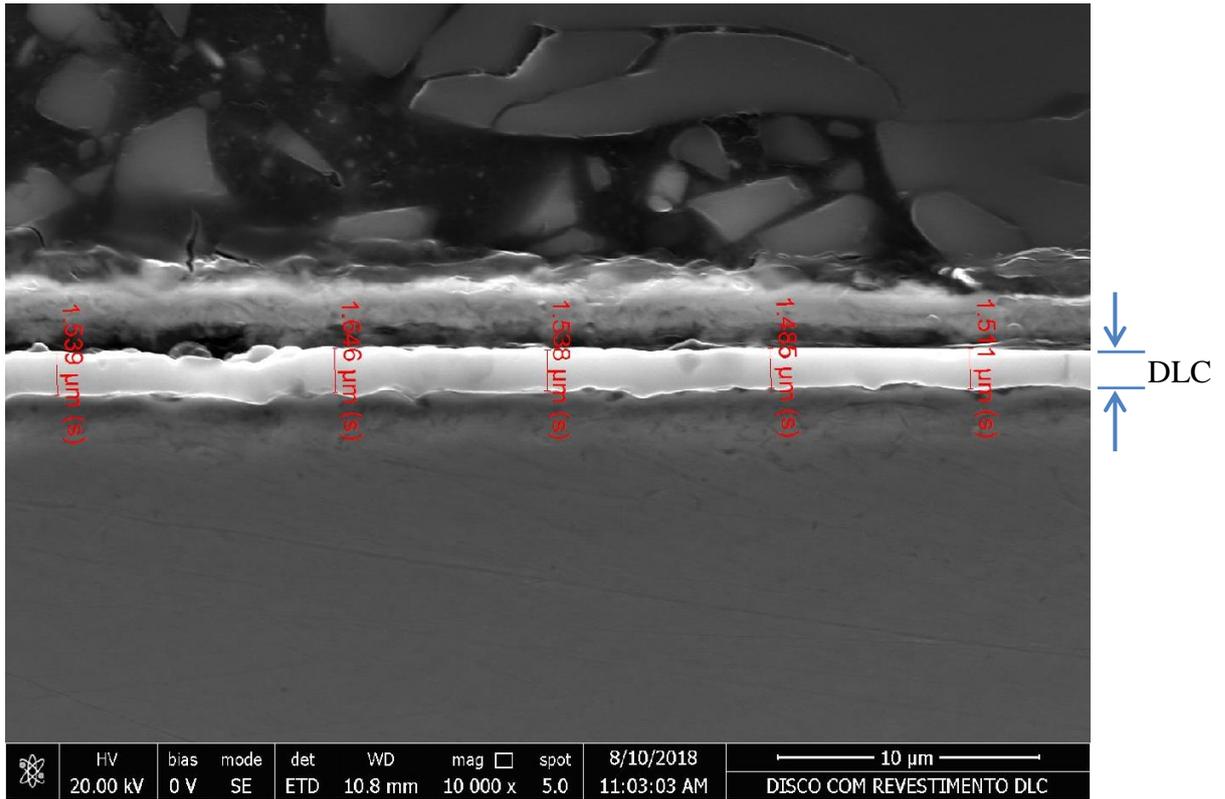


FIGURA 4.1 – Espessura do filme de DLC aplicada ao substrato do aço AISI 52100 (SE - 10000 vezes)

FONTE – O autor (ver apêndice A imagem ampliada)

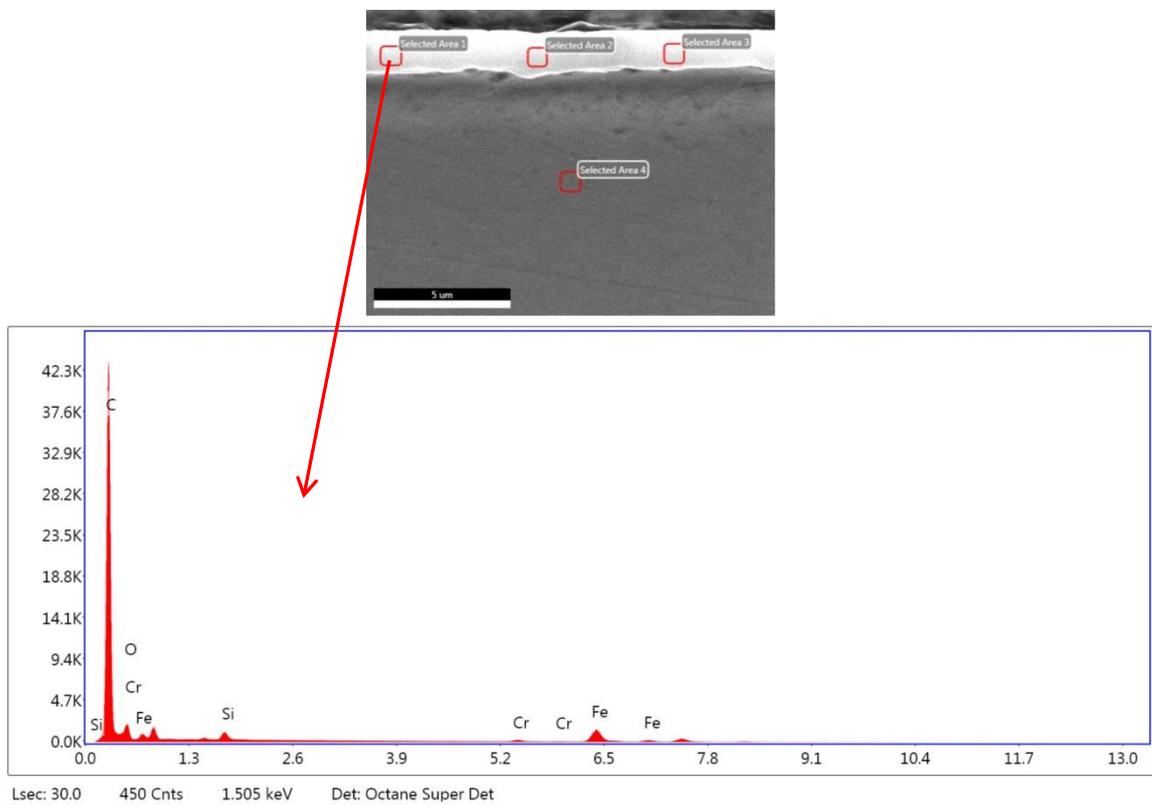


FIGURA 4.2 – EDS do revestimento DLC sob o substrato de aço AISI 52100 (espectro área 1 – revestimento)

FONTE – O autor

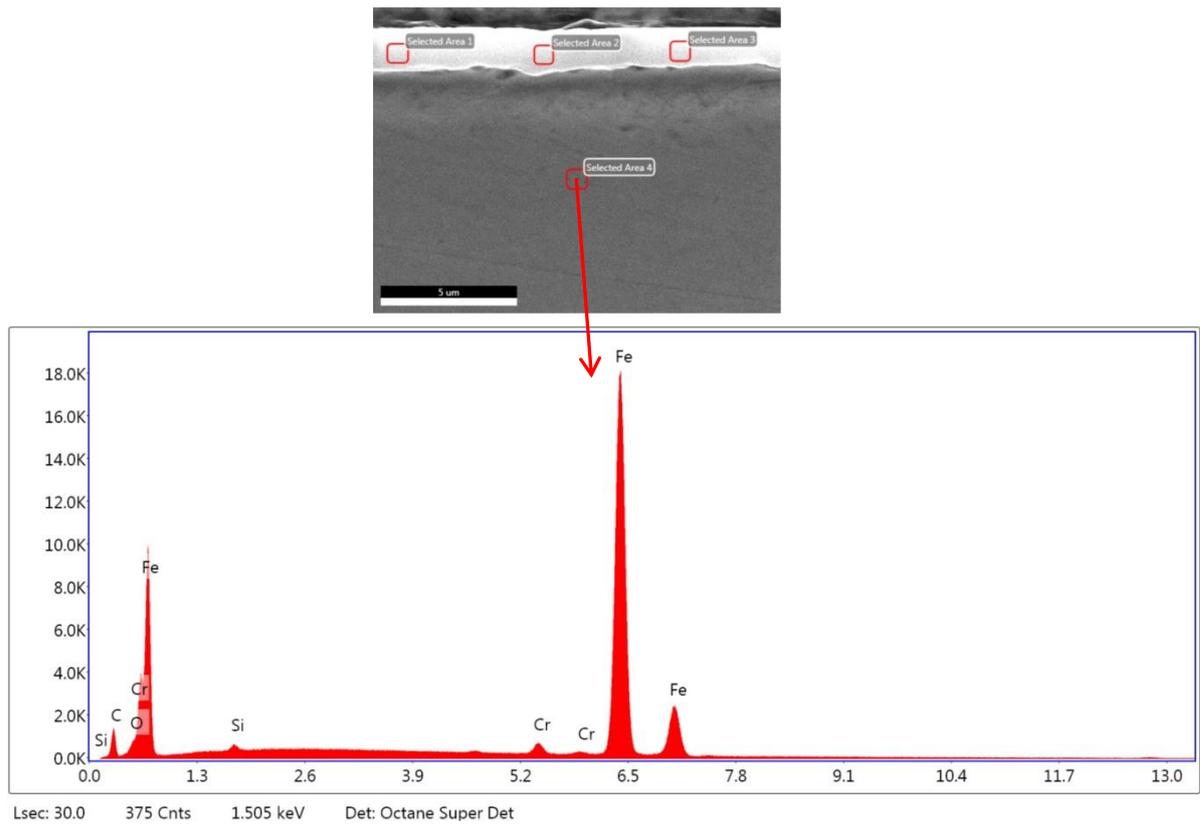


FIGURA 4.3 – EDS do revestimento DLC sob o substrato de aço AISI 52100 (espectro área 4 – substrato)
 FONTE – O autor

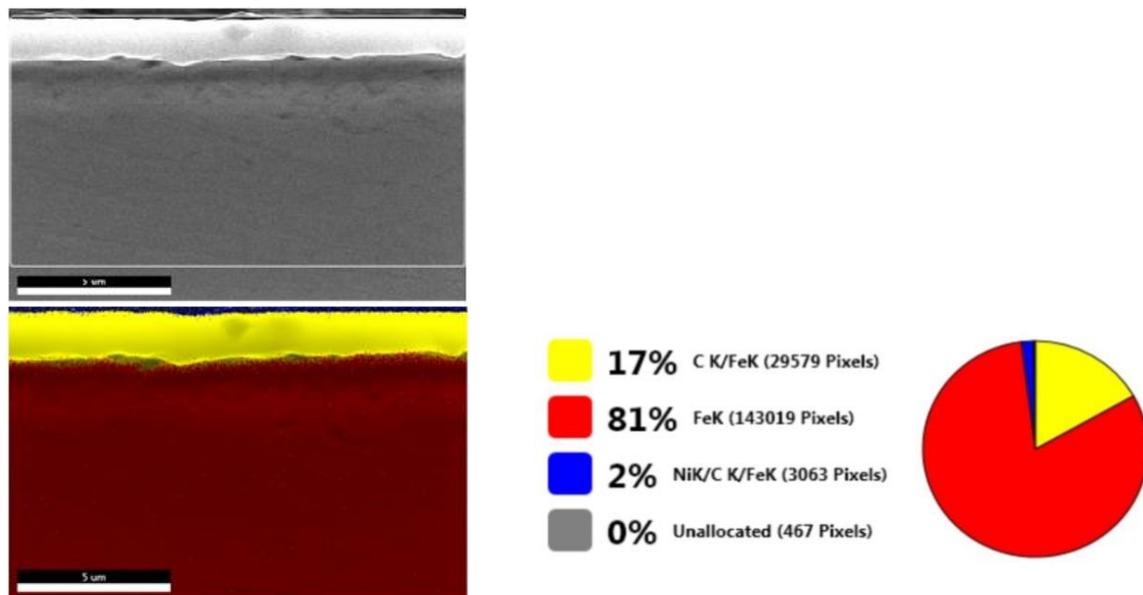


FIGURA 4.4 – Mapeamento químico de EDS do substrato de aço AISI 52100
 FONTE – O autor

É possível ser verificado na FIG. 4.5 em modo SE com ampliação de 5000 vezes, a granulometria do revestimento de DLC na superfície do substrato, sendo percebidas partículas quase esféricas com variações de diâmetro principalmente de 0,2 a 1 μm , porém, com algumas tão grandes quanto 2 μm , o que dificultou a medição da dureza pelo processo de nanoindentação e teve influência nos ensaios no tribômetro e no ensaio de riscamento, que serão apresentados nos próximos tópicos, mostrando-se especialmente responsável pela flutuação do coeficiente de atrito em aplicações com baixa carga e baixa velocidade de trabalho.

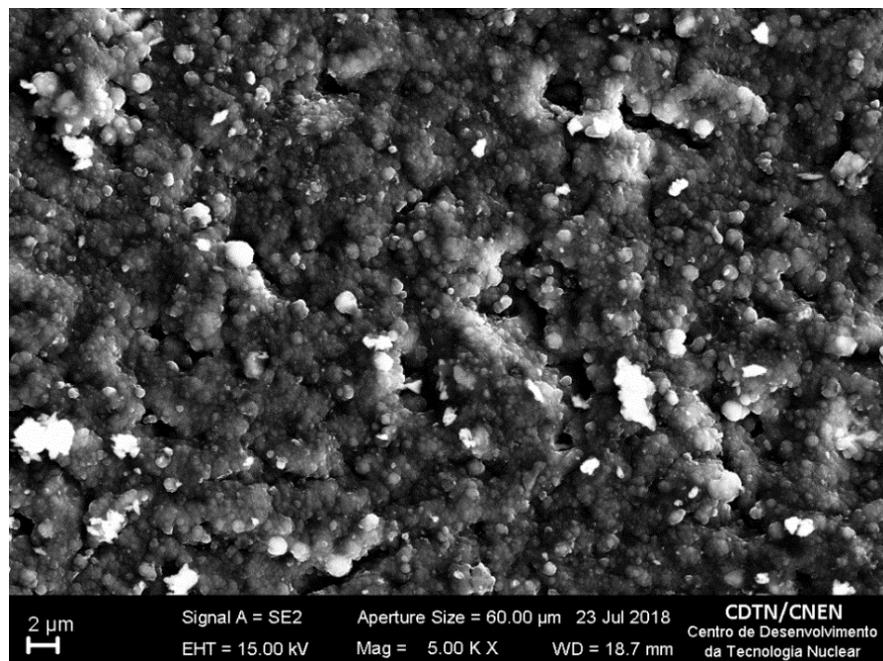


FIGURA 4.5 – Imagem de MEV do filme de DLC (SE-5000 vezes)

FONTE – O autor

4.2 Perfilometria para medição da rugosidade inicial do substrato e do filme de DLC

O principal propósito da avaliação perfilométrica inicial foi comparar as texturas superficiais entre o substrato de aço ABNT 52100 retificado e o filme de DLC, e ainda a influência da rugosidade na resposta ao desgaste por deslizamento. Os parâmetros escolhidos para a descrição da textura superficial foram: Sa, Sq, St, Sz, Ssk e Sku. Todos esses parâmetros estão descritos na seção (2.2). A TAB. 4.1 apresenta os resultados dos parâmetros de rugosidade:

TABELA 4.1 – Parâmetros de rugosidade

| Parâmetros | Sem revestimento | Com revestimento |
|----------------------|--------------------|-------------------|
| Sa (μm) | 0,410 \pm 0,005 | 0,325 \pm 0,003 |
| Sq (μm) | 0,549 \pm 0,007 | 0,420 \pm 0,018 |
| St (μm) | 3,140 \pm 0,024 | 3,210 \pm 0,016 |
| Sz (μm) | 3,140 \pm 0,222 | 2,640 \pm 0,019 |
| Ssk | -0,546 \pm 0,048 | 0,950 \pm 0,028 |
| Sku | 4,270 \pm 0,345 | 4,440 \pm 0,200 |

FONTE – O autor

Pela TAB. 4.1 pode-se verificar que após a deposição de DLC por processo PVD evaporação os parâmetros de rugosidade média (Sa e Sq) sofreram uma pequena diminuição. O filme de DLC apresentou um valor de rugosidade média (Sa) menor (21% menor) que substrato. A partir dos parâmetros St e Sz é possível inferir se o mecanismo de modificação da textura superficial aconteceu por aumento na profundidade dos vales ou na altura dos picos preexistentes. Observando a TAB. 4.1 afirma-se que após o revestimento do substrato houve um aumento na amplitude total (St) e uma diminuição na amplitude máxima do perfil (Sz) em relação ao substrato. É importante salientar que os parâmetros St e Sz não são valores médios, mas sim valores extremos e, por isso, devem ser analisados com bastante cuidado.

Os parâmetros Ssk (*Skewness*) e Sku (*Kurtosis*) são adimensionais e estão associados à distribuição de amplitudes de rugosidade. Tanto o substrato quanto o filme de DLC apresentaram Ssk próximo de zero, indicando que a superfície possui aproximadamente uma distribuição simétrica de amplitude (superfície Gaussiana). O substrato apresentou Ssk negativo, ou seja, existe predominância de vales. Após a aplicação do filme de DLC, o valor de Ssk foi positivo, o que quer dizer que há maior predominância de picos. Isto pode ser explicado pelo processo de deposição PVD por evaporação que gerou micropartículas na superfície do filme de DLC conforme FIG. 4.5. O substrato e o filme de DLC apresentaram Sku maior que 3, o que significa, conforme Stout (2000), que há uma grande concentração das amplitudes (distribuição de alturas centralizadas).

4.3 Análise de espectroscopia de espalhamento Raman

É possível facilmente identificar se um material carbonoso é amorfo ou cristalino por espectroscopia Raman devido à forma das bandas do espectro. Quanto mais larga a linha do

espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta já que desta forma existe menos coerência dos fótons espalhados durante o processo Raman, proveniente da falta de cristalinidade.

De acordo com o gráfico gerado e as posições das bandas do espectro Raman do GRA. 4.1, os parâmetros obtidos foram resumidos na TAB. 4.2. Podem ser visualizadas a posição das bandas D e G, a largura à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) da banda G e a razão entre as intensidades D e G (I_D/I_G).

TABELA 4.2 – Parâmetros do espectro Raman do filme de ta-C/DLC

| Potência do laser de Ar ⁺ | Área do laser | Comprimento de onda (λ) | Banda D (cm ⁻¹) | Banda G (cm ⁻¹) | Largura à meia altura (FWHM) (cm ⁻¹) | I_D/I_G |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|-----------|
| 0,6 mW | 10 μm^2 | 514,5 nm | 1393,98 \pm 11,64 | 1563,98 \pm 1,35 | 159,46 \pm 5,33 | 0,988 |

FONTE – O autor

A obtenção desses parâmetros se dá por meio do ajuste (Fit) do espectro de DLC, que consiste no uso de duas funções Gaussianas. A deconvolução gaussiana dos espectros foi realizada com o auxílio do software Origin 6. Um espectro obtido nestes estudos é exposto no GRA. 4.1 e mostra claramente se tratar de um filme de carbono amorfo com maior quantidade de ligações sp³ (ta-C).

Conforme Robertson (2002), as posições das bandas D e G são um indicativo das propriedades dos filmes de DLC. Os valores de FWHM (G) e da posição da banda G medem a desordem do material, sendo FWHM (G) mais sensível à desordem estrutural dos clusters gráfiticos, e a posição da banda G, mais sensível à desordem topológica (CASIRAGHI *et al.*, 2005). A desordem estrutural aumenta com o ângulo de ligação e comprimento das distorções entre os átomos, enquanto que a desordem topológica aumenta com o tamanho e a forma da distribuição dos aglomerados de sp². Segundo Wang *et al.* (2013), a posição da banda G desloca-se para frequências menores com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes de DLC. Observa-se neste estudo, um deslocamento das curvas para direita com relação aos picos característicos do DLC, ou seja, ocorre deslocamento das bandas D e G para frequências maiores, o que pode ser um indicativo de filme não hidrogenado. Esse deslocamento das posições das bandas D e G indicam também que há maior concentração de carbono sp³,

resultando em aumento da dureza e da qualidade do filme de DLC, que será descrito de forma particular no tópicos 4.5 de medidas de dureza superficial.

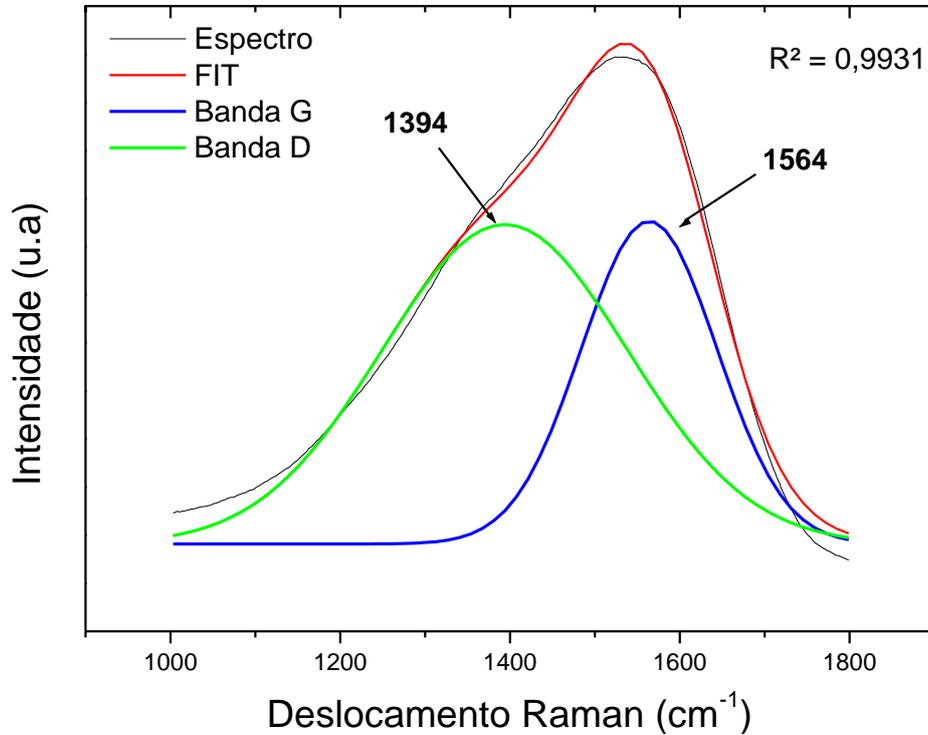


GRÁFICO 4.1 – Espectro Raman de ta-C/DLC

FONTE – O autor

De acordo com McKenzie (1996), a introdução de uma fração substancial de ligações sp^3 não tem um efeito tão forte no espectro Raman quanto se poderia esperar. Isso ocorre devido às vibrações dos átomos sp^2 que continuam a dominar o espectro Raman como resultado do maior elemento da matriz para as vibrações do átomo sp^2 . A nuvem de elétrons π polarizável associada aos átomos sp^2 leva a um maior acoplamento de suas vibrações ao campo eletromagnético. Conseqüentemente, os efeitos da maioria dos átomos sp^3 no espectro Raman serão apenas observáveis através dos seus efeitos nos átomos sp^2 . Estes efeitos são um movimento do pico para frequências mais altas e um formato de pico mais simétrico como pode ser visto no GRA. 4.1. McKenzie (1996) ainda explica que o aumento na frequência pode refletir, em parte, numa maior rigidez nas ligações ou na presença de tensões compressivas na superfície do substrato.

4.4 Ensaio de riscamento

Bonetti (2008) reporta em seu trabalho que o maior desafio na deposição de filmes finos de DLC está em alcançar uma elevada adesão entre o filme e o substrato metálico devido à alta tensão residual (externa e interna) destes revestimentos e a baixa reatividade do carbono com a superfície do substrato. Em outras palavras, por exemplo, espera-se uma fraca ligação química de filmes a-C / DLC em ligas devido à estabilidade das ligações carbono-carbono. No trabalho publicado por Cemin *et al.* (2015), filmes de a-C:H foram depositados em um substrato metálico com uma camada intermediária de SiC_x:H, por sua vez depositada usando tetrametilsilano (TMS) como precursor. As tensões residuais internas dos filmes são, em geral, causadas por defeitos e impurezas na estrutura e aumentam com a espessura dos mesmos (HOLMBERG *et al.*, 2009).

As tensões residuais externas, também chamadas de tensões térmicas são devidas a incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato, e a diferença de temperatura entre a deposição e o manuseio do componente revestido após a deposição (HOLMBERG *et al.*, 2009).

Neste trabalho, a técnica qualitativa de análise da aderência do filme foi realizada conforme a norma ASTM C1624-05. A força normal aplicada ao filme foi aumentada gradativamente de 0,2 a 20N enquanto o substrato se movia com velocidade de 0,001m/s em um tempo de 50s. O gráfico do coeficiente de atrito (COF) (linha azul) e da força normal (F) (linha vinho) em função do tempo de deslizamento para o filme de DLC está apresentado no GRA. 4.2, a exposição do substrato foi destacada com uma seta azul. A carga crítica que é uma medida semiquantitativa da aderência do filme no substrato não foi encontrada no ensaio, pois não houve deslocamento ou trincas no filme. Realizou-se monitoramento do ponto onde ocorreu uma variação significativa do COF monitorada através de emissão acústica. Uma imagem de MEV da área riscada está posicionada acima desse gráfico.

Apesar de não ter sido observado uma força crítica de deslocamento, foi observado um regime de deformação plástica no filme. A carga mínima para o início da deformação plástica do filme de ta-C/DLC foi determinada com o auxílio de imagens de MEV e emissão acústica do equipamento. A imagem de MEV da trilha, formada no *scratch test*, foi ajustada na mesma escala do gráfico gerado pelo penetrador. Dessa forma, é possível montar a figura com a imagem de MEV acima do gráfico, como no GRA. 4.2. A linha vermelha é o ponto onde a

deformação começa e, traçando uma linha para baixo até o gráfico de força aplicada, determina-se qual a carga necessária para deformação plástica. Tal procedimento foi realizado nas 5 trilhas e então, calculado o desvio padrão.

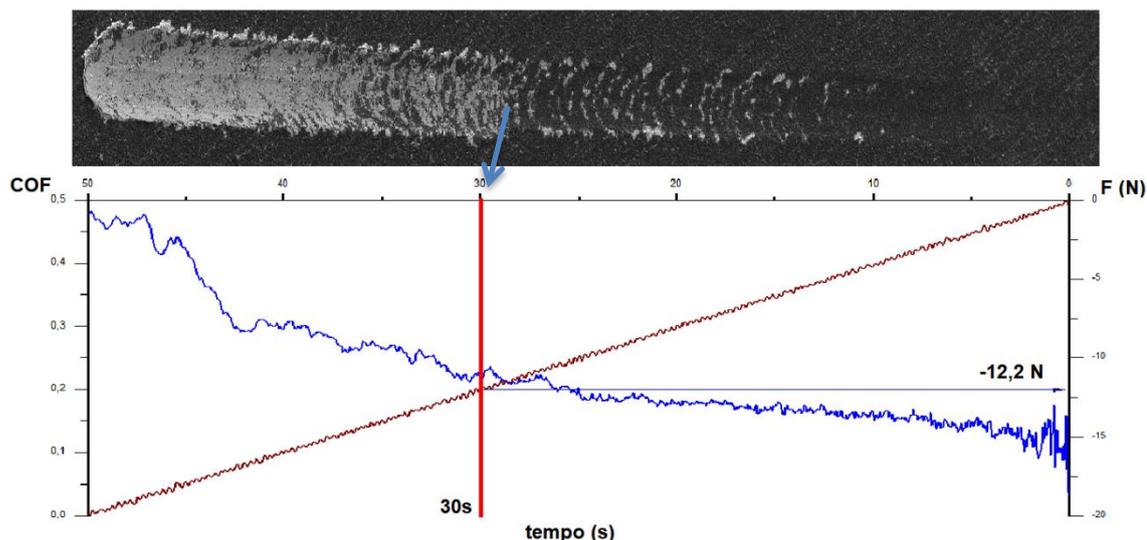


GRÁFICO 4.2 – Ensaio de riscamento do filme ta-C/DLC

FONTE – O autor

Na análise da imagem do GRA. 4.2 observa-se o comportamento do filme logo no início do ensaio de riscamento e após seu rompimento. Nota-se na imagem de MEV acima do GRA. 4.2 e na FIG. 4.6 a deformação gerada pela passagem da ponta de diamante, porém não aparecem pontos de deslocamento do filme. Também é verificada a deformação do material no final do ensaio, demonstrando que a ponta de diamante não delaminou o filme de DLC que continuou aderido e cumprindo sua função de protetor e redutor de atrito embora o penetrador tenha deformado o filme e o substrato de aço AISI 52100 a partir de uma carga de $12,2 \pm 1,7$ N.

A falha caracterizada pela formação de fissuras semicirculares indica sua natureza coesiva, e o fato das fissuras não se propagarem através da interface é sinal de boa adesão. Os espectros 1 e 3 da FIG. 4.6 indicam que o substrato ficou à mostra pela ação direta do penetrador, pois os elementos encontrados no espectro 1 são típicos do substrato de aço utilizado e o espectro 3 referente a um ponto fora da trilha indica elementos do DLC. Assim como na análise transversal do disco no MEV, não foi observada camada entre o filme e o substrato, o que

indica que o filme de ta-C/DLC possui boa adesão sem a necessidade de interposição de camada para substrato metálico.

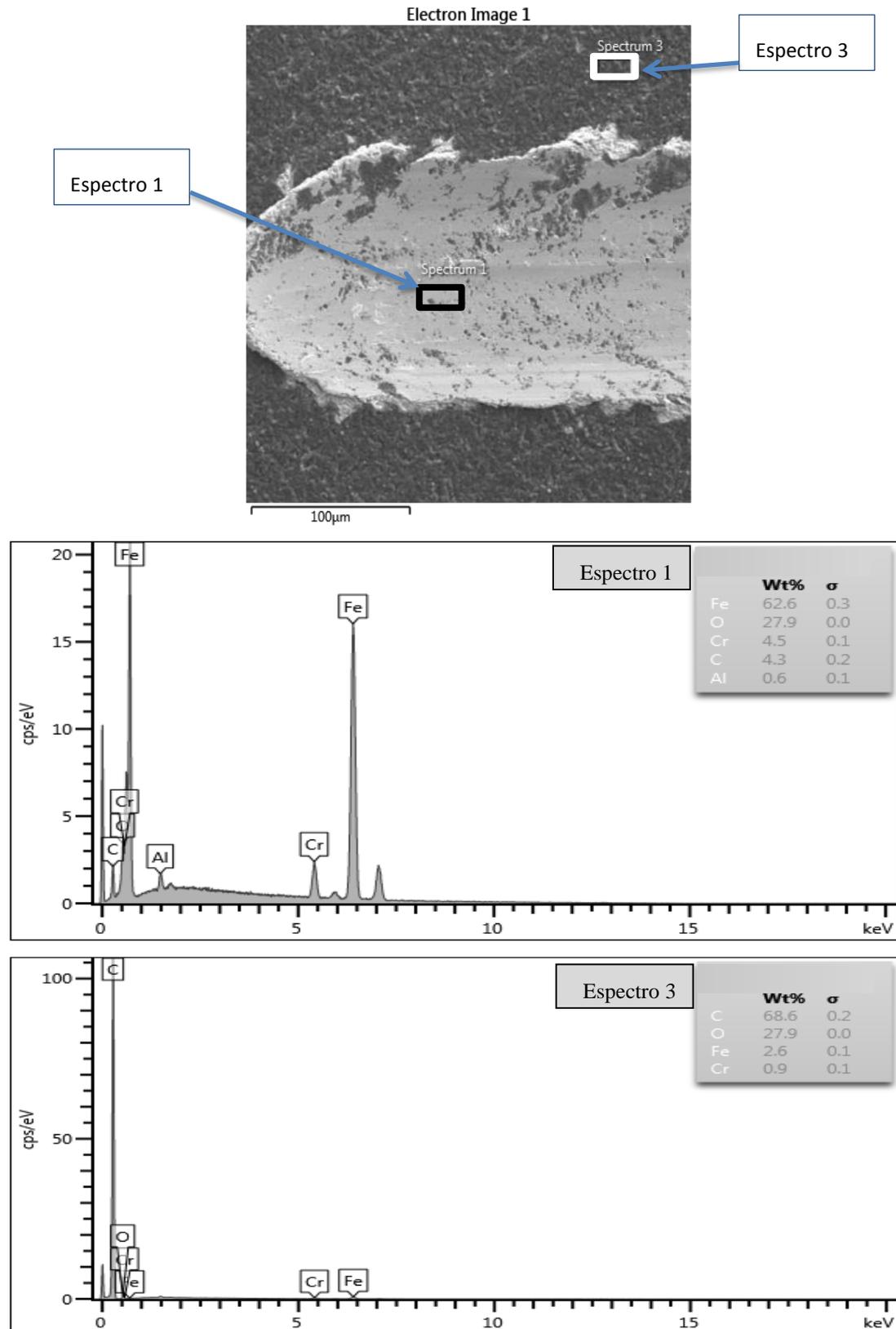


FIGURA 4.6 – Análise de MEV com EDS na trilha do ensaio de riscamento

FONTE – O autor

4.5 Medidas de dureza superficial

Duas propriedades mecânicas medidas com maior frequência utilizando técnicas de indentação por sensor de carga e profundidade são o módulo de Young ou módulo de elasticidade (E), e a dureza (H). Foram realizados neste trabalho ensaios de penetração instrumentada em escalas nanométrica para determinar a dureza e o módulo de elasticidade do recobrimento sem influência do substrato (utilizando baixa carga). Em um método comumente usado, os dados são obtidos de um ciclo completo de carga e descarga (OLIVER e PHARR, 1992).

As propriedades mecânicas do filme foram investigadas utilizando um equipamento TI 950 TriboIndenter, que mede o módulo de elasticidade, a dureza, a tenacidade à fratura e outras propriedades mecânicas via nanoindentação. O GRA. 4.3 mostra as curvas de força *versus* deslocamento para o filme de DLC ilustrando a gama de resposta do filme à força aplicada no ensaio de dureza. A maioria das curvas mostrou um grau muito pequeno de histerese durante o descarregamento e uma recuperação elástica consistente com a alta dureza dos filmes DLC, os resultados indicam comportamento elástico coerente com a dureza elevada do filme ta-C conforme análise no Raman. Savvides e Bell (1993) revelaram em seu trabalho uma clara tendência de aumento da dureza e módulo de elasticidade com aumento da razão de ligações sp^3/sp^2 .

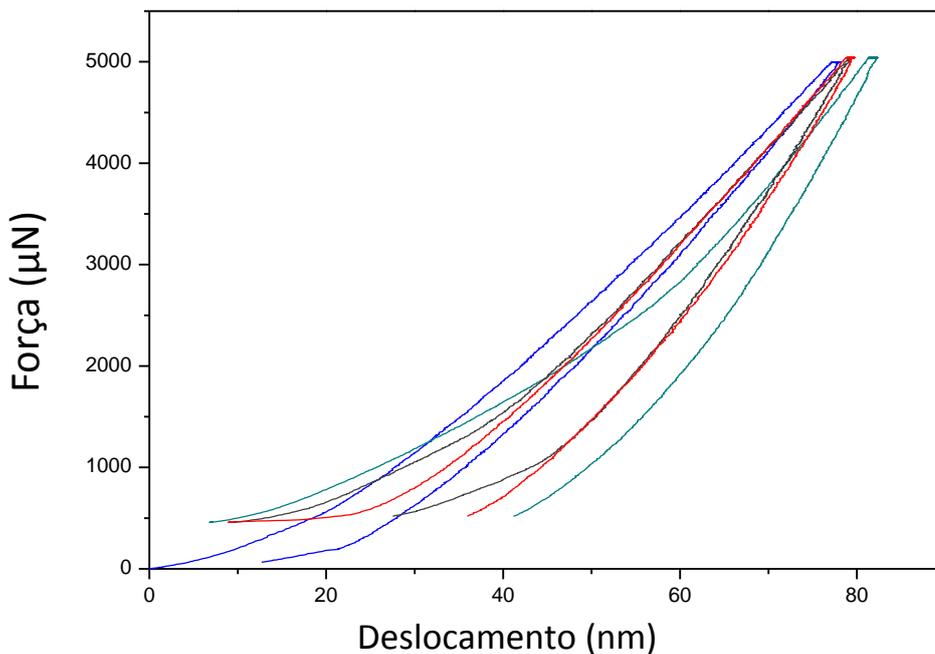


GRÁFICO 4.3 – Curvas do ensaio de dureza para o filme de DLC

FONTE – O autor

Por se tratar de um nanoindentador e a rugosidade do filme não apresentar valores nesta escala, 4 medidas foram feitas em pontos pré-selecionados para realização deste ensaio e a média aritmética foi calculada para se chegar a um valor médio de dureza e módulo de elasticidade. Pode-se observar que esses valores apresentam variação significativa, o que permite dizer que a homogeneidade no processo de crescimento do filme de DLC em seu volume pode ter sido comprometida, ou os fatores como a rugosidade da superfície e pequenos defeitos na superfície podem ter influenciado o resultado.

Pela média aritmética das medidas, os valores médios de dureza e módulo de elasticidade foram respectivamente $40,1 \pm 4,7$ GPa e $374,9 \pm 53,3$ GPa. Pode-se inferir que a alta dureza e módulo de elasticidade nos filmes de DLC correlacionam-se com propriedades melhoradas do diamante e indicam que o revestimento é um filme de ta-C/DLC. Conforme Holmberg e Matthews (2009), o revestimento DLC com maior dureza é o carbono amorfo tetraédrico (ta-C) com dureza na faixa de 40 a 90 GPa e módulo de elasticidade de 200 a 900 GPa.

A boa adesão do filme ao substrato e os padrões de fissuras gerados no ensaio de riscamento conforme a norma ASTM C1624-05 (Tópico (4.4) – GRA. 4.2 e FIG. 4.6), podem ser explicados também pelo alto valor de dureza encontrado no filme de ta-C/DLC.

4.6 Comportamento dos materiais em um tribômetro pino sobre disco

Após a caracterização do filme de DLC, foi realizado um estudo fundamental dos fatores que influenciam o atrito e o desgaste dos filmes de DLC ta-C e o nitreto de silício (Si_3N_4). Este estudo iniciou-se com a medida do coeficiente de atrito do tribossistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{DLC}$ depositado sobre substrato de aço AISI 52100 em uma distância de 1700m investigado sob influência de carga e velocidade. Primeiramente com baixa carga e baixa velocidade, e em segundo momento com carga alta e alta velocidade para o mesmo tribossistema. Em seguida o coeficiente de atrito e o desgaste foram investigados sem a presença do filme de DLC para os mesmos parâmetros selecionados anteriormente. Esta investigação inicial foi realizada em condições de ar ambiente controlado, com umidade relativa de 40% e temperatura de 23°C.

Os ensaios foram realizados sob a condição de deslizamento contínuo a seco em um tribômetro pino sobre disco, o qual foi descrito no item 3.2.7 deste trabalho. Em cada

experimento foi utilizada uma amostra de esfera com superfície polida (Si_3N_4) e uma superfície de disco revestido com filme ta-C/DLC plano, com rugosidade de $0,325\ \mu\text{m}$, ou uma superfície sem revestimento de aço ABNT 52100 de uma amostra de disco retificado plano e rugosidade superficial de $0,410\ \mu\text{m}$. No ambiente desejado, a esfera e as superfícies planas foram colocados em contato e carregados. Para todas as condições foi realizada a réplica para confirmação dos dados obtidos.

A carga normal e a velocidade de ensaio foram pré-estabelecidas considerando combinações de carga alta com alta velocidade (40N e 1m/s), e de carga baixa com velocidade baixa (5N e 0,25m/s) na superfície revestida com DLC e sem revestimento, analisando o comportamento do contato dinâmico destes materiais em contato com a esfera de nitreto de silício (Si_3N_4). O coeficiente de atrito foi medido por meio de células de carga e os dados registrados continuamente por meio do programa *Nanovea Tribometer Software*. Os ensaios eram encerrados quando se atingia a distância de 1700 m.

Blau (2009) explica que a curva de comportamento do atrito é dividida entre uma parte inicial (*run in*) e um estágio estacionário (fase estável). Quando duas superfícies estão em contato, sob carga e movimento relativo, mudanças nas superfícies podem ocorrer e são detectáveis pela mudança no coeficiente de atrito. Dessa forma, implicam em mudanças na forma e na rugosidade entre a condição inicial (*run in*) até a forma estacionária, onde atinge a conformidade geométrica, alcançam e mantêm um nível de coeficiente de atrito médio relativamente constante.

O comportamento do coeficiente de atrito (μ) foi investigado em quatro condições: (i) esfera de nitreto de silício contra filme de ta-C/DLC com alta carga e alta velocidade (40N e 1m/s); (ii) esfera de nitreto de silício contra filme de DLC ta-C com baixa carga e baixa velocidade (5N e 0,25m/s); (iii) esfera de nitreto de silício contra aço ABNT 52100 com alta carga e alta velocidade (40N e 1m/s); (iv) esfera de nitreto de silício contra aço ABNT 52100 com carga baixa e baixa velocidade (5N e 0,25m/s).

O estudo da influência da carga e velocidade aplicadas sobre o coeficiente de atrito foi realizado ao longo da distância de 1700m, de modo que todos os efeitos pudessem ser observados e mensurados. Os GRA. 4.4a e 4.4b mostram curvas de coeficiente de atrito do filme de ta-C/DLC depositado sobre o aço ABNT 52100 em função da distância percorrida pela esfera de (Si_3N_4) em um tribômetro pino sobre disco. Pode-se observar no GRA. 4.4a,

onde a carga atribuída ao sistema foi de 5N e a velocidade do ensaio foi de 0,25 m/s, que o coeficiente de atrito começa com um valor aproximado de 0,025 e após 1000 metros se estabiliza em um valor médio de 0,05. No GRA. 4.4a é possível verificar uma flutuação do valor do coeficiente de atrito, o que pode ser atribuído aos pequenos defeitos superficiais verificados através das análises superficiais no MEV (FIG. 4.5) após a deposição do filme de ta-C/DLC por processo PVD, ou mesmo pelo acabamento retificado do substrato, onde as cristas da superfície do filme não foram superadas pela baixa carga aplicada conforme análise posterior no MEV e perfilometria (FIGs. 4.7 e 4.9).

No GRA. 4.6b, com carga atribuída ao sistema de 40N e velocidade do ensaio de 1 m/s, o coeficiente de atrito começa com um valor aproximado de 0,04 e após 500 metros se estabiliza em um valor médio de 0,03. Essa fase inicial, antes da estabilização do coeficiente de atrito, é conhecida como período de “*run in*” ou de estabilização do sistema corpo-contracorpo. Nesse período ocorre a suavização das asperezas do corpo e contra-corpo fazendo com que a rugosidade dos mesmos diminua, podendo dessa forma reduzir o coeficiente de atrito.

Ainda analisando os GRA. 4.4 a e b, os resultados indicam baixo coeficiente de atrito em todo ensaio, no entanto observa-se um menor coeficiente de atrito para alta velocidade com alta carga, conforme proposto por (Ronkainen *et al.*, 1996, 1998, 1999b, 1999c, 2001; Ronkainen, 2001) citado por Holmberg e Matthews (2009, p. 275). Muitos tipos de filmes finos de DLC se mostraram com excelentes propriedades de baixo atrito e proteção contra desgaste em condições de deslizamento a seco. Nos trabalhos de Erdemir *et al.* (1997), Holmberg e Matthews (2009) e ainda Ronkainen (2012), o coeficiente de atrito do DLC contra diferentes contrapartes metálicas ou cerâmicas é tipicamente relatado na faixa de 0,1 a 0,01. Estes valores são compatíveis com os encontrados neste trabalho e estão também no mesmo intervalo ou abaixo dos valores típicos nas condições de deslizamento de superfícies com lubrificação limítrofe, fazendo com que o DLC possa ser considerado um lubrificante sólido, com redução do coeficiente de atrito e consequentemente, redução de desgaste.

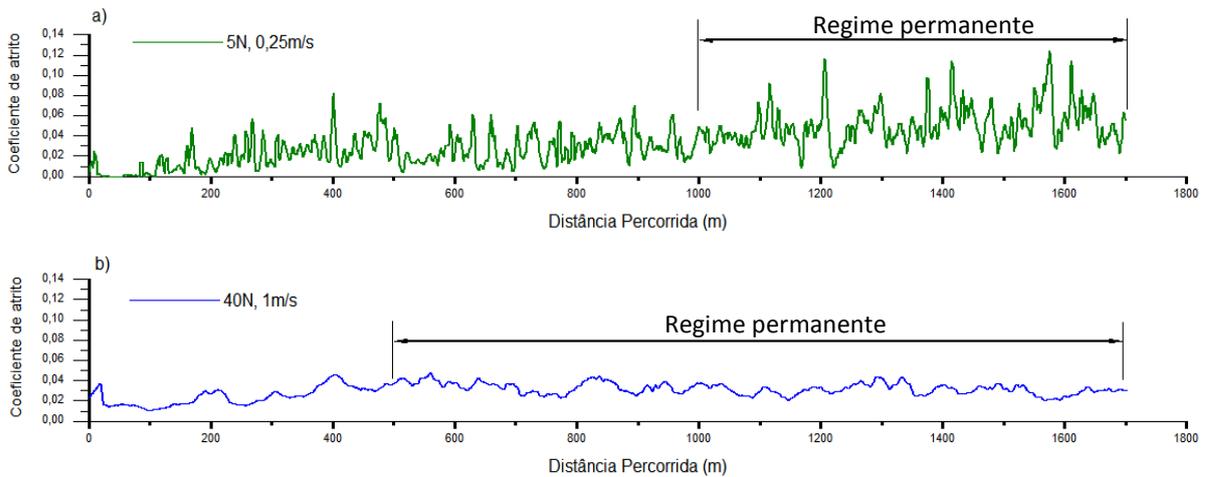


GRÁFICO 4.4 – Comparação do coeficiente de atrito em condições de: a) alta carga e alta velocidade e b) baixa carga com baixa velocidade no DLC

FONTE – O autor

Na segunda comparação (GRA. 4.5), verificou-se o comportamento do coeficiente de atrito entre a esfera de Si_3N_4 e o filme de DLC com alta velocidade (40N e 1m/s), e o comportamento do aço AISI 52100 sem revestimento nas mesmas condições. O coeficiente de atrito para o filme de DLC nestas condições foi de 0,030 com estabilização à partir de 510m, enquanto o disco sem revestimento apresentou *run in* até aproximadamente 300m e o primeiro estágio de desgaste com um coeficiente de atrito médio próximo de 0,650, se mantendo em regime permanente a partir de 590m.

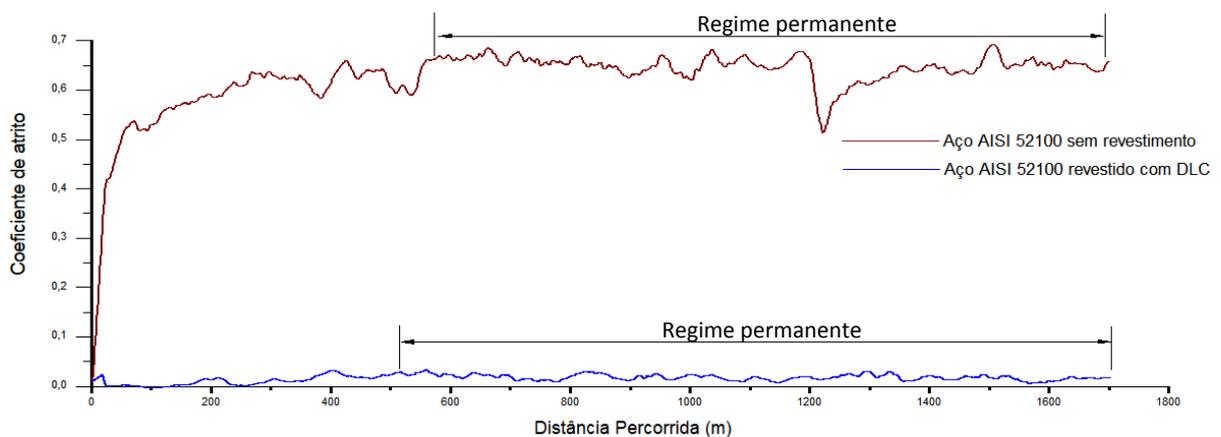


GRÁFICO 4.5 – Comparação do coeficiente de atrito em condições de alta carga e alta velocidade no revestimento de DLC e no disco de aço ABNT 52100 não revestido

FONTE – O autor

Em terceira análise comparou-se o comportamento entre a esfera de Si_3N_4 com carga baixa e velocidade baixa (5N e 0,25m/s) contra o filme de ta-C/DLC, e o aço ABNT 52100 não revestido nas mesmas condições (GRA. 4.6). O coeficiente de atrito para o filme de DLC nestas condições foi de 0,050, enquanto o disco sem revestimento apresentou *run in* até aproximadamente 20m e o primeiro de estágio de desgaste com um coeficiente de atrito médio próximo de 0,825, se mantendo em regime permanente a partir de 530m.

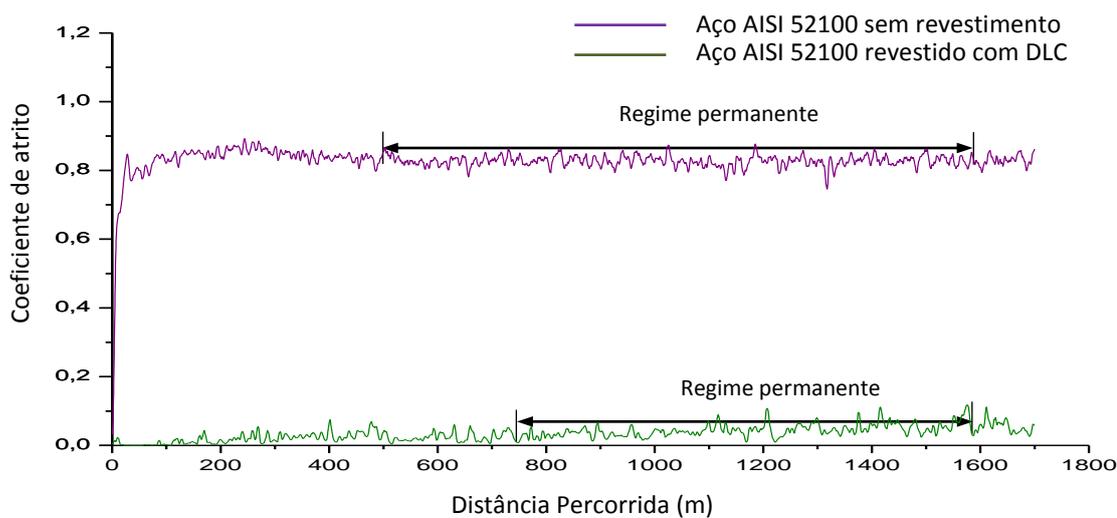


GRÁFICO 4.6 – Comparação do coeficiente de atrito em condições de baixa carga e baixa velocidade no revestimento de DLC e no disco de aço AISI 52100 não revestido

FONTE – O autor

Uma redução muito significativa no coeficiente de atrito (aproximadamente entre 0,03 e 0,05) foi observada nas condições de mudança de carga e velocidade para o revestimento ta-C/DLC comparado com o valor do coeficiente de atrito de substratos não revestido (entre 0,65 e 0,825) para as mesmas condições.

4.7 Avaliação das pistas e esferas após ensaio no tribômetro

As dimensões da pista de desgaste e esfera foram analisadas para avaliar os aspectos tribológicos superficiais após o contato entre o disco e a esfera de nitreto de silício (Si_3N_4); verificar o fator de desgaste para a esfera; e também analisar os mecanismos de desgaste no filme de DLC e na esfera de nitreto de silício. É difícil medir com precisão o volume de desgaste das pontas hemisféricas das esferas de Si_3N_4 . Nesta investigação, portanto, procurou-se determinar os fatores de desgaste médio para o filme de DLC, para a superfície sem revestimento do aço ABNT 52100, com o objetivo principal de gerar dados de desgaste

específicos que poderiam ser comparados com os de outros trabalhos na literatura. Os volumes de desgaste do revestimento foram obtidos a partir dos dados do perfilômetro na pista de desgaste. Já a análise dos mecanismos de desgaste nos materiais em estudo foi realizada pela MEV e EDS. Os resultados do desgaste serão discutidos nas seções a seguir.

4.7.1 Análise das pistas

A tendência da taxa de desgaste é semelhante a do resultado do coeficiente de atrito, o filme de DLC se comportou muito bem em contato com a esfera de Si_3N_4 . As trilhas de desgaste formadas na superfície do revestimento de DLC apresentaram uma aparência de ranhura muito suave, e o desgaste praticamente não existiu tanto para carga alta (40N) quanto para carga baixa (5N). Verificou-se marcas de acabamento superficial original (retificado) antes da deposição do filme (FIG. 4.7) e também percebeu-se porções de resíduos finos e soltos de desgaste principalmente nas laterais das marcas no revestimento de DLC, estes resíduos, como podem ser vistos no mapeamento por EDS da FIG. 4.8 são provenientes da esfera de nitreto de silício (Si_3N_4).

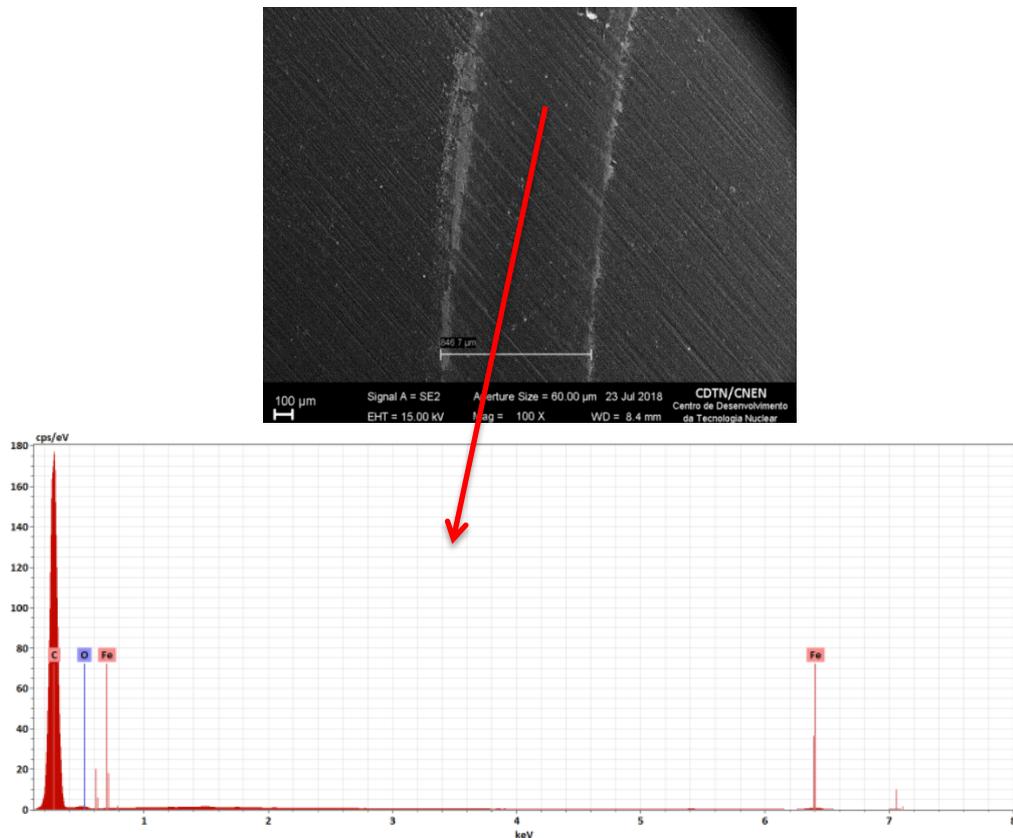


FIGURA 4.7 – Detalhe interno da pista com marcas de acabamento original (SE-100x) e EDS do revestimento

FONTE – O autor (ver apêndice B)

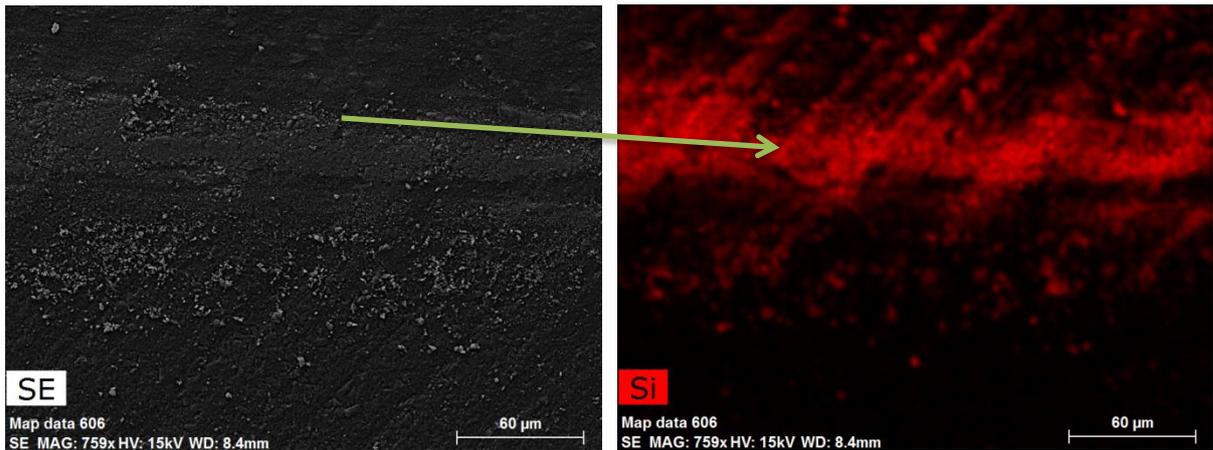


FIGURA 4.8 – Mapeamento químico de EDS (Si) da pista do DLC

FONTE – O autor

A análise no perfilômetro (FIG. 4.9) confirmou que a rugosidade no interior da pista não apresentou danos aparentes e que o desgaste não ocorreu nesta região do filme para a carga de 5N. A instabilidade de dados no tribômetro (GRÁFICOS 4.6a e 4.8) pode ser explicada principalmente pelo acabamento da pista de DLC, onde as cristas da superfície do filme não foram superadas pela baixa carga aplicada, e pelas micropartículas superficiais do filme de DLC mostradas na FIG. 4.5.

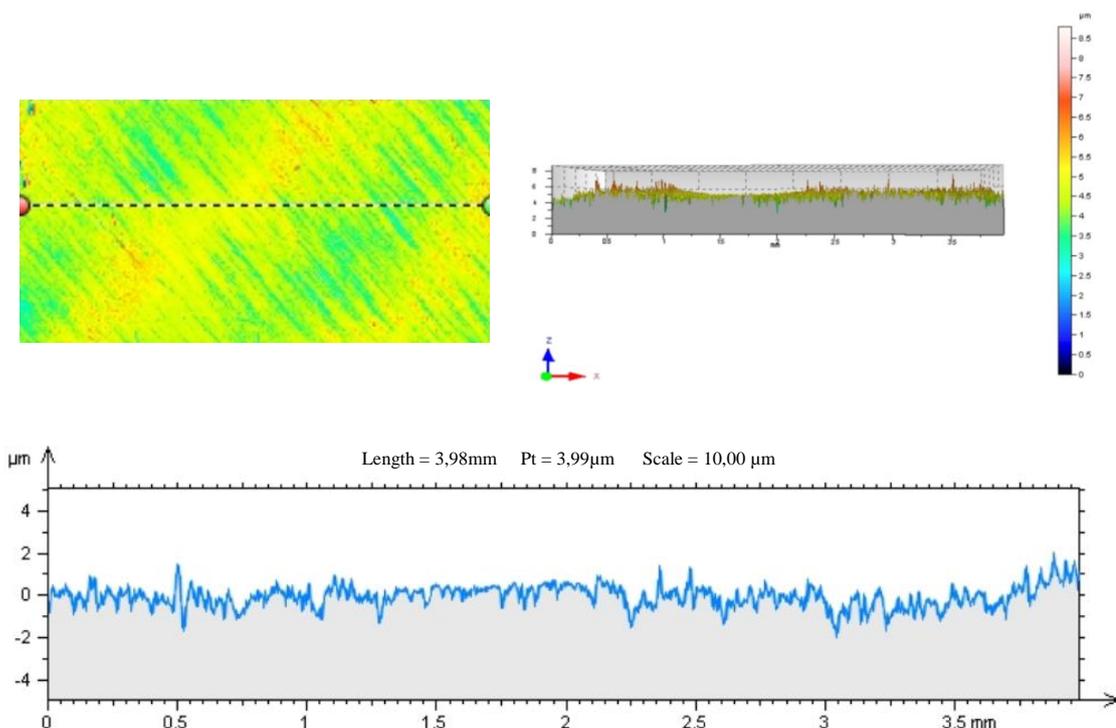


FIGURA 4.9 – Análise no perfilômetro da pista do filme de DLC após o ensaio no tribômetro (carga de 5N)

FONTE – O autor

Após o ensaio no tribômetro para a alta carga (40N) a seco, foi possível a verificação de pequenos sulcos na pista do filme de DLC (FIG. 4.10), mesmo assim, o desgaste foi mínimo, e o acabamento inicial retificado também ficou evidente na pista interna para este ensaio (FIG. 4.11). A profundidade da trilha de desgaste medida por perfilometria indicou um valor máximo de $1,52 \mu\text{m}$.

Os resultados de coeficiente de atrito para o filme ta-C/DLC foram muito importantes para aplicações onde a lubrificação é deficiente, já que alcançou valores de coeficiente de atrito em torno de 0,03; o filme não foi danificado pela alta carga aplicada e a taxa de desgaste encontra-se em valor muito baixo comparado ao aço ABNT 52100 para as mesmas condições.

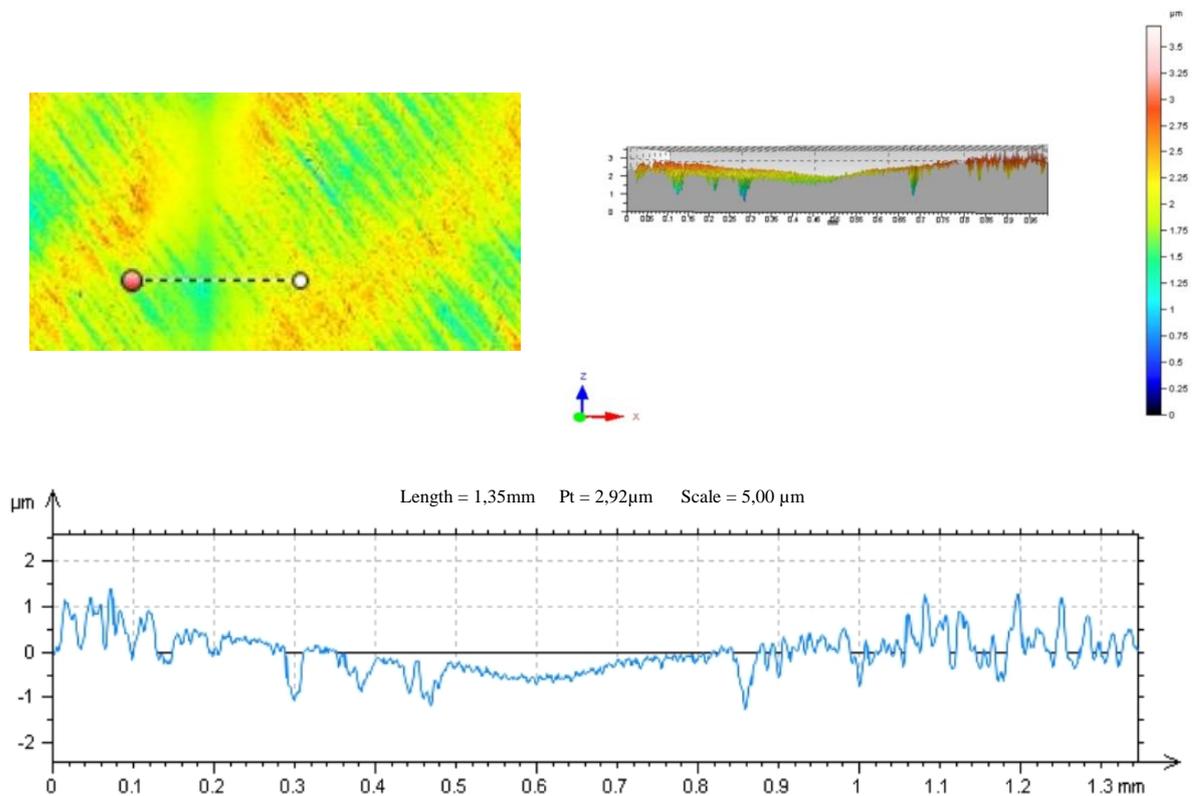


FIGURA 4.10 – Análise no perfilômetro da pista do filme de DLC após o ensaio no tribômetro (carga de 40N)

FONTE – O autor

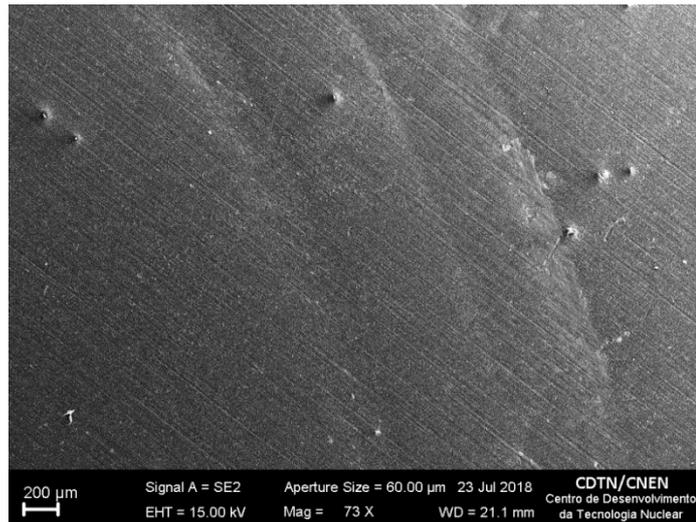


FIGURA 4.11 – Detalhe interno da pista com marcas acabamento original (SE – 73x)

FONTE – O autor

Em comparação com a FIG. 4.9, é possível avaliar o desgaste da pista sem o filme (FIG. 4.12) para as mesmas condições (5N e 0,25m/s) no contato entre a esfera de Si_3N_4 e o substrato de aço ABNT 52100, onde o atrito encontrado foi de 0,825. Nota-se um acentuado desgaste da pista nesta condição. A profundidade da trilha de desgaste medida por perfilometria indicou um valor máximo em torno de $4,05 \mu\text{m}$, e a taxa de desgaste calculada foi de $5,6 \times 10^{-8} \mu\text{m}^3/\text{mm}$.

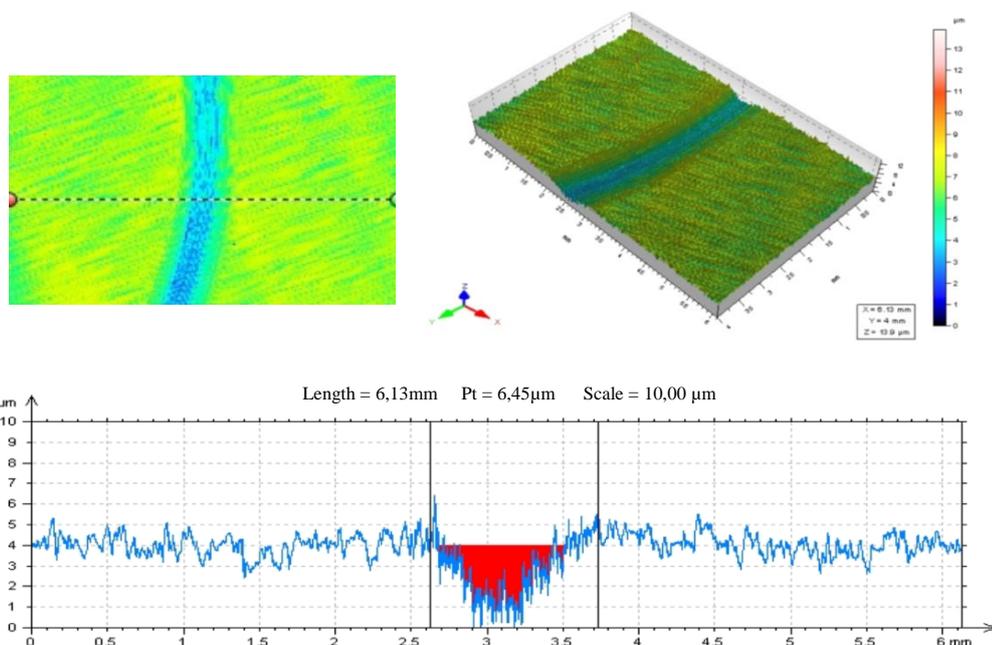


FIGURA 4.12 – Análise no perfilômetro da pista de aço AISI 52100 após o ensaio no tribômetro (carga de 5N)

FONTE – O autor

Em se tratando de carga e velocidade elevadas, é possível avaliar o desgaste da pista revestida (FIG. 4.13) para as mesmas condições (40N e 1m/s) no contato entre a esfera de Si_3N_4 e o substrato de aço ABNT 52100. Nota-se um desgaste ainda maior da pista nesta condição. A profundidade da trilha de desgaste medida por perfilometria indicou um valor máximo em torno de $26,7 \mu m$, e a taxa de desgaste calculada foi de $1,6 \times 10^{-6} \mu m^3/mm$.

Pelo que foi apresentado até esta seção, pode-se concluir qualitativamente que o revestimento ta-C/DLC aumentou a resistência ao desgaste por deslizamento a seco do aço AISI 52100 para as duas condições apresentadas; praticamente não houve desgaste nos dois sistemas (o revestimento não foi danificado).

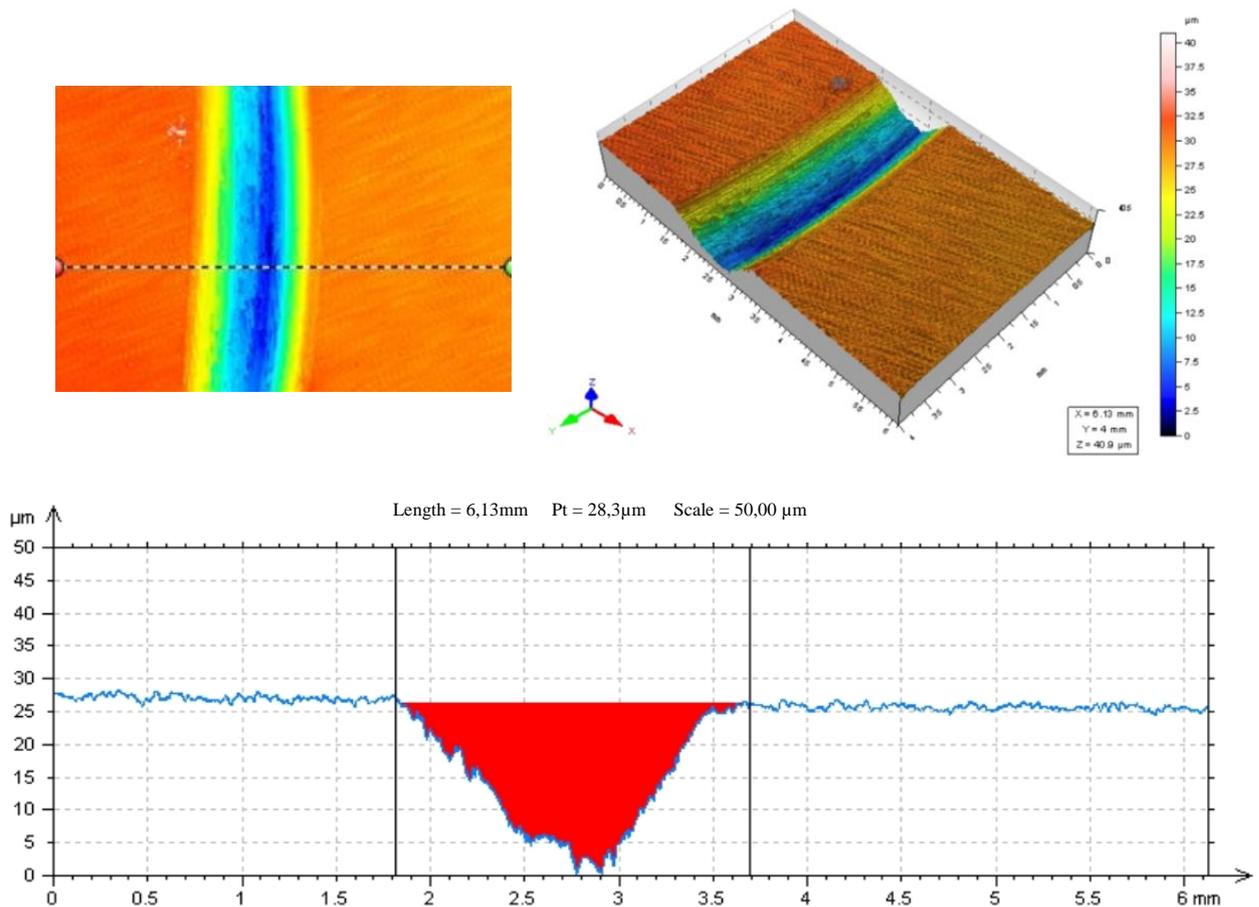


FIGURA 4.13 – Análise no perfilômetro da pista de aço AISI 52100 após o ensaio no tribômetro (carga de 40N)

FONTE – O autor

4.7.2 Análise das esferas

As esferas foram analisadas para acompanhamento qualitativo do desgaste em contato com o DLC a partir de análise no perfilômetro, MEV e EDS. Os resultados do EDS na FIG. 4.14 confirmam a análise química elementar de nitreto de silício das esferas. A FIG. 4.15 mostra imagens de MEV da superfície de desgaste da esfera de nitreto de silício que foi utilizada no ensaio com baixa carga e velocidade, sob duas ampliações diferentes, a superfície desgastada do nitreto de silício apresenta formação de sulcos com aspecto de uma trilha de desgaste por abrasão entre dois corpos. Sob maior ampliação (FIG. 4.15b), é possível ser verificado que não houve transferência do filme de DLC para a esfera, diferentemente de quando se analisou as pistas e o nitreto de silício se depositou no revestimento. Conforme Svec *et al.* (2009), a perda de volume de materiais cerâmicos pelo desgaste durante ensaios de desgaste acontece em proporção inversa à dureza da cerâmica. O desgaste abrasivo é o mecanismo mais comum de remoção de material em cerâmicos.

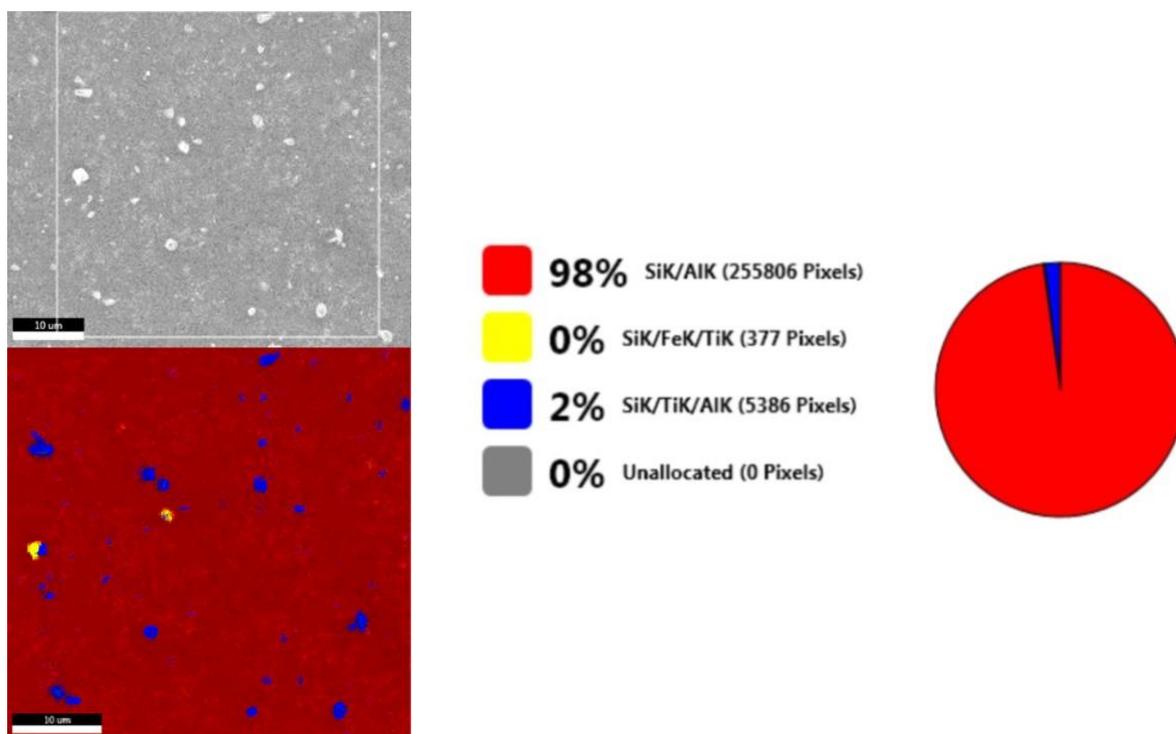


FIGURA 4.14 – Mapeamento químico de EDS da esfera de Si₃N₄ (5N, 0,25m/s)

FONTE – O autor

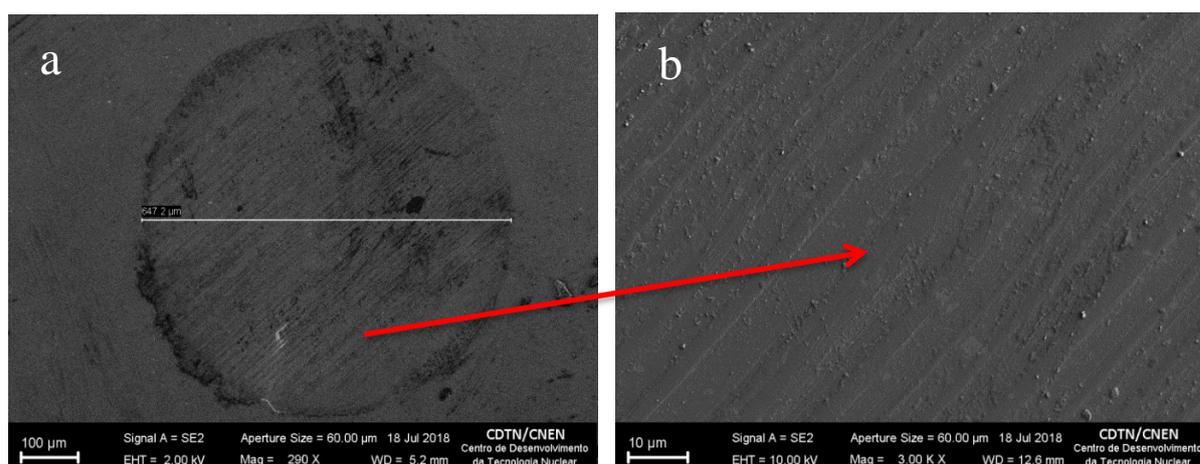


FIGURA 4.15 – Imagens de MEV da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 : a) (SE-290 vezes), b) (SE-3000 vezes)

FONTE – O autor

No ensaio com alta carga e velocidade para o contato dinâmico entre a esfera de Si_3N_4 e o filme ta-C/DLC foi revelado por meio das imagens de MEV, que além de desgaste por abrasão (FIG. 4.15 e 4.16), a superfície da esfera apresentou também desgaste adesivo (FIG. 4.17). Como o material da esfera não é um material condutor foi necessário a deposição superficial de ouro para análise no MEV, o que explica o pico de ouro encontrado na análise de EDS da FIG. 4.17. Nesta mesma figura, a análise de EDS revela que o material aderido na superfície da esfera é também Si_3N_4 e não material do filme de DLC.

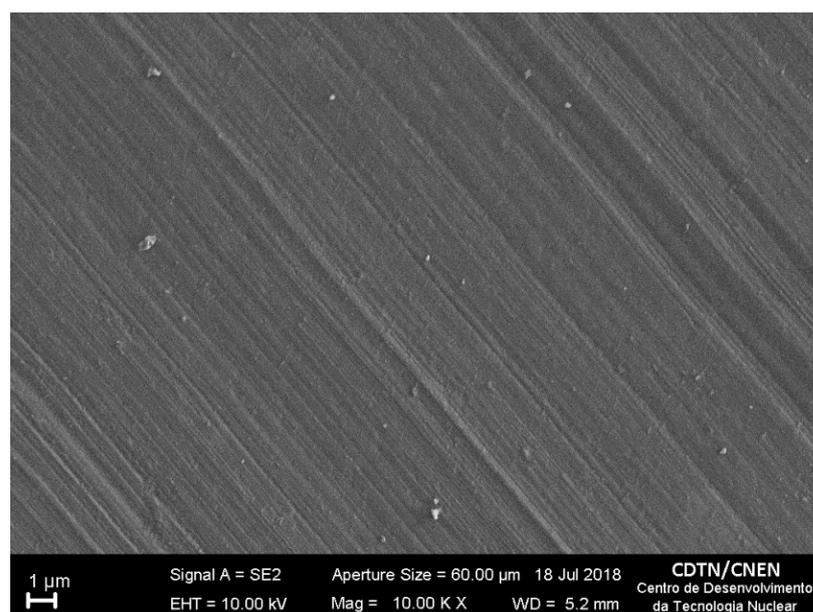


FIGURA 4.16 – Imagem de MEV da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 (40N, 1m/s) (SE – 10000 vezes)

FONTE – O autor

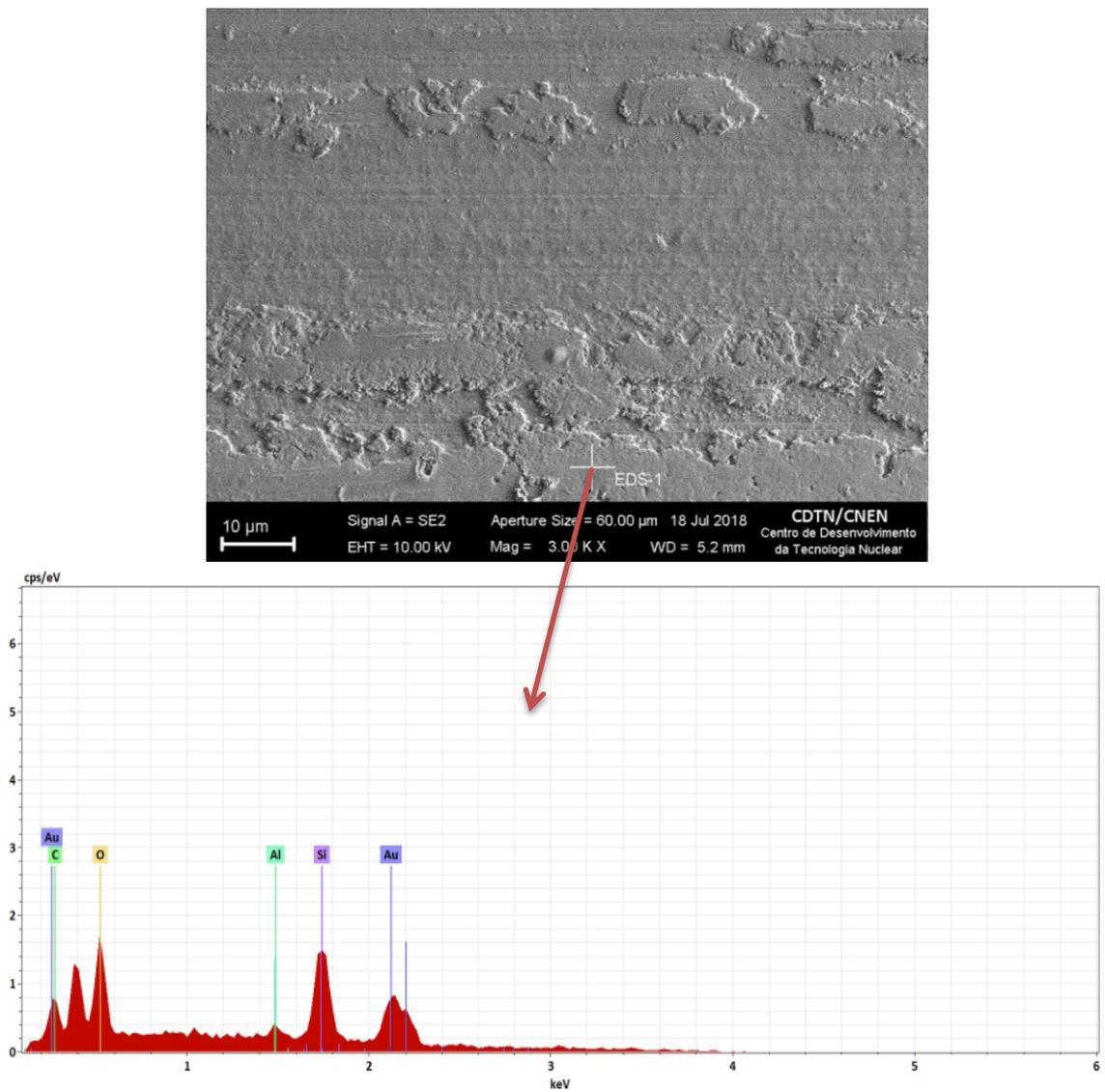


FIGURA 4.17 – Imagem de MEV e EDS da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 (40N, 1m/s) (SE – 3.000x)

FONTE – O autor

5 CONCLUSÕES

Por meio da caracterização do revestimento ta-C/DLC aplicado por processo PVD evaporação por arco catódico no substrato de aço ABNT 52100, e dos resultados dos ensaios no tribômetro utilizando-se esfera de nitreto de silício (Si_3N_4) contra o substrato sem revestimento e comparação com o filme de ta-C/DLC, são descritas algumas considerações a seguir:

Em relação à caracterização do revestimento ta-C/DLC aplicado pelo método PVD por evaporação a arco catódico:

- ✓ por meio das imagens no MEV foi possível observar a espessura do revestimento DLC e que o revestimento foi depositado de maneira uniforme ao longo da seção avaliada, na avaliação da superfície do revestimento notou-se que a microestrutura apresentou granulometria com partículas quase esféricas com variações de diâmetro principalmente de 0,2 a 1 μm , porém, com algumas tão grandes quanto 2 μm , o que dificultou a medição da dureza pelo processo de nanoindentação e teve influência nos ensaios no tribômetro e ensaio de riscamento. Na análise no Raman observou-se por deconvolução Gaussiana o espectro com bandas D e G características do DLC, as curvas foram deslocadas para frequências maiores, o que permitiu inferir que o revestimento não era hidrogenado. A razão I_D/I_G permite concluir que existem grande quantidade de ligações sp^3 , desta forma confirmou-se que o revestimento em estudo era um DLC amorfo tetraédrico livre de hidrogênio (ta-C).

Sobre a análise de adesão do revestimento por meio do riscamento, concluiu-se que:

- ✓ no riscamento, a falha caracterizada pela formação de fissuras semicirculares indicou sua natureza coesiva, e o fato das fissuras não se propagarem através da interface foi sinal de boa adesão do filme ao substrato. A aderência do filme, que é medida quando a carga crítica normal é alcançada não foi encontrada durante os ensaios, com indicação de boa força de adesão entre o filme e o substrato metálico. Nas análises da trilha do ensaio não apareceram pontos de deslocamento do filme, foi observado

apenas um regime de deformação plástica no filme para as forças aplicadas. A deformação do material no final do ensaio demonstrou que a ponta de diamante não delaminou o filme de DLC, e este permaneceu aderido ao substrato metálico na região fora da pista.

Em relação à dureza do filme ta-C/DLC:

- ✓ apesar das irregularidades superficiais do revestimento, foi possível a medição da dureza e do módulo de elasticidade do filme. A maioria das curvas mostrou um grau muito pequeno de histerese durante o descarregamento e uma recuperação elástica consistente com a alta dureza dos filmes DLC, indicando comportamento elástico coerente com a dureza elevada do filme ta-C conforme análise de nanoindentação. Os valores de dureza elevada contribuíram também para a boa adesão encontrada para o filme.

Sobre a análise tribológica pino sobre o disco, concluiu-se que:

- ✓ o revestimento de DLC possibilitou menores valores de coeficiente de atrito e taxas de desgastes, em comparação ao disco sem revestimento. O par tribológico esfera de Si_3N_4 contra disco revestido com DLC a seco apresentou valores de coeficiente de atrito semelhantes a sistemas lubrificados, se mostrando como um excelente revestimento e assegurando um mecanismo de desgaste abrasivo suave tanto para baixas cargas e velocidades, quanto para altas cargas e velocidades. O disco de aço AISI 52100 sem revestimento obteve maiores valores de coeficiente de atrito e desgaste para ambas as condições com desgaste abrasivo severo.

Quanto ao desgaste das pistas e da esfera de Si_3N_4 , pôde-se constatar que:

- ✓ por meio da análise no MEV após o ensaio no tribômetro, foi possível descrever os possíveis mecanismos de desgaste para o filme e esfera. Com relação ao filme de DLC o desgaste não foi percebido em qualquer das condições de ensaio principalmente por sua alta dureza e boa adesão ao substrato. Já a esfera de Si_3N_4 apresentou desgaste abrasivo para ambas as condições de ensaio com desgaste adesivo percebido para alta

carga e velocidade. O material da esfera aderiu-se ao filme de DLC e o contrário não foi percebido em nenhum dos testes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados presentes neste trabalho representam uma investigação limitada à análise de alguns parâmetros pré-selecionados, caracterização do filme de DLC e materiais. Desta maneira, para dar continuidade a essa linha de pesquisa, é proposto:

- ✓ analisar por meio de Análise de Detecção de Recuo Elástico (ERDA) a indicação da quantidade real de hidrogenação do filme para e verificar a influência do hidrogênio no coeficiente de atrito e desgaste;
- ✓ comparar por meio do ensaio de riscamento e do tribômetro pino sobre disco os vários tipos de DLC com relação ao atrito e a sua adesão em substratos diferentes, relacionando a quantidade de hidrogênio presente no filme e a capacidade de adesão em diferentes substratos com aplicação de intercamada de silício e cromo;
- ✓ relacionar os parâmetros de deposição do DLC por processo PVD com as propriedades tribológicas de adesão, rugosidade e coeficiente de atrito do filme de DLC, assegurando um procedimento mais adequado a cada aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADACHI, K.; KATO, K.; CHEN, N.. **Wear map of ceramics**. *Wear*. Vol. 203-204, 1997, p. 291-301.
2. ADACHI, K.; HUTCHINGS, I.M.. **Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test**. *Wear*. Vol. 255, 2003,p. 23-29.
3. ALAZIZI, A.. **Surface Chemistry and Superlubricity of Diamond-like Carbon**. Dissertation in Chemical Engineering. Pennsylvania State University, 2016.
4. ALLSOPP, D.N.; TREZONA, R.I.; HUTCHINGS, I.M.. **The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test**. *Tribology Letters* 5,1998, p. 259–264.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G99-95a: test method for wear testing with a pin-on-disk**. Philadelphia, 2000.
6. ANGUS, John C.; HAYMAN, Cliff C.. **Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and “Diamondlike” Phases**. *Science* 241,1998, 913.
7. ANTUNES, R. A.. **Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico para aplicações biomédicas com revestimento PVD de TiN, TiCN e DLC**. Tese apresentada ao IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). São Paulo, 2006.
8. ASTM C1624-05(2015). **Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
9. ASTM G40-17. **Standard Terminology Relating to Wear and Erosion**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
10. ASM Handbook. **Friction, Lubrication, and Wear Technology**. Vol. 18. ASM International Handbook Committee, 1992.
11. BARBER, J.R., CIAVARELLA M.. **Contact mechanics**. *International Journal of Solids and Structures* 37, 2000, p. 29-43.
12. BHUSHAN, Bharat.. **Introduction to tribology**. Ed: Wiley, UK, 2013.

13. BLAU, P. J.. **Friction science and technology: from concepts to applications**. CRC Press. 2nd ed. 2009.
14. BONETTI, L. F.. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2008. 172 p.
15. BOSE, K.; WOOD, R.J.K.. **Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings**. *Wear* 258, 322–332 (2005).
16. BROITMAN, Esteban.. **Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview**. Springer, 2016.
17. BUDINSKI, Kenneth G.; BUDINSKI, Michael K.. **Engineering materials: properties and selection**. Pearson Education. 7th ed., 2002.
18. BULL, S.J.; BERASETEGUI, E.G.. **An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing**. *Tribology International* 39, 2006, p. 99 - 114.
19. BURGOS GAVELÁN, Ricky N.. **Estudo das propriedades estruturais através da espectroscopia Raman de grafite de poucas camadas (GPC) obtidas por clivagem mecânica**. São Carlos: UFSCar, 2011. Dissertação de Mestrado. 57 p.
20. BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S.. **The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis**. *Thin Solid Films*, 157, 1988, p. 233 - 254.
21. CALLISTER, William D.. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.
22. CASIRAGHI, C., FERRARI, A.C., ROBERTSON, J.. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons**. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*, v. 72, n. 8, 2005, p. 1–14.
23. CEMIN F., BIM L. T., LEIDENS L. M., MORALES M., BAUMVOL I. J. R., ALVAREZ F., FIGUEROA and C. A. **Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a- C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiCx:H Buffer Layer**. ACS Publications. American Chemical Society, 2015.
24. DONNET C. and ERDEMIR A.. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. Springer, 2008; 675 p.

25. DUARTE, Écio Naves. **Mecânica do contato entre corpos revestidos**. [livro eletrônico]. São Paulo: Blucher, 2016.
26. ERDEMIR, A.; HALTER, M.; FENSKE, G. R.; ZUIKER, C.; CSENCSITS R.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. M.. **Friction and Wear Mechanisms of Smooth Diamond Films During Sliding in Air and Dry Nitrogen**. Tribology Transactions. 40:4, 1997, p. 667-675.
27. ERDEMIR, Ali. **Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films**. Tribology International 37, 2004, p. 1005-1012.
28. FERREIRA, Anderson Silva. **Avaliação tribológica da aplicação de lubrificantes sólidos com laser de CO₂ em atmosfera ambiente em aço AISI 52100**. Dissertação de Mestrado em Física/ Química dos materiais Aeroespaciais – Instituto tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2010. 109 p.
29. FISCHER-CRIPPS, Anthony C.. **Introduction to Contact Mechanics**. Second Edition, Springer, 2007.
30. FOONG, Y.M.; KOH, A.T.T.; LIM, S.R., CHUA, D.H.C.. **Properties of laser fabricated nanostructured Cu/diamond-like carbon composite**. J. Mater. Res., Vol. 26, No. 21, Nov 14, 2011.
31. FU, Y.; WEI, J.; BATCHELOR, A. W.. **Some considerations on the mitigation of fretting damage by the application of surface-modification Technologies**. Journal of Materials Processing Technology 99. 2000, p. 231-245.
32. GAHR, K.-H. Z.. **Microstructure and Wear of Material**. Tribology Series, v. 10, 1987.
33. GAHR, K.-H. Z.. **Wear by hard particles**. Tribology International Vol. 31, Number 10 1998, p. 587-596.
34. GAO, G.T.; MIKULSKI, P.T.; CHATEAUNEUF, G.M.; HARRISON, J.A.. **The effects of film structure and surface hydrogen on the properties of amorphous carbon films**. J. Phys. Chem. B, pag. 11082–11090, 2003.
35. GONÇALVES, A. Albertazzi. **Apostila de Metrologia** - parte I, Labmetro, UFSC, 2001.
36. GRILLO, S.E., FIELD, J.E.. **The friction of natural and CVD diamond**. Wear, 254, 2003, p. 945–949.
37. GWIDON, W; STACHOWIAK, Andrew W.. **Adhesion and Adhesive Wear**. Tribology Series. Elsevier, 1993.

38. HALE L. Carter. **Principles and Techniques for Designing Precision Machines**. Ph.D. Thesis, University of California, 1999.
39. HEIMBERG J. A.; WAHL K. J.; SINGERA I. L., ERDEMIR A.. **Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects**. Applied Physics Letters 78, 2001.
40. HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.. **Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering**. 2 ed. [S.I.]: Elsevier Science Limited, 2009. 576 p.
41. HOLMBERG, Kenneth. **Coatings tribology: contact mechanisms, deposition techniques and application**. 2nd ed. Elsevier, 2009.
42. HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; WALLIN, K.; HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; WIKLUND, U.; SOUZA, R. M.; STAHL, P.. **Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surfaces with regard to their tribological fracture behavior**. Wear, v.267, n. 12, 2009, p. 2142-2156.
43. HUTCHINGS, I.M.. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. CRC Press, 1992.
44. JOHNSON, K.L.. **Contact Mechanics**. 9^a Ed. Cambridge: Cambridge University Press, v. 1, 2003.
45. JOSSO, B.; BURTON, David R.; LALOR, Michael J.. **Frequency normalised wavelet transform for surface roughness analysis and characterisation**. Wear, v. 252, n. 5, 2002, p. 491-500.
46. KAMO M. et al.. **Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma**. Journal of Crystal Growth, 62[3], 1983, p. 642–644.
47. KASSMAN, A. et al.. **A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings**. Surface and Coatings technology. Vol. 50, 1991, p. 75-84.
48. KATO, K.. **Wear in relation to friction – a review**. Wear 241, 2000, p. 151-157.
49. LIFSHITZ; Y.. **Diamond-like carbon-Present status**. Diamond Relat. Mater. 8, 1999, p. 1659–1676.
50. LIU, H.; TANAKA, A.; UMEDA, K.. **The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures**. Thin Solid Films 346,1999, p.162-168.
51. LOBO, A.O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E.J.. **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman**. INPE, v1, 2004.

52. LU, P.; XIAO, X.; LUKITSCH, M.; SACHDEV, A.; CHOU, Y.. **Interface characterizations of diamond-coated tools by scratch testing and simulations**. Surface and Coatings Technology, v. 206, n. 7, 2011, p. 1860-1866.
53. LUO, Dabing. **Selection of coatings for tribological applications**. Tese apresentada à Escola Central de Lyon, China. 2009.
54. MACHADO, Álisson R; ABRÃO, Alexandre M; COELHO, Reginaldo T; DA SILVA, Marcio Bacci. **Teoria da usinagem dos materiais**. Primeira Edição. São Paulo. Editora Blucher. 2009.
55. MATSUMOTO, S. et al.. **Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas**. Journal of Materials Science, 17[11], 1982, p. 3106-3112.
56. MATTOX, Donald. **HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control**. Noyes Publication. Albuquerque, New Mexico, 1998.
57. MCKENZIE, D. R.. **Tetrahedral bonding in amorphous carbon**. School of Physics, University of Sydney, NSW, Australia, 1996.
58. McENTIRE, B.J. et al.. **Processing and Characterization of Silicon Nitride Bioceramics**. Bioceram. Dev. Appl. 2016.
59. NA, Byung Chul; TANAKA Akihiro. **Tribological characteristics of diamond-like carbon films based on hardness of mating materials**. Thin Solid Films 478,2005, p. 176 – 182.
60. NIE, C.; ZHENG, D.; GU, L.; ZHAO, X.; WANG, L. **Comparison of interface mechanics characteristics of DLC coating deposited on bearing steel and ceramics**. Applied Surface Science 317, 2014. p. 188 – 197.
61. OLIVER W.C.; PHARR G.M.. **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. Journal of materials research. 1992.
62. OREFICE, Rodrigo Lambert; PEREIRA, Marivalda de Magalhães; MANSUR, Herman Sander. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012. xiv, 538 p.
63. PAULEAU, Y.. **Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates**. In: **Tribology of Diamond-like carbon Films**. Fundamentals and Applications, Springer, New York, USA, 2008, p. 102–136.

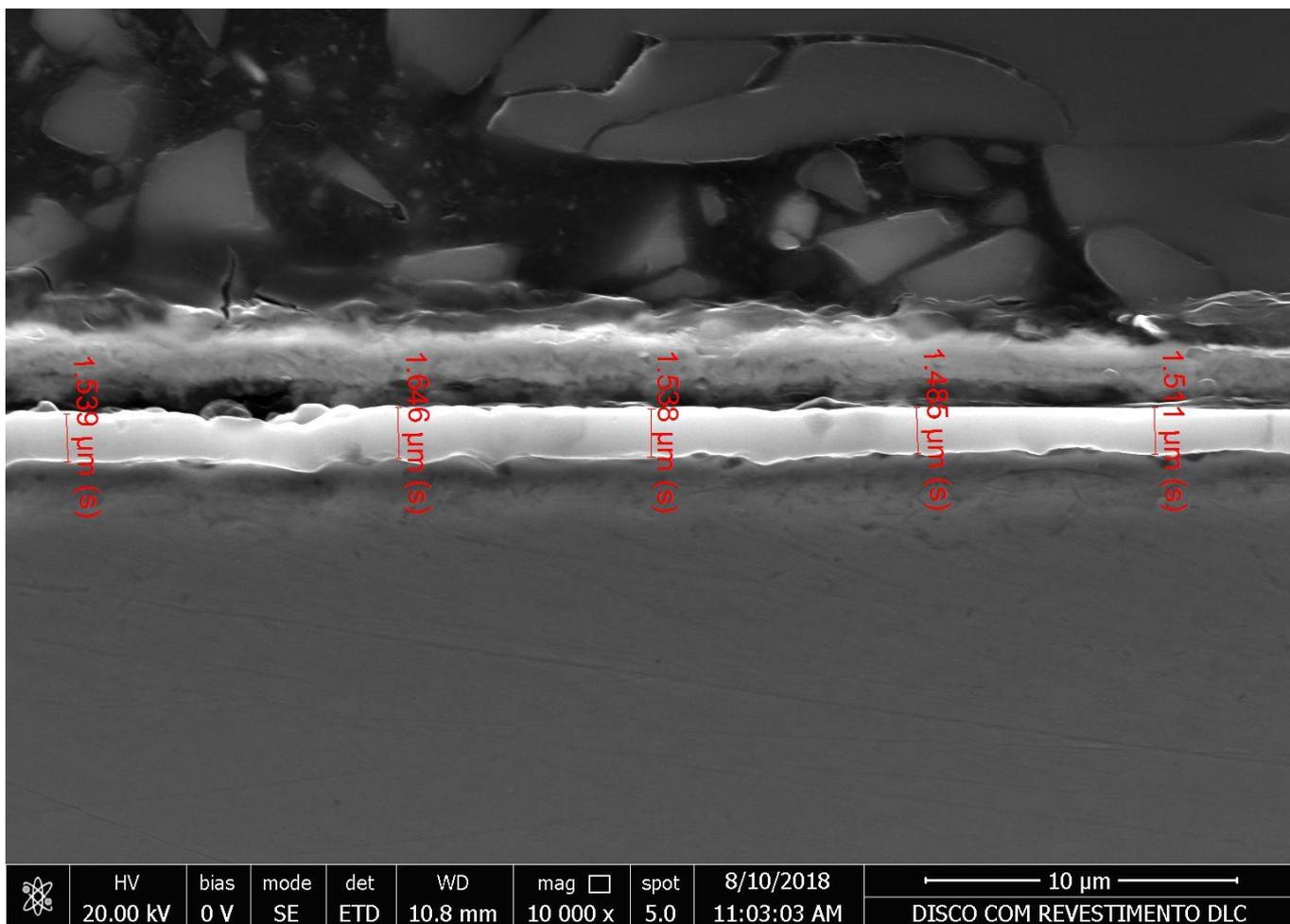
64. PERRY A. J.. **Scratch adhesion testing of hard coatings**. Thin Solid Films, 107, 1983, p. 167-180.
65. PIERSON, Hugh O.. **Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties processing, and applications**. Noyes Publications, Nem Jersey, USA, 1993.
66. PINTO, Maria Aparecida. **Deposição de revestimentos compósitos metal-cerâmico WC-Co por fusão a laser: avaliação da resistência ao desgaste e a corrosão**. Campinas, SP: Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, 2004.
67. PIRES, Soraia S. **Aspectos tribológicos de um revestimento Diamond-like Carbon não hidrogenado sobre a superfície de um aço rápido em atrito com liga de alumínio**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, 2017.
68. POPOV, Valentin L.. **Contact Mechanics and Friction: Physical Principles and Applications**. Ed: Springer, Alemanha, 2010.
69. RILEY, Frank L.. **Silicon nitride and related materials**. J. Am. Ceram. Soc., 2004; p. 245-265.
70. ROBERTSON, J.. **Diamond-like amorphous carbon**. Mater. Sci. Eng. R 37, 2002, p. 129 – 281.
71. RONKAINEN, H., KOSKINEN, J., VARJUS, S., HOLMBERG, K.. **Load-carrying capacity evaluation of coating/ substrate systems for hydrogen-free and hydrogenated diamond-like carbon films**. Trib. Lett., 1999, p. 63 – 73.
72. RONKAINEN, H., LIKONEN, J., KOSKINEN, J., VARJUS, S.. **Effect of tribofilm formation on the tribological performance of hydrogenated carbon coatings**. Surface and Coatings Technology, 79, 1996, p. 87 – 94.
73. RONKAINEN, H.; HOLMBERG, K.; LAUKKANEN, A.; ANDERSSON, T.; KANO, M. HORIUCHI T.; SUZUKI, T... **The effect of coating properties on the performance of a-c:H and ta-c films**. Finnish Journal of Tribology 3-4 vol 31/2012.
74. ROSENFLANZ, Anatoly. **Silicon nitride and sialon ceramics**. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, p. 453-459.
75. RUTHERFORD, K. L., HUTCHINGS, I. M.. **A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems**. Surface and Coatings Technology. Vol. 79, 1996, p. 231-239.
76. SAVVIDES, N. and BELL, T. J.. **Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films**. Thin Solid Films, 228, 1993, p. 289-292.

77. SCHWAN, J.; ULRICH, S.; BATORI, V.; EHRHARDT, H.; SILVA, S. R. P.. **Raman spectroscopy on amorphous carbon films**. J Appl Phys Lett AIP Conf Proc. v. 80, n. 120, 1996, p. 1611-465.
78. SKOPP, A.; KLAFFKE, D.. **Aspects of tribological testing of diamond coatings**. Surface and Coatings Technology, 1998, p. 1027-1037.
79. SPEAR, Karl E.. **Diamond - Ceramic Coating of the Future**. Journal Am. Ceram. Soc., 72, 1989, p. 171-91.
80. SPITSYN, B.V.; BOUILOV, L.L.; DERJAGUIN, B.V.. **Diamond and diamond-like films: deposition from the vapour phase, structure and properties**. Prog. Crystal Growth Charact., 17, 1988, p. 79-170.
81. STOUT, K.J.; BLUNT, L.. **Three-dimensional surface topography**. 2.ed. Penton Press. London, 2000, 285 p.
82. ŠVEC, P.; BRUSILOVÁ, A. and KOZÁNKOVÁ, J.. **Effect of microstructure and mechanical properties on wear resistance of silicon nitride ceramics**. Materials Engineering, Vol. 16, 2009.
83. TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L.. **Raman spectrum of graphite**. 53 (3), 1970, p. 1126-1130.
84. WAPLER, H.; SPOONER, T.A.; BALFOUR, A.M.. **Diamond coatings for increased wear resistance**. Tribology International, 1980.
85. WANG, L.; WOOD, R.J.K. **Acoustic emissions from lubricated hybrid contacts**. Elsevier, Tribology International 2009, 42, p. 1629-1637.
86. WANG, L.; WOOD, R.J.K.; HARVEY, T.J.; MORRIS, S.; POWRIE, H.E.G.; CARE, I.. **Wear performance of oil lubricated silicon nitride sliding against various bearing steels**. Wear 2003, 255, p. 657-668.
87. WANG, C.; GUO, B.; SHAN, D.; BAI, X. **Tribological behaviors of dlc film deposited on female die used in strip drawing**. Journal of Materials Processing Technology, v. 213, n. 3, 2013, p. 323-329.
88. WHITEHOUSE D.J.. **Handbook of Surface Metrology**, Leicester –England, 1994.
89. WU L.; GUO X.; ZHANG J.. **Abrasive Resistant Coatings - A Review**. Department of Mechanical Engineering, Indiana University - Purdue University Indianapolis, USA, 2014.

Referências eletrônicas

1. <https://www.oerlikon.com/balzers/br/pt-br/portfolio/tecnologias-de-superficie/processos-a-base-de-pvd/evaporacao-por-arco/>
2. https://www.oerlikon.com/balzers/br/pt-br/portfolio/solucoes-de-superficie-balzers/revestimentos-a-base-de-pvd-e-pacvd/balifor/balifor-t/?structure_id=24132
3. <https://www.witec.de/products/raman-microscopes/alpha300-r-confocal-raman-imaging/>, disponível em internet, acesso em 02/11/2018.

APÊNDICE A - Espessura do filme de DLC aplicada ao substrato metálico



APÊNDICE B - Detalhe interno da pista com marcas de acabamento original (SE-100x) e EDS do revestimento

