

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS

Pedro Besen Soprano

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TOPOGRAFIA DE  
SUBSTRATOS MACIOS NO DESEMPENHO TRIBOLÓGICO  
DE REVESTIMENTOS DE DLC**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello

Coorientador: Prof. Dr. Eng. Cristiano Binder

Florianópolis  
2016

Soprano, Pedro

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TOPOGRAFIA DE SUBSTRATOS MACIOS NO DESEMPENHO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS DE DLC / Pedro Soprano ; orientador, José Daniel Biasoli De Mello ; coorientador, Cristiano Binder. - Florianópolis, SC, 2016. 89 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Diamond-like Carbon. 3. Topografia . 4. Tribologia. I. De Mello, José Daniel Biasoli. II. Binder, Cristiano. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Pedro Besen Soprano

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TOPOGRAFIA DE SUBSTRATOS MACIOS NO DESEMPENHO TRIBOLOGICO REVESTIMENTOS DE DLC**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração Metais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 10 de Junho de 2016

---

Guilherme Mariz de Oliveria Barra,  
Prof. Dr.Eng.  
Coordenador – PGMAT/UFSC

---

José Daniel Biasoli de Mello  
Prof. Doc.-Ing  
Orientador (EMC/UFSC)

---

Cristiano Binder  
Prof. Dr. Eng  
Coorientador (EMC/UFSC)

Banca examinadora:

---

Rolf Bertrand Schroeter  
Prof. Dr. Eng  
(UFSC)

---

Ana Maria Malika  
Profª. Dr. Eng  
(UFSC)

---

Prof. Henrique Cezar Pavanati  
Dr. Eng  
(IFSC)

*Aos meus pais,  
Arlete e Eliséo.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente meus pais pelo amor, educação e suporte ao longo de toda a minha existência. Agradeço também ao meu irmão, minha referência e grande fonte de motivação, M.Eng. Arthur Besen Soprano. Não posso deixar de agradecer minha companheira, Stella Vasoler Rosa, que apesar da distância, sempre me suportou com muito amor e carinho.

Agradeço ao Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello pelas experiências compartilhadas e pela orientação. Agradeço também ao Prof. Dr. Cristiano Binder pela coorientação e pelo aprendizado que com ele tive. Ao Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein, por sua energia inesgotável para converter ciência em tecnologia.

Aos meus companheiros de laboratório, agora mestres, Renan Oss Giacomelli e Diego Berti Salvaro pela amizade e pela grande ajuda durante toda a realização deste trabalho.

Agradeço também à empresa Whirpool S/A - Unidade Embraco Compressores e Soluções em Refrigeração, representada por Luis Felipe B. A. Dau, pelo financiamento do projeto de pesquisa e pela oportunidade de dar continuidade a minha formação profissional, agora como funcionário. Em especial, a meus colegas de trabalho Paula Ramos, Lais Pires, Michel Moreira e Ricardo Nagashima Hohmann pela compreensão nos momentos de ausência para a execução deste trabalho.

Agradeço também a todos aqueles que de alguma maneira fizeram parte deste trabalho. Cito aqui algumas pessoas: Frederico Pereira Junior, Antonio Itamar, Paulo Orsi, Pedro Shioga, Gustavo Paz, Thiago Lamin, Anderson Onofre.

A todos, muito obrigado.

*“A motivação é a munição da inteligência”  
(Prof. Aloísio Nelmo Klein)*

## RESUMO

Dentre os diversos tipos de lubrificantes sólidos, um grupo de materiais a base de carbono conhecidos como carbono tipo diamante, ou *Diamond-like Carbon* (DLC), tem se destacado nas últimas décadas por apresentar elevada resistência ao desgaste, além das propriedades autolubrificantes. Em geral, estes filmes são aplicados sobre substratos de elevado suporte mecânico para garantir a integridade dos filmes durante os contatos tribológicos. Neste contexto, o Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (LabMat/UFSC) desenvolveu o processo CHI<sup>®</sup> que permite a deposição de filmes de DLC sobre substratos de baixo suporte mecânico, devido a nitretação prévia da superfície. No presente trabalho avaliou-se a influência da topografia de substratos de aço SAE 1020 nitretados e revestidos com DLC pelo processo CHI<sup>®</sup> no desempenho tribológico. Para tanto, amostras foram preparadas em cinco condições de acabamento superficial, obtendo-se superfícies com rugosidade média quadrática entre 0,01 e 0,25  $\mu\text{m}$ . As superfícies foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e interferometria óptica de luz branca, antes e após processo de nitretação e deposição de DLC. Apesar da diferença topográfica inicial, após o tratamento a plasma as condições avaliadas puderam ser agrupadas em duas famílias com características topográficas semelhantes, nomeadas *Rugosas* e *Lisas*. A espessura dos filmes formados foi medida por metalografia, e não apresentou alteração com a variação da topografia do substrato. Da mesma maneira a dureza e módulo elástico, medidos via nano indentação, não apresentaram variação nas condições estudadas. Além disto, a configuração das ligações químicas foi avaliada por espectroscopia *Raman* e os filmes formados se mostraram homogêneos. A adesividade das amostras foi avaliada por indentação *Rockwell-C*, entretanto os resultados foram inconclusivos. A avaliação do desempenho tribológico foi realizada através de testes de durabilidade com configuração de esfera sobre plano ao ar. Assim como observado na análise topográfica, as condições avaliadas também puderam ser classificadas em *Rugosas* e *Lisas* de acordo com os coeficientes de atrito e durabilidade observados. Coeficientes de atrito da ordem de 0,05 foram observados nas superfícies *Lisas*, cerca de 50% menor que

aqueles observados nas amostras *Rugosas*. Através de alterações no espectro *Raman* obtido nas pistas de desgaste foi possível evidenciar a formação de tribocamadas nas superfícies das superfícies *Lisas*, juntamente com as imagens de MEV e análises químicas por EDS, justificam a redução no coeficiente de atrito. Em síntese, a topografia do substrato influencia significativamente na formação de tribocamadas e, consequentemente, no desempenho tribológico de filmes de DLC.

**Palavras-chaves:** *Carbono Tipo Diamante (DLC); Substratos de Baixo Suporte Mecânico; Topografia; Tribologia.*

## ABSTRACT

Among the various types of solid lubricants, one group of carbon based materials known as Diamond-like Carbon (DLC), have been under the spotlight in the last decades due to have high wear resistance in addition to the self-lubricating properties. In general, these films are applied over substrate that hold high mechanical support and therefore to assure the integrity of the DLC films during tribological contacts. Within this context, the Materials Laboratory (LabMat) from UFSC has developed the CHI® process, which allows the deposition of DLC films over soft metallic substrates, once the surfaces are nitrided prior to the deposition. The present study evaluated the influence of the topography of SAE 1020 steel substrates, which were nitrided and coated with DLC through the CHI® process, on the tribological performance of the components. To do so, samples were prepared in five surface finishing conditions, yielding with root mean square roughnesses ( $S_q$ ) ranging from 0.01 to 0.25  $\mu\text{m}$ . The surfaces were assessed through Scanning Electron Microscopy and White Light Optical Interferometry before and after the nitriding and DLC deposition processes. Despite the initial topographical distinction between the conditions, the plasma surface treatment lead to two groups of samples with similar topographic features, named *Rough* and *Smooth*. The film thickness, which was measured by Optical Microscopy of metallographically prepared samples, is independent of surface topography. Likewise, no variation was observed in the hardness and the modulus. Furthermore, the configuration of the chemical bonds was evaluated through by Raman spectroscopy and the formed films were considered homogeneous. The adhesion of the samples was evaluated by Rockwell-C indentation however, the results were inconclusive. The tribological performance was assessed by durability tests on ball-to-plane tribotester in ambient air. As observed in the topographic analysis, the evaluated conditions were classified *Rough* and *Smooth*, according the measured friction coefficient and durability. Friction coefficients as low as 0.05 were observed for tribological system of the *Smooth* surfaces, about 50% lower than those measured on the *Rough* conditions. Due to changes in

the *Raman* spectrum obtained from the wear scars, it was possible to identify the formation tribofilms on the *Smooth* surfaces. In addition to the Raman analysis, SEM and EDS results supports the comprehension of the reduction of the friction coefficient measured on the *Smooth* samples. In summary, the substrate topography significantly influences tribofilms formation and tribological performance of DLC films.

**Key-words:** *Diamond-like Carbon (DLC); Soft substrates; Topography; Tribology.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama ternário das ligações em compostos de carbono amorfo hidrogenados.....	6
Figura 2: Espectros Raman característicos de diversos materiais à base de carbono.....	8
Figura 3: A) Perfil de topográfico de uma superfície hipotética; B) Função de densidade de amplitude, C) Curva de capacidade de apoio de um perfil topográfico. ....	10
Figura 4: Projeções axonométricas de superfícies com $S_q$ similares e $S_{dq}$ distintos .....	11
Figura 5: Padrões de deslocamento descritos na norma VDI3198. ....	13
Figura 6: Rugosidade do filme de DLC em função da rugosidade do substrato .....	14
Figura 7: Taxa de desgaste em função da rugosidade do substrato.....	14
Figura 8: Coeficientes de atrito para diferentes configurações de amostras, ensaio pino sobre disco. ....	15
Figura 9: Dimensões e tolerâncias das amostras. Todas as medidas estão em milímetros, exceto a rugosidade ( $\mu\text{m}$ ). ....	16
Figura 10: Diagrama de processamento e caracterização de amostras..	17
Figura 11: Representação do ciclo térmico dos tratamentos. ....	20
Figura 12: Representação da posição de seccionamento e exemplo de micrografia .....	23
Figura 13: Posição e quantidade de indentações (10) por condição de acabamento das superfícies. ....	24
Figura 14: Análise de deslocamento. A) Imagem da amostra indentada; B) Imagem após a binarização e quantificação da área deslocada (região branca).....	25
Figura 15: Representação do ensaio de durabilidade. ....	26
Figura 16: Aspecto típico das amostras sem revestimento (A) e após a deposição (B). ....	28
Figura 17: Imagens de MEV das superfícies, antes e após o ciclo de deposição.....	29
Figura 18: Topografia das superfícies, antes e após o ciclo de deposição. ....	30
Figura 19: Parâmetros topográficos das superfícies antes e após o ciclo de deposição: A) Rugosidade média quadrática (amplitude); B) Média quadrática das inclinações (híbrido); C) Isotropia.....	31

Figura 20: Parâmetros funcionais das superfícies antes e após o ciclo de deposição: A) Profundidade do núcleo; B) Altura reduzida de picos; C) Altura reduzida de vales.....	34
Figura 21: Evolução do espaço morfológico. A) Espaço morfológico antes do tratamento da superfície; B) Espaço morfológico após o tratamento da superfície.....	36
Figura 22: Micrografia típica da seção transversal das amostras.....	38
Figura 23: Espessuras dos filmes de DLC.....	39
Figura 24: Espectros de deslocamento Raman de todas as condições avaliadas.....	39
Figura 25: Valores do módulo elástico dos filmes de DLC das amostras #2000 e Polida.....	41
Figura 26: Valores de dureza dos filmes de DLC das amostras #2000 e Polida.....	42
Figura 27: Imagens das áreas deslocadas, obtidas por MO. Aumento de 50x.....	43
Figura 28: Quantificação das áreas deslocadas.....	44
Figura 29: Ensaios de durabilidade das condições das diferentes condições analisadas.....	45
Figura 30: Dispersão dos ensaios de durabilidade da condição #600...	46
Figura 31: Valores de durabilidade média das condições analisadas....	47
Figura 32: Ensaio de durabilidade interrompido em 60 metros de deslizamento, superfícies <i>Rugosa</i> (#240) e <i>Lisa</i> (#600).....	48
Figura 33: Imagens das pistas de desgaste dos ensaios interrompidos. A) e B) MO da pista de desgaste da amostra <i>Rugosa</i> e em C) o perfil médio da pista ( <i>Rugosa</i> ). D) e E) MO da pista de desgaste da amostra <i>Lisa</i> e em F) o perfil médio da pista ( <i>Lisa</i> ). <i>Legenda: R = Riscos; T = Trincas...</i>	49
Figura 34: Imagens obtidas por MEV das pistas de desgaste da superfície <i>Rugosa</i> . A) Imagem de elétrons secundários (SE); B, C) Imagens de elétrons retroespalhados (BSE); D) Destaque das regiões onde a análise química foi realizada (SE) e região de deslocamento.....	50
Figura 35: Espectros de composições químicas da pista da condição <i>Rugosa</i> .....	51
Figura 36: A) Posição de análise Raman; B) Espectros Raman em diferentes regiões da pista de desgaste dos ensaios de durabilidade interrompidos da amostra <i>Rugosa</i> .....	53
Figura 37: Imagens obtidas por MEV das pistas de desgaste da superfície <i>Lisa</i> . A) Imagem de elétrons secundários (SE); B, C) Imagens de elétrons retroespalhados (BSE); D) Destaque das regiões onde a análise química foi realizada (BSE).....	54

Figura 38: Espectros de composições químicas da pista da condição <i>Lisa</i> . .....	55
Figura 39: A) Posição de análise Raman; B) Espectros de deslocamento Raman em diferentes regiões da pista de desgaste dos ensaios de durabilidade interrompidos na superfície <i>Lisa</i> . .....	55
Figura 40: Esfera testada contra a amostra <i>Rugosa</i> . A) Imagem de MO; B) Topografia; C) Perfil da região desgastada. ....	56
Figura 41: Esfera testada contra a amostra <i>Lisa</i> . A) Imagem de MO; B) Topografia; C) Perfil da região desgastada. ....	57
Figura 42: Contra-corpo da superfície <i>Rugosa</i> , após limpeza: A) Imagem da esfera obtida por MO, região da análise <i>Raman</i> destacada; B) Espectro de deslocamento <i>Raman</i> . ....	58
Figura 43: Contra-corpo da superfície <i>Lisa</i> , após limpeza: A) Imagem da esfera obtida por MO, regiões da análise <i>Raman</i> destacadas; B) Espectros de deslocamento <i>Raman</i> . ....	58
Figura 44: Representação do contato tribológico entre filmes de DLC e contra-corpos ceramicos ou metálicos a seco e ao ar, com $Ra \approx 0,01-$ $0,1\mu\text{m}$ . ....	59



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Representação das etapas de lixamento.....	18
Tabela 2: Parâmetros topográficos utilizados no trabalho.....	19
Tabela 3: Descrição das etapas do ciclo CHI®.....	21
Tabela 4: Parâmetros extraídos dos espectros de deslocamento Raman.	40



## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Unidade	Descrição
A	$\mu m^2$	Área de análise na superfície
BSE	-	Elétrons retroespalhados
CHI®	-	Revestimento multifuncional composto por camada nitretada seguido de deposição de DLC, desenvolvido pelo LabMat/UFSC
COF	-	Coefficiente de atrito
DLC	-	Diamond-like Carbon
EDS	-	Espectroscopia de energia dispersiva
I	-	Grau de isotropia
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
MO	-	Microscopia óptica
PECVD	-	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i> , deposição química a vapor assistida por plasma
SE	-	Elétrons secundários
A	$\mu m^2$	Área de análise das superfícies
$L_x$	$\mu m$	Comprimento de análise das superfícies
$L_y$	$\mu m$	Largura de análise das superfícies
$R_a$	$\mu m$	Rugosidade média (unidimensional)
$R_q$	$\mu m$	Rugosidade média quadrática (unidimensional)
D	$cm^{-1}$	Posição da banda D no espectro Raman.
G	$cm^{-1}$	Posição da banda G no espectro Raman.
$I(D)$	-	Intensidade da banda D no espectro Raman.
$I(G)$	-	Intensidade da banda G no espectro Raman.
$S_a$	$\mu m^2$	Rugosidade média (bidimensional)
$S_{dq}$	$\mu m^2 / \mu m^2$	Média quadrática da inclinação da superfície
$S_k$	$\mu m^2$	Profundidade do núcleo
$S_{ku}$	-	Fator de achatamento
$S_{pk}$	$\mu m^2$	Altura reduzida de pico
$S_q$	$\mu m^2$	Rugosidade média quadrática (bidimensional)
$S_{sk}$	-	Assimetria

<b>Símbolo</b>	<b>Unidade</b>	<b>Descrição</b>
$S_{vk}$	$\mu m^2$	Altura reduzida de vale
$Z(x,y)$	$\mu m$	Altura de cada ponto medido na superfície
$a-C$	-	Filmes de carbono amorfo
$a-C:H$	-	Filmes hidrogenados de carbono amorfo
$m$	-	Inclinação da linha base dos espectros Raman
$ta-C$	-	Filmes de carbono tetragonal amorfo
$ta-C:H$	-	Filmes hidrogenados de carbono tetragonal amorfo
$\lambda$	$nm$	Comprimento de onda



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
1.1.	OBJETIVO GERAL .....	3
1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1.	LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA .....	4
2.2.	<i>DIAMOND-LIKE CARBON</i> .....	5
2.3.	ASPECTOS TRIBOLÓGICOS .....	8
2.4.	INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE DLC.....	12
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	16
3.1.	PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES .....	17
3.2.	CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA .....	18
3.3.	PROCESSO DE DEPOSIÇÃO CHI® .....	20
3.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	21
3.5.	ADESÃO VIA INDENTAÇÃO ROCKWELL-C .....	23
3.6.	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS DE DURABILIDADE .....	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	27
4.1.	EVOLUÇÃO TOPOGRÁFICA.....	27
4.2.	EFEITO DA TOPOGRAFIA NOS FILMES FORMADOS .....	37
4.3.	ADESIVIDADE .....	42
4.4.	DESEMPENHO TRIBOLÓGICO.....	44
5.	CONCLUSÕES .....	61
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63

## 1. INTRODUÇÃO

Uma parte representativa da energia mundial é gasta para superar o atrito. No caso de veículos de passeio, por exemplo, 28% da energia fornecida pelo combustível é utilizada para este fim, excluindo a parcela gasta pelos processos de frenagem. Segundo Holmberg *et al.* (2012), ao se adotarem novas tecnologias já existentes em automóveis de passeio pode-se reduzir as perdas energéticas por atrito em 18% nos próximos 5 a 10 anos, e em 61% em 15 e 25 anos. Algumas das possíveis ações para redução destes gastos energéticos são o desenvolvimento de filmes finos de alto desempenho depositados sobre substratos menos nobres e a texturização de superfícies (HOLMBERG *et al.*, 2012). A redução de utilização de lubrificantes fluidos é uma tendência motivada principalmente por razões ambientais, que permitiu um avanço significativo de materiais sólidos com propriedades lubrificantes, que hoje possibilitam redução de desgaste e do coeficiente de atrito em sistemas sem óleo (DONNET; ERDEMIR, 2004).

Dentre os diversos tipos de lubrificantes sólidos, um grupo de filmes à base de carbono, conhecidos como carbono tipo diamante ou *Diamond-like Carbon* (DLC), tem se destacado nas últimas décadas por apresentar elevada dureza e resistência ao desgaste (ROBERTSON, 2002; DONNET; ERDEMIR, 2008). Para garantir a integridade do filme, a deposição de DLC é normalmente feita sobre materiais com elevado suporte mecânico capazes de suportar as solicitações impostas durante o contato tribológico. Além disto, a topografia do substrato sobre o qual o DLC é depositado tem relação com o ancoramento mecânico do filme e, conseqüentemente, influência significativa na sua adesão (MORI; TACHIKAWA, 2002).

O Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (LabMat/UFSC) desenvolveu o processo CHI<sup>®</sup> que permite a deposição de DLC em substratos metálicos de baixo suporte mecânico, como por exemplo em aços baixo carbono. O ciclo CHI<sup>®</sup> consiste em uma etapa inicial de nitretação, que visa garantir o suporte mecânico do

filme, seguida de uma etapa de otimização do ancoramento mecânico conferida pelo bombardeamento iônico (MALISKA et al., 2003; KLEIN et al., 2013) e pela utilização de um precursor de silício (MORI; TACHIKAWA, 2002) previamente à deposição dos filmes de DLC.

Entretanto, as propriedades dos substratos estão intimamente relacionadas com o desempenho tribológico de revestimentos (HOLMBERG; MATHEWS, 1994). Estudos de Ohana *et al.* (2004) avaliaram o desempenho tribológico de filmes de DLC depositados sobre substratos de aço inoxidável AISI630 com diferentes condições de acabamento superficial. Já Dalibon *et al.* (2013) avaliaram o desempenho tribológico ao ar de amostras de aço inoxidável AISI 420 lixadas e polidas, nitretadas e revestidas com DLC. Ambos os estudos ressaltam que a topografia do substrato tem pouca influência no coeficiente de atrito, porém substratos de maior rugosidade resultam em um aumento significativo na taxa de desgaste do sistema (OHANA et al., 2004; DALIBON et al., 2013).

Contudo, a literatura disponível carece de um estudo topográfico detalhado onde outros parâmetros além da rugosidade média ( $R_a$ ) sejam considerados na avaliação do desempenho tribológico. Além disto, a maioria das pesquisas envolvendo a avaliação da topografia de substratos no desempenho tribológico de filmes de DLC utilizam principalmente aços inoxidáveis (OHANA et al., 2004; DONNET; ERDEMIR, 2008; DALIBON et al., 2013). Portanto, a influência da topografia, no caso de baixo suporte mecânico, não é clara.

Assim, o escopo deste trabalho é avaliar o efeito da topografia de substratos de aço baixo carbono no desempenho tribológico de filmes de DLC.

## 1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo determinar a influência da topografia de substratos de aço SAE 1020 no desempenho tribológico de filmes de DLC depositados pelo processo CHI®.

## 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito do processo CHI® na topografia das superfícies;
- Determinar a influência da topografia nos filmes formados;
- Avaliar a influência da topografia na adesividade e durabilidade dos revestimentos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA

Tribologia é a ciência que estuda as superfícies em contato e em movimento relativo e as práticas associadas. Apesar de práticas relacionadas a este tema serem utilizadas há milhares de anos, o termo tribologia só foi criado após a formação de um comitê que resultou na publicação do Relatório *Jost* em 1966 (HUTCHINGS, 1992). Segundo estudos da época, estimava-se que cerca de 515 milhões de libras esterlinas poderiam ser economizadas adotando-se as tecnologias já conhecidas sobre lubrificação, desgaste e atrito (HOLMBERG *et al.*, 2012). A tribologia é conhecida por ser uma ciência sistêmica, ou seja, uma pequena variação nas condições do sistema pode implicar em um resultado completamente distinto. Além disto os sistemas tribológicos tendem a ser evolutivos e irreversíveis.

O atrito, o desgaste e a lubrificação são as três subdivisões da tribologia. Por definição o atrito é a resistência ao movimento entre dois corpos em contato e engloba os atritos por rolamento e por deslizamento. O desgaste é definido como o dano em uma ou ambas as superfícies, em contato e em movimento relativo, com perda progressiva de material. A lubrificação está intimamente ligada à redução de atrito e desgaste. Uma forma de reduzir tanto atrito quanto desgaste é através da adição de elementos interfaciais, os quais podem ser viscosos (exemplo: óleos e graxas) ou sólidos (exemplo: DLC, polímeros, grafite, MoS<sub>2</sub>, etc.) (HUTCHINGS, 1992).

Segundo Donnet e Erdermir (2004) os lubrificantes sólidos podem ser classificados através dos valores de dureza:

- Lubrificantes sólidos moles
  - Dureza menor que 10GPa;
  - Geram baixo coeficiente de atrito;
- Lubrificantes sólidos duros
  - Dureza maior que 10GPa;
  - Geram baixo coeficiente de atrito;
  - Elevada resistência ao desgaste

Em determinadas aplicações a única maneira de garantir a lubrificação eficiente é através da utilização de lubrificantes sólidos, como por exemplo em condições extremas de pressão e temperatura e também em partes móveis de equipamentos da indústria alimentícia e farmacêutica (MIYOSHI, 2001; DONNET; ERDEMIR, 2004).

## 2.2. DIAMOND-LIKE CARBON

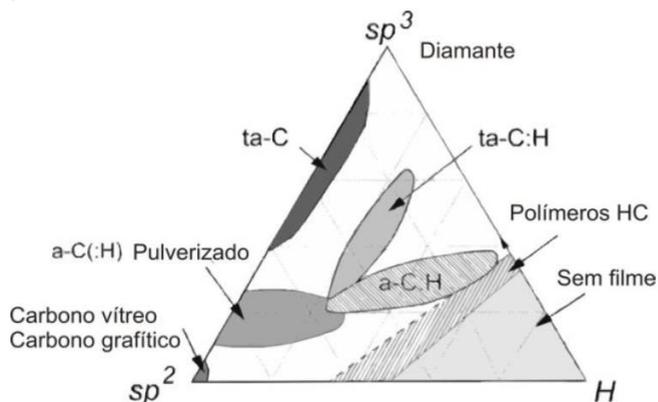
Um dos lubrificantes sólidos mais estudados nas últimas décadas é a família dos carbonos-tipo diamante, do inglês *Diamond-like Carbon* (DLC), que compreende filmes compostos predominantemente de carbono amorfo, podendo apresentar propriedades similares às do diamante como dureza, módulo elástico e inércia química (ROBERTSON, 2002). Apesar de seu descobrimento ter ocorrido na década de 1950, apenas na de 1990 houve um aumento representativo no número de publicações científicas e patentes, que, por sua vez, estão associadas à aplicações tecnológicas (DONNET; ERDEMIR, 2008).

A família de DLC compreende materiais constituídos, principalmente, por átomos de carbono (*a-C*) de estrutura amorfa com proporções variáveis de ligações entre átomos com hibridizações do tipo  $sp^3$  e  $sp^2$ . Percentuais maiores de hibridização  $sp^3$  nestes filmes geram propriedades similares ao diamante, como dureza, inércia química e elétrica (ROBERTSON, 2002). Filmes de carbono amorfo hidrogenados (*a-C:H*) também são classificados como DLCs, onde este elemento confere maior tenacidade ao revestimento.

A diferença entre os diversos tipos de DLC pode ser melhor compreendida através do diagrama ternário, que relaciona as ligações ( $sp^3$  e  $sp^2$ ) e o percentual de hidrogênio, representado na Figura 1. Estruturas com níveis maiores de ligações  $sp^3$  são chamadas de tetragonais, onde o prefixo “t” é adicionado tanto para o carbono amorfo (*ta-C*) quanto para o hidrogenado (*ta-C:H*).

Estes revestimentos podem proporcionar um desempenho excelente em uma gama de aplicações, devido às suas propriedades físicas, mecânicas, biomédicas e tribológicas e, por este motivo, despertam grande interesse científico e tecnológico (ERDEMIR; DONNET, 2006).

Figura 1: Diagrama ternário das ligações em compostos de carbono amorfo hidrogenados



Fonte: Adaptado de Robertson (2002)

Dentre os diversos processos utilizados para a produção de filmes de DLC, se destaca a deposição química a vapor assistida por plasma, do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)*, pela elevada taxa de deposição e a versatilidade de revestimento de componentes com geometrias variadas (DONNET; ERDEMIR, 2008; MARTINU, 2010).

O equipamento consiste em uma câmara onde um gás a baixa pressão, normalmente entre 50 e 500Pa, se encontra entre dois eletrodos submetidos a uma diferença de potencial elétrico. Nestas condições ocorre a formação de plasma frio, no qual a taxa de ionização é de cerca de  $10^{-5}$ , ou seja, apenas 1 em cada 100mil átomos é ionizado (CHAPMAN, 1980). Os íons formados são acelerados em direção ao eletrodo carregado negativamente (cátodo), possibilitando uma série de reações químicas que não ocorreriam sem a formação de plasma. Através deste processo foi criado o CHI<sup>®</sup>, uma solução de revestimentos de DLC desenvolvida pelo Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (LabMat/UFSC), que consiste na ionização de hidrocarbonetos como fonte de carbono para a deposição do filme.

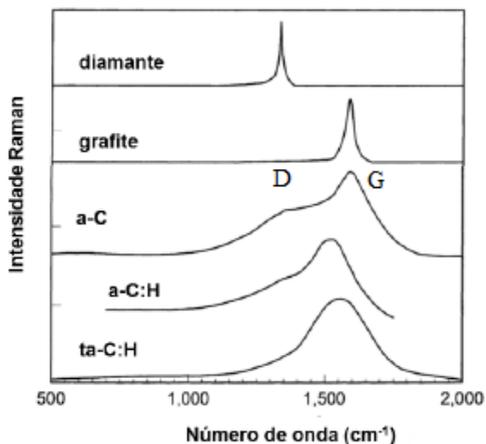
A relação entre as propriedades dos revestimentos e dos substratos é bastante relevante uma vez que os filmes formados pelo processo

CHI® apresentam espessura da ordem de 2,0µm e as suas propriedades mecânicas são elevadas, sendo valores típicos de dureza e módulo elástico 10GPa e 70GPa, respectivamente. Assim, é fundamental que o substrato sobre o qual é depositado forneça suporte mecânico suficiente para evitar a ruptura do filme quando solicitado. Como proposto por Shioga (2013), o DLC sobre o substrato pode ser comparado a uma fina lâmina de vidro sobre um colchão macio: basta uma mínima solicitação normal para a lâmina se partir e se soltar da superfície. Assim, a deposição de camadas intermediárias multifuncionais é comumente utilizada para garantir não apenas suporte mecânico como também melhor adesão dos filmes de DLC. No processo CHI® os substratos são nitretados a plasma previamente à deposição dos filmes de DLC, garantindo assim o suporte mecânico dos revestimentos.

Para se caracterizar materiais à base de carbono não basta apenas a determinação da composição química. Um exemplo disto são o diamante e o grafite: a composição química de ambos é de 100% carbono, porém suas propriedades são completamente distintas. A espectroscopia Raman é a técnica mais utilizada na caracterização destes materiais, pois consiste em um teste não destrutivo onde variações estruturais podem ser identificadas (CASIRAGHI; PIAZZA; FERRARI, A. C. *et al.*, 2005). Em todos os materiais à base de carbono é possível identificar informações no espectro *Raman* entre 800 e 2000cm<sup>-1</sup>, conforme representado na Figura 2.

A presença das bandas D (1360cm<sup>-1</sup>) e G (1560cm<sup>-1</sup>) são características de filmes de DLC (CASIRAGHI; FERRARI *et al.*, 2005). O deslocamento da banda G para maiores comprimentos de onda está associado a grafitação de filmes de DLC (FERRARI; ROBERTSON, 2000), que é um dos mecanismos responsáveis pela redução no coeficiente de atrito. A relação entre a intensidade das bandas D e G (ID/IG) está relacionada com a quantidade de átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup> (TAMOR; VASSELL, 1994; ROBERTSON, 2002), e o aumento da intensidade da banda D está também relacionado ao processo de grafitação (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

Figura 2: Espectros Raman característicos de diversos materiais à base de carbono.



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

### 2.3. ASPECTOS TRIBOLÓGICOS

A obtenção de uma superfície plana é, na prática, impossível, já que todas as superfícies apresentam irregularidades, mesmo que em nível atômico, quando observadas em escala suficientemente refinada (HUTCHINGS, 1992). Por isso a caracterização da topografia das superfícies é de extrema importância nos estudos tribológicos, visto que a rugosidade é composta por picos e vales que impactam, por exemplo, na área que participa efetivamente do contato e influenciam diretamente o comportamento tribológico do sistema.

Dentre as várias técnicas para a medição da topografia, métodos sem contato se destacam pela agilidade de aquisição de dados. A interferometria óptica, uma das técnicas mais utilizadas para caracterização topográfica, utiliza o princípio de interferência de dois feixes de luz onde pelo menos um é refletido a partir da superfície da amostra (STOUT, 2000). O resultado da aquisição dos dados consiste em um mapa da distribuição e dimensão das irregularidades de um perfil ou de uma área da superfície em estudo (HUTCHINGS, 1992). Por isso, existe um grande

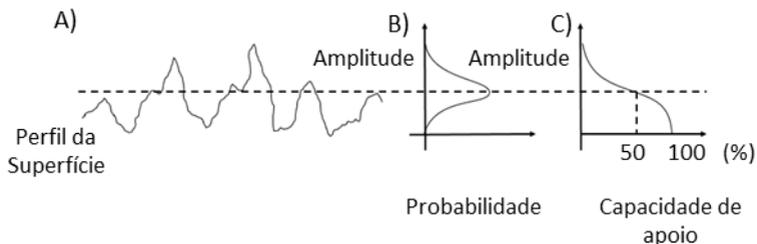
número de parâmetros topográficos que facilitam a descrição da superfície em estudo e que podem ser divididos em parâmetros de amplitude, híbridos e funcionais. Os parâmetros de amplitude são utilizados para medir as características verticais dos desvios das superfícies (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

Uma das formas mais comuns de se especificar o acabamento superficial é através do parâmetro de amplitude média aritmética das alturas ( $R_a$ ), que representa o valor médio absoluto da altura da rugosidade em relação a uma linha média do perfil. Já os parâmetros tridimensionais podem resultar em uma análise mais realista da superfície, pois representam as alturas das irregularidades dispostas em uma área (STOUT, 2000). O equivalente de  $R_a$  em três dimensões é o parâmetro  $S_a$ . Outro parâmetro, mais sensível a grandes desvios em relação à linha média, é o desvio médio quadrático ( $S_q$ ), o qual representa o desvio padrão da altura média da rugosidade (STOUT, 2000), e que pode ser calculado a partir da Equação 1, sendo  $Z(x, y)$  a altura de cada ponto medido na área analisada A.

$$S_q = \sqrt{\iint_a (Z(x, y))^2 dx dy} \quad (\text{Eq. 1})$$

Duas ferramentas comumente utilizadas para auxiliar os estudos topográficos são as curvas de densidade de probabilidade e de capacidade de apoio, ou curva de *Abbott-Firestone*. Na Figura 3-A e B estão representados respectivamente um perfil topográfico hipotético e a curva da probabilidade de se encontrar um ponto na superfície em uma dada altura. Os parâmetros  $R_a$  e  $R_q$ , equivalentes a  $S_a$  e  $S_q$  para perfis topográficos, representam respectivamente a amplitude média e o desvio padrão da função de densidade de probabilidade. Já a curva de *Abbott-Firestone* (Figura 3-C) representa a distribuição cumulativa das alturas (HUTCHINGS, 1992). Dentre os vários parâmetros funcionais que podem ser obtidos das curvas de *Abbott-Firestone*, três deles se destacam:  $S_k$ , que representa a profundidade da rugosidade do núcleo,  $S_{pk}$ , a altura reduzida de picos, e a profundidade reduzida dos vales, representada por  $S_{vk}$ .

Figura 3: A) Perfil de topográfico de uma superfície hipotética; B) Função de densidade de amplitude, C) Curva de capacidade de apoio de um perfil topográfico.



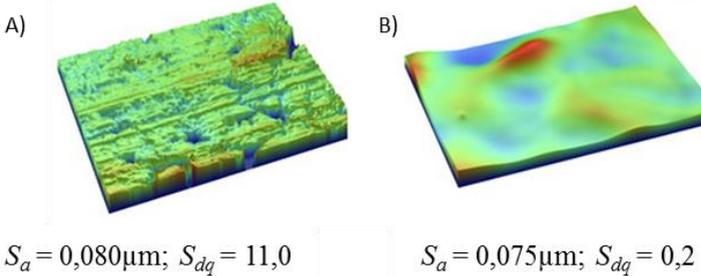
Fonte: Adaptado de Hutchings (1992)

Parâmetros híbridos levam em conta tanto a dispersão vertical quanto a horizontal das irregularidades superficiais. A média quadrática da inclinação da superfície ( $S_{dq}$ ), por exemplo, representa a inclinação média das protuberâncias. Pode-se observar na Figura 4 que, apesar das superfícies apresentarem rugosidade média equivalente, a distribuição dos picos pode variar e resultar em topografias distintas. O valor deste parâmetro é calculado pela Equação 2, sendo que as variáveis  $L_x$  e  $L_y$  consistem em, respectivamente, comprimento e a largura da área de análise.

$$S_{dq} = \sqrt{\frac{1}{A} \cdot \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} \left( \frac{\partial Z(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial Z(x,y)}{\partial y} \right)^2 dx dy} \quad (\text{Eq. 2})$$

A vantagem de avaliar o  $S_{dq}$  é a utilização de apenas um parâmetro que resulta em informações relativas à amplitude e distribuição dos picos e vales. Outra informação importante sobre as superfícies é a determinação da sua direcionalidade, ou grau de isotropia, a qual pode ser também obtida por meio da interferometria óptica.

Figura 4: Projeções axonométricas de superfícies com  $S_q$  similares e  $S_{dq}$  distintos



Fonte: Adaptado de: <http://www.michmet.com/> Acessado em 03/04/2016

A análise da assimetria, representada pelo parâmetro  $S_{sk}$ , está associada com os desvios da topografia em relação ao plano médio (LEACH et al., 2008). Este parâmetro contribui significativamente para os estudos tribológicos, uma vez que permite determinar se as superfícies apresentam a predominância de picos ( $S_{sk} > 0$ ) ou de vales ( $S_{sk} < 0$ ).  $S_{sk}$  tem valor igual a zero para distribuições normais. A Equação 3 é utilizada para o cálculo da assimetria, a qual relaciona as alturas medidas,  $Z(x, y)$ , com a rugosidade média quadrática ( $S_q$ ).

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \iint_a (Z(x, y))^3 dx dy \quad (\text{Eq. 3})$$

O parâmetro  $S_{ku}$  (Eq. 4), também chamado de fator de achatamento, está associado com uniformidade da distribuição das alturas das superfícies. Este é um parâmetro útil para prever o desempenho dos componentes no que diz respeito ao desgaste e retenção de lubrificação, entretanto não é sensível na diferenciação entre picos e vales (LEACH et al., 2008).

- $S_{ku} = 3$  – distribuição das alturas da superfície seguem a distribuição normal;
- $S_{ku} < 3$  - existem pontos que destoam significativamente do valor médio ( $S_q$ );

- $S_{ku} > 3$  - existem mais ocorrências centradas no valor médio ( $S_q$ ) do que aquelas superfícies que seguem a distribuição normal.

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \iint_a (Z(x,y))^4 dx dy \quad (\text{Eq. 4})$$

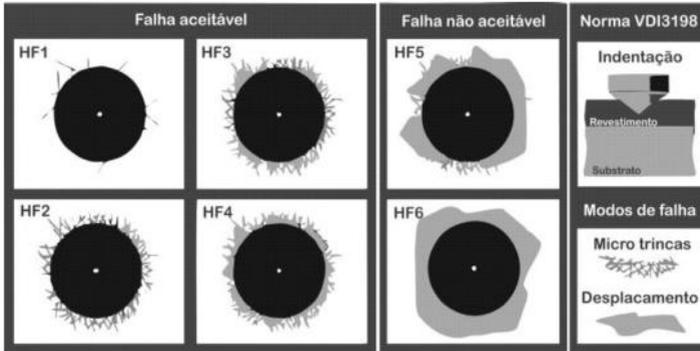
#### 2.4. INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE DLC

Uma das formas usuais de proporcionar maior adesão dos filmes de DLC é através da incorporação de elementos fortes formadores de carbetos ou silicetos como Si, Ti, Cr, W e Nb na interface substrato/filme (ERDEMIR; DONNET, 2006). A texturização das superfícies é também comumente utilizada para garantir um aumento do ancoramento mecânico do filme no componente.

Alguns pesquisadores avaliaram a influência do bombardeamento iônico prévio à deposição e obtiveram um aumento significativo na adesividade de filmes de DLC (OHANA *et al.*, 2004; JONES *et al.*, 2011; POLAKI *et al.*, 2015). Outros estudos sugerem que condições otimizadas de texturização maximizam a adesão e minimizam as tensões residuais sem reduzir significativamente a dureza do filme (MORSHED *et al.*, 2003).

A adesão de filmes poder ser avaliada por meio de diferentes técnicas, sendo a mais utilizada a indentação Rockwell-C, descrita pela norma VDI3198. O teste consiste na geração de uma deformação plástica significativa do substrato através de um equipamento de dureza com um indentador Rockwell-C. Esta deformação proporciona o deslocamento do filme e, com auxílio de um microscópio, a dimensão/forma do anel de filme deslocado é comparado com os padrões, divididos em seis níveis, resultando em falhas aceitáveis ou não (Figura 5). Apesar de ser um ensaio qualitativo, Shioga (2013) propôs o cálculo da área deslocada, via análise de imagens, para se obter um caráter semi-quantitativo ao ensaio.

Figura 5: Padrões de deslocamento descritos na norma VDI3198.

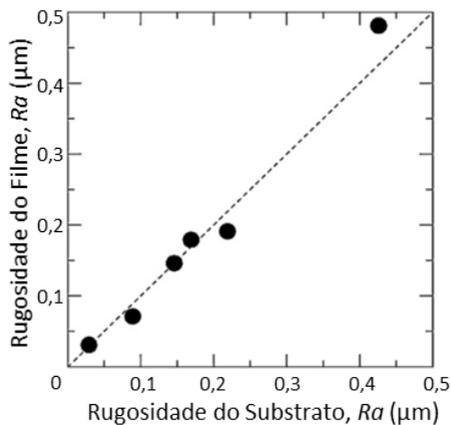


Fonte: Adaptado de Vidakis, Antoniadis, & Bilalis (2003)

Nos estudos de Suzuki *et al* (2010), filmes de a-C:H de aproximadamente  $1,0\mu\text{m}$  de espessura foram depositados em substratos de aço inoxidável por PECVD com cinco níveis de rugosidades ( $R_a$  variando entre  $0,03$  a  $0,45\mu\text{m}$ ). Uma das conclusões do estudo é que a rugosidade ( $R_a$ ) do filme apresenta uma relação linear àquela do substrato sob qual é depositado, sugerindo assim que o filme “copia” a rugosidade do substrato (Figura 6). Outro resultado obtido foi que, para rugosidades  $R_a$  acima de  $0,07\mu\text{m}$ , não foi observada uma diferença significativa no coeficiente de atrito do sistema, entretanto o desgaste se mostrou crescente com o aumento do parâmetro  $R_a$ . Esta conclusão foi confirmada por Ohana *et al* (2004), porém em ambos os casos a topografia foi representada apenas pelo parâmetro de amplitude  $R_a$  (média aritmética das alturas).

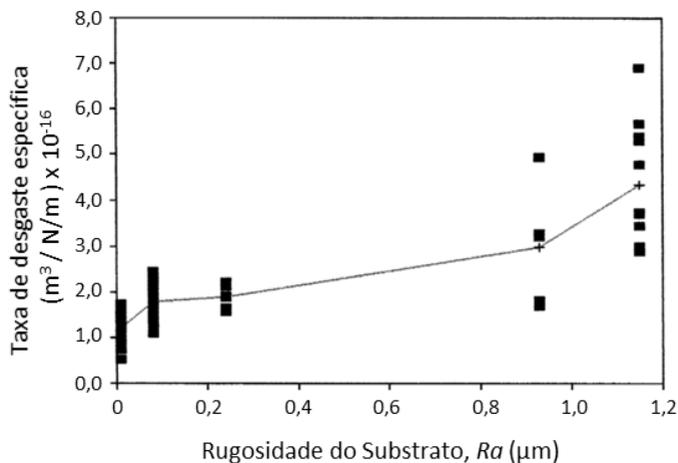
Jiang e Arnell (2000) avaliaram o desempenho tribológico de filmes de DLC depositados sobre substratos de aço-ferramenta M4 com diferentes topografias. Os ensaios foram realizados ao ar seco, contra-corpos esféricos de carbeto de tungstênio. Os pesquisadores concluíram que a taxa de desgaste aumenta significativamente com o aumento da rugosidade, principalmente para  $R_a > 0,9\mu\text{m}$ , conforme representado na Figura 7 (JIANG; ARNELL, 2000).

Figura 6: Rugosidade do filme de DLC em função da rugosidade do substrato



Fonte: Adaptado de Suzuki *et al* (2010)

Figura 7: Taxa de desgaste em função da rugosidade do substrato.



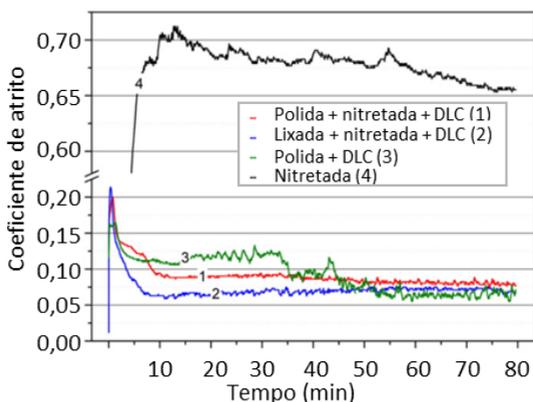
Fonte: Adaptado de Jiang e Arnell (2000)

Nos estudos de Ohana *et al.* (2004) o comportamento do coeficiente de atrito e taxa de desgaste de filmes de DLC em água foram avaliados em função de diferentes condições topográficas de substratos de aço inoxidável (AISI630). Esferas de aço inoxidável AISI 440C e AISI 304

foram utilizadas como contra-corpos. Em ambas as configurações de ensaio, o coeficiente de atrito medido foi de aproximadamente 0,1, independentemente da topografia do substrato (OHANA *et al.*, 2004). A taxa de desgaste das esferas, tanto AISI 440C e AISI 304, aumentou com o aumento da rugosidade do substrato.

Dalibon *et al.* (2013) avaliaram o desempenho tribológico de amostras de aço inoxidável AISI 420 lixadas com lixas #1000 ( $R_a \approx 0,03\mu\text{m}$ ) e polidas ( $R_a \approx 0,02\mu\text{m}$ ), nitretadas e revestidas com DLC. Os ensaios foram realizados ao ar e contra-corpos esféricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Conforme apresentado na Figura 8, não foi observada diferença no coeficiente de atrito entre as condições topográficas avaliadas (DALIBON *et al.*, 2013).

Figura 8: Coeficientes de atrito para diferentes configurações de amostras, ensaio pino sobre disco.



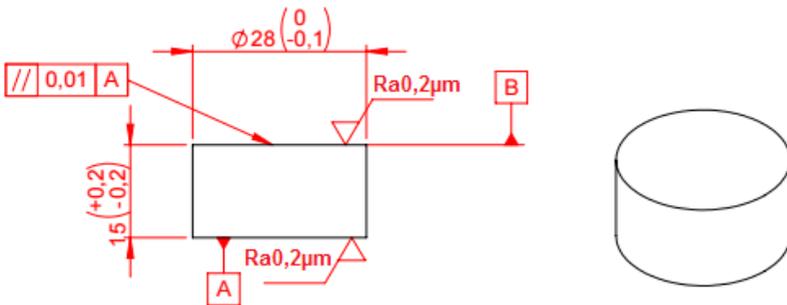
Fonte: Adaptado de Dalibon *et al.* (2013).

Porém, a literatura sobre a influência da topografia no desempenho tribológico de filmes de DLC depositados sobre substratos de baixo suporte mecânico é limitada. Assim, este trabalho visa contribuir na compreensão do efeito do acabamento superficial de substratos de aço baixo carbono nas características tribológicas de revestimentos multifuncionais de DLC.

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para avaliar a influência da topografia do substrato no desempenho tribológico dos filmes de DLC, cilindros com  $\varnothing 15\text{mm} \times 28\text{mm}$  de aço SAE1020 foram selecionados. Ambas as faces planas foram retificadas, resultando em uma rugosidade média Ra de  $0,2\ \mu\text{m}$ , conforme representado pela Figura 9. Além de definir o acabamento da superfície, este processo garantiu o paralelismo entre as faces, sobre as quais os revestimentos foram depositados. Esta configuração otimiza a utilização das amostras, uma vez que permite que ambas as faces possam ser caracterizadas.

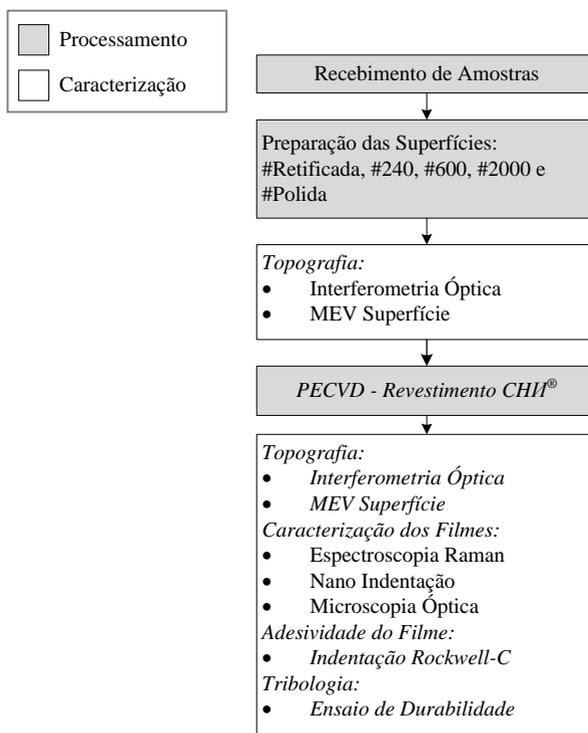
Figura 9: Dimensões e tolerâncias das amostras. Todas as medidas estão em milímetros, exceto a rugosidade ( $\mu\text{m}$ ).



Fonte: Arquivos internos Labmat

Na Figura 10, é apresentado o diagrama com a rota de processamento e caracterização das amostras. Cinco amostras foram utilizadas para cada uma das cinco condições de acabamento, que serão detalhadamente explicadas nos tópicos seguintes, assim como as técnicas de caracterização e processamento.

Figura 10: Diagrama de processamento e caracterização de amostras.



Fonte: Autoria própria

### 3.1. PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

O objetivo desta etapa foi a obtenção de diferentes condições de acabamento das superfícies, de forma que fosse possível avaliar o efeito da variável topografia no desempenho tribológico dos revestimentos de DLC. Assim, as amostras de aço SAE1020 foram lixadas em uma politriz Arotec modelo Aropol 2V a 600 rpm em 4 níveis de amostras com lixas de SiC nas seguintes granulometrias (mesh) #240, #600, #2000 e polida com alumina 1,0 $\mu$ m, conforme representado pela Tabela 1. Além destas condições citadas, foi utilizada uma condição de referência nomeada *Retificada*, as quais foram processadas em retificadora plana.

O processo de lixamento foi conduzido até a remoção de todos os riscos das lixas anteriores e foi utilizada água como lubrificante. Visto que a posição das amostras durante o lixamento é fixa, sendo esperada elevada direcionalidade nas topografias resultantes. Ao final deste processo, todas as amostras foram limpas em álcool P.A. em banho ultrassônico por 10 minutos.

Tabela 1: Representação das etapas de lixamento.

Amostra	Retificação	Lixamento						Alumina 1	Ultrassom
		#240	#320	#400	#600	#1200	#2000		
Retificada	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓
#240	✓	✓	-	-	-	-	-	-	✓
#600	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓
#2000	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓
Polida	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Fonte: Autoria própria.

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA

A análise qualitativa da morfologia das superfícies foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em um equipamento da marca JEOL modelo JSM-6390LV. As amostras foram caracterizadas em duas etapas, antes e depois do ciclo de deposição, com o intuito de avaliar a evolução das topografias após o tratamento. Foram analisadas 2 superfícies por condição, com aumento de 500x e detector de elétrons secundários para evidenciar características tridimensionais das superfícies.

A aquisição de dados referentes às topografias foi realizada em um interferômetro ótico de luz branca (Zygo Newview7300), com aumento de 20x, 640x480 pontos, com resolução lateral de 0,28µm/ponto e resolução vertical de 0,1nm. Para obtenção de maiores áreas amostrais, foi utilizada a função de concatenação de imagens (*Stitch*), disponível no software do equipamento. Assim, cada análise é composta por 6 regiões

adjacentes (uma matriz de 3x2) e sobreposição de 25% entre as mesmas, resultando em imagens de 0,09 mm<sup>2</sup>. Um total de 12 medições, em 4 superfícies diferentes foram realizadas por condição de acabamento das superfícies. Esta análise também foi realizada em duas etapas: nas superfícies após o lixamento do substrato e após a deposição dos revestimentos.

Após a aquisição dos dados no interferômetro, apesar do mapa topográfico já estar consolidado, o mesmo é constituído apenas de uma matriz tridimensional de coordenadas. Para obtenção das projeções axonométricas, representação gráfica das topografias, e do cálculo dos parâmetros topográficos, os dados foram tratados por meio do software MountainsMap<sup>®</sup> 7.

Para se analisar a rugosidade é necessário remover das superfícies variações de longa e média ordem, forma e ondulação, respectivamente. Esta etapa foi realizada com o auxílio de filtros para separação entre ondulação e rugosidade segundo à norma ISO 16610-61. Neste caso o filtro gaussiano aplicado foi de 80µm.

Como descrito anteriormente, existe na literatura uma grande variedade de parâmetros topográficos. Entretanto, ao se selecionar alguns parâmetros de amplitude, de apoio e híbridos, pode-se obter uma boa representação das superfícies. Os parâmetros selecionados para a realização do trabalho estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros topográficos utilizados no trabalho

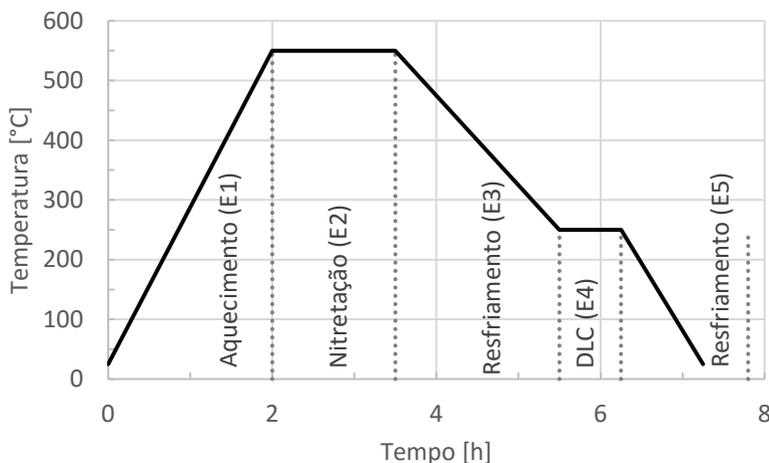
<b>Categoria</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>
Amplitude	$S_q$ (µm)	Rugosidade média quadrática
Híbrido	$S_{dq}$ (µm/ µm)	Média quadrática da inclinação da superfície
Funcional	$S_k$ (µm)	Profundidade do núcleo
Funcional	$S_{pk}$ (µm)	Altura reduzida de pico
Funcional	$S_{vk}$ (µm)	Altura reduzida de vale
-	I (%)	Grau de isotropia

Fonte: Autoria própria.

### 3.3. PROCESSO DE DEPOSIÇÃO CHI<sup>®</sup>

A formação dos revestimentos multicamadas foi realizada em um ciclo único de *PECVD* em um reator semi-industrial, localizado no Lab-Mat/UFSC. Para a obtenção do regime anormal de plasma foi utilizada uma fonte de corrente contínua e pulsada da marca MKS modelo RPG-100 10kW, com a frequência de 50kHz. O perfil térmico do tratamento está representado na Figura 11.

Figura 11: Representação do ciclo térmico dos tratamentos.



Fonte: Autoria própria

As fases e parâmetros do ciclo estão detalhadamente descritas na

Tabela 3, que por meio da coluna *Etapa*, podem ser relacionadas com o ciclo térmico (Figura 11). Por motivo de propriedades intelectual, os valores dos parâmetros *Pressão*, *Fluxo* e *Potência de Plasma* foram omitidos nesta dissertação. Durante a etapa inicial da deposição de DLC (E4), as superfícies foram dopadas com silício com intuito de aprimorar

a adesividade dos filmes às superfícies. Como precursor deste elemento, foi utilizado o composto hexametildisiloxano.

Tabela 3: Descrição das etapas do ciclo CHI®.

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Atmosfera</b>	<b>Temperatura</b>
E1	Degasagem (~0h30min)	Remoção de umidade e compostos voláteis	Vácuo	$T_{amb} - 250^{\circ}C$
E1	Limpeza em ânodo (~0h30min)	Bombardeamento com elétrons para remoção de impurezas adsorvidas na superfície	100% $H_2$	$250^{\circ}C - 350^{\circ}C$
E1	Limpeza em Cátodo (~1h00min)	Bombardeamento com íons de hidrogênio para remoção de óxidos	100% $H_2$	$350^{\circ}C - 550^{\circ}C$
E2	Nitretação (1h30min)	Formação de nitretos	90% $N_2$ , 9% $H_2$ e 1% $CH_4$	$550^{\circ}C$
E3	Resfriamento (~2h00min)	Evitar a formação de óxidos e garantir a estabilidade da camada nitretos formada	90% $N_2$ e 10% $H_2$	$550^{\circ}C - 250^{\circ}C$
E4	Deposição (0h45min)	Formação dos filmes de a:C-H	80% $CH_4$ e 20% $H_2$	$250^{\circ}C$
E5	Resfriamento (~1h00min)	Atingir temperatura ambiente	Vácuo	$250^{\circ}C - T_{amb}$

Fonte: Arquivos internos LabMat.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização da natureza das ligações químicas dos filmes de DLC foi realizada com o auxílio de um espectrômetro Raman Renishaw 2000 com *laser* de argônio, de comprimento de onda ( $\lambda$ ) 514,5nm. Foi analisada a faixa de deslocamento Raman de 1000 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ , onde estão compreendidas as bandas D (1360 $\text{cm}^{-1}$ ) e G (1560 $\text{cm}^{-1}$ ), características de filmes de DLC (CASIRAGHI; FERRARI *et al.*, 2005). Foram realizadas 2 medições em 2 superfícies de cada condição topográfica, totalizando 4 pontos por condição, sendo que cada ponto foi constituído de 3 acumulações de espectros, cada uma com 30 segundos de duração. O percentual de hidrogênio dos filmes foi calculado através do método empírico (Eq. 5) proposto por Casiraghi *et al* (2005), indicado para estimar este percentual em filmes com mais de 20% de hidrogênio. O parâmetro  $m$  é a inclinação da linha base utilizada para obtenção da intensidades das bandas D e G.

$$H [\text{at}\%] = 21,7 + 16,6 \cdot \log \left[ \frac{m}{I(G)} \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

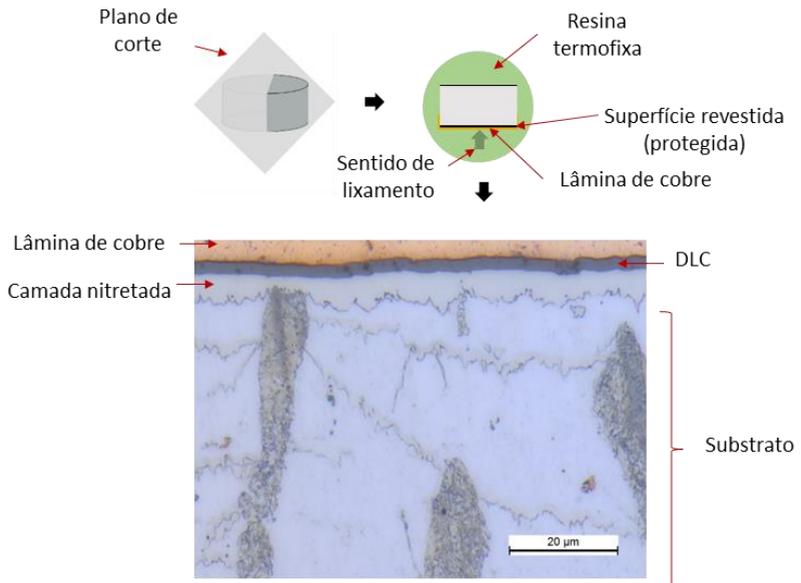
Para avaliar as propriedades mecânicas dos revestimentos, as amostras foram submetidas a ensaios de nanoindentação. Foi utilizado um equipamento da marca CETR modelo UMT2, com indentador *Berkovich*. O cálculo das propriedades do filme foi feito através do método de *Oliver* e *Pharr* com taxa de carregamento de 1,0mN/s e carga máxima de 6,0mN. Devido às dimensões reduzidas do penetrador *Berkovich* e dos níveis de cargas aplicadas, o ensaio se torna muito sensível em função da topografia, ou seja, superfícies com rugosidade elevadas apresentam grande dispersão nos resultados de nanoindentação. Por isso, apenas as condições #2000 e polida foram selecionadas, nas quais foram feitas 60 medições em uma superfície por condição.

As espessuras das camadas nitretada e dos filmes de DLC foram mensuradas por microscopia óptica, após a devida preparação metalográfica. Uma amostra de cada condição foi cuidadosamente seccionada transversalmente, conforme representado na Figura 12. Esta etapa deve garan-

tir a integridade de ambas as camadas do revestimento, por isso as amostras foram embaladas em lâminas de cobre antes de serem embutidas em resina termofixa de alta dureza.

O lixamento e polimento foram feitos com 300rpm de rotação em politrizes Arotec Aropol 2V, de forma que a lâmina de cobre fosse empurrada em direção ao filme, garantindo a sua integridade (Figura 12). Em seguida, as amostras foram atacadas quimicamente em solução de Nital 2%, para que as microestruturas pudessem ser reveladas. Assim, micrografias foram obtidas em microscópio óptico e as espessuras foram quantificadas com auxílio do software de análise de imagens Analysis Auto 5.1.

Figura 12: Representação da posição de seccionamento e exemplo de micrografia com medições das espessuras das camadas.

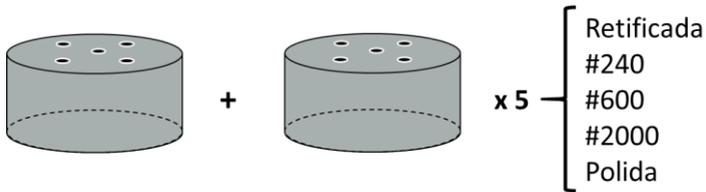


Fonte: Autoria própria

### 3.5. ADESÃO VIA INDENTAÇÃO ROCKWELL-C

A adesão dos filmes de DLC sobre as camadas nitretadas foi caracterizada por meio de uma rotina de análise de imagens baseada na norma VDI3198, com o objetivo de quantificar a área de deslocamento provocada pela indentação Rockwell-C. Primeiramente, as amostras foram indentadas em um durômetro EMCOTEST M4C/R G3, com penetrador Rockwell-C (cone de diamante, 120°, raio de 0,2mm) e força de 1474N. Foram realizadas 5 indentações em duas superfícies em cada uma das condições de acabamento, totalizando 10 medições por condição (Figura 13).

Figura 13: Posição e quantidade de indentações (10) por condição de acabamento das superfícies.

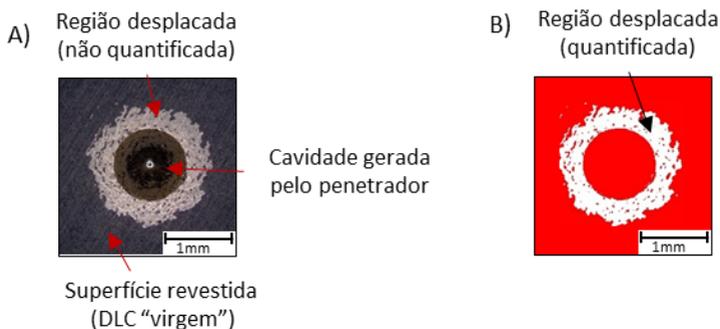


Fonte: Autoria própria

Foi utilizado o método desenvolvido por Shioga (2013) para a determinação da adesividade, uma vez que permite uma avaliação semi-quantitativa através do cálculo da área deslocada. Assim, 24 horas após a indentação, para assegurar a estabilidade do deslocamento, imagens de microscopia óptica (50x) foram obtidas. A mensuração do deslocamento foi realizada no software de análise de imagens Analysis Auto 5.1. Através de uma ferramenta de contraste, foi possível identificar a diferença de cor entre o revestimento e o substrato aparente na região deslocada.

Na Figura 14-A, observa-se uma representação da amostra indentada, com indicação da região deslocada, porém não quantificada. Já na Figura 14-B é apresentada a imagem já tratada onde a região deslocada é destacada na cor branca, e a região vermelha é composta pela superfície virgem e cavidade gerada pelo indentador durante o ensaio. Após esta binarização, a região deslocada pode ser quantificada.

Figura 14: Análise de deslocamento. A) Imagem da amostra indentada; B) Imagem após a binarização e quantificação da área deslocada (região branca).



Fonte: Autoria própria

### 3.6. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS DE DURABILIDADE

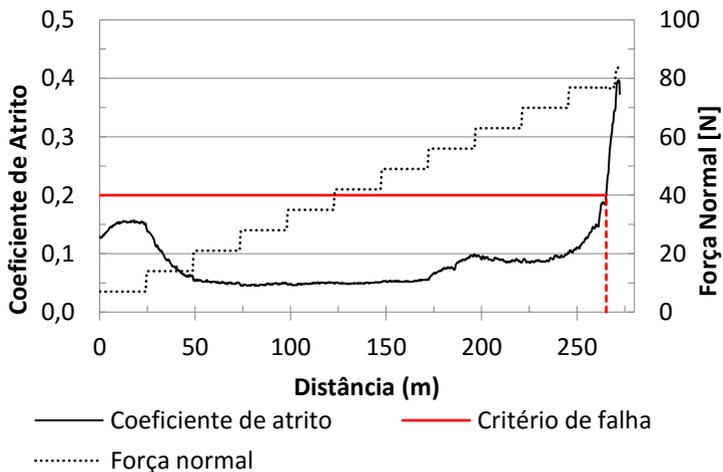
O desempenho tribológico do revestimento da camada nitrada+DLC foi avaliado através da metodologia apresentada por De Mello e Binder (2006), denominada ensaio de durabilidade. Este ensaio tem uma configuração de esfera sobre plano com movimento recíproco, e não utiliza elementos interfaciais para lubrificação.

O objetivo deste ensaio é determinar o trabalho mecânico necessário para que o sistema tribológico, submetido a um carregamento escalonado, não esteja mais sob regime de lubricidade a seco. Por convenção, este limite é um coeficiente de atrito de 0,2, ou seja, quando está acima deste valor o sistema está fora do regime de lubricidade a seco. O valor do parâmetro durabilidade é determinado pelo produto da distância percorrida pelo sistema e da força normal aplicada no momento em que o coeficiente de atrito atinge o critério de falha. Para facilitar a compreensão, um gráfico típico deste ensaio é apresentado na Figura 15. Pelo menos três regiões são comumente observadas neste ensaio:

- Transiente inicial – o coeficiente de atrito varia significativamente, na Figura 15 esta etapa se estende até aproximadamente 50m de deslizamento;

- Regime estável – neste estágio os fenômenos de formação e destruição da tribocamada formada ocorrem na mesma proporção, resultando à estabilidade do coeficiente de atrito. Na Figura 15 observa-se esse regime aproximadamente entre 50 e 175m de deslizamento;
- Instabilidade com eventual deslocamento/desgaste do filme – nesta etapa a destruição da tribocamada ocorre em uma velocidade maior que a sua formação, resultando em variações significativas no coeficiente de atrito. Quando o coeficiente de atrito passa de 0,2 o ensaio é finalizado.

Figura 15: Representação do ensaio de durabilidade.



Fonte: Autoria própria

Neste trabalho foi utilizado um tribômetro CETR UMT3 com carga inicial de 7N, incrementos de carga de 7N a cada 10 minutos, frequência de oscilação de 2Hz e comprimento da pista de 10mm. Os ensaios foram realizados ao ar a 25°C e 60% de umidade relativa e, como contraponto, foram utilizadas esferas de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de 3mm de diâmetro.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor avaliar a influência da topografia nas propriedades dos componentes revestidos com DLC, o estudo foi dividido primeiramente em análises qualitativas e quantitativas da evolução topográfica causada pelo tratamento da superfície (item 4.1). Em seguida foi avaliado o efeito da topografia nos filmes formados (item 4.2). E por fim foram avaliadas a adesividade (item 0) e o desempenho tribológico (item 4.4) de cada condição.

### 4.1. EVOLUÇÃO TOPOGRÁFICA

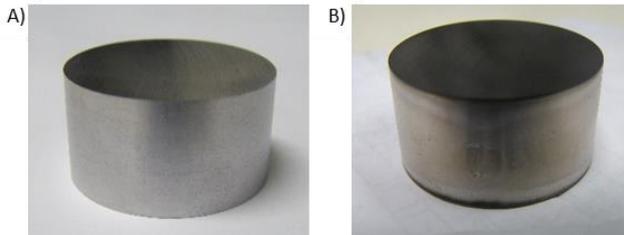
A alteração topográfica causada durante o processamento por plasma é um fenômeno conhecido e a sua causa é atribuída ao bombardeamento de íons e espécies neutras rápidas na superfície do cátodo, sendo mais significativa em temperatura acima de 1000°C (MALISKA *et al.*, 2003; KLEIN *et al.*, 2013). Durante a nitretação a plasma, mesmo a temperaturas de cerca de 500°C, as topografias podem significativamente alteradas devido ao mecanismo de formação de nitretos (MALISKA *et al.*, 1998). Com o intuito de visualizar estas alterações as superfícies foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e por interferometria óptica de luz branca, antes e após o ciclo de nitretação e deposição de DLC. Posteriormente os dados obtidos por interferometria foram tratados, permitindo a análise quantitativa da evolução topográfica.

O aspecto visual típico das amostras após o processo de alteração da topografia pelo lixamento/polimento, denominadas *s/ revestimento* e após o ciclo de nitretação e deposição de DLC, denominadas *c/ revestimento*, é apresentado na Figura 16. Após o processo de deposição CHI®, as superfícies de todas as condições apresentaram coloração preta e aspecto fosco.

Na Figura 17 são apresentadas as imagens obtidas por MEV de todas as condições estudadas. Observa-se que nas condições *Retificada* e *#240* sem revestimento, respectivamente Figura 17-A e C, as superfícies possuem elevada direcionalidade e rugosidades aparentemente acentuadas. Além disto, a amostra lixada (Figura 17-C) apresenta topografia mais heterogênea quando comparada com a condição *Retificada* (Figura 17-

A). Entretanto, ao se observar as superfícies revestidas *Retificada* (Figura 17-B) e #240 (Figura 17-D), não fica evidente uma alteração significativa da topografia gerada pelo tratamento de deposição.

Figura 16: Aspecto típico das amostras sem revestimento (A) e após a deposição (B).



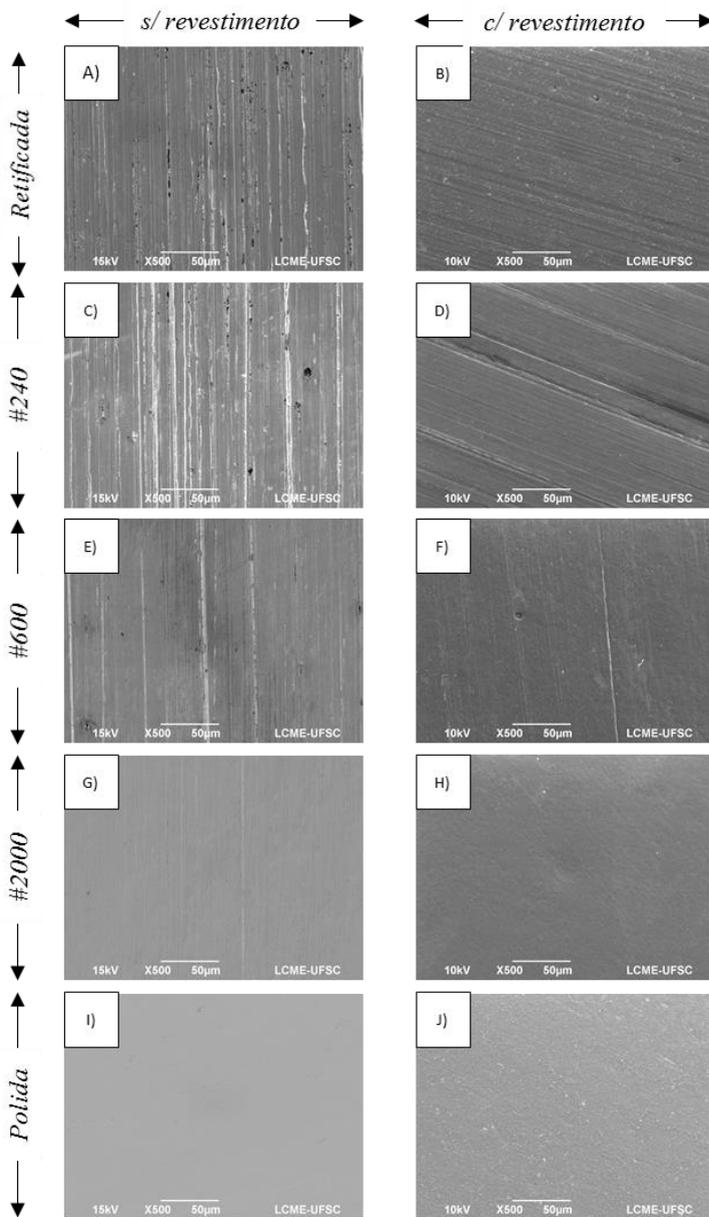
Fonte: Autoria própria

Ao se analisar as superfícies das condições #600, #2000 e *Polida* sem revestimento apresentadas nas Figura 17-E, G e I respectivamente, nota-se um menor número de riscos e, conseqüentemente, menor direcionalidade das superfícies à medida que o acabamento superficial fica mais refinado (na sequência: #600, #2000 e *Polida*).

Após a deposição, a rugosidade se acentua nas condições #600, #2000 e *Polida*, Figura 17-F, H e J, respectivamente. Na condição #600, mesmo nas superfícies com DLC, ainda é possível identificar uma certa direcionalidade oriunda da topografia do substrato, apesar de menos intensa. Já as condições #2000 e *Polidas* apresentam topografias com aspecto isotrópico, mesmo após o ciclo de deposição.

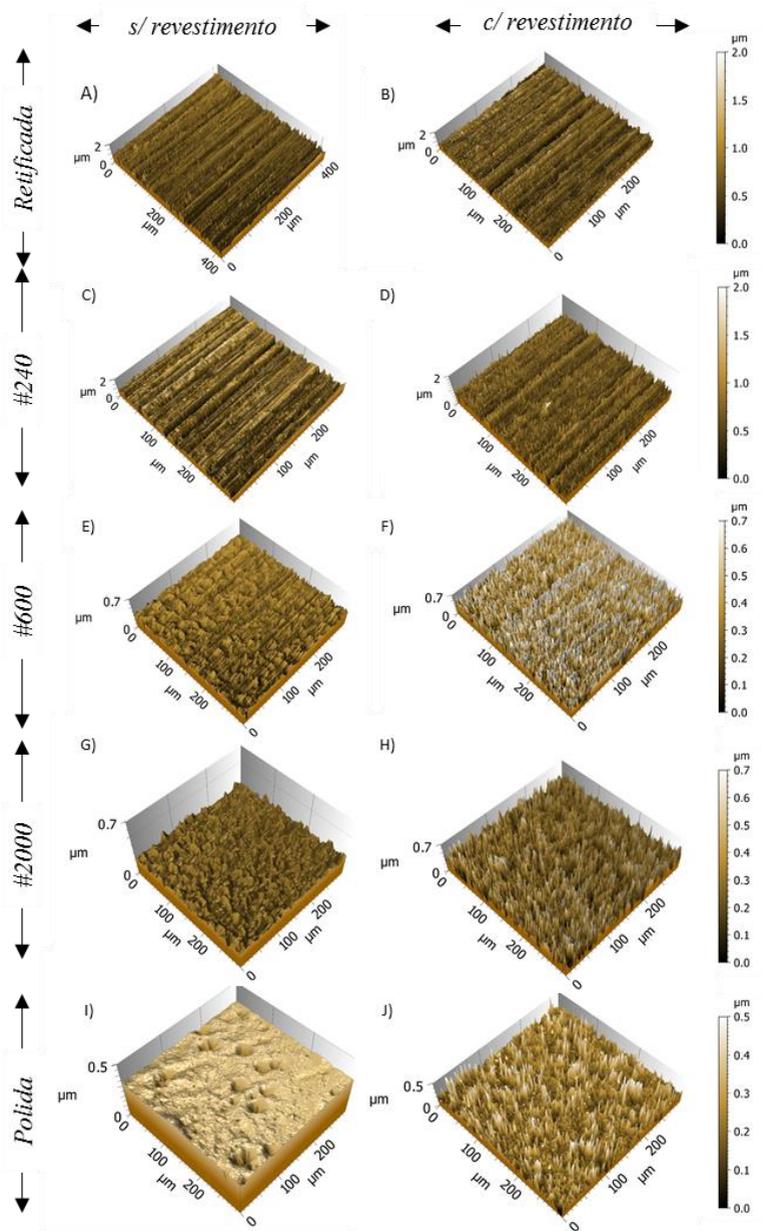
Para facilitar o entendimento e a discussão dos resultados, as topografias das condições *Retificada*, #240, #600, #2000 e *Polida* são apresentadas na Figura 18 e os parâmetros de amplitude ( $S_q$ ), híbrido ( $S_{dq}$ ) e a isotropia das mesmas, na Figura 19. Assim como observado nas imagens obtidas por MEV, pela avaliação das topografias (Figura 18) e da rugosidade (Figura 19-A) previamente ao tratamento fica evidente a seguinte ordem crescente de refinamento do acabamento superficial: #240, #600, #2000 e *Polida*, como esperado. A condição *Retificada* muito se assemelha às amostras #240, entretanto com menor dispersão do parâmetro  $S_q$ . O mesmo comportamento pode ser observado para a média quadrática das inclinações, parâmetro  $S_{dq}$  (Figura 19-B).

Figura 17: Imagens de MEV das superfícies, antes e após o ciclo de deposição.



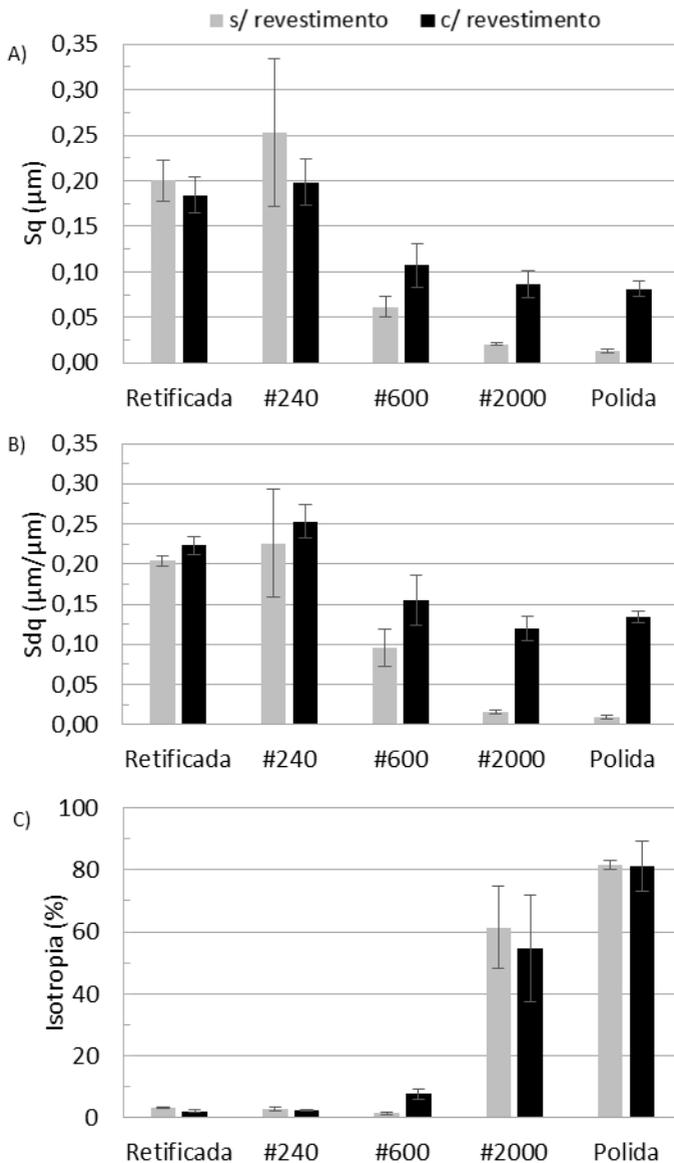
Fonte: Autoria própria

Figura 18: Topografia das superfícies, antes e após o ciclo de deposição.



Fonte: Autoria própria

Figura 19: Parâmetros topográficos das superfícies antes e após o ciclo de deposição: A) Rugosidade média quadrática (amplitude); B) Média quadrática das inclinações (híbrido); C) Isotropia.



Fonte: Autoria própria

Ao se observar a evolução das topografias em função do ciclo de deposição nas condições *Retificada* (Figura 18-A e B) e #240 (Figura 18-C e D), não é evidente uma alteração nas superfícies, o que é confirmado pela análise dos parâmetros  $S_q$ ,  $S_{dq}$  e *Isotropia*, pois não sofreram variação significativa. Assim, em virtude dos maiores valores de rugosidade inicial destas superfícies ( $\sim 0,2 \mu\text{m}$ ), a alteração gerada pelo bombardeamento iônico do tratamento não foi significativa nas condições *Retificada* e #240.

Já nas condições #600, #2000 e *Polida*, a topografia é notoriamente alterada após a deposição do revestimento. Nota-se um aumento significativo na rugosidade (Figura 19-A) e da média quadrática das inclinações (Figura 19-B), praticamente eliminando a diferença topográfica prévia ao tratamento. O fenômeno de alteração topográfica por tratamentos *PECVD* foi observado também por outros pesquisadores (MALISKA et al., 1998).

Outra característica importante das superfícies está relacionada a existência ou não de uma direção preferencial da rugosidade, que pode ser determinada pelo grau de isotropia. A evolução deste parâmetro é apresentada na Figura 19-C. Primeiramente, é interessante observar que, antes do tratamento, as superfícies *Retificadas*, #240 e #600 apresentavam grau de isotropia inferior a 10%, já nas condições #2000 e *Polida* o valor era maior que 50%. Isto significa que as superfícies que compõem o primeiro grupo apresentam elevada direcionalidade, o que fica bastante evidente pela análise das topografias (Figura 18).

Ao se analisar o efeito do tratamento, exceto na condição #600, em todas as condições analisadas não foi observada uma variação no grau de isotropia (Figura 19-C). Ou seja, apesar do bombardeamento iônico que ocorre durante a formação dos revestimentos impactar significativamente os parâmetros topográficos, esta alteração não resulta em superfícies mais isotrópicas. Observa-se que, para as condições *Retificada* e #240, a alteração topográfica gerada pelo tratamento a plasma é menor que a própria dispersão das medições nestas superfícies.

As topografias das condições #2000 e *Polida* após o tratamento ficam mais acentuadas, entretanto não ficam mais isotrópicas, uma vez que o grau de isotropia já era inicialmente elevado para estas condições.

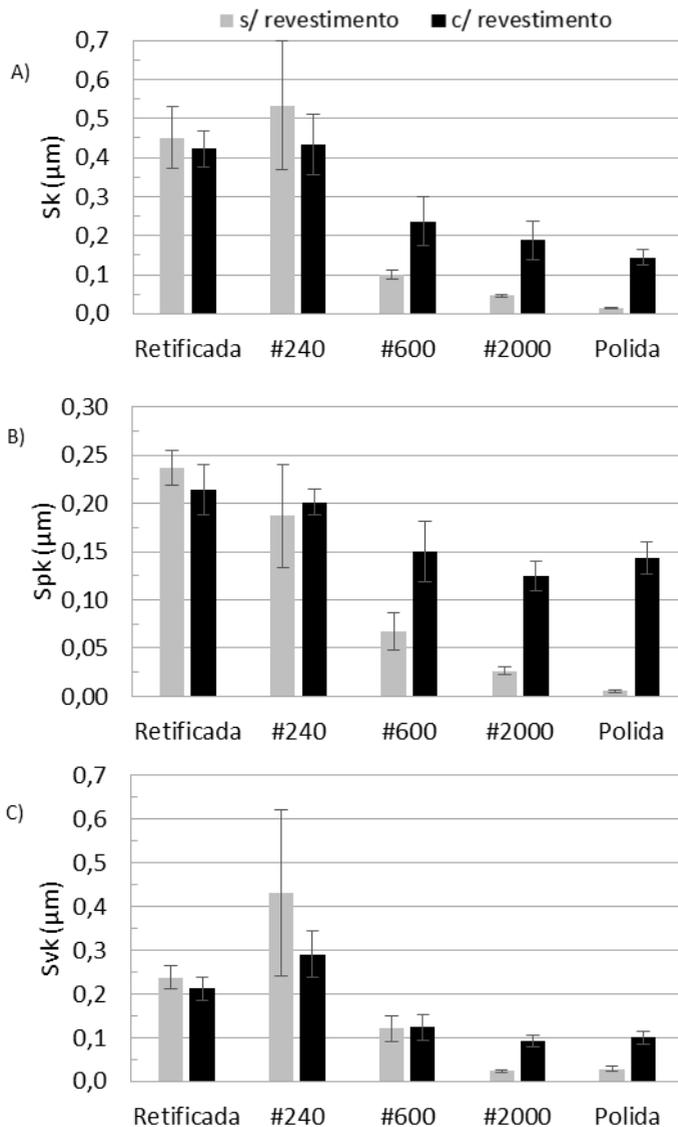
Já as amostras #600 tiveram um aumento do grau de isotropia provavelmente devido à alteração causada pelo tratamento ser aproximadamente da mesma ordem de grandeza da rugosidade inicial da superfície.

Parâmetros de apoio (funcionais) das superfícies auxiliam na compreensão de possíveis comportamentos durante o contato tribológico, por isso a evolução de alguns destes parâmetros foi avaliada (Figura 20). Observa-se que a rugosidade do núcleo ( $S_k$ , Figura 20-A) apresenta um comportamento muito similar àquele da rugosidade quadrática média: as condições *Retificada* e #240 não apresentaram variação significativa com o tratamento, muito provavelmente devido à elevada rugosidade do núcleo antes do tratamento; já para as condições #600, #2000 e *Polida*, o tratamento gerou um aumento significativo da rugosidade do núcleo reduzindo significativamente a diferença observada na topografia dos substratos.

As medições da altura reduzida dos picos ( $S_{pk}$ ), aqueles mais altos que tem maior probabilidade de serem desgastados nos primeiros instantes do contato, estão apresentadas na Figura 20-B. Previamente ao tratamento, nota-se uma diferença significativa entre as morfologias das superfícies #2000 e *Polida* (Figura 18-G e I, respectivamente), sendo a diferença mais significativa observada nos parâmetros  $S_k$  ( $S_k \text{ Polida substrato} \approx 30\% S_k \text{ #2000 substrato}$ ) e  $S_{pk}$  ( $S_{pk} \text{ Polida substrato} \approx 20\% S_{pk} \text{ #2000 substrato}$ ). Assim, é possível afirmar que o processo de polimento proporciona uma remoção dos picos mais elevados, além de tornar a rugosidade do núcleo mais refinada, sendo a superfície resultante com predomínio de planaltos e vales.

As condições *Retificada* e #240 não apresentaram alteração significativa na altura reduzida de picos, assim como observado nos outros parâmetros avaliados. A alteração topográfica gerada pelo bombardeamento iônico intensificou significativamente os picos mais elevados das condições #600, #2000 e *Polida*, confirmando a alteração observada na Figura 18-F, H e J. Após o tratamento não há evidência de diferença nos valores de  $S_{pk}$  entre estas condições

Figura 20: Parâmetros funcionais das superfícies antes e após o ciclo de deposição: A) Profundidade do núcleo; B) Altura reduzida de picos; C) Altura reduzida de vales.



Fonte: Autoria própria

Observa-se na Figura 20-C a evolução da profundidade reduzida dos vales, que está relacionada com os vales mais profundos que atuam como reservatórios de partículas desgastadas, muitas vezes evitando com que as mesmas voltem a participar do contato. As condições *Retificada*, #240 e #600 não apresentaram variação do parâmetro  $S_{vk}$  após o tratamento. Já nas amostras #2000 e *Polidas* o tratamento a plasma gerou um aumento da profundidade dos vales mais profundos.

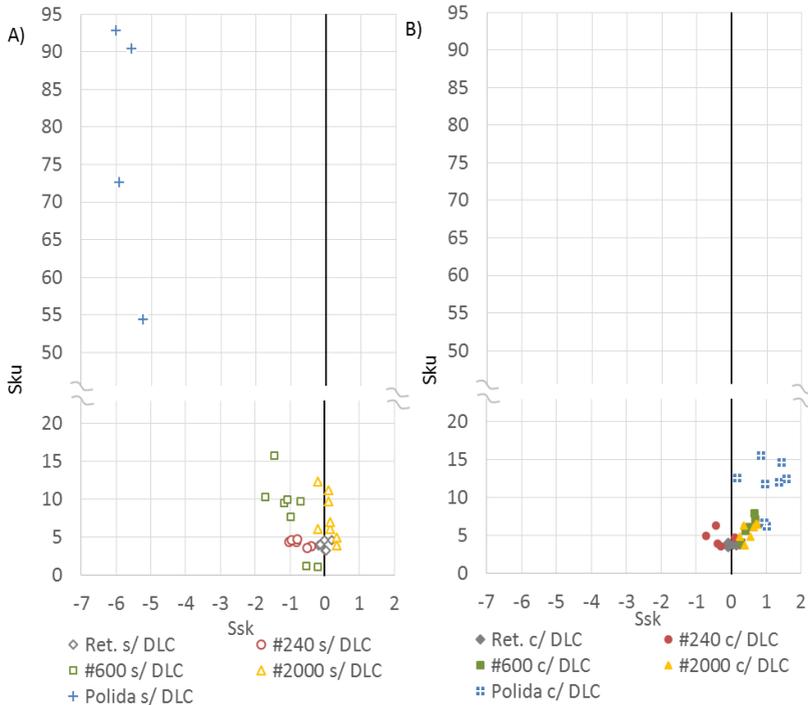
Uma outra maneira de se caracterizar as superfícies é através da sua localização no espaço morfológico, que pode ser analisada pelo gráfico da curtose ( $S_{ku}$ ) em função da assimetria ( $S_{sk}$ ) das superfícies. Topografias com assimetria negativa apresentam um predomínio de vales; já quando  $S_{sk}$  é positivo o predomínio é de picos. Para aquelas superfícies em que as irregularidades seguem a distribuição normal, o valor de  $S_{ku}$  é igual a 3. Em superfícies com  $S_{ku}$  menor que 3, existem pontos que destoam significativamente do valor médio ( $S_q$ ), já para  $S_{ku}$  maior que 3 existem mais ocorrências centradas no valor médio ( $S_q$ ) do que aquelas superfícies que seguem a distribuição normal.

Na Figura 21 é apresentada a evolução do espaço morfológico das condições *Retificada*, #240, #600, #2000 e *Polida*. Previamente ao tratamento (Figura 21-A) as superfícies #240, #600 e *Polida* apresentavam uma configuração morfológica de planalto-vale, devido ao valor negativo de assimetria. Já nas condições *Retificada* e #2000 em algumas regiões em que a medição foi realizada os valores de  $S_{sk}$  eram negativos, já em outras eram positivos, sendo todos os valores muito próximos de 0.

Ao se analisar a Figura 21-B, observa-se que o ciclo de nitretação e deposição de DLC alterou significativamente a morfologia das superfícies #600, #2000 e *Polida*. É possível identificar uma alteração das morfologias das superfícies para a configuração planície-pico, uma vez que os valores de assimetria após o tratamento passam a ser positivos. Além desta alteração, na condição *Polida* os valores de curtose passaram de 55-95 para 5-15, tornando a topografia mais homogênea em relação ao plano médio, ou seja, a distribuição das alturas ficou mais próxima de uma gaussiana. A posição das condições *Retificada* e #240 no espaço morfológico não apresentou uma alteração significativa, uma vez que em ambas as

condições o valor de  $S_{ku}$  observado estava próximo de 3 e  $S_{sk}$  aproximadamente 0.

Figura 21: Evolução do espaço morfológico. A) Espaço morfológico antes do tratamento da superfície; B) Espaço morfológico após o tratamento da superfície.



Fonte: Autoria própria

Uma possível explicação para a pequena variação morfológica dessas condições é que a alteração gerada pelo tratamento a plasma não foi da mesma ordem de grandeza da topografia destas superfícies. Assim, como observado para os outros parâmetros topográficos analisados, o tratamento a plasma não alterou a morfologia das superfícies *Retificada* e *#240*. Este argumento sustenta também a alteração da posição dos espaços morfológicos das condições *#600* e *Polida*, só que neste caso a mudança da posição no gráfico é observada, uma vez que a alteração da topografia

causada pelo tratamento é da mesma ordem de grandeza da rugosidade das superfícies.

Em suma, a topografia do substrato tem influência sobre as características topográficas após o tratamento de nitretação e deposição de DLC. Para os substratos com superfícies de maior rugosidade ( $S_q \text{ substrato} \approx 0,17\text{-}0,35\mu\text{m}$ ), representado pelas condições *Retificada* e #240, as topografias das superfícies com revestimento pouco diferem daquelas sem revestimento. Já para superfícies com rugosidades mais refinadas ( $S_q \text{ substrato} \approx 0,01\text{-}0,06\mu\text{m}$ ), observou-se um aumento em todos os parâmetros topográficos analisados. Assim, nas condições #600, #2000 e *Polida* o tratamento a plasma resultou em superfícies:

- Mais rugosas (aumento de  $S_q$ );
- Com picos e/ou vales mais inclinados (aumento de  $S_{dq}$ );
- Com núcleos mais rugoso (aumento de  $S_k$ );
- Com picos mais elevados ( $S_{pk}$ );
- Com vales mais profundos ( $S_{vk}$ ), exceto a #600.
- Com configuração morfológica planície-pico.

Apesar da diferença inicial (*sem revestimento*) das cinco condições de superfície, estas podem ser agrupadas em duas famílias com características topográficas finais (*com revestimento*) semelhantes:

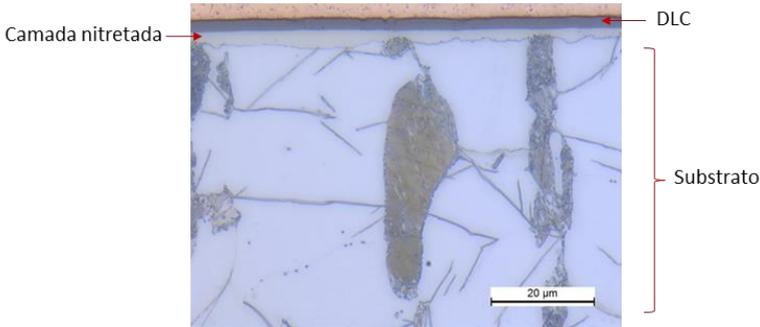
- *Rugosas*: *Retificada* e #240;
- *Lisas*: #600, #2000 e *Polida* (sendo a diferença mais significativa o grau de isotropia da condição #600).

#### 4.2. EFEITO DA TOPOGRAFIA NOS FILMES DE DLC

Com o intuito de avaliar se as topografias dos substratos teriam algum impacto nas características de formação e propriedades dos filmes de DLC, foram medidas as espessuras dos filmes por meio de metalografia, as características das ligações químicas via espectroscopia Raman e as propriedades mecânicas por nano indentação.

É apresentada na Figura 22 uma micrografia típica da secção transversal das amostras produzidas. Apesar dos filmes serem homogêneos, algumas descontinuidades geradas durante a preparação metalográfica podem ser observadas. As medidas das espessuras das camadas nitretadas e dos filmes de DLC estão dispostas na Figura 23. Não é possível identificar uma diferença nas espessuras dos filmes de DLC, sendo o valor médio observado para todas as condições avaliadas  $2,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , ou seja, uma ordem de grandeza maior que as rugosidades ( $S_q$ ). Isto sugere que a topografia do substrato não influencia na espessura dos filmes formados.

Figura 22: Micrografia típica da secção transversal das amostras.

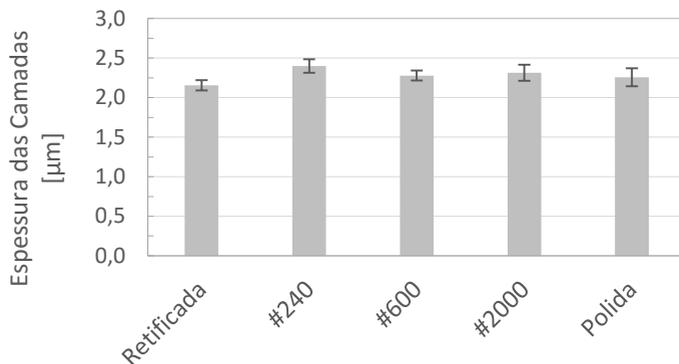


Fonte: Autoria própria

Na Figura 24 são apresentados os espectros de deslocamento Raman das amostras *Retificada*, #240, #600, #2000 e *Polida*. Os espectros de todas as condições são bastante semelhantes, não apresentando nenhum desvio significativo. A análise da intensidade e posição das bandas D e G dos espectros foi realizada com o auxílio do software Wire 2.0 através de uma aproximação por funções gaussianas, e os valores estão dispostos na Tabela 4. Observa-se que a posição da banda D para as diferentes topografias analisadas variou entre  $1359\text{-}1364\text{cm}^{-1}$ , sendo o valor de referência observado na literatura  $1360\text{cm}^{-1}$  (CASIRAGHI; FERRARI; *et al.*, 2005). Em relação à banda G, a posição no espectro variou entre  $1574\text{ e }1580\text{cm}^{-1}$ , sendo o valor da posição desta banda citado na literatura de  $1580\text{cm}^{-1}$  (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Assim, não

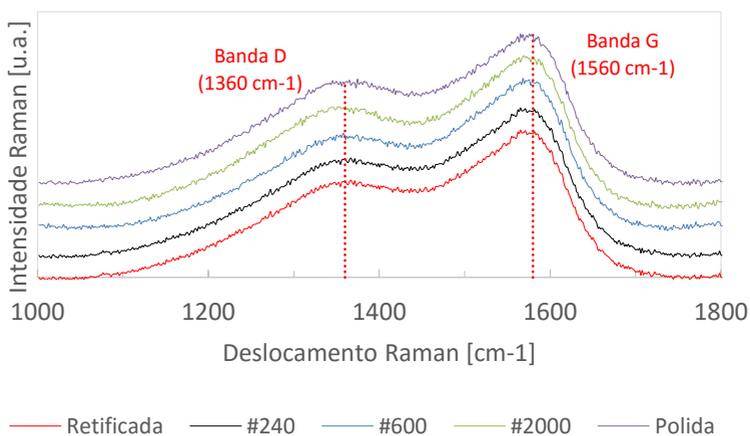
foi identificada variação significativa nos parâmetros extraídos dos espectros em função das diferentes topografias.

Figura 23: Espessuras dos filmes de DLC.



Fonte: Autoria própria

Figura 24: Espectros de deslocamento Raman de todas as condições avaliadas.



Fonte: Autoria própria.

Apesar da relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I(D)/I(G)$ ) variar entre 64 e 72%, não é possível afirmar que a topografia resultou na alteração da hibridização dos átomos de carbono que constituem os filmes de DLC. Através do método proposto por Casiraghi *et al.* (2005), foram avaliadas qualitativamente os percentuais de hidrogênio (% H) dos filmes, que variam entre 32 e 36%. Assim os filmes formados se enquadram na classificação a:C-H, os quais apresentam entre 20 e 40% de hidrogênio (CASIRAGHI; FERRARI; *et al.*, 2005). Com estes resultados pode-se afirmar que, para os níveis de variação topográfica avaliados, a topografia do substrato não altera as características de formação dos filmes de DLC.

Tabela 4: Parâmetros extraídos do espectros de deslocamento Raman.

Condição	Posição Banda D [cm <sup>-1</sup> ]	Posição Banda G [cm <sup>-1</sup> ]	ID/IG	% H
Retificada	1364 ± 2,7	1576 ± 0,5	0,67 ± 0,02	33,4 ± 1,89
#240	1363 ± 5,1	1577 ± 3,3	0,68 ± 0,07	32,6 ± 0,33
#600	1363 ± 2,4	1580 ± 1,5	0,64 ± 0,07	36,1 ± 1,66
#2000	1359 ± 0,9	1574 ± 0,5	0,66 ± 0,01	36,1 ± 0,49
Polida	1363 ± 2,6	1577 ± 1,1	0,72 ± 0,02	36,7 ± 0,12

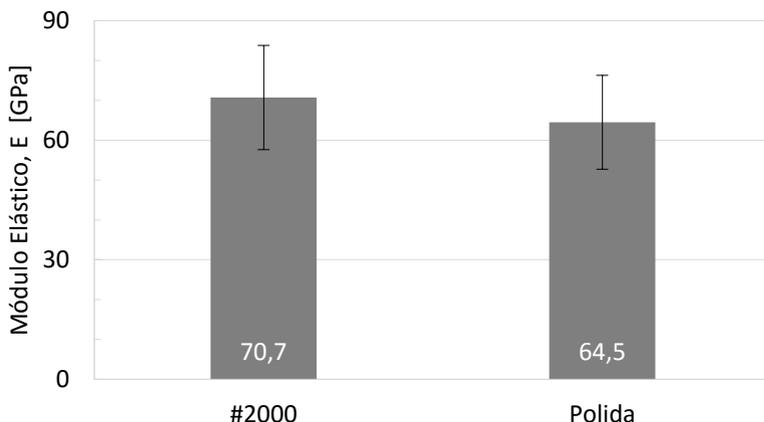
Fonte: Autoria Própria.

Considerando que a espessura dos revestimentos formados é de aproximadamente 2 µm, a avaliação das suas propriedades mecânicas é complexa e seus resultados dispersos. Com o auxílio da técnica de nanoindentação propriedades como dureza e módulo elástico podem ser determinadas. Entretanto, superfícies com rugosidades elevadas resultam em desvios de medição nos ensaios de nano-indentação, dificultando a interpretação de resultados (BOBBI; BISWAS, 1998; OLIVER; PHARR, 2004).

Por esse motivo, apenas as condições com acabamento mais refinado da superfície (#2000 e Polida) foram avaliadas. Na Figura 25 são apresentados os valores médios dos módulos elásticos. Para avaliar a existência de diferença entre as médias,  $70,7 \pm 13,01$  GPa e  $64,5 \pm 11,8$  GPa, respectivamente da amostra #2000 e Polida, foi aplicado um teste de hipóteses com intervalo de confiança de 95%. O resultado rejeita a hipótese

H0, o que significa que não há evidência estatística de diferença entre as médias. Os valores medidos estão de acordo com aqueles observados na literatura: a) Medido ~68GPa; b) Literatura ~70GPa (HOLMBERG *et al.*, 2009).

Figura 25: Valores do módulo elástico dos filmes de DLC das amostras #2000 e Polida.



Fonte: Autoria própria.

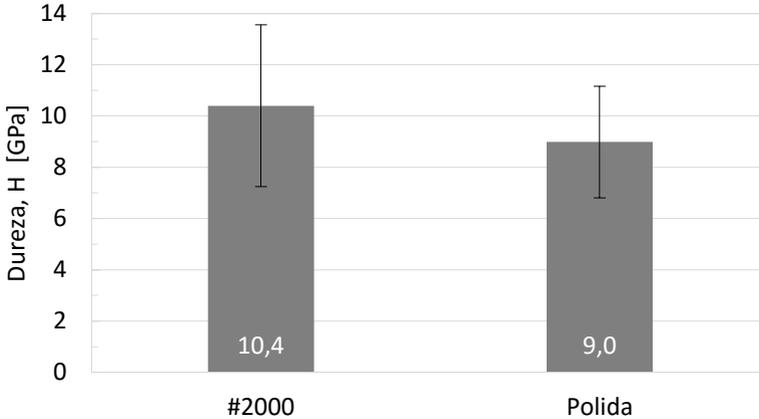
A mesma análise foi realizada em relação à dureza dos filmes, sendo que os resultados podem ser observados na Figura 26. Novamente, por meio de teste de hipóteses com 5% de significância não há evidência estatística de diferença entre os valores das médias de dureza  $10,4 \pm 3,2$ GPa e  $9,0 \pm 2,2$ GPa, respectivamente das condições #2000 e Polida.

De acordo com a classificação proposta por Robertson (2002), filmes com dureza entre 10 – 20GPa são considerados a-C:H duro (*hard*). Para valores menores que 10GPa, são classificados como a-C:H mole (*soft*). Portanto, os filmes formados são classificados como a-C:H moles e a topografia não apresentou influência sobre as suas propriedades mecânicas.

Apesar da variação significativa das características topográficas das superfícies, não foram observadas diferenças significativas nos filmes formados. Ou seja, em todas as condições os filmes são considerados

equivalentes. Assim, todos os resultados apresentados nos capítulos seguintes dizem respeito apenas às diferenças topográficas das superfícies revestidas.

Figura 26: Valores de dureza dos filmes de DLC das amostras #2000 e Polida.



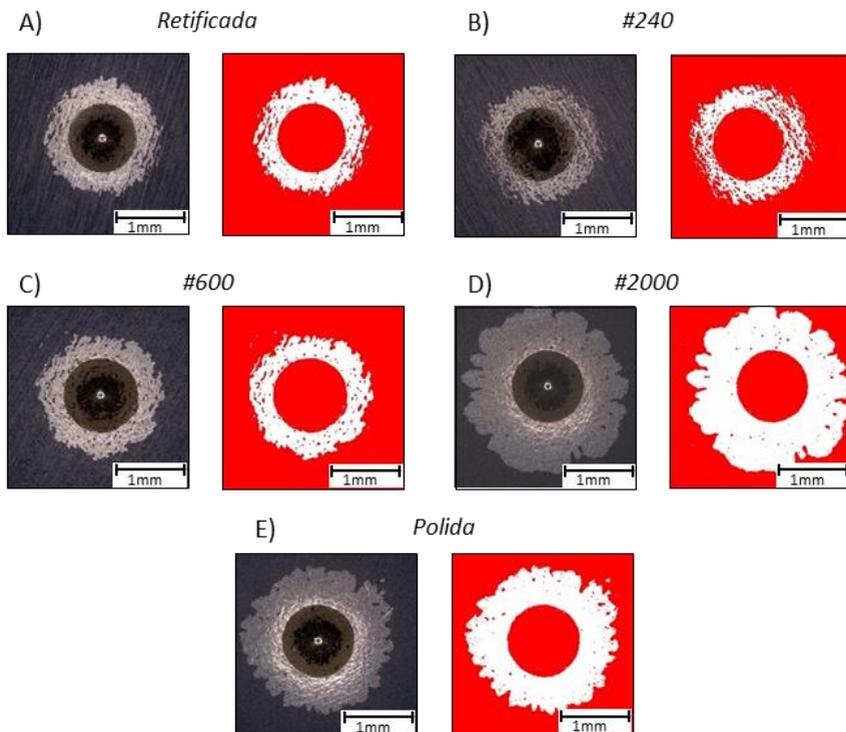
Fonte: Autoria própria.

### 4.3. ADESIVIDADE

Na Figura 27 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica das áreas deslocadas, induzidas pelo ensaio de indentação, conforme descrito no Capítulo 3.5. Ao classificar as amostras de acordo com os padrões de deslocamento propostos pela norma VDI3198, todas as condições estariam entre as categorias HF5 e HF6, que representam níveis de falha não aceitáveis. Pode-se observar que conforme o acabamento da superfície fica mais refinado, a área deslocada (região de cor branca) aumenta, isto fica mais evidente ao se observar as medições das áreas deslocadas (Figura 28). Este comportamento já foi observado por outros autores, e pode ser atribuído à diminuição do ancoramento mecânico (OHANA *et al.*, 2004). Um resultado interessante é o fato das amostras *Polidas* resultarem em áreas deslocadas menores que as amostras #2000. Ou seja, apesar do ancoramento mecânico ser menor nas amostras

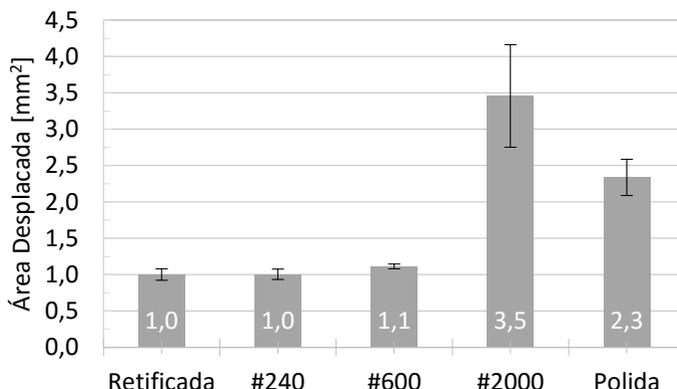
*Polidas*, os filmes mostraram-se mais aderidos ao substrato nesta condição. Com as técnicas de caracterização utilizadas não foi possível chegar a uma interpretação conclusiva para o entendimento deste fenômeno. A investigação detalhada do mecanismo que rege esse fenômeno está além do escopo desta dissertação.

Figura 27: Imagens das áreas deslocadas, obtidas por MO. Aumento de 50x.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28: Quantificação das áreas deslocadas.



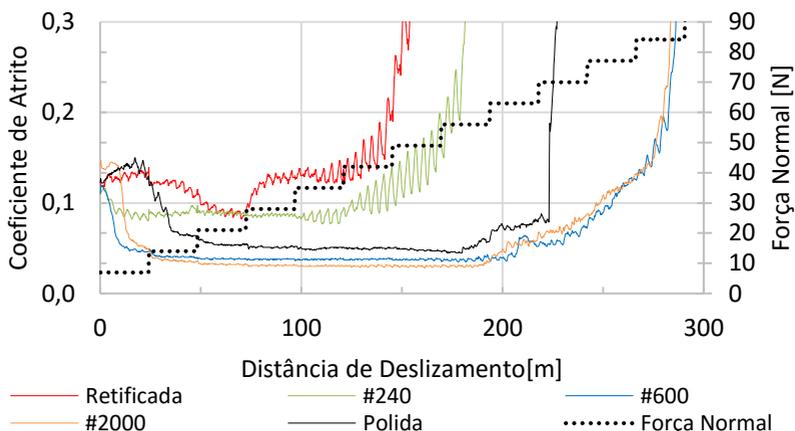
Fonte: Autoria própria

#### 4.4. DESEMPENHO TRIBOLÓGICO

Na Figura 29 são apresentadas as curvas de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento obtidas nos ensaios de durabilidade. Uma curva representativa de cada uma das condições foi selecionada para facilitar a comparação em um mesmo gráfico. No período inicial do ensaio (primeira carga), todas as condições apresentam uma região transiente onde o coeficiente de atrito oscila significativamente até atingirem uma condição estável que se inicia aproximadamente durante a segunda carga.

Na condição *Retificada*, apesar da tendência de estabilizar em 0,09 ao longo da terceira carga, o coeficiente de atrito subiu de 0,09 para 0,13 durante a transição da terceira para a quarta carga, não atingindo um regime estável. Apesar disto, o sistema permanece sob o regime de lubricidade a seco por mais 3 cargas, o equivalente a 145m de deslizamento. Já nas amostras *#240*, observa-se a estabilidade do coeficiente de atrito em 0,09 durante o primeiro até o quarto patamar do carregamento escalonado. Na sequência do ensaio, o coeficiente de atrito apresenta maiores oscilações e aumenta até atingir o limite de lubricidade, em aproximadamente 170m de deslizamento.

Figura 29: Ensaio de durabilidade das condições das diferentes condições analisadas.

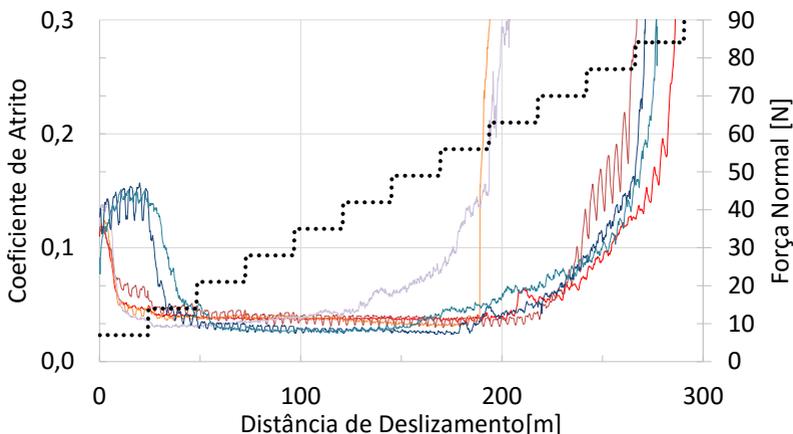


Fonte: Autoria própria

As condições #600, #2000 e Polida apresentaram um comportamento muito semelhante entre si: estabilização do coeficiente de atrito entre a segunda e terceira carga, longa distância de deslizamento em regime de lubrificidade (maior que 200m), valor do coeficiente de atrito no regime estável entre 0,04 e 0,06 (até 3 vezes menor que nas condições *Retificada* e #240). Assim, novamente as duas famílias de superfícies puderam ser identificadas, *Rugosas* e *Lisas*.

Com o intuito de analisar a dispersão dos ensaios, na Figura 30 são apresentadas todas as curvas de durabilidade da condição #600. Observa-se que o regime em que o coeficiente de atrito permanece estável, que variou entre 0,03 e 0,05, é atingido entre as duas primeiras cargas para todas as pistas. Na maioria das pistas, o COF aumentou gradualmente a partir de 180m de deslizamento até atingir o valor de 0,2, exceto em duas pistas onde em uma o coeficiente de atrito elevou-se abruptamente (curva laranja) e em outra iniciou a “elevação” gradualmente em 130m de deslizamento (curva roxa).

Figura 30: Dispersão dos ensaios de durabilidade da condição #600.

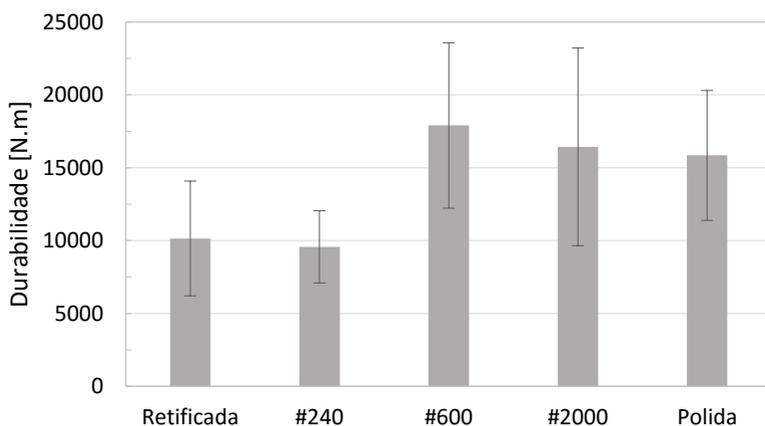


Fonte: Autoria própria

Para facilitar a comparação, os resultados de durabilidade foram quantificados conforme o método proposto por De Mello e Binder (2006), e são apresentados na Figura 31. Com o intuito de identificar estatisticamente a diferença entre os desempenhos tribológicos, foi aplicada análise de variância com intervalo de confiança de 95%, onde a hipótese de igualdade entre as condições foi rejeitada. Ao se analisar as condições independentemente, as duas famílias puderam novamente ser identificadas: a) Superfícies *Rugosas* composta pelas condições *Retificada* e #240, com valor de durabilidade de aproximadamente 10.000Nm, coeficiente de atrito varia entre 0,08 – 0,10; b) Superfícies *Lisas* composta pelas condições #600 e #2000 e *Polida*, com durabilidade média de aproximadamente 17.000Nm e coeficiente de atrito entre 0,04 – 0,06.

Visando encontrar evidências de diferentes mecanismos atuantes ao longo dos ensaios tribológicos entre as duas famílias identificadas, foram realizados novos ensaios de durabilidade, porém interrompendo o teste no instante em que coeficiente de atrito atingisse o regime estável. Posteriormente, tanto as pistas quanto os contra-corpos foram caracterizadas por MO, interferometria óptica, MEV e Raman. Para tal análise, foram selecionadas as condições #240 e #600 representando os grupos identificado.

Figura 31: Valores de durabilidade média das condições analisadas.

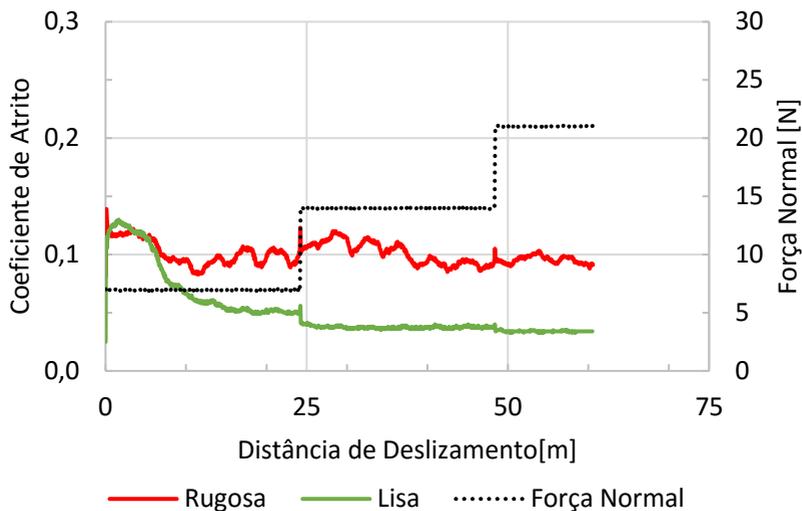


Fonte: Autoria própria

Na Figura 32 são apresentadas as curvas de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento dos ensaios de durabilidade interrompidos com 60 m de deslizamento. Nesta distância ambas as condições apresentaram resultados condizentes àqueles observados nos ensaios completos:

- Superfícies *Rugosas* coeficiente de atrito no regime estável de aproximadamente 0,10, limite superior da faixa de coeficiente de atrito (0,08 – 0,10) observada nas condições da Família 1 (*Retificada* e *#240*);
- Superfícies *Lisas*: coeficiente de atrito 0,04, limite inferior da faixa obtida nas condições que compõe a Família 2 (*#600*, *#2000* e *Polida*) – 0,04 a 0,06.

Figura 32: Ensaio de durabilidade interrompido em 60 metros de deslizamento, superfícies *Rugosa* (#240) e *Lisa* (#600).

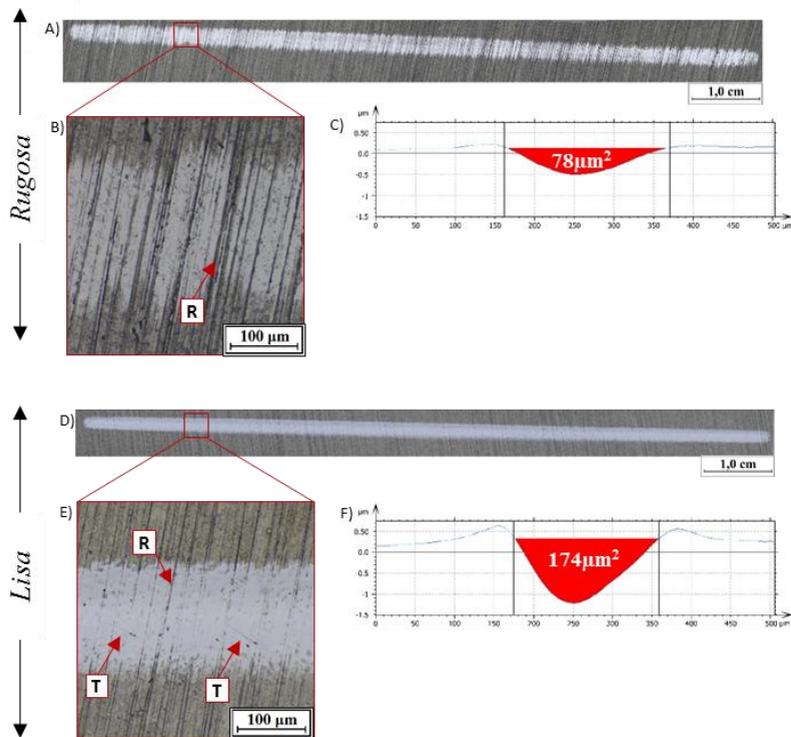


Fonte: Autoria própria

Na Figura 33-A é apresentada a imagem obtida por microscopia óptica da pista de desgaste da superfície *Rugosa*, maior aumento com detalhes da superfície estão destacados na Figura 33-B. As imagens da pista da superfície *Lisa* podem ser observadas nas Figura 33-D e E. Nota-se que a pista da superfície *Lisa* apresenta um aspecto homogêneo, o que sugere maior interação com o contra-corpo.

Em ambas as condições ainda é possível identificar riscos que aparentemente não participaram do contato tribológico, indicados nas Figura 33-B e E pela a letra “R”. Devido à elevada rugosidade mesmo após o ciclo de tratamento da superfície, a ocorrência destes vales na superfície *Rugosa* é mais elevada. Na condição superfície *Lisa* algumas trincas foram detectadas no interior da pista de desgaste (indicadas pela letra “T”).

Figura 33: Imagens das pistas de desgaste dos ensaios interrompidos. A) e B) MO da pista de desgaste da amostra *Rugosa* e em C) o perfil médio da pista (*Rugosa*). D) e E) MO da pista de desgaste da amostra *Lisa* e em F) o perfil médio da pista (*Lisa*). *Legenda: R = Riscos; T = Trincas*.



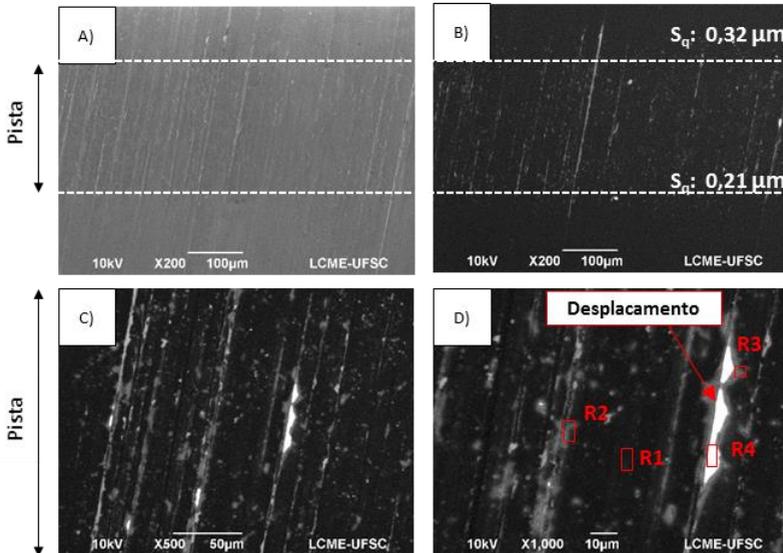
Fonte: Autoria própria

Área desgastada foi medida em ambas as condições através do perfil médio, o qual representa a média de todos os perfis topográficos medidos transversalmente à pista de desgaste. A amostra *Rugosa* o valor da área desgastada foi de  $78\mu\text{m}^2$ , (Figura 33-C) que resultou em um volume desgastado de aproximadamente  $0,78\text{mm}^3$  ao longo da pista. Já na amostra *Lisa* (Figura 33-F), o volume desgastado foi de cerca de  $1,74\text{mm}^3$ , o que é mais de duas vezes maior que o volume de desgaste observado na amostra *Rugosa*. Estes resultados vão de encontro àqueles observados em estudos de DLC testados contra esferas de carbeto de

tungstênio (JIANG; ARNELL, 2000) e de aço inoxidável (OHANA *et al.*, 2004).

No intuito de obter informações mais detalhadas sobre os comportamentos tribológicos observados, as amostras foram analisadas em MEV. Nas Figura 34-A e B são apresentadas as imagens da amostra *Rugosa* obtidas com detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), respectivamente. Na primeira, é possível identificar a presença de riscos aparentemente mais acentuados no interior da pista, apesar disto a rugosidade nesta região é cerca de 30% menor que superfície virgem. Resultados semelhantes foram relatados na literatura e podem ser atribuídos à remoção dos picos mais elevados que constituem a superfície (MELLO, DE *et al.*, 2009).

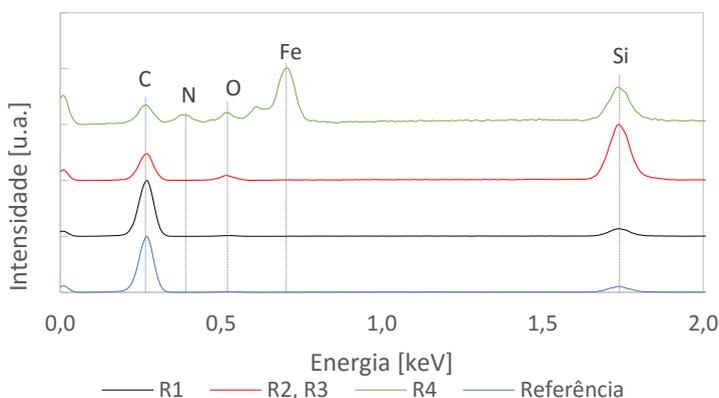
Figura 34: Imagens obtidas por MEV das pistas de desgaste da superfície *Rugosa*. A) Imagem de elétrons secundários (SE); B, C) Imagens de elétrons retroespalhados (BSE); D) Destaque das regiões onde a análise química foi realizada (SE) e região de deslocamento.



Fonte: Autoria própria

Ao se analisar a Figura 34-B é possível identificar algumas regiões de coloração cinza, que ficam mais evidentes com maiores aumentos (Figura 34-C e D). Estas diferenças na coloração podem estar associadas com uma variação da composição química da superfície das amostras, onde regiões mais claras podem presença de elementos de maior peso atômico. A análise química foi realizada em diversas regiões da amostra (feixe de elétrons de 10kV), destacadas na Figura 34-D, e os resultados podem ser observados na Figura 35 juntamente com o espectro de referência, obtido fora da pista de desgaste.

Figura 35: Espectros de composições químicas da pista da condição *Rugosa*.



Fonte: Autoria própria

Das quatro regiões analisadas três principais composições químicas puderam ser identificadas:

- **Áreas escuras:** compostas pela região de análise 1 (R1). Devido à presença de apenas carbono e silício e de apresentarem espectros muito similares àqueles extraídos fora da pista de desgaste (referência), o revestimento de DLC nestas regiões teve pouca ou nenhuma interação durante o contato tribológico;

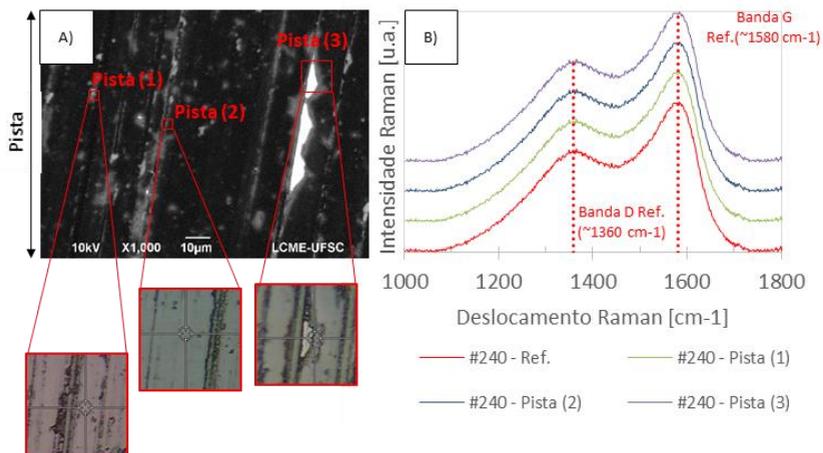
- **Áreas cinzas:** compostas pelas regiões de análise 2 e 3 (R2 e R3). A presença de oxigênio é um indício de participação no contato tribológico, já que os ensaios foram realizados ao ar. O maior teor de silício está associado a desgaste do revestimento, uma vez que durante na primeira etapa de formação dos filmes de DLC foi utilizada uma intercamada rica em silício para proporcionar maior adesividade.
- **Áreas claras:** composta pela região de análise 4 (R4). Por ser composta principalmente por ferro e também apresentar nitrogênio, nesta região ocorreu o deslocamento resultando na exposição da camada nitretada.

Com o intuito de identificar alterações nas características das ligações químicas dos filmes nas regiões que participaram do contato tribológico, foram realizadas análises de espectroscopia *Raman* nas pistas de desgaste. Na amostra *Rugosa* não foram observadas modificações no espectro *Raman* dos filmes em relação à superfície virgem (Figura 36).

Ou seja, neste estágio de evolução do contato tribológico não foi possível identificar, com as técnicas utilizadas, a presença de tribocamadas na superfície da amostra. Em síntese, pode-se concluir que a amostra da condição #240 após o ensaio interrompido apresentou menor desgaste do filme de DLC, quando comparada com a condição #600, entretanto algumas evidências de deslocamento foram encontradas. Além disto, não foi identificada alteração nos espectros *Raman* na superfície da amostra da condição #240.

Ao se analisar a imagem da pista de desgaste da superfície *Lisa* obtida com o detector de elétrons secundários (Figura 37-A) não se observa uma alteração significativa na morfologia da superfície em relação as regiões fora da pista. Já com o detector de elétrons retroespalhados (Figura 37-B, C e D), fica evidente a presença de trincas no interior da pista. Além disto, nota-se uma diferença da coloração no interior da pista (Figura 37-B), sugerindo uma alteração da composição química nesta região.

Figura 36: A) Posição de análise Raman; B) Espectros Raman em diferentes regiões da pista de desgaste dos ensaios de durabilidade interrompidos da amostra *Ru-gosa*.

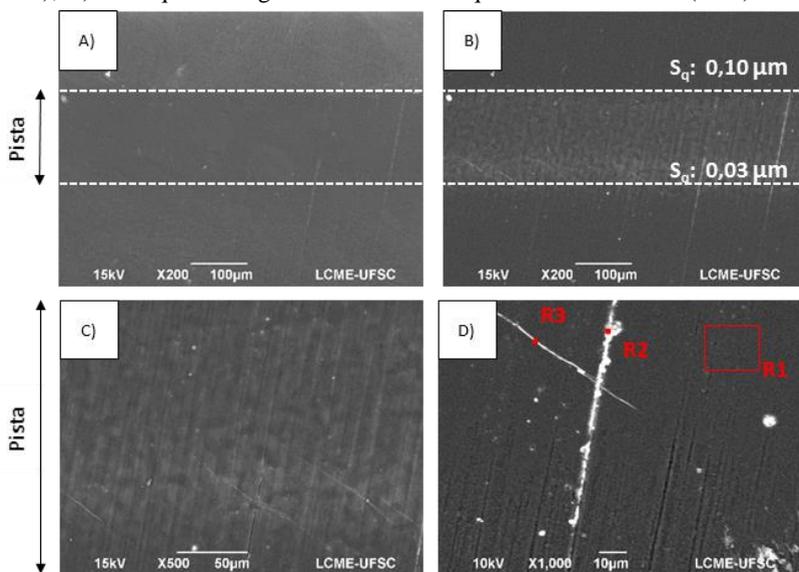


Fonte: Autoria própria

Na tentativa de identificar estas alterações de composição química que justificassem o menor coeficiente de atrito desta condição, foram obtidos espectros de EDS de diferentes regiões da pista de desgaste, destacadas na Figura 37-D. Os espectros são apresentados na Figura 38. A região 1 (R1) apresenta em sua composição uma predominância de carbono e baixo teor de silício, não se diferenciando dos espectros obtidos fora da pista de desgaste (referência). Isto sugere que nesta região houve pouca ou nenhuma interação durante o contato tribológico.

As composições químicas nas regiões de sulcos (R2) e trincas (R3) apresentaram um aumento no teor de silício em relação às regiões fora da pista de desgaste (referência), além de apresentarem oxigênio em sua composição. Os maiores teores de silício estão relacionados com exposição da intercamada, citada anteriormente, que compõe os filmes de DLC formados. Já a presença de oxigênio nestas regiões é oriunda da interação com a atmosfera dos ensaios.

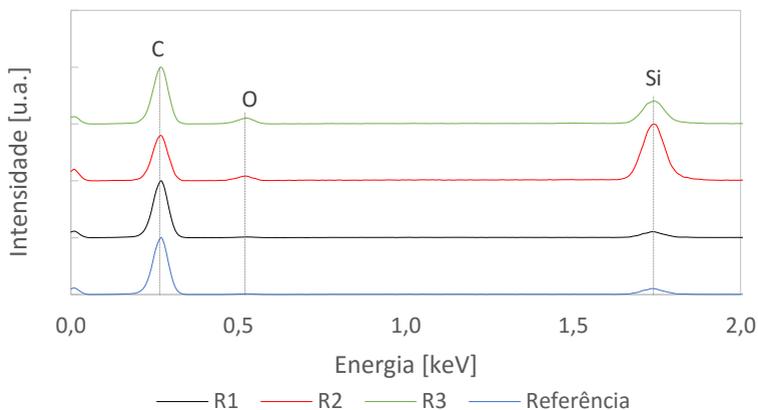
Figura 37: Imagens obtidas por MEV das pistas de desgaste da superfície *Lisa*. A) Imagem de elétrons secundários (SE); B, C) Imagens de elétrons retroespalhados (BSE); D) Destaque das regiões onde a análise química foi realizada (BSE).



Fonte: Autoria própria

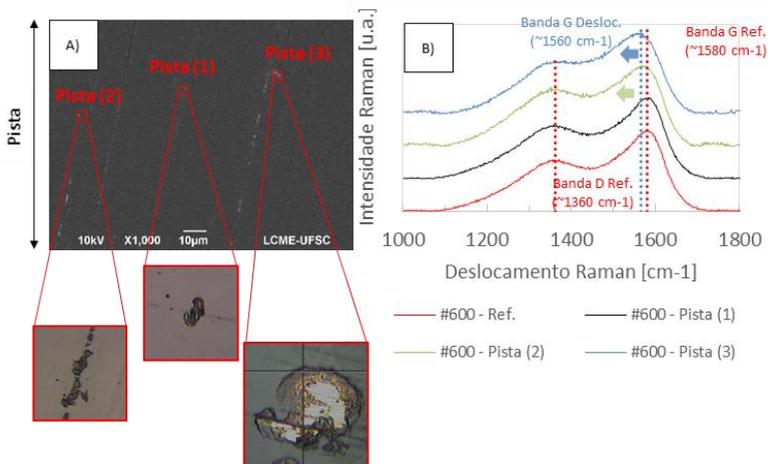
Na tentativa de identificar alterações nas ligações químicas dos filmes nas características induzidas ao longo do teste tribológico interrompido, foram avaliados os espectros Raman em diferentes regiões da pista de desgaste da amostra *Lisa* (Figura 39). É possível identificar regiões dentro da pista de desgaste onde o espectro apresentou alteração em relação àquele obtido na superfície virgem (#600 - *Ref*). Nas regiões #600 – Pista (2) e (3) a posição da banda G foi deslocada para a esquerda, além da de apresentarem aumento na relação  $I(D) / I(G)$ . O deslocamento da posição da banda G para valores menores está relacionado ao aumento do grau de desordem do filme (ROBERTSON, 2002).

Figura 38: Espectros de composições químicas da pista da condição *Lisa*.



Fonte: Autoria própria

Figura 39: A) Posição de análise Raman; B) Espectros de deslocamento Raman em diferentes regiões da pista de desgaste dos ensaios de durabilidade interrompidos na superfície *Lisa*.



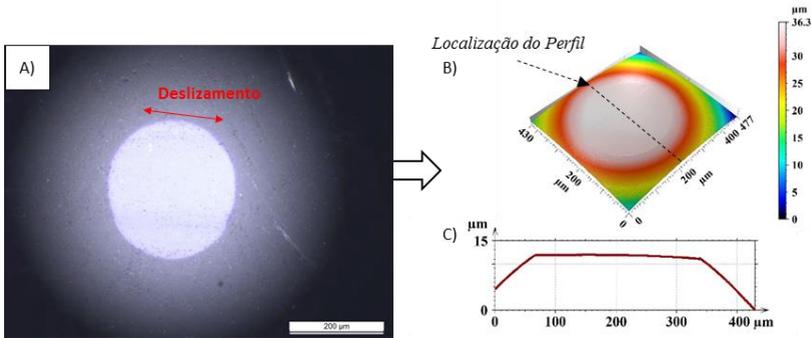
Fonte: Autoria própria

Já o aumento da intensidade da banda D, consequentemente aumentando a proporção  $I(D)/I(G)$ , está associado à formação de um maior número de *clusters* aromáticos com modo vibracional elevado

(FERRARI; ROBERTSON, 2000). Assim é coerente afirmar que o contato tribológico induziu a formação de filmes mais desordenados para as topografias pertencentes às superfícies *Lisas* (#600, #2000 e *Polida*).

Com intuito de encontrar mais evidências que auxiliem a compreensão da diferença entre os resultados tribológicos observados nas duas famílias, os contra-corpos dos ensaios interrompidos também foram caracterizados. Após os ensaios as esferas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram limpas com acetona em ultrassom por 10min. Na Figura 40 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica, por interferometria e o perfil da esfera testada contra a amostra *Rugosa* na região do contato. Observa-se a formação de um platô, gerado pelo intenso desgaste durante o contato tribológico.

Figura 40: Esfera testada contra a amostra *Rugosa*. A) Imagem de MO; B) Topografia; C) Perfil da região desgastada.



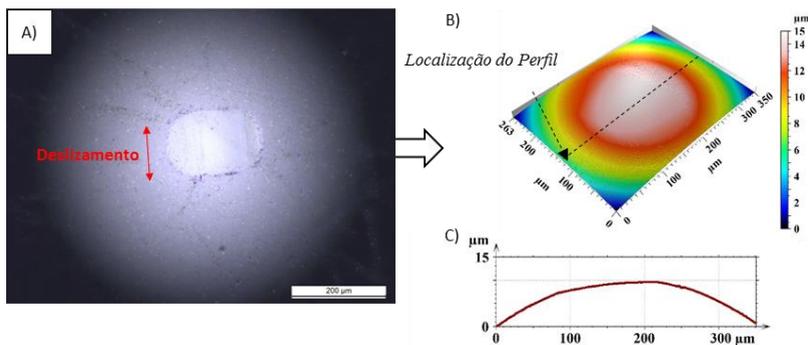
Fonte: Autoria própria

Ao se analisar as imagens e perfil do contra-corpo testado contra a superfície *Lisa* (Figura 41), nota-se que o desgaste foi brando quando comparado com a esfera da condição *Rugosa*. Resultados semelhantes foram observados nos estudos de Suzuki *et al.* (2010), onde um desgaste mais intenso foi observado na superfície do contra-corpo testados com amostras de DLC apresentando rugosidade elevada.

Para identificar a possível formação de tribocamada nos contra-corpos, as esferas foram analisadas por espectroscopia *Raman*. Na Figura

42 são apresentadas a região de análise (Figura 42-A) e um espectro *Raman* representativo do contra-corpo da amostra *Rugosa* (Figura 42-B). O espectro não apresenta nenhuma banda característica de materiais a base de carbono, não sendo possível identificar nenhuma evidência de formação de tribocamada.

Figura 41: Esfera testada contra a amostra *Lisa*. A) Imagem de MO; B) Topografia; C) Perfil da região desgastada.

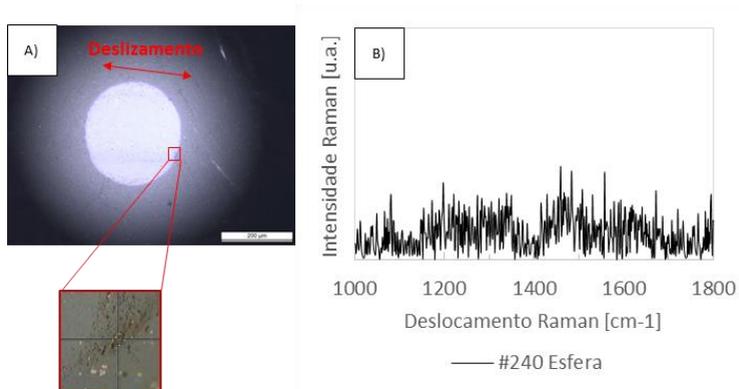


Fonte: Autoria própria

Na Figura 43 são apresentadas as regiões de análise e os espectros de deslocamento *Raman* da esfera testada contra a superfície *Lisa*. Uma vez que as bandas D e G estão presentes no espectro, e a única fonte de carbono do sistema tribológico ser o próprio filme de DLC, é coerente afirmar que ocorreu a transferência de material da amostra para a esfera. Ao se analisar as características do espectro, observa-se o material transferido não apresenta uma alteração significativa do índice  $I(D)/I(G)$ , que variou entre 67-70% (referência 64%).

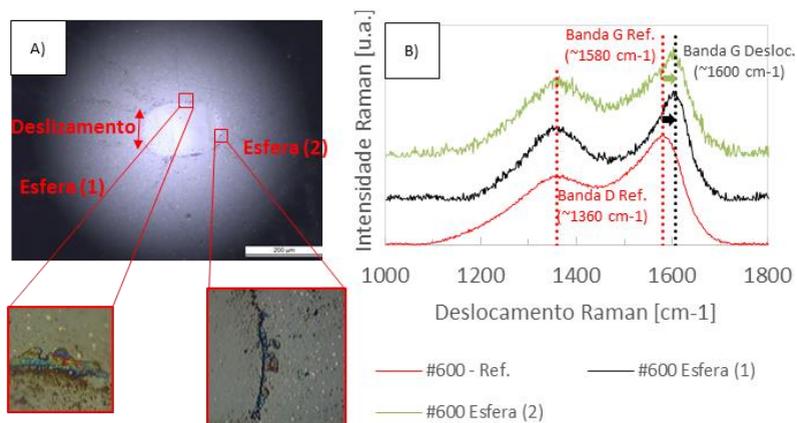
Porém a posição da banda G variou significativamente, centrando-se em aproximadamente  $1600\text{cm}^{-1}$ . Segundo Ferrari e Robertson (2004) o aumento do deslocamento da banda G está normalmente associado a grafitação, a qual pode ocorrer durante o contato tribológicos de filmes de DLC.

Figura 42: Contra-corpo da superfície *Rugosa*, após limpeza: A) Imagem da esfera obtida por MO, região da análise *Raman* destacada; B) Espectro de deslocamento *Raman*.



Fonte: Autoria própria

Figura 43: Contra-corpo da superfície *Lisa*, após limpeza: A) Imagem da esfera obtida por MO, regiões da análise *Raman* destacadas; B) Espectros de deslocamento *Raman*.



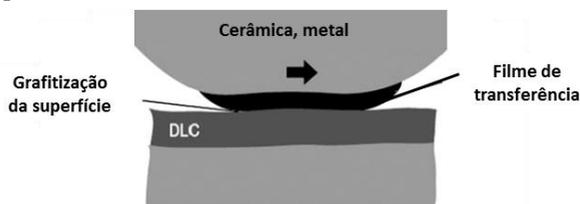
Fonte: Autoria própria

Os estudos de Holmberg et al. (2007) descrevem o mecanismo de desgaste comumente observado em amostras revestidas com DLC ( $Ra \approx 0,01-0,1\mu\text{m}$ ) testadas com contra-corpos cerâmicos ou metálicos, em

ensaios a seco realizados ao ar. Primeiramente ocorre o alisamento das asperidades das topografias seguido de uma transferência de material para a superfície do contra-corpo, conforme representado na Figura 44.

Tanto na superfície do DLC quanto material transferido, a grafitação do carbono pode ser observada, o que resulta na diminuição da resistência ao cisalhamento dentro dos planos  $sp^2$  e, conseqüentemente, a redução do coeficiente de atrito. Holmberg *et al.* (2007) sugerem também que em alguns casos a rugosidade elevada pode inibir a grafitação e elevados coeficientes de atrito podem ser observados.

Figura 44: Representação do contato tribológico entre filmes de DLC e contra-corpos ceramicos ou metálicos a seco e ao ar, com  $Ra \approx 0,01-0,1\mu m$ .



Fonte: Adaptado de Holmberg *et al.* (2007)

Estas conclusões vão ao encontro dos resultados obtidos neste trabalho. Assim, é coerente sustentar as seguintes hipóteses para justificar o comportamento explicar o comportamento (Figura 32) das famílias analisadas:

- **Rugosas ( $S_q \approx 0,1 - 0,2 \mu m$ )**  
Composta pelas condições *Retificada* e #240. Não foi identificada a presença de tribocamada nem na amostra nem no contra-corpo. Foi observado um desgaste brando dos filmes, e um desgaste severo nos contra-corpos. Assim, o mecanismo de destruição da tribocamada predomina em relação à sua formação, resultando em coeficientes de atrito variando entre 0,08 e 0,10.
- **Lisas ( $S_q \approx 0,05 - 0,1 \mu m$ )**  
Composta pelas condições #600, #2000 e *Polida*. Após os testes tribológicos identificou-se no contra-corpo a

presença de uma pequena parcela de material rico em carbono grafitizado (facilmente cisalhável). Este material é responsável pela redução no coeficiente de atrito (0,04-0,06). Apesar deste material ter sido evidenciado apenas nas extremidades do contato, não foi possível identificá-lo na área central da região do contato. Entretanto, observa-se na Figura 37-B na superfície da amostra uma alteração na composição, sugerindo a presença de uma tribocamada homogeneamente dispersa ao longo da pista. Esta tribocamada permanece estável durante longas distâncias de deslizamento (~200m), ou seja, a sua taxa de formação é maior que sua destruição, sustentando a permanência do sistema tribológico em regime de lubricidade.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo permitem concluir que:

- A espessura, propriedades mecânicas e natureza das ligações químicas dos filmes de DLC independem da topografia do substrato;
- Substratos com rugosidade inicial mais refinada resultam em filmes menos aderidos. Este resultado está associado principalmente com o aumento ancoramento mecânico entre as superfícies do revestimento;
- A nitretação a plasma seguida da deposição de DLC resultou em dois grupos de amostras em relação às características topográficas e o desempenho tribológico:
  - **Rugosas** (*Retificada e #240*)  
Substratos com rugosidade  $S_q > 0,17\mu\text{m}$  apresentaram pouca alteração com o tratamento a plasma. Os coeficientes de atrito medidos nos ensaios tribológicos destas condições foram da ordem de 0,09;
  - **Lisas** (*#600, #2000 e Polida*)  
Nestas condições a alteração topográfica causada pelo processo CHI® foi bastante representativa -  $S_q$  dos substratos entre 0,01 e 0,06 $\mu\text{m}$ , enquanto os valores medidos nas superfícies dos filmes variaram entre 0,08 a 0,10 $\mu\text{m}$ . O coeficiente de atrito destes sistemas tribológicos foi da ordem de 0,05;

- Superfícies de DLC com rugosidade ( $S_q$ ) da ordem de 0,17-0,23 $\mu\text{m}$  inibem a transferência de material das amostras para os contra-corpos, resultando coeficientes de atrito mais elevados;
- Uma vez que o tratamento à plasma altera significativamente as topografias para superfícies com  $S_q < 0,06\mu\text{m}$ , não é necessário refinar o acabamento superficial do substrato além deste limiar para se obter componentes revestidos com DLC que resultem em coeficientes de atrito da ordem 0,05 nas condições testadas.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar isoladamente o efeito da nitretação e da deposição nas topografias das superfícies;
- Avaliar a influência da topografia do substrato na adesividade dos filmes de DLC via indentação Rockwell-C, especificamente entender a provável causa de as amostras *Polidas* apresentarem menor área deslocada que as amostras #2000;
- Avaliação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito em ensaios tribológicos de carga constante nas superfícies nas condições #240 e #600, e análise das possíveis formações de tribocamadas nas superfícies das amostras.

## REFERÊNCIAS

BOBBI, M. S.; BISWAS, S. K. Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 11, p. 3227–3233, 1998.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 8, p. 1–14, 2005.

CASIRAGHI, C.; PIAZZA, F.; FERRARI, A. C.; GRAMBOLE, D.; ROBERTSON, J. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 1098–1102, 2005.

CASIRAGHI, C.; PIAZZA, F.; FERRARI, A. C.; GRAMBOLE, D.; ROBERTSON, J. Bonding in Hydrogenated Diamond-like Carbon by Raman Spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 1098–1102, 2005.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. 1st ed. 1980.

DALIBON, E. L.; CHARADIA, R.; CABO, A.; TRAVAIROLDI, V.; BRÜHL, S. P. Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 735–740, 2013. Elsevier B.V.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Solid Lubricant Coatings: Recent Developments and Future Trends. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 389–397, 2004.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films**. Boston, MA: Springer US, 2008.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 18, p. R311–R327, 2006.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of

amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004.

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

GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221–234, 2012. Elsevier.

HOLMBERG, K.; MATHEWS, A. Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions. **Thin Solid Films**, v. 253, n. 1-2, p. 173–178, 1994.

HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; et al. Residual stresses in TiN, DLC and MoS<sub>2</sub> coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour. **Wear**, v. 267, n. 12, p. 2142–2156, 2009.

HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; WALLIN, K. Friction and wear of coated surfaces — scales, modelling and simulation of tribomechanisms. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 1034–1049, 2007.

HUTCHINGS, I. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. 4th ed. Edward Arnold, 1992.

JIANG, J.; ARNELL, R. . The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings. **Wear**, v. 239, n. 1, p. 1–9, 2000.

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

KLEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; PAVANATI, H. C.; et al. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 70–81, 2013.

LEACH, R.; LEIGH BROWN, X. J.; BLUNT, R.; MIKE CONROY, D. M. Guide for the Measurement of Smooth Surface Topography using Coherence Scanning Interferometry. **Manual**, , n. 108, p. 56, 2008.

MALISKA, A. .; PAVANATI, H. .; KLEIN, A. .; MUZART, J. L. . The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 352, n. 1-2, p. 273–278, 2003.

MALISKA, A. M.; OLIVEIRA, A. M.; PAVANATI, H. C.; DRAGO, V.; KLEIN, A. N. **Caracterização da camada superficial obtida por nitretação Gasosa e por plasma em ferro puro sinterizado**. Curitiba, 1998.

MARTINU, L. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings. **Handbook of Deposition ...**, p. 392–465, 2010.

MELLO, J. D. B. DE; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. **Tribology International**, v. 39, n. 8, p. 769–773, 2006.

MELLO, J. D. B. DE; BINDER, R.; DEMAS, N. G.; POLYCARPOU, A. A. Effect of the actual environment present in hermetic compressors on the tribological behaviour of a Si-rich multifunctional DLC coating. **Wear**, v. 267, n. 5-8, p. 907–915, 2009.

MIYOSHI, K. **Solid Lubrication, Fundamentals and applications**. Cleveland, Ohio: Marcel Dekker, Inc., 2001.

MORI, H.; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon–Si coatings and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 2-3, p. 224–229, 2002.

MORSHEDE, M. M.; MCNAMARA, B. P.; CAMERON, D. C.; HASHMI, M. S. J. Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film

on 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 541–545, 2003.

OHANA, T.; SUZUKI, M.; NAKAMURA, T.; TANAKA, A.; KOGA, Y. Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 11-12, p. 2211–2215, 2004.

OLIVER, W. .; PHARR, G. . Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation Advances in understanding and refinements to methodology. **Materials Research Society**, v. 19, n. 1, p. 3–20, 2004.

POLAKI, S. R.; KUMAR, N.; GANESAN, K.; et al. Tribological behavior of hydrogenated DLC film : Chemical and physical transformations at nano-scale. , v. 339, p. 105–113, 2015.

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

SHIOGA, P. H. T. **Efeito de condições de nitretação iônica na topografia de superfície e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono**, 2013. Universidade Federal de Santa Catarina.

STOUT, K. J. **Development of methods for the characterisation of roughness in three dimensions**. Penton Press, 2000.

SUZUKI, A.; AIYAMA, Y.; TOKORO, M.; SEKIGUCHI, H.; MASUKO, M. Friction and wear characteristics of hydrogenated diamond-like carbon films formed on the roughened stainless steel surface. **Wear**, v. 269, n. 1-2, p. 118–124, 2010. Elsevier B.V.

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

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 481–485, 2003.