

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

Milena Vellanga Barbosa

**METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
TRIBOCAMADA**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito para a
obtenção do grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de
Mello

Co-orientadora: Dr^a. Gisele Hammes

Florianópolis 2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Barbosa, Milena
Metodologia de caracterização físico-química de
tribocamada / Milena Barbosa ; orientador, José Daniel
Biasoli de Mello ; coorientadora, Gisele Hammes. -
Florianópolis, SC, 2014.
73 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. tribologia. 3.
Espectroscopia Raman. 4. Espectroscopia de emissão óptica
por descarga luminescente. 5. DLC. I. Biasoli de Mello,
José Daniel. II. Hammes, Gisele. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

“Felicidade é quando o que você pensa, o que você diz e o que você faz estão em harmonia”

Mahatma Gandhi

Aos meus pais, Climério e Carmen
ao meu irmão Victor
a minha avó Anita
e aos meus amigos

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Daniel Biasoli de Mello pela dedicação na orientação deste trabalho, prestatividade e pelos conhecimentos transmitidos.

A Gisele Hammes por sua competente co-orientação.

Aos membros da banca, Valderes Drago, Walter Lindolfo Weingaertner e Henara Lilian Costa, pela colaboração e pelas contribuições feitas a este trabalho

Aos colegas e amigos de trabalho do LabMat pela boa companhia, convivência e por todo o auxílio dado no decorrer das pesquisas Thiago, Rafa, Gustavo, Diego, Kah, Deise, Pri, Nilda, Ita, Giaca, Soprano, Pedro, Darabas, Fred, Paulo, Shioguinha, Julia, Kelen, Julivan, Stephan, Eduardo, Thiago loiro, Diego, Clarisse e, em especial, ao Cristiano e ao professor Klein pelo profissionalismo e pela confiança.

Aos amigos do Mössbauer Racing Team (MRT) Vitão, Ninja, Scary, Miguel, Ian e Rafa Calouro, pelos momentos de descontração, cafés e amendoins.

A empresa Whirlpool S. A. e a FEESC pelo financiamento do projeto que proporcionou a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que proporcionou a realização deste mestrado, em especial o professor Antônio Pedro Novaes de Oliveira, coordenador, e o servidor Rogério Antônio Campos.

Ao povo brasileiro que através da CAPES proveram o incentivo financeiro.

A todos os meus amigos que contribuíram com bons momentos durante este período.

Em especial, a minha família, meu pai, Climério Nogueira Barbosa Neto, minha mãe, Carmen Isabel Dias Vellanga Barbosa, meu irmão Victor Vellanga Nogueira Barbosa e minha nonna Anita Dias Vellanga por todo apoio, amor e carinho.

A Deus.

RESUMO

Os contatos tribológicos ocorrem em uma grande parcela de sistemas mecânicos e são parte importante destes. A interação tribológica pode modificar as condições iniciais do sistema, alterando as características dos materiais em contato: uma camada, com propriedades físico-químicas, mecânicas e morfológicas completamente diferentes do par tribológico pode ser formada na interface deslizante, e esta passa a ditar o comportamento tribológico. A caracterização desta tribocamada é de suma importância para a total compreensão do fenômeno tribológico. Entretanto, os desafios enfrentados para a caracterização de tribocamadas têm impedido um grande avanço neste campo. Suas diminutas dimensões e sua descontinuidade impedem sua caracterização física e química por métodos usuais. Este trabalho tem como intuito desenvolver uma metodologia de caracterização da tribocamada, com foco em propriedades físico-químicas, via técnicas como Micro-Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES). Com o propósito de tornar viáveis as análises de GDOES, os testes tribológicos com movimento alternante foram realizados com uma configuração cilindro-plano. Esta consiste em um cilindro revestido com Carbono tipo diamante que desliza sem rolar sobre uma superfície plana de aço inoxidável AISI 304 em atmosfera de gás refrigerante R134-a. Para investigar a formação e a evolução da tribocamada, ensaios com forças normais e diferentes tempos de ensaio foram realizados. Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar diferentes estágios desta evolução. As espectroscopias Raman realizadas na área limitada pela marca de desgaste, após os ensaios tribológicos, apontam para a formação de uma tribocamada óxida. Este resultado é corroborado pelas análises via GDOES, técnica que ainda fornece informações sobre a influência do tempo de ensaio na espessura da tribocamada. A influência da atmosfera do ensaio no comportamento tribológico também foi estudada.

Palavras-chave: Tribocamada; Espectroscopia Raman; Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente; DLC, Aço inoxidável AISI 304.

ABSTRACT

Tribological interactions can modify the initial conditions of the system. For example, a layer with different physico-chemical, mechanical and morphological properties of the tribological pair, may be formed at the sliding interface, and it passes to dictate the tribological behavior. Characterization of this tribocamada is of huge importance for a complete understanding of tribological phenomena. However, its diminutive dimensions and discontinuity hinders their characterization by usual methods. This work aims to develop a methodology for characterizing tribolayer, with a focus on physico-chemical properties, through techniques such as Micro-Raman Spectroscopy and Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES). In order to make the GDOES analysis possible, a cylinder-on-plan geometry was adopted for reciprocating tribological tests, in which a cylinder coated with Diamond-Like Carbon (DLC) slides without rolling on a flat surface of stainless steel AISI 304 under refrigerant R134-a atmosphere. To study the formation and evolution of tribolayers, tests with different loads and time durations were done. The use of scanning electron microscopy enabled to visualize different stages of this evolution. Raman spectroscopy performed inside the wear tracks after tribological tests showed the formation of an oxide tribolayer. This result is corroborated by GDOES analysis, which also provides information on the influence of test duration on tribolayer thickness. The influence of the atmosphere tribological behavior was also studied.

Keywords: Tribolayer; Raman spectroscopy; Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy; DLC; AISI 304 steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Transporte de um colosso egípcio a cerca de 1900 A.C	1
Figura 2: Diagrama ternário de classificação de DLCs	3
Figura 3: Processo tribológico entre duas superfícies	4
Figura 4: (a) Variação da espessura da tribocamada formada em situações reais em função do tempo de contato. (b) Microscopia eletrônica da tribocamada formada após 1000h de contato.....	7
Figura 5: Resolução lateral e de profundidade de diferentes técnicas de caracterização... ..	8
Figura 6: Representação esquemática de funcionamento do GDOES	9
Figura 7: Diagrama esquemático do Efeito Raman.....	10
Figura 8: Esquema da configuração tribológica	15
Figura 9: Configuração de processamento em reator a plasma	15
Figura 10: Diferentes geometrias utilizadas para a deposição do filme de DLC. a) sem anel de proteção; b) com o anel; c) suporte inteiro	16
Figura 11: Rota de processamento das amostras de aço inoxidável 304.....	18
Figura 12: Tribômetro AMTI com a câmara de ensaio fechada e aberta, respectivamente.	19
Figura 13: Representação esquemática do suporte para (a) contra-corpo (b) corpo e (c) corpo e contra-corpo.....	20
Figura 14: Repetibilidade dos ensaios com carga de 150N e tempo de 120 min.....	21
Figura 15: amostra com 3 análises de GDOES realizadas.	23
Figura 16: Projeção axonométrica típica das amostras de aço inoxidável AISI 304 após o polimento.....	25
Figura 17: Valores de S_q das amostras em torno da linha média.....	25
Figura 18: Perfil topográfico do contra-corpo.....	26
Figura 19: Coeficiente de atrito em função do tempo para as diferentes cargas aplicadas.	26
Figura 20: Microscopia óptica das áreas de contato para ensaio realizados com carga de 300N e 100 s de ensaio: (a) contra-corpo - DLC e (b) amostra de AISI 304	27
Figura 21: Coeficiente de atrito em função do tempo para as diferentes cargas aplicadas.	28

Figura 22: Projeção axonometrica típica das amostras de aço inoxidável AISI 304 após 250s de ensaio com carga de 150N aplicada sobre o contrapar revestido com DLC.....	29
Figura 23: Coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio para os diferentes tempos.....	30
Figura 24: Coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato em função do tempo. (a) 15min.; (b) 30min.; (c) 60 min. e (d) 120min.....	31
Figura 25: Imagens de MEV com elétrons retroespalhados das pistas de desgaste para os diferentes tempos de ensaio. (a) 15 min.; (b) 30 min.; (c) 60min. e (d)120min.....	32
Figura 26: Análise de EDS (a) Aço Inoxidável AISI 304 (b) tribocamada (c) DLC	33
Figura 27: Espectro Raman do DLC depositado no contra-corpo.	34
Figura 28: Espectro Raman com deconvolução das bandas D e G	34
Figura 29: Microscopia óptica das pistas de desgaste com indicação dos pontos onde foram realizadas as espectroscopias Raman. As amostras correspondem a ensaios tribológicos de: (a) 15 min.; (b) 30 min.; (c) 60min.; (d) 120min.....	35
Figura 30: Espectros Raman das análises realizadas sobre as pistas de desgaste para os diferentes tempos de ensaio tribológico.	36
Figura 31: Comparação do espectro Raman entre a Cromita e a tribocamada formada na pista de desgaste.	37
Figura 32: Espectro Raman da tribocamada obtida no ensaio com Argônio.	38
Figura 33: Coeficiente de atrito dos ensaios realizados em atmosfera de Argônio e R134-a	39
Figura 34: Análise via GDOES. Espectros obtidos na pista no ensaio tribológico com duração de 120min. (a) 2D (b) projeção em 3D.	40
Figura 35: Perfis de concentração do oxigênio e ferro normalizados para os ensaios dentro e fora das pistas de desgaste. (a) 15min.; (b) 30min.; (c) 60min. e (d) 120min..	41
Figura 36: Perfil de concentração do cromo (a) fora e (b) dentro da pista.....	41
Figura 37: perfis de concentração do carbono para os diferentes tempos de ensaio tribológico. (a) fora e (b) na pista.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros utilizados nos ensaio tribológicos.....	20
Tabela 2: Parâmetros utilizados nos ensaio tribológicos.....	21
Tabela 3: Parâmetros utilizados nas análises via GDOES	22
Tabela 4: Média e desvio padrão do coeficiente de atrito para os ensaios com diferentes cargas.....	30
Tabela 5: Resumo dos resultados do espectro Raman do filme de DLC	35
Tabela 6: Resumo dos valores obtidos dos espectros Raman dentro da pista de desgaste.....	36
Tabela 7: Valor tabelado e valor medido via GDOES para a composição do aço inoxidável AISI 304	40

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ϕ	Diâmetro
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
AES	Espectroscopia de Elétrons Auger
BSE	Elétrons Retroespalhados
DLC	Carbono tipo-Diamante
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
GDOES	Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente
h	Altura
I_D	Intensidade relativa da banda D
I_G	Intensidade relativa da banda G
LabMat	Laboratório de Materiais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
S_q	Rugosidade superficial quadrática média
ToF-SIMS	Espectrometria de Massa por Ionização Secundária por Tempo de Voo
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.1 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE TRIBOCAMADA	6
1.1.1 Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente	7
1.1.2 Espectroscopia Raman	10
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO PRIMÁRIO	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	18
3.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	19
3.3 CARACTERIZAÇÕES	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	25
4.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	26
4.2.1 Influencia da carga aplicada	26
4.2.2 Influencia do tempo de ensaio	30
CONCLUSÕES	43
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
BIBLIOGRAFIA	47

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Tribologia é definida como sendo a ciência e a tecnologia da interação entre superfícies em contato com movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas (JOST, 1966). Esta área de estudos integra campos da física, química, engenharia mecânica e engenharia de materiais afeitos a lubrificação, atrito e desgaste.

O envolvimento da humanidade com desafios tribológicos é de longa data, como por exemplo, a invenção da roda e os primeiros sistemas lubrificados que utilizavam gordura animal e água como lubrificantes (Figura 1) (ARNELL et al., 1991).

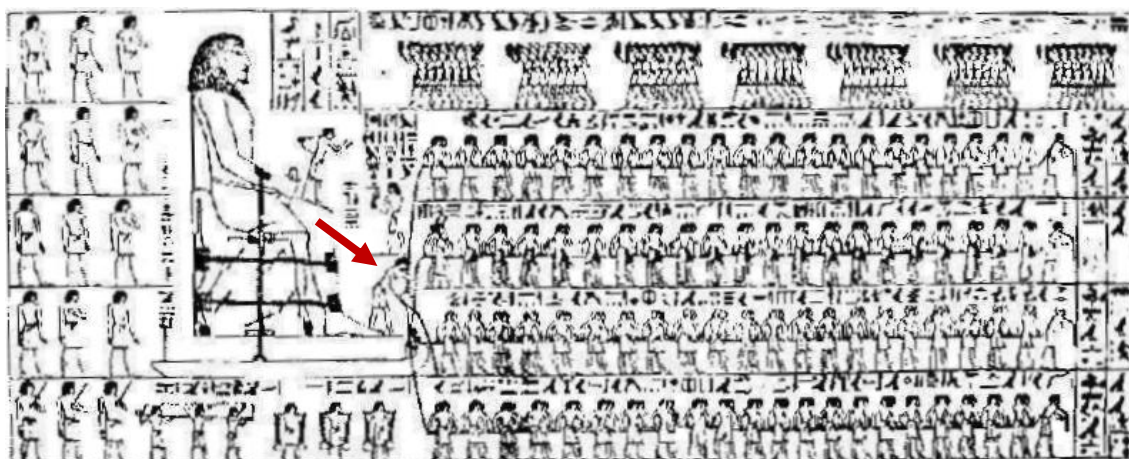


Figura 1: Transporte de um colosso egípcio a cerca de 1900 A.C
*Fonte: (Arnell et al., 1991)

A lubrificação tem o intuito de reduzir o atrito e o desgaste entre superfícies com movimento relativo entre si. Um filme de outro material é introduzido entre estas superfícies objetivando a formação de uma camada lubrificante, que pode se encontrar na fase gasosa, líquida e sólida, ou ser uma mistura destas fases. Em ordem crescente de desgaste estão os regimes de lubrificação hidrodinâmico, misto, elasto-hidrodinâmico e limite. Os dois últimos são responsáveis por quase todo o desgaste gerado (HUTCHINGS, 1992).

Em algumas circunstâncias, o desgaste pode ser benéfico, como é o caso de amaciamento de peças, para produzir condições de operação próximas à ideal. Outro efeito benéfico é o caso da usinagem, na qual se objetiva a retirada de material proposadamente. Entretanto, em geral, o desgaste não é desejado, como no caso de máquinas operando em condições ótimas de ajustes. Nestas máquinas, o desgaste

progressivo aumenta as folgas. Com isto, os sistemas começam a vibrar, surgem ruídos, os ajustes podem ser perdidos e, com o decorrer do tempo, elas podem falhar (HUTCHINGS, 1992). Estas falhas levam a grandes perdas econômicas pela necessidade de substituição de peças bem como a perda de rendimento do próprio sistema.

Além do desgaste, sempre que duas superfícies em contato se movimentarem, uma em relação à outra, ocorrerá uma dissipação de energia, que é a resistência ao movimento representada pelo coeficiente de atrito. Esta dissipação de energia resulta em calor, vibração e ruído.

Anualmente a operação e reparação de máquinas consomem, devido ao atrito e ao desgaste, um terço da energia gerada no mundo e até 25% dos metais utilizados (ALBAGACHIEV et al., 2008). Além disto, o esgotamento de combustíveis e lubrificantes de origem fóssil, a competitividade econômica e as preocupações ambientais têm impulsionado a necessidade de explorar diferentes possibilidades para atingir menor atrito e desgaste com lubrificação reduzida, ou até mesmo nula. Estima-se que de 1 a 5% do Produto Nacional Bruto (PNB) poderia ser economizado com aplicações de melhores práticas tribológicas (CZICHO, 2010).

Uma das alternativas para melhorar o desempenho tribológico é a deposição de revestimentos protetores sobre os componentes críticos (SEDLAČEK et al., 2008) (SVAHN et al.; 2003). Na indústria mecânica e particularmente na tribologia, a modificação da característica da superfície tem impacto significativo em desgaste e atrito (HUTCHINGS, 1992). Adicionalmente, as interfaces em contato têm que ser capazes de suportar as condições operacionais severas impostas pela tendência crescente de utilizarem-se menores tolerâncias e maiores velocidades de forma a obter maiores eficiências (SOLZAK; POLYCARPOU, 2006).

Dentre estes tipos de revestimentos, destaca-se o DLC – do inglês *Diamond-Like Carbon*, “carbono tipo diamante” – uma forma metaestável de carbono amorfo, com ligações sp^2 , sp^3 e também ligações carbono-hidrogênio. Estas ligações fornecem a esses materiais atrativas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, ópticas e tribológicas. (ROBERTSON, 2002).

Este revestimento possui diversas famílias que podem ser classificadas de acordo com um diagrama ternário (Figura 2). A estrutura do filme e suas propriedades são determinadas pelo teor de hidrogênio e a proporção relativa entre as hibridizações sp^2 e sp^3 de carbono (ROBERTSON, 2002).

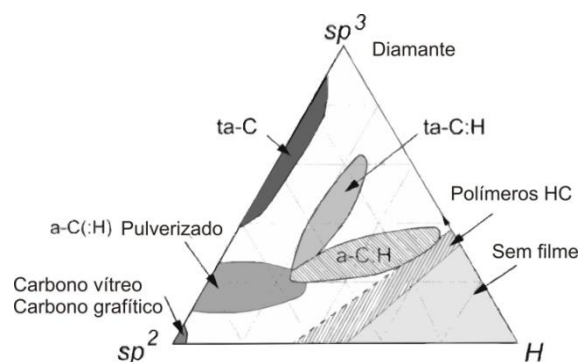


Figura 2: Diagrama ternário de classificação de DLCs
*Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

Os filmes de DLC podem ser depositados a temperaturas relativamente baixas, por diferentes técnicas. A diversidade nos métodos utilizados para a deposição de filmes de DLC oferece a flexibilidade para adaptar suas propriedades de acordo com as necessidades específicas e suas aplicações. As propriedades tribológicas do DLC abrangem uma vasta gama de valores, dependendo das condições de deposição, mas eles têm várias características em comum, como: baixo atrito, alta dureza, inércia química e um bom acabamento, o que torna este material de alto interesse tribológico (GRILL, 1999).

A resistência ao desgaste e o coeficiente de atrito a seco dos DLCs estão entre os mais baixos já alcançados. Por exemplo, em aplicações comuns (metal-DLC), o coeficiente de atrito pode chegar a 0,01 e a taxa de desgaste a 10^{-10} mm^3/Nm (ERDEMIR, 2004). São atualmente utilizados em diversas aplicações industriais, nas quais excelentes propriedades tribológicas e topográficas são fundamentais. Além disto, a alta resistência ao desgaste, corrosão e erosão tornam estes materiais fortes candidatos para a indústria de microeletrônica, ótica, transporte, biomédica e de refrigeração (OGURI; ARAI, 1991) (ERDEMIR, 2004) (DONNET; ERDEMIR, 2008) (de MELLO et al, 2009).

As características dos materiais antes do contato são de suma importância e funcionam como um ponto de partida para a análise do contato tribológico. Estas

características são: a geometria das superfícies (microscópica e macroscópica) dos corpos; a geometria relativa entre as duas superfícies (esfera-plano, côncavo-convexo); as propriedades dos materiais; o ambiente no qual o contato acontece, incluindo a temperatura, pressão, composição da atmosfera; e as condições de contato, dentre elas a velocidade e carga aplicada (HOLMBERG et al., 1998)

Porém, como uma função do tempo, o processo tribológico provoca alterações em ambas as geometrias e composições do material em contato, e isto resulta nos efeitos medidos: atrito, desgaste, temperatura, ruídos e comportamento dinâmico (Figura 3) (CZICHOS, 2010) (HOLMBERG et al., 1998). As interações existentes no contato possuem caráter sistêmico, evolutivo e irreversível (HAQUE et al, 2009).

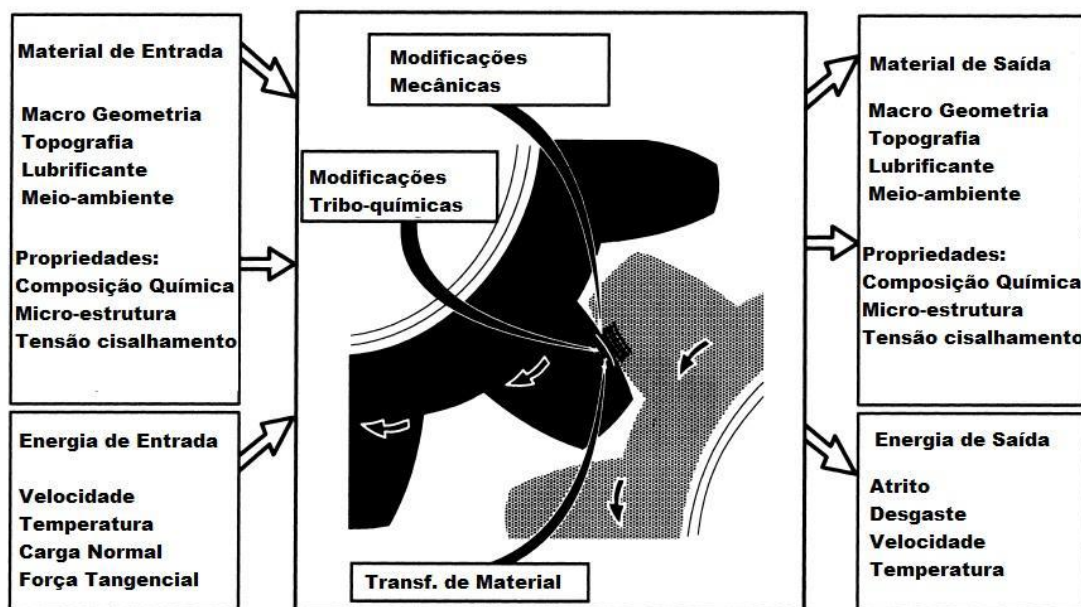


Figura 3: Processo tribológico entre duas superfícies
*Fonte: Adaptado de (HOLMBERG et al.; 1998)

Estas interações frequentemente geram novas estruturas cristalinas e materiais que formam a interface entre o par de deslizamento. A camada formada, *in situ*, no deslizamento entre os dois materiais, define as condições tribológicas. Ela desempenha um papel importante na determinação do atrito e do desgaste. Este novo material, designado por tribocamada, pode proteger ou contribuir para a degradação dos materiais em contato (BISWAS, 2000).

Os mecanismos de formação da tribocamada, e suas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas podem variar dependendo das propriedades dos

materiais em contato, ambiente, sistema mecânico imposto, tensão residual, além de ser sensível ao regime de lubrificação e tipo de lubrificante, e assim, afetar a tribologia global. Este processo é complexo, pois envolve simultaneamente atrito, desgaste e deformação mecânica em diferentes níveis e de diferentes tipos. Para uma melhor compreensão pode-se visualizar estes fenômenos em três diferentes escalas, que estão descritas abaixo (MATTHEWS et al., 1998).

- **Interações Macromecânicas**

Interações macroscópicas englobam os fenômenos de atrito e desgaste considerando os efeitos da distribuição de tensão no contato, as deformações elásticas e plásticas resultantes e a formação de partículas de desgaste que atuam de diversas maneiras no contato (HOLMBERG et al., 1998). Elas podem originar-se do ambiente circundante, ou serem geradas por diferentes mecanismos de desgaste.

A sua influência sobre atrito e desgaste pode ser considerável em algumas condições de contato, dependendo do diâmetro das partículas, da relação de rugosidade entre as superfícies e da relação de dureza do material do contato e da partícula solta (HOLMBERG, 1992).

- **Interações Micromecânicas**

Os fenômenos observados na escala macroscópica se originam de mecanismos que atuam na escala microscópica. Nesta escala, são verificadas a forma com que as tensões se distribuem pelas rugosidades, a geração e propagação de trincas na camada limite, e o mecanismo de formação de partículas de desgaste. Estas são cominuídas na interface, e misturadas, sob as grandes tensões dos contatos locais, com as partículas similares do contra-corpo. Caso as partículas se unam num aglomerado, pequenas partículas de um novo composto são formadas, com material de ambos os corpos. A contínua deformação, adesão e fratura destes aglomerados gera a tribocamada.

A relação de dureza, assim como a energia de superfície entre os corpos em contato, tem um efeito pronunciado sobre a taxa de desgaste dos mesmos. Apesar de não estabelecido quantitativamente, a relação de dureza deve se referir às propriedades locais e não do volume. Assim, a dureza da tribocamada, formada, *in situ*, pode ser um parâmetro crucial que controla a tribologia (HOLMBERG et al.; 1998).

- **Interações Triboquímicas**

As reações químicas que ocorrem nas superfícies de contato durante o deslizamento, e também durante os períodos entre os contatos repetidos, alteram a composição da camada limite próxima à superfície e as suas propriedades. Isto tem uma influência considerável sobre o atrito e o desgaste, pois estes são determinados pelas propriedades desta camada, em que fenômenos, como o cisalhamento da tribocamada posicionada entre as duas superfícies, ocorrem. A relação entre a velocidade da cinética de formação desta camada e seu desgaste é de suma importância, pois definirá se a camada irá proteger o material, desgastando-se mais lentamente que sua velocidade de formação, ou aumentar a taxa de desgaste, sendo desgastada mais rapidamente que sua velocidade de formação (GEE; JENNETT, 1995).

As reações químicas nas superfícies são fortemente influenciadas pelas altas pressões e pela temperatura, que nas regiões de contato pode ser superior a 1000°C (HOLMBERG et al., 1998).

1.1 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE TRIBOCAMADAS

O entendimento da tribocamada é de grande relevância, pois uma vez que ela se forma, as condições de contato são modificadas. Compreender os mecanismo e sua cinética de formação, evolução e estabilização são fundamentais para o entendimento do comportamento tribológico. Estudos neste sentido podem permitir que os materiais base sejam ajustados a fim de possibilitar a obtenção de tribocamadas específicas, com melhores desempenhos para dada situação. No entanto, este leque de possibilidades não é amplamente explorado atualmente, devido à dificuldade existente na caracterização de tribocamadas.

Os processos que ocorrem na interface envolvem modificações do material original, assim sendo, somente a caracterização preliminar ao teste dos materiais não é suficiente para prever o desempenho do conjunto.

Para compreender qual o papel desempenhado pelos fenômenos interfaciais no atrito e desgaste, é necessário aplicar uma variedade de ferramentas analíticas para examinar a interface desde a escala macroscópica até os contatos pontuais entre as rugosidades dos materiais. Algumas destas técnicas incluem: microscopia óptica,

interferometria, gravações de vídeo em alta-velocidade, espectroscopia (Raman, infravermelho) e resistividade elétrica do contato (CHUNG, 2011).

Através de microscopia eletrônica de varredura e interferometria óptica, um estudo recente mostrou a influência do tempo de contato em movimento relativo na espessura da tribocamada formada pelo par tribológico DLC e Aço inoxidável AISI 304 em situações reais (SALVARO et al., 2014).

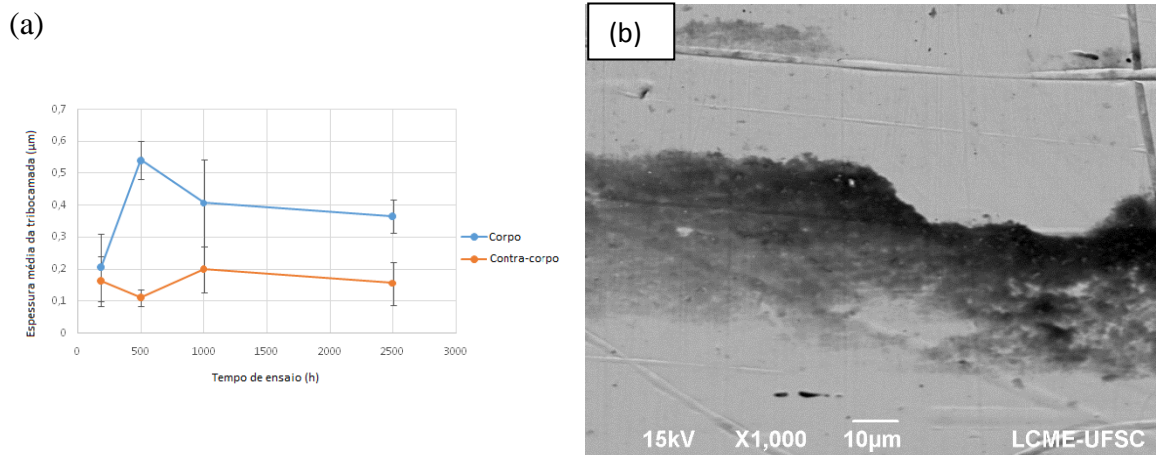


Figura 4: (a) Variação da espessura da tribocamada formada em situações reais em função do tempo de contato. (b) Microscopia eletrônica da tribocamada formada após 1000h de contato.

*Fonte: Adaptado de (SALVARO et al., 2014)

No presente trabalho, parâmetros tribológicos foram ajustados com o intuito de reproduzir estas tribocamadas. Então, foram utilizadas espectroscopia Raman e Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES) – do inglês: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – a fim de caracterizá-las física e quimicamente.

1.1.1 Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente

A Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente é uma técnica amplamente utilizada para a análise do perfil de profundidade de revestimentos e filmes finos. Por se tratar de uma análise rápida e capaz de identificar muitos elementos químicos, esta técnica concorre com as mais sofisticadas técnicas de análise de perfil como: ToF-SIMS –do inglês: *Time of Flight - Secondary ion mass spectrometry*–, AES –do inglês: *Auger electron spectroscopy*– e XPS –do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy*– (WILKE et al., 2011), porém requer uma maior área de análise Figura 5.

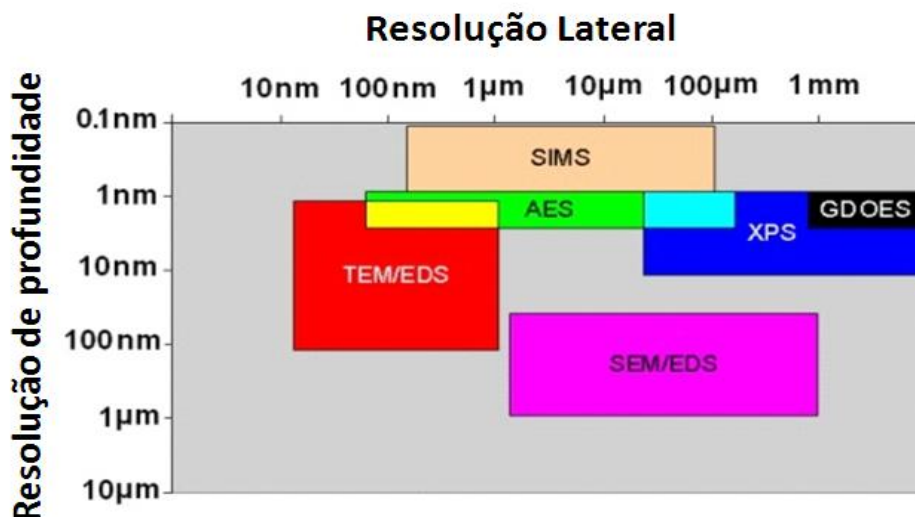


Figura 5: Resolução lateral e de profundidade de diferentes técnicas de caracterização
 *Fonte: Adaptado de (OLIVERO, 2009)

Essa técnica envolve a colisão de íons pesados de um gás nobre (geralmente Argônio) na amostra. A amostra é utilizada como um cátodo no aparelho e, com o impacto, partículas atômicas da amostra são arrancadas, e a energia transmitida a estas partículas na pulverização e no impacto subsequente com outros íons as leva a estados excitados. O estado de equilíbrio é estabelecido com a emissão espontânea de um fóton característico do elemento após alguns nano segundos. Estes fótons característicos são conduzidos à um espectrômetro de emissão óptica e determinadas linhas de espectros são selecionadas (WILKE et al., 2011), (PISONERO et al., 2006), (ROUT, 2007), (ESCOBAR et al., 2009). Com o uso de padrões de calibração são obtidos os valores absolutos de concentração das intensidades relativas das linhas do espectro (Figura 6).

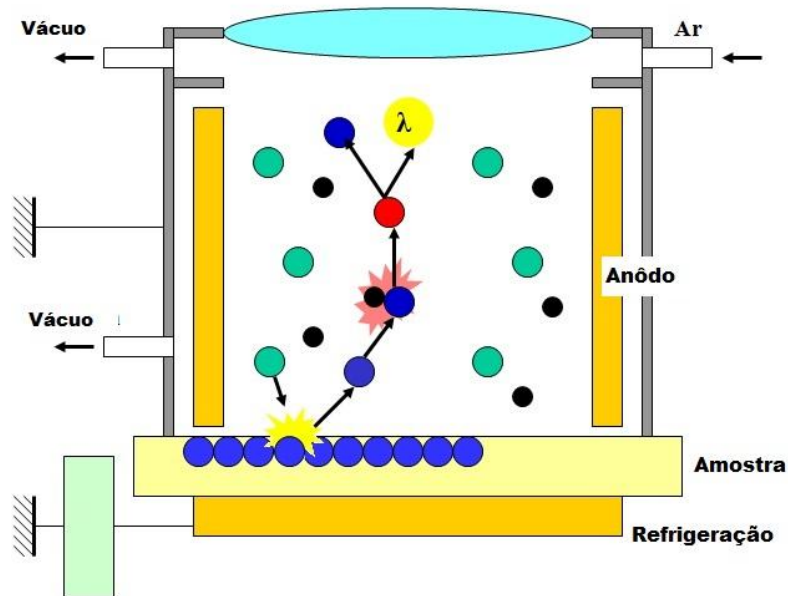


Figura 6: Representação esquemática de funcionamento do GDOES
 *Fonte: Adaptado de (OLIVERO, 2009)

A técnica GDOES permite fazer um levantamento qualitativo e quantitativo dos elementos químicos presentes no perfil da amostra, desde a sua superfície até uma profundidade de alguns décimos de milímetro, permitindo conhecer a localização dos elementos presentes neste perfil, com uma resolução de alguns nanômetros. Porém, o diâmetro do ânodo, que varia de 1 até 8 mm, é um fator limitante para a resolução lateral (WILKE et al., 2011), (PISONERO et al., 2006), (ROUT, 2007).

Através da espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente é possível ainda analisar peças de todos os materiais (metálicos, poliméricos e cerâmicos). Entretanto, até agora, nem todos os processos que ocorrem na descarga luminescentes são completamente entendidos. Existem interações que influenciam o sinal analítico e, portanto, podem levar a erros de interpretação nos espectros e perfis de profundidade. Estas influências podem ser vistas na presença de elementos leves, como: hidrogênio, carbono e oxigênio (WILKE et al., 2011) (BENGTSON, 2008) (BOGAERTS et al., 2002).

A caracterização via GDOES pode fornecer informações importantes para a compreensão da cinética de formação e evolução da tribocamada. Entretanto, não foram encontradas na literatura pesquisas que utilizem esta técnica para estudos de

tribocamadas. Este fato deve estar relacionado às dimensões, a não-continuidade e não-homogeneidade das tribocamadas e também às dimensões das pistas de desgaste frente à área necessária para esta análise. A caracterização por GDOES possui um grande potencial a ser explorado.

1.1.2 Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano Chandrashekhara Venkata Raman descobriu que quando um feixe de luz monocromático incide em uma superfície, 99,9% deste é espalhado sem nenhuma mudança no comprimento de onda. Entretanto, uma pequena parcela (1 a cada $10^6 - 10^8$ fótons) é dispersa inelasticamente, devido à interação da luz com a matéria. A alteração causada na sua frequência, por esta interação, é uma característica intrínseca do material analisado e independe do comprimento de onda incidente. A parcela de luz que manteve a mesma frequência da incidente não fornece qualquer informação sobre o material e é chamada de dispersão Rayleigh. Porém, a parcela dispersa inelasticamente pode revelar a composição molecular do material que está sendo estudado e ficou conhecida como dispersão Raman. O espalhamento Raman pode ainda ser classificado em dois subtipos: Stokes e anti-Stokes (Figura 7) (RAMAN; KRISHNAN, 1928) (TU; CHANG, 2012).

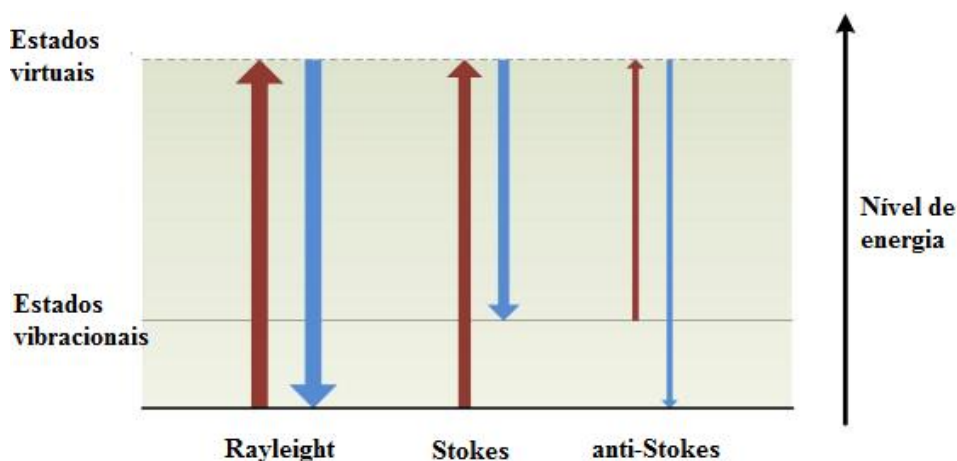


Figura 7: Diagrama esquemático do Efeito Raman
Fonte: Adaptado de (TU; CHANG, 2012)

A dispersão Stokes ocorre quando a molécula absorve energia do fóton incidente e vai a um estado excitado a partir de um estado de menor energia. Por outro lado, perturbações térmicas ou excitações externas anteriores, podem deixar a molécula em

um estado vibracional excitado antes de interagir com o fóton incidente, resultando no espalhamento anti-Stoke, de tal modo que a molécula liberta energia mediante a interação com o fóton incidente e, subsequentemente, regressa para um estado de energia mais baixo. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e esta frequência de vibração permite descobrir como esses átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente (DAS; AGRAWAL, 2011) (TU; CHANG, 2012).

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências, as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamado de espectro Raman (FARIA, 1997).

A espectroscopia Raman é uma técnica rápida e não-destrutiva utilizada para a identificação de minerais e substâncias orgânicas. Uma vez identificados os minerais, sabe-se as fórmulas químicas e os arranjos dos átomos dentro deles. Assim, podemos saber se o mineral era um carbonato, sulfato, fosfato, silicato, óxido, sulfureto, hidróxido, etc. (HASKIN et al., 1997)

Esta também é uma técnica muito difundida para estudos de materiais à base de carbono, pois mostra-se sensível a mudanças na estrutura destes materiais. Com a espectroscopia Raman é possível identificar as diferentes formas alotrópicas do carbono e a técnica é muito sensível a pequenas variações na desordem estrutural (FERRARI; ROBERTSON, 2001) (CASIRAGHI et al., 2005). Alguns autores já utilizam essa técnica para a análise de tribofilmes (HAMMES et al., 2014) (de MELLO et al., 2013) (SINGER et al., 2002) (WAHL et al., 1999) (WAHL et al., 1995).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRIMÁRIO

Desenvolvimento de uma metodologia de caracterização de tribocamada, através de Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente, para melhor compreensão dos fenômenos de formação, evolução e estabilidade de tribocamadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma nova configuração de ensaio tribológico para permitir a caracterização via Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente.

i- Projeto de um suporte para fixar o corpo e o contra-corpo no tribômetro;

ii- Definir parâmetros tribológicos que permitam reproduzir a formação de tribocamada cuja formação foi observada em situações reais;

- Desenvolver metodologia de caracterização da tribocamada, utilizando parâmetros otimizados de espectroscopia Raman.

- Desenvolver metodologia de caracterização da tribocamada, utilizando parâmetros otimizados de Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente,

Neste trabalho a tribocamada estudada é formada pelo par tribológico DLC e aço inoxidável AISI 304. Esta metodologia poderá ser aplicada a diferentes tribocamadas.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat), do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Visando obter uma pista de desgaste suficientemente grande que permita uma análise via GDOES, foi adotada a configuração de ensaio tribológico conhecida como cilindro-plano. Esta configuração consiste em utilizar um cilindro na horizontal, deslizando sem rolar sobre uma superfície plana (Figura 8) em um movimento alternante.

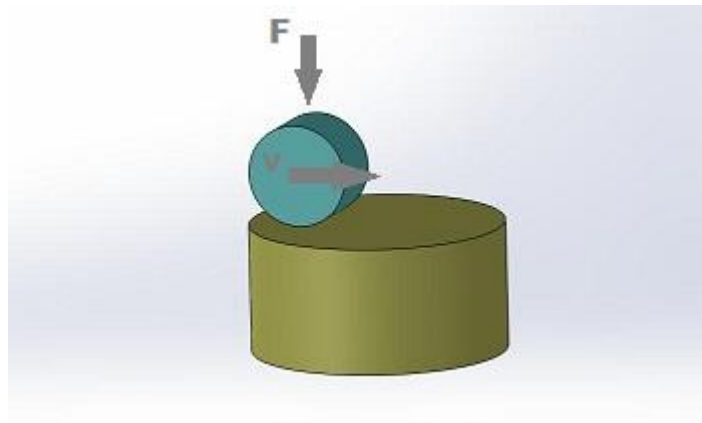


Figura 8: Esquema da configuração tribológica
*Fonte: Autoria própria

O projeto previa a utilização de um cilindro de aço inoxidável AISI 304 como contra-corpo e uma superfície plana revestida com DLC, como corpo. A deposição do filme de carbono foi realizada com auxílio dos reatores a plasma do LabMat (Figura 9).

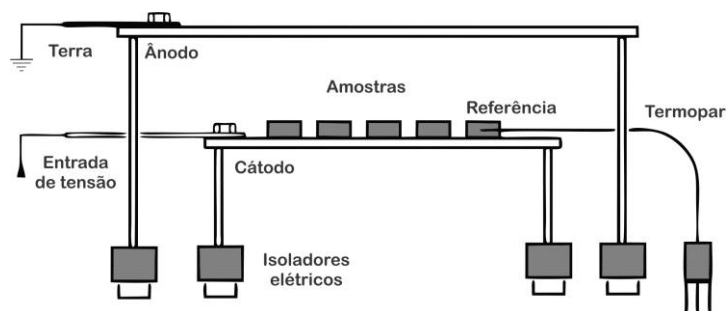


Figura 9: Configuração de processamento em reator a plasma
*Fonte: (SHIOGA, 2013)

Amostras de aço SAE 1020 no formato cilíndrico, $\phi = 30$ mm e $h = 10$ mm, tiveram suas superfícies lixadas e polidas para a etapa de deposição. Porém, os filmes depositados apresentaram baixa adesão ao substrato. A fim de identificar o que ocasionava os deslocamentos do filme de DLC, impossibilitando os ensaios tribológicos, primeiramente foram testadas diferentes geometrias para suporte de peças (Figura 10).

A Figura 10(a) mostra a configuração de um ciclo realizado sem o auxílio de um suporte para as amostras, nela é possível observar o deslocamento do filme de carbono. Novos ciclos de deposição com anéis de aço SAE 1020 rentes as amostras foram realizados. Esta nova configuração teve o intuito de identificar se os deslocamentos eram provenientes de tensões residuais ocasionadas pelos cantos vivos entre a superfície a ser depositada e a lateral do cilindro. Desta forma esse efeito de borda seria transferido para o anel (Figura 10(b)). Porém, o deslocamento persistiu. Foi então elaborado um suporte único na tentativa de identificar se o deslocamento era causado por um possível confinamento de plasma nos espaços entre as amostras. No entanto, mesmo com estas modificações não foi possível obter um filme bem aderido ao substrato (Figura 10(c)).



Figura 10: Diferentes geometrias utilizadas para a deposição do filme de DLC. a) sem anel de proteção; b) com o anel; c) suporte inteiro
*Fonte: Autoria própria

Baseadas nos estudos de Shioga (SHIOGA, 2013), em que a adesão do filme está diretamente ligada à topografia do substrato, foi projetado um experimento no qual foram realizadas modificações da topografia inicial das amostras. Também foram variados os parâmetros de deposição, como a pressão do gás dentro do reator e o tempo de pulso da fonte de plasma ligado t_{on} , sendo a tensão aplicada no cátodo um sinal

pulsado quadrado. Neste experimento não se obteve sucesso e o deslocamento persistiu.

Para permitir a realização do experimento do par tribológico de interesse em decorrência dessas limitações experimentais, foi decidido inverter o par tribológico e trabalhar com cilindros revestidos com DLC. O LabMat possuía em estoque cilindros com $\phi = 10$ mm e $h = 30$ mm de aço SAE 52100 revestidos com DLC, que poderiam ser utilizados como contra-corpo. Para adequar estes cilindros aos ensaios pretendidos, eles foram cortados com um disco de diamante em cilindros menores com $h = 4$ mm, sendo as extremidades descartadas devido a deformações que poderiam ser prejudicial aos ensaios. Para evitar a dispersão de resultados nos ensaios tribológicos e garantir revestimentos de DLC semelhantes, nos ensaios foram utilizados contra-corpos do mesmo cilindro. Antes de cada ensaio, já com o contra-corpo preso ao suporte, a planicidade do contracorpo foi avaliada por interferometria óptica a fim de garantir que este não apresentava nenhuma deformação em sua geometria e/ou topografia que pudesse prejudicar o contato e impedir o alinhamento com o corpo.

As amostras de aço inoxidável AISI 304, foram adquiridas comercialmente. O acabamento das superfícies de interesse das amostras foi realizado em uma lixadeira manual. Os ensaios tribológico foram realizados em equipamento especificamente desenvolvido para os ensaios, fabricado pela empresa AMTI.

A análise topográfica e a espectroscopia Raman foram realizadas no LabMat. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina. E as análises de GDOES, para caracterização química foram realizadas no Laboratório de pesquisa da empresa Horiba Scientific, na França.

A rota de processamento e caracterização para as amostras de aço inoxidável AISI 304 é apresentada na Figura 11 e seu detalhamento está disposto nas sessões seguintes.

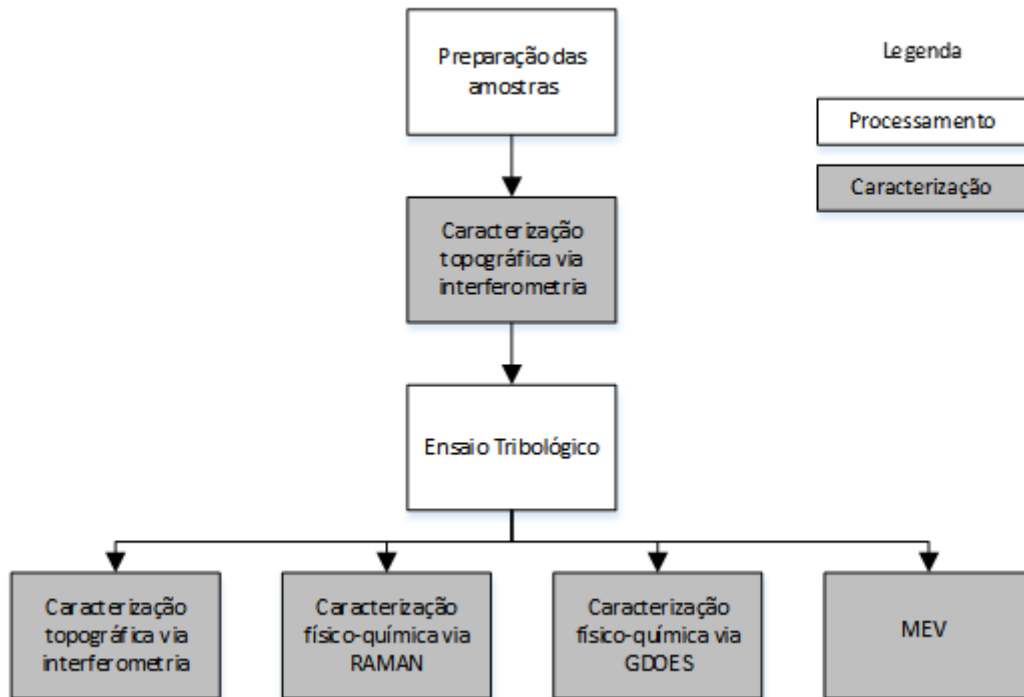


Figura 11: Rota de processamento das amostras de aço inoxidável 304
*Fonte: Autoria própria

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Devido à alta rugosidade encontrada nas amostras de aços inoxidável comerciais, essas, antes do ensaio tribológico, passaram por um processo de acabamento em sua superfície. O procedimento foi realizado com o auxílio de uma lixadeira manual, lixas, pano de polimento e pasta de alumina com abrasivos de dimensão média de 5 e 1 μm .

A fim de garantir que todas as amostras de aço inoxidável AISI 304 se encontrem nas mesmas condições de planicidade e rugosidade iniciais, após a etapa de polimento as peças foram submetidas à uma avaliação da topografia com auxílio de um interferômetro óptico de luz branca Zygo Newview7300. A área amostral utilizada foi de 0,28 mm x 0,034 mm, com resolução lateral de 0,54 μm /ponto e resolução vertical 0,1 nm. As análises dos dados obtidos juntamente com os tratamentos aplicados foram realizados no software de análise de imagens MountainsMap 3.

Para cada dado adquirido foi utilizada a ferramenta *Levelling* (nivelamento), visando remover os erros de forma de primeira ordem. Então, foi utilizado um filtro

gaussiano com *cut-off* de 0,08 mm objetivando separar a ondulação e a rugosidade. Da rugosidade foi extraído o parâmetro numérico de caracterização Rugosidade Quadrática Média (Sq). **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**

3.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Um tribômetro exclusivo foi projetado pela empresa AMTI em parceria com a equipe do Laboratório de Materiais, adaptado para executar apenas ensaios alternantes. O grande diferencial deste tribômetro, é sua grande rigidez, devido aos movimentos serem executados hidraulicamente, o controle de parâmetros como temperatura, atmosfera e carga aplicada, que exercem grande influência nos resultados tribológicos e na formação de uma tribocamada entre o par em análise (Figura 12).



Figura 12: Tribômetro AMTI com a câmara de ensaio fechada e aberta, respectivamente.

*Fonte: Autoria própria

O objetivo principal dos ensaios tribológicos é gerar uma marca de desgaste com grande área contato e movimento relativo, produzindo, uma área com formação de tribocamada. Esta Tribocamada posteriormente é analisada via GDOES. A pista de desgaste formada deve ser uniforme e garantir as mesmas condições tribológicas em

todos os pontos de contato. Para tal, um correto alinhamento entre cilindro e plano, ou seja, corpo e contra corpo, é de fundamental importância.

Para que os ensaios pudessem ser realizados com a configuração tribológica já descrita, foi necessário desenvolver um suporte para o acoplamento do corpo e outro para o do contra-corpo no tribômetro. (Figura 13).



Figura 13: Representação esquemática do suporte para (a) contra-corpo (b) corpo e (c) corpo e contra-corpo.

*Fonte: Autoria Própria

Depois da montagem dos corpos de prova no tribômetro este é carregado com gás refrigerante R134-a . Através de uma bomba de vácuo, antes do início de cada teste tribológico, a câmara é lavada três vezes, para minimizar as contaminações na atmosfera de ensaio.

Com o intuito de definir os parâmetros dos ensaios tribológicos que otimizem a formação da tribocamada, foram realizados ensaios com diferentes cargas normais, mantendo constantes a frequência de oscilação do par atritante e o tempo de ensaio. Os parâmetros utilizados para estes ensaios são apresentados na Tabela 1

Tabela 1: Parâmetros utilizados nos ensaio tribológicos

Carga (N)	Frequência (Hz)	Tempo (min)	Atmosfera
75	3	120	CH ₂ -FCF ₃
100	3	120	CH ₂ -FCF ₃
150	3	120	CH ₂ -FCF ₃
200	3	120	CH ₂ -FCF ₃
300	3	120	CH ₂ -FCF ₃

*Fonte: Autoria Própria

Para cada carga foram realizados três repetições tribológicas, que apresentaram uma boa repetibilidade (Figura 14).

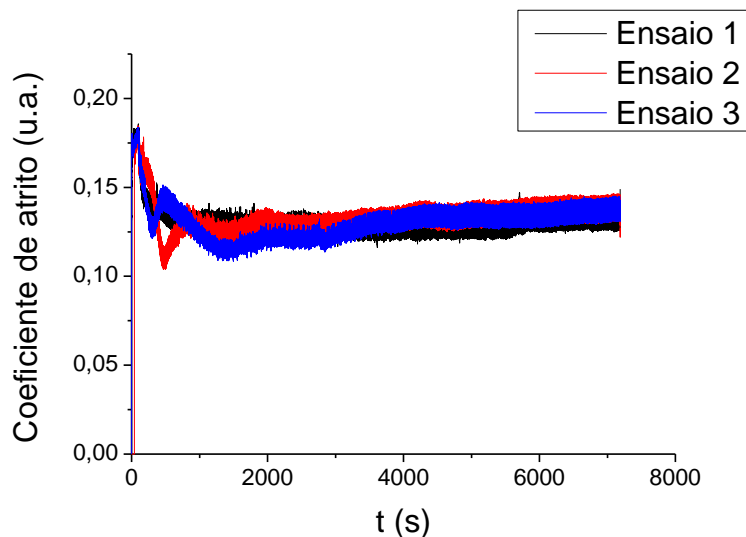


Figura 14: Repetibilidade dos ensaios com carga de 150N e tempo de 120 min.
*Fonte: Autoria Própria

Após analisar a influência da carga aplicada na formação das tribocamadas, foram realizados novos ensaios tribológicos com o intuito de avaliar a tribocamada em diferentes estágios; Estes ensaios foram realizados com quatro diferentes tempos de duração, mantendo a carga e a frequência de oscilação constantes. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de ensaio. Em todos os ensaios tribológicos foram monitoradas as resistências elétricas no contato.

Tabela 2: Parâmetros utilizados nos ensaios tribológicos

Carga (N)	Frequência (Hz)	Tempo (min)	Atmosfera
150	3	15	CH ₂ -FCF ₃
150	3	30	CH ₂ -FCF ₃
150	3	60	CH ₂ -FCF ₃
150	3	120	CH ₂ -FCF ₃

*Fonte: Autoria própria

Durante os ensaios, verificou-se um mau funcionamento do sistema de movimentação alternante do par atritante. Verificou-se a contaminação do óleo hidráulico com água, o que exigiu a troca de válvulas e a remanufatura de uma união soldada do trocador de calor

3.3 CARACTERIZAÇÕES

Após a manutenção do equipamento foram realizados os ensaios tribológicos e as pistas de desgaste formadas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com um equipamento da marca JEOL e modelo JSM-6390LV, em modo BSE – do inglês: *Back-Scattered Electron* (Elétrons Retroespalhados) –, a fim de constatar a formação de uma tribocamada. Ainda com auxílio deste equipamento foram realizadas análises químicas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) – do inglês: *Energy Dispersive Spectroscopy* –. Para as análises realizadas nas pistas de desgaste, foi usado um feixe de elétrons com 10keV, com o intuito de conseguir identificar os possíveis elementos presente e manter o volume de interação o mais próxima possível da superfície.

As análises químicas foram complementadas com análises via Espectroscopia Raman, com o equipamento Renishaw InVia com laser de íon de Ar+, fonte monocromática de 514 nm e aumento de 50x. Todas as pistas de desgaste das amostras de aço inoxidável AISI 304 foram analisadas via espectroscopia Raman para identificar possíveis alterações e degradações nas tribocamadas.

Para a realização das análises de GDOES, as amostras foram enviadas para a sede da empresa Horiba Scientific, fabricante do equipamento GD-profile. Os parâmetros utilizados nessas análises são apresentados na Tabela 3

Tabela 3: Parâmetros utilizados nas análises via GDOES

Flushing time	Pre-integration time	Profundidade	Pressão	Potência
30s	30s	4,808 µm	400 Pa	10 W

*Fonte: Aatoria própria

Para permitir uma conclusão sobre a formação de uma tribocamada, as análises por GDOES foram realizadas sobre e fora das pistas de desgaste a título de comparação, com plasma de Argônio (Figura 15).

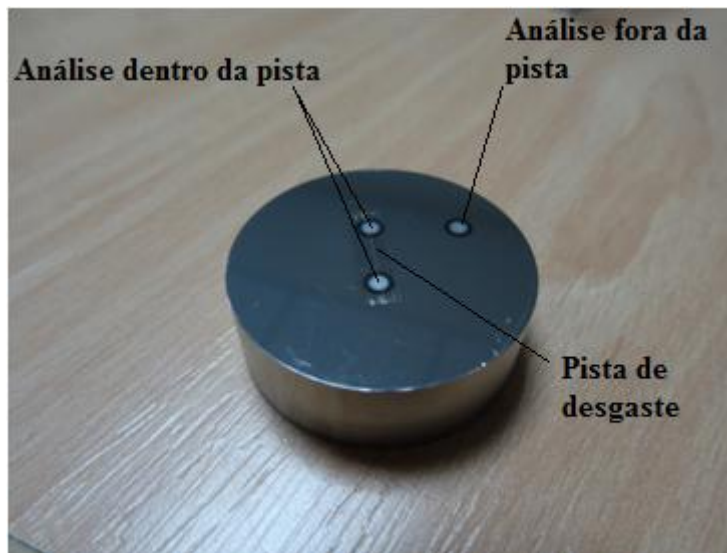


Figura 15: amostra com 3 análises de GDOES realizadas.

*Fonte: Autoria Própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS

Após a etapa de polimento, a topografia das peças de aço inoxidável AISI 304 foi avaliada via interferometria óptica 3D. A Figura 16 apresenta a projeção axonométrica de uma destas amostras após ter sido utilizada a ferramenta nivelamento para a extração inclinação (ou erro de primeira ordem) e um filtro gaussiano para extrair a ondulação (erro de segunda ordem), permitindo a análise da rugosidade.

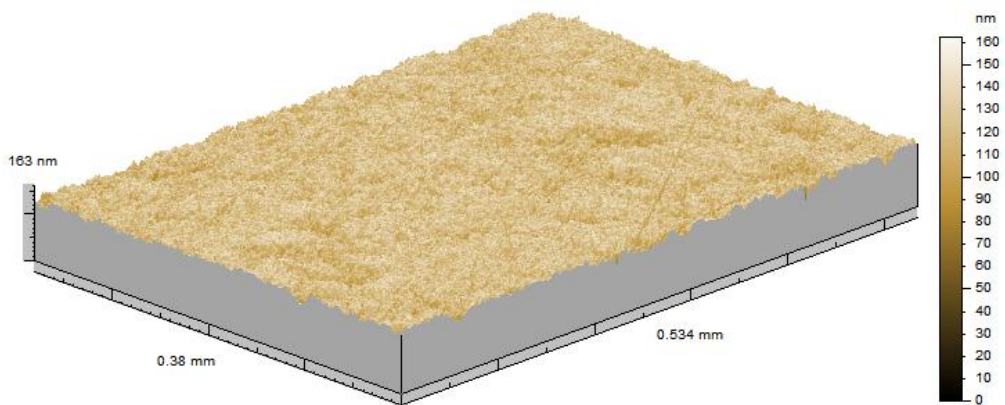


Figura 16: Projeção axonométrica típica das amostras de aço inoxidável AISI 304 após o polimento.
*Fonte: Autoria Própria

Da rugosidade foi obtido o parâmetro numérico de caracterização Rugosidade Quadrática Média (S_q). A média dos valores de S_q de todas as amostras utilizadas foi de 14,48 nm com um desvio padrão de 1,89 nm, como mostra a Figura 17.

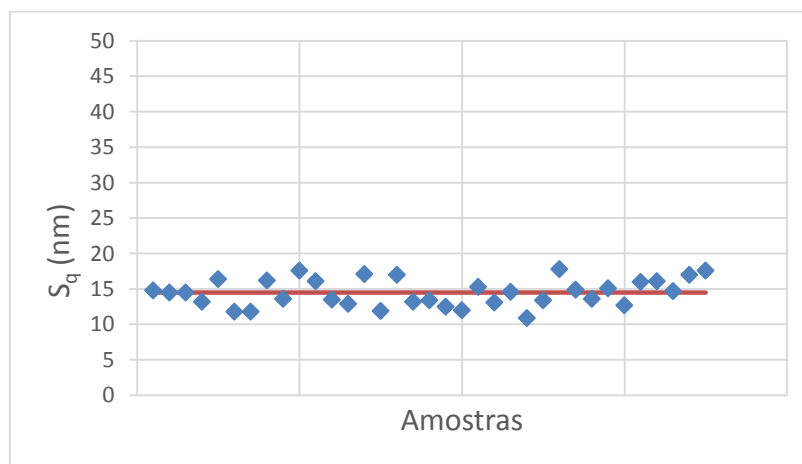


Figura 17: Valores de S_q das amostras em torno da linha média
*Fonte: Autoria Própria

Não foi possível alterar a qualidade da superfície do contra-corpo revestido com DLC, uma vez que os filmes DLC já haviam sido depositados anteriormente. Apenas foi verificada a ondulação do perfil da linha do contato com o intuito de certificar se não havia nenhuma deformação que poderia prejudicar o contato com o par de atrito durante o ensaio (Figura 18). Uma vez constatado que as amostras estão em condições topográficas adequadas procedeu-se os testes tribológicos.

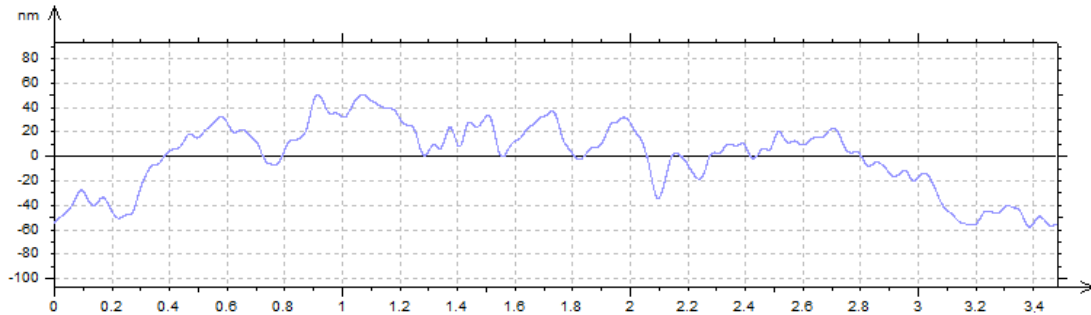


Figura 18: Perfil topográfico do contra-corpo.
*Fonte: Autoria Própria

4.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

4.2.1 Influencia da carga aplicada

Para a definição dos parâmetros tribológicos que melhor descrevem a formação e a evolução até a degradação das tribocamadas foram realizados testes preliminares no tribômetro AMTI com diferentes cargas. A evolução dos coeficientes de atrito em função do tempo obtidos nestes ensaios são apresentados na Figura 19.

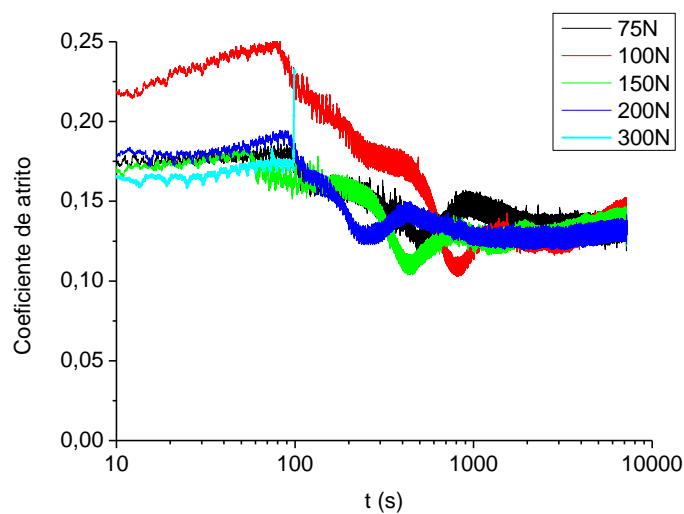


Figura 19: Coeficiente de atrito em função do tempo para as diferentes cargas aplicadas.
*Fonte: Autoria Própria

A Figura 19 mostra o comportamento do coeficiente de atrito em função da carga aplicada, com flutuações nos valores iniciais, mas atingindo um estado estacionário. Na representação com escala logarítmica na abscissa tem-se uma melhor visualização do comportamento do coeficiente de atrito nos instantes iniciais do ensaio. Para o ensaio realizado com a carga de 300N, ao completar 100 s de ensaio houve aumento abrupto no coeficiente atrito, o que acionou um dispositivo mecânico de segurança do próprio equipamento que interrompeu o ensaio. A figura 20 mostra as superfícies de ensaio do corpo e contra-corpo nas regiões dos contatos via microscopia óptica objetivando identificar a causa deste comportamento.

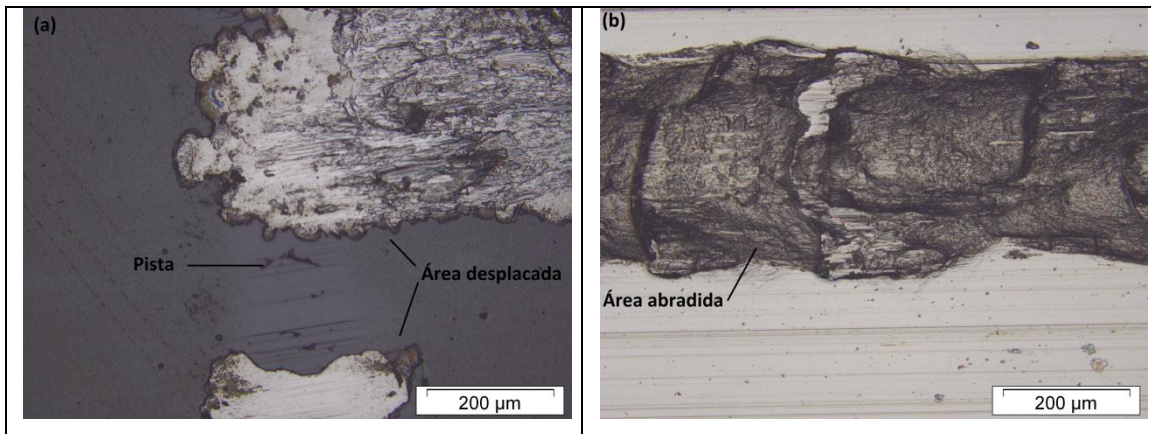


Figura 20: Microscopia óptica das áreas de contato para ensaio realizados com carga de 300N e 100 s de ensaio: (a) contra-corpo - DLC e (b) amostra de AISI 304

*Fonte: Autoria Própria

Com o aumento da força normal houve uma maior solicitação do sistema tribológico, ultrapassando o limite de deformação admissível para o filme de DLC aplicado sobre o aço SAE52100 temperado, o que fragilizou o filme de DLC que revestia o contra-corpo e fez com que este deslocasse. O contato em movimento do aço inoxidável AISI 304 (corpo) com o aço SAE 52100 (substrato do contra-corpo) elevou severamente o coeficiente de atrito e o desgaste, gerando abrasão. Este resultado mostrou que a carga de 300N é excessiva e foi considerada inadequada para a realização de ensaios.

A Figura 21 apresenta o comportamento do coeficiente de atrito para as demais cargas.

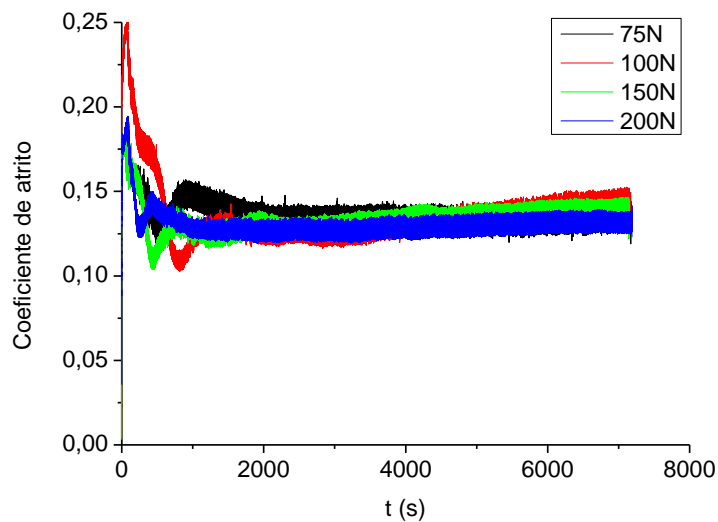


Figura 21: Coeficiente de atrito em função do tempo para as diferentes cargas aplicadas.

*Fonte: Autoria Própria

As curvas de atrito contêm muitas informações sobre o tribo-sistema e seu processo tribodinâmico. Na figura 21 é possível observar que para as diferentes cargas aplicadas no início do ensaio há um rápido aumento, seguido por uma queda abrupta no coeficiente de atrito nos primeiros ciclos. Em seguida observa-se um novo aumento e só então o coeficiente de atrito entra em um regime estacionário.

Segundo Blau (BLAU, 2005) (BLAU, 2009), o ligeiro aumento no coeficiente de atrito nos primeiros segundos dos ensaios pode ser atribuído a uma pequena contaminação em uma das superfícies, um óxido ou até mesmo algum elemento adsorvido que, devido às altas temperaturas e pressões no contato logo se desprendem. Para o tribo-sistema em análise é plausível supor que este comportamento é devido a presença de um óxido proveniente da camada passivadora das amostras de aço inoxidável AISI 304.

A diminuição do coeficiente de atrito após o pico inicial pode estar relacionado à texturização da superfície, a formação de um filme de transferência de baixo cisalhamento ou suavização da superfície causada pelo desgaste das asperezas (picos) mais proeminentes (BLAU, 2005) (BLAU, 2009). A Figura 22 apresenta uma análise topográfica, via interferometria óptica 3D, realizada dentro da área delimitada pelo contato com o contra-corpo na amostra de aço inoxidável para um ensaio interrompido em 250s. Após este tempo de ensaio, de acordo com a figura 21, o coeficiente de atrito

está na faixa em que este está apresentando uma diminuição, independente da carga aplicada.

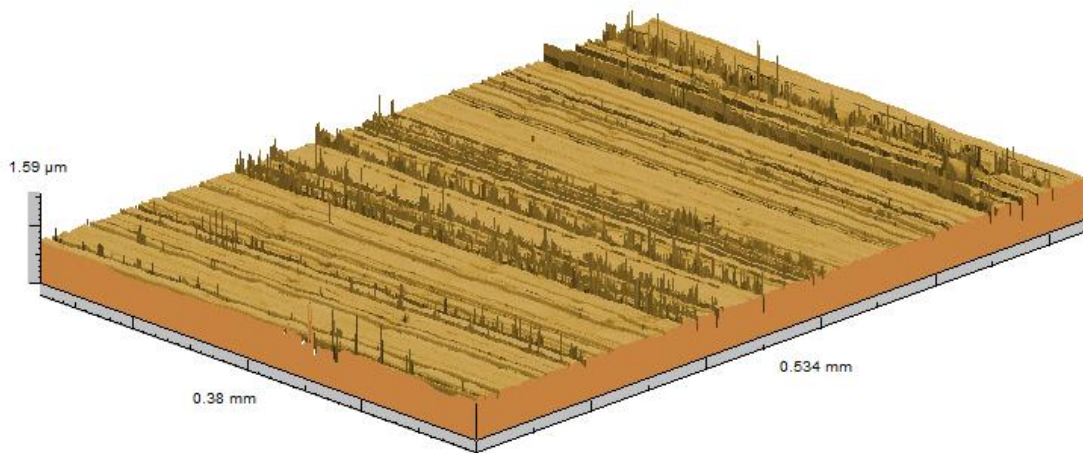


Figura 22: Projeção axonometrica típica das amostras de aço inoxidável AISI 304 após 250s de ensaio com carga de 150N aplicada sobre o contrapáreo revestido com DLC.

*Fonte: Autoria Própria

A projeção da pista de desgaste permite visualizar que a superfície inicial foi bastante modificada. Porém não houve a eliminação de picos, nem uma texturização. O que leva a crer na formação de um filme de transferência.

O segundo máximo no coeficiente de atrito e sua estabilização estão relacionados a esta tribocamada que está sendo gerada. O aumento é devido a sua cinética de formação. Enquanto a velocidade de formação da tribocamada não for maior ou igual a sua velocidade de degradação, o coeficiente de atrito irá aumentar. Uma vez que a velocidade de formação é alcançada o estado estacionário é atingido. (BLAU, 2005) (BLAU, 2009).

Nos ensaios realizados o estado estacionário é atingido próximo aos 2000s. Após este tempo de ensaio as curvas se sobrepõem e apresentam o mesmo comportamento, independente da carga aplicada. Na Tabela 4 são exibidas as médias e os respectivos desvios padrão do coeficiente de atrito para cada carga aplicada no intervalo de tempo de 2500 a 7100s.

Tabela 4: Média e desvio padrão do coeficiente de atrito para os ensaios com diferentes cargas.

Carga (N)	Coeficiente de atrito Média	Desvio Padrão
75	0,133	0,004
100	0,134	0,007
150	0,134	0,004
200	0,129	0,003

*Fonte: Autoria Própria

Os resultados obtidos permitem concluir que, uma vez que o estado estacionário é atingido, o sistema tribológico apresenta o mesmo comportamento, independente da carga aplicada durante os ensaios. Sendo assim, foi escolhida a carga de 150 N para a realização dos ensaios com o tempo de ensaio variável.

4.2.2 Influencia do tempo de ensaio

A Figura 23 apresenta o comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo para os ensaios realizados com diferentes tempos.

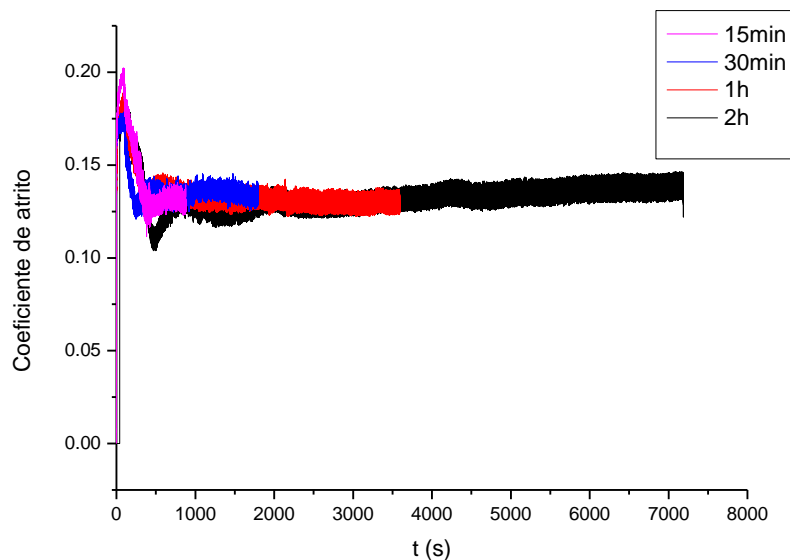


Figura 23: Coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio para os diferentes tempos.

*Fonte: Autoria Própria

A instabilidade esperada do coeficiente de atrito no início de cada ensaio persiste. Isto se dá devido às transições das condições físico-químicas da superfície já abordadas anteriormente.

A Figura 24 mostra a evolução da resistência elétrica do contato e o coeficiente de atrito entre o contra-corpo e o corpo de provas.

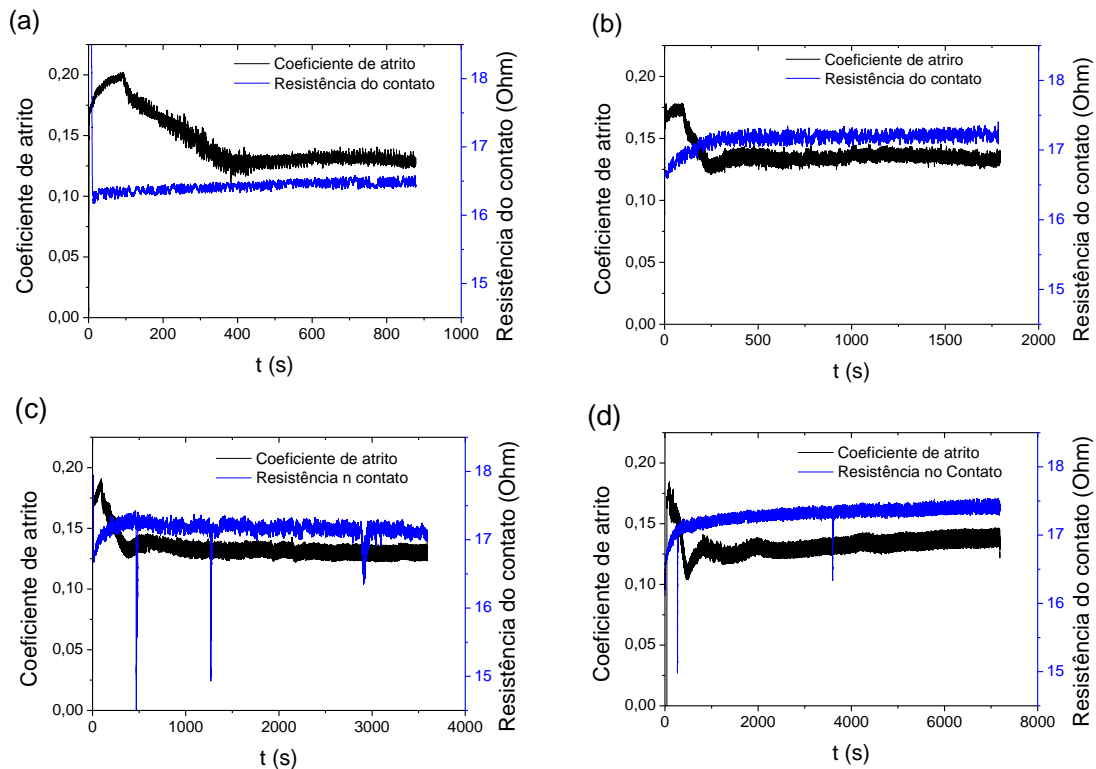


Figura 24: Coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato em função do tempo. (a) 15min.; (b) 30min.; (c) 60 min. e (d) 120min.

*Fonte: Autoria Própria

Com exceção do ensaio com duração de 15 min., em que o sistema ainda não está estabilizado, é possível observar que a evolução da resistência elétrica do contato também mantém um padrão. Nos primeiros 500 segundos há um aumento na resistência, associado a uma queda no coeficiente de atrito. Alguns autores (de MELLO; HUTCHINGS, 2001) (de MELLO; BINDER, 2006) relacionam este comportamento com a formação de uma tribocamada oxidada de baixa durabilidade. Após este aumento, a resistência elétrica no contato estabiliza próximo do valor de 15 Ohms.

Com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, foi possível comprovar através de imagens por elétrons retroespalhados, que evidencia a diferença de número

atômico médio, a formação de uma tribocamada nas pistas de desgastes das amostras de aço inoxidável AISI 304 (Figura 25).

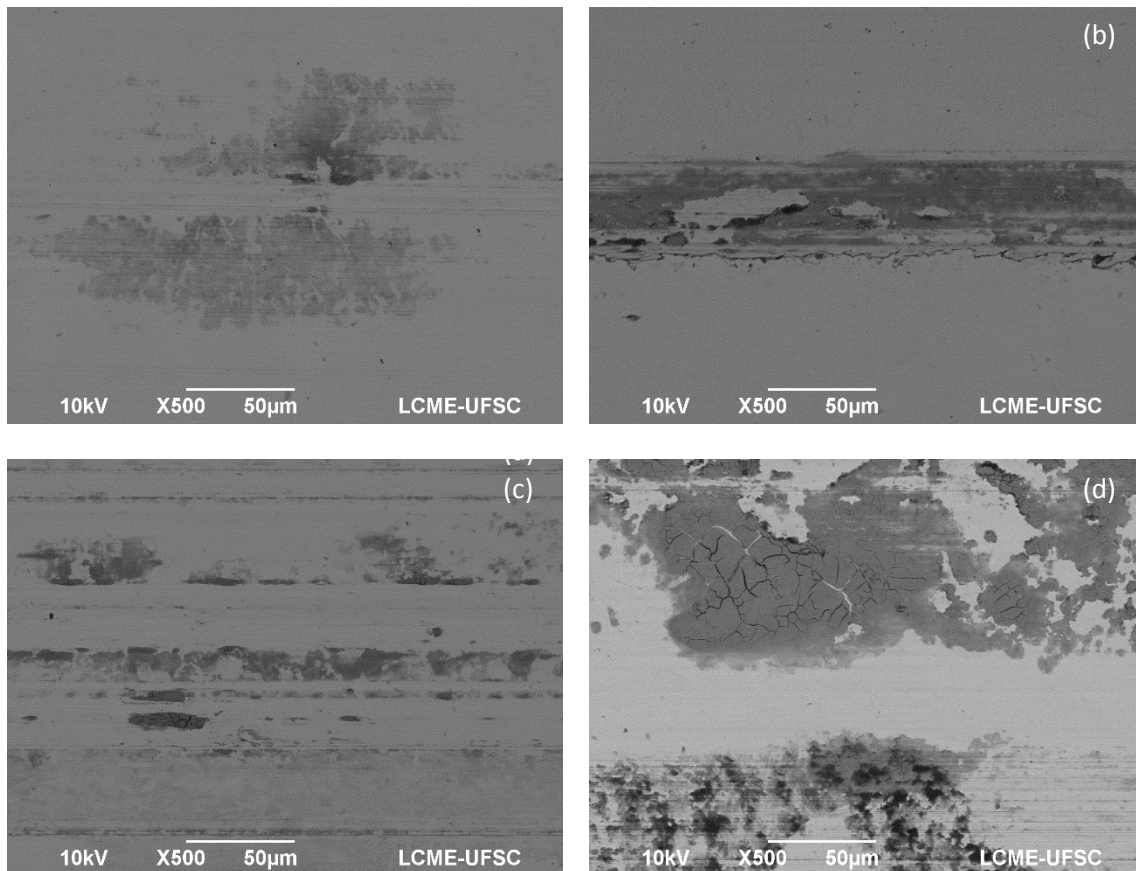


Figura 25: Imagens de MEV com elétrons retroespalhados das pistas de desgaste para os diferentes tempos de ensaio. (a) 15 min.; (b) 30 min.; (c) 60min. e (d)120min.

*Fonte: Autoria Própria

As micrografias permitem visualizar a formação gradual de uma tribocamada não contínua e não homogênea. A Figura 25 (d) apresenta vários estágios desta evolução. Na parte inferior da figura observa-se uma tribocamada mais fina e menos uniforme com o mesmo aspecto da Figura 25 (a), na parte superior a tribocamada é mais espessa e bem formada. Porém já apresenta nítida evidência de sua deterioração e também muitas trincas *craquelet*, aleatoriamente distribuídas.

A Figura 26 mostra os espectros de EDS das amostras de aço inoxidável, do DLC que reveste o contra-corpo e da pista de desgaste formada.

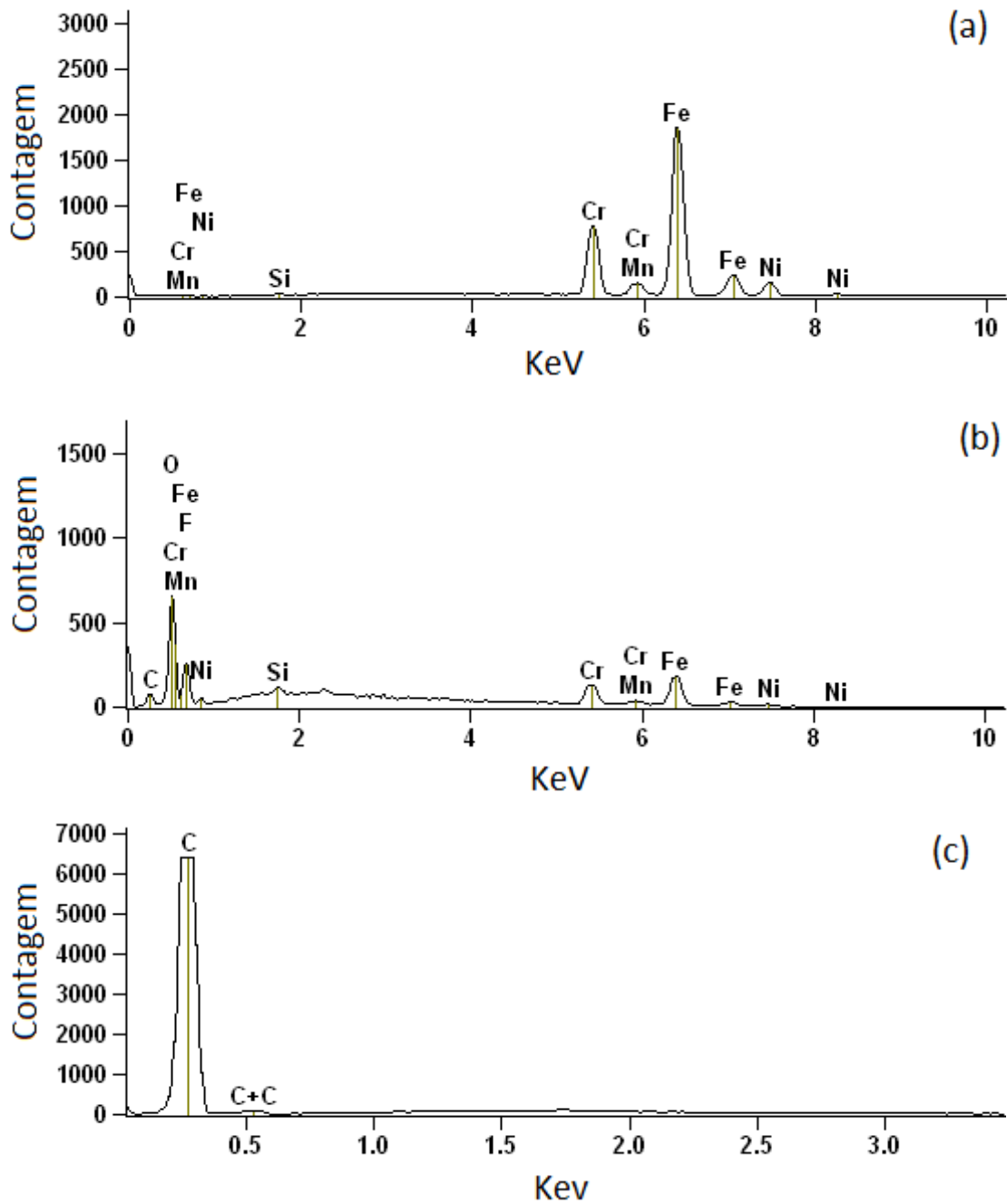


Figura 26: Análise de EDS (a) Aço Inoxidável AISI 304 (b) tribocamada (c) DLC
*Fonte: Autoria Própria

Comparando o espectro obtido para o corpo (AISI 304) com o obtido na pista de desgaste nota-se a presença de três elementos: Carbono, Flúor e Oxigênio. O Carbono pode vir da transferência de material do contra-corpo revestido com DLC, como também do gás refrigerante utilizado como atmosfera de ensaio, R134-a ($\text{CH}_2\text{-FCF}_3$), o Flúor deve sua origem ao Gás refrigerante e o Oxigênio pode ter estado adsorvido no DLC, ter sido alguma contaminação na atmosfera de ensaio ou ainda ser proveniente da camada passivada do aço inoxidável. Segundo Silvério (SILVERIO et al.; 2011), a

presença do Oxigênio e do Flúor indicam contaminação das interfaces de contato com umidade do ar (falta de hermeticidade da câmara de gases) e decomposição química do gás refrigerante.

A Figura 27 mostra o espectro Raman do DLC que reveste o contra-corpo. Esta análise foi efetuada antes do ensaio tribológico.

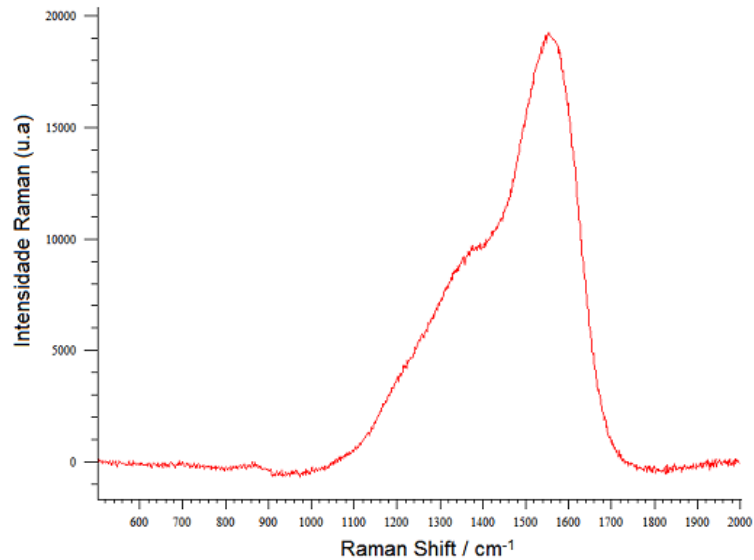


Figura 27: Espectro Raman do DLC depositado no contra-corpo.
*Fonte: Autoria Própria

O espectro apresenta os dois picos típicos de DLC, a banda G e a banda D. Na Figura 28 é possível observar essas bandas separadas, em duas gaussianas, através da deconvolução da curva originalmente obtida. Para a deconvolução do espectro foi efetuado o alisamento do sinal Raman e também retirado o declive linear de fundo de fotoluminescência.

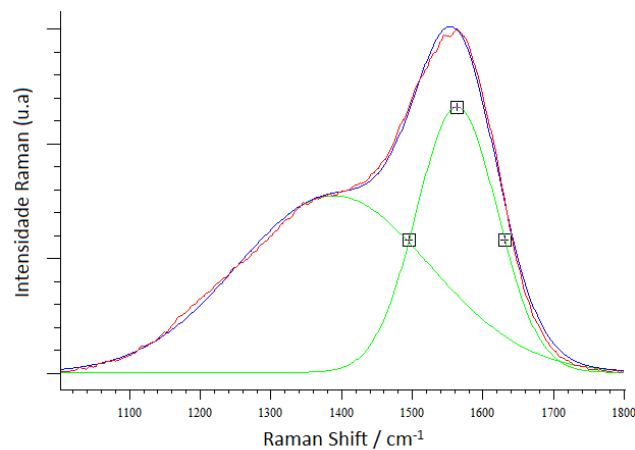


Figura 28: Espectro Raman com deconvolução das bandas D e G
*Fonte: Autoria Própria

Esta separação possibilita a determinação da posição dos picos, a largura e as proporções das intensidades das bandas D e G, o que permite o cálculo da razão I_D/I_G . Estes valores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resumo dos resultados do espectro Raman do filme de DLC

Posição Banda D	Posição Banda G	Largura Banda D	Largura Banda G	I_D/I_G
1387,7±0,7	1566,6±2,7	326,4±7,3	135,5±0,1	0,71±0,1

*Fonte: Autoria Própria

Estes valores correspondem aos encontrados na literatura (CASIRAGHI et al., 2005).

Após essa avaliação foram realizadas espectroscopias Raman das pistas de desgaste do corpo. Com o auxílio de um microscópio óptico acoplado ao equipamento Raman foram possíveis análises pontuais em regiões onde a tribocamada era evidente (Figura 29).

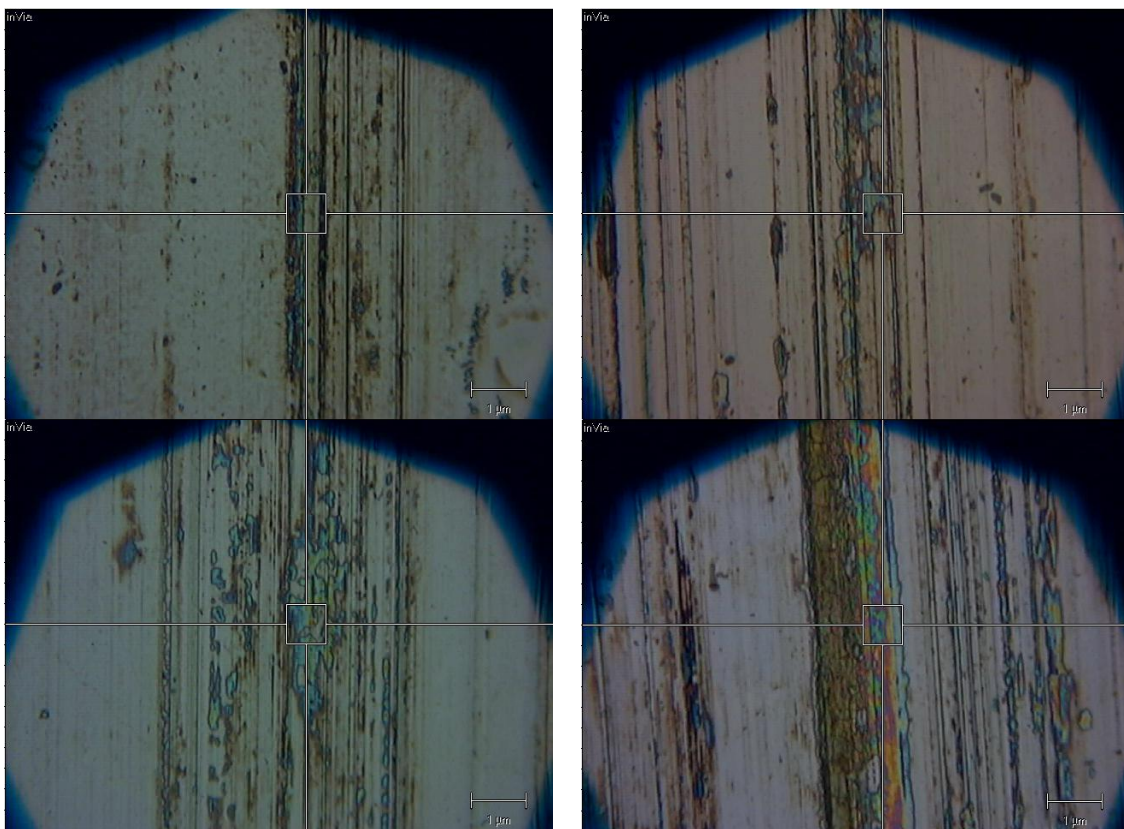


Figura 29: Microscopia óptica das pistas de desgaste com indicação dos pontos onde foram realizadas as espectroscopias Raman. As amostras correspondem a ensaios tribológicos de: (a) 15 min.; (b) 30 min.; (c) 60min.; (d) 120min.

*Fonte: Autoria Própria

A Figura 30 apresenta os espectros Raman obtidos nas pistas de desgaste para os diferentes tempos de ensaio tribológico.

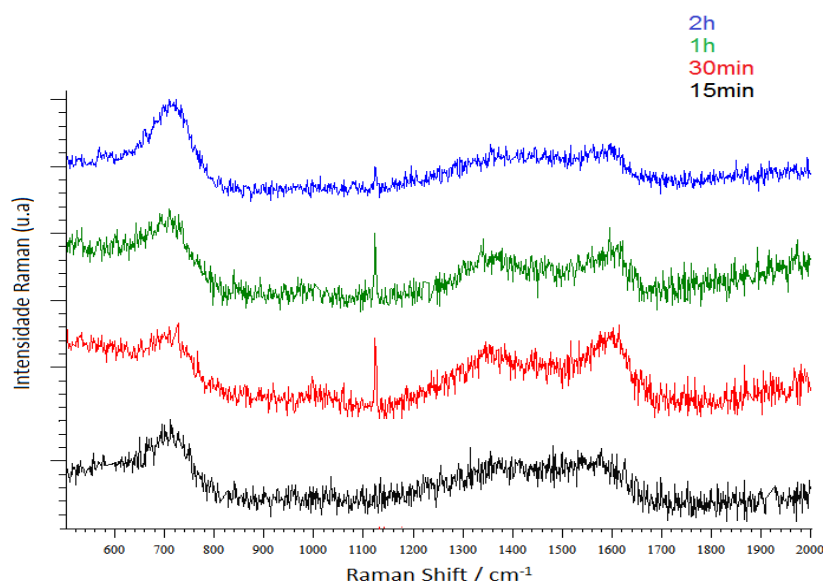


Figura 30: Espectros Raman das análises realizadas sobre as pistas de desgaste para os diferentes tempos de ensaio tribológico.

*Fonte: Autoria Própria

Os sinais obtidos apresentam as bandas D e G características do DLC. A Tabela 6 apresenta um resumo dos resultados para esses espectros.

Tabela 6: Resumo dos valores obtidos dos espectros Raman dentro da pista de desgaste.

Tempo de ensaio	Posição Banda D	Posição Banda G	Largura Banda D	Largura Banda G	I_D/I_G
15min	1384,8±9,0	1562,8±14,3	281,3±14,7	142,3±16,4	0,76±0,10
30min	1365,9±6,7	1597,7±5,3	241,2±12,6	88,4±13,0	0,78±0,09
60min	1366,8±12,1	1599,2±6,4	209,9±44,9	113,9±55,1	0,83±0,04
120min	1387,6±4,7	1587,7±4,9	220,8±20,0	91,4±10,5	0,84±0,01

*Fonte: Autoria Própria

As flutuações nas posições dos picos, nas larguras das bandas e nas relações I_D/I_G são devidas as medidas realizadas em diferentes posições dentro das pistas de ensaio, adquirindo dados de tribocamadas em diferentes estágios de evolução, o que é corroborado pelas micrografias anteriores.

Na Figura 30 é possível verificar um aumento no ruído do sinal Raman, quando comparado ao espectro do DLC, o que é razoável supor ser proveniente da mistura dos detritos cominuídos do aço inoxidável, uma vez que esta técnica é ineficaz para caracterização deste tipo de material, gerando apenas ruídos (EFREMOV et al.; 2008).

Ainda na Figura 30 observa-se uma banda próxima a 720 cm^{-1} . Ao analisar os espectros Raman típicos de óxidos simples, possíveis de estarem presentes, devido à composição do aço inoxidável (ferro, cromo, níquel, manganês), não foi encontrada nenhuma semelhança com esta banda (FARIA, 1997), (HANESCH, 2009), (MIRONOVA-ULMANE et al., 2007) e (BUCIUMAN et al., 2000). Porém, com o auxílio do *software* Spectral ID[®], encontrou-se o espectro da cromita, um óxido duplo de ferro e cromo (FeCr_2O_4) pertencente ao grupo dos espinéis que apresenta grande semelhança ao espectro obtido dentro das pistas durante o ensaio com o R134-a como mostra a Figura 31.

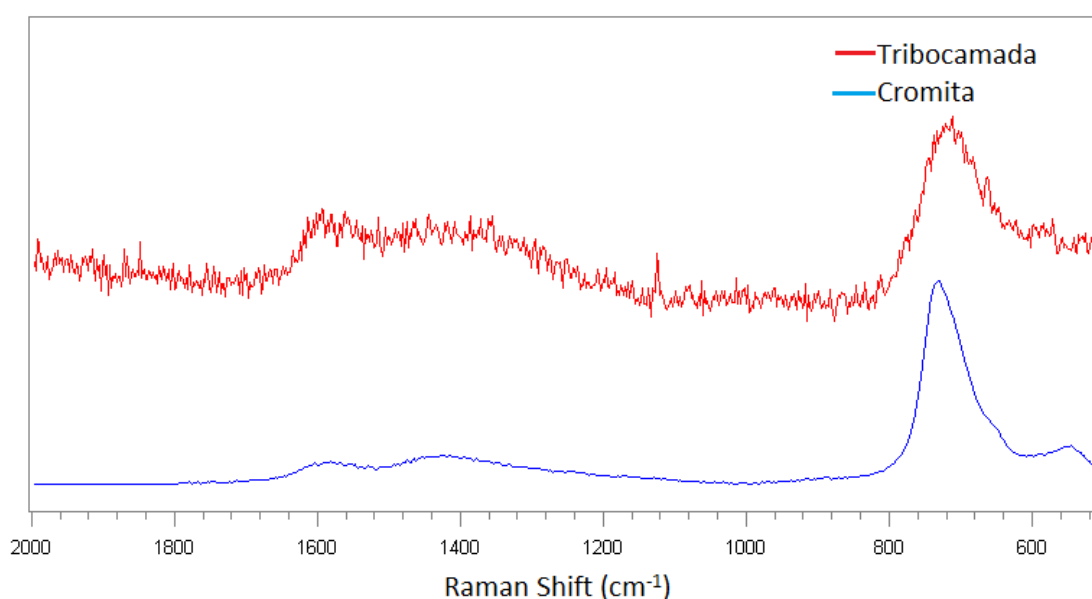


Figura 31: Comparação do espectro Raman entre a Cromita e a tribocamada formada na pista de desgaste.
*Fonte: Autoria Própria

O espectro Raman da cromita apresenta a mesma banda em 720 cm^{-1} que os espectros obtidos das pistas de ensaio tribológico, assim como também duas outras bandas que se sobrepõe com as D e G, características dos DLCs. Com isto, é admissível afirmar que esta banda é proveniente da formação da cromita.

Ainda, quando analisadas as espectroscopias realizadas nas tribocamadas formadas nos ensaios, tendo R134-a como atmosfera, também se observa um pico em aproximadamente 1120 cm^{-1} . Por este pico não corresponder ao pico de nenhum dos óxidos possíveis, e para identificar se este pico é proveniente de algum elemento da atmosfera do ensaio, em particular o Flúor, foi realizado um ensaio nas mesmas

condições que os anteriores, alterando somente a atmosfera para um gás inerte, o Argônio (Figura 32).

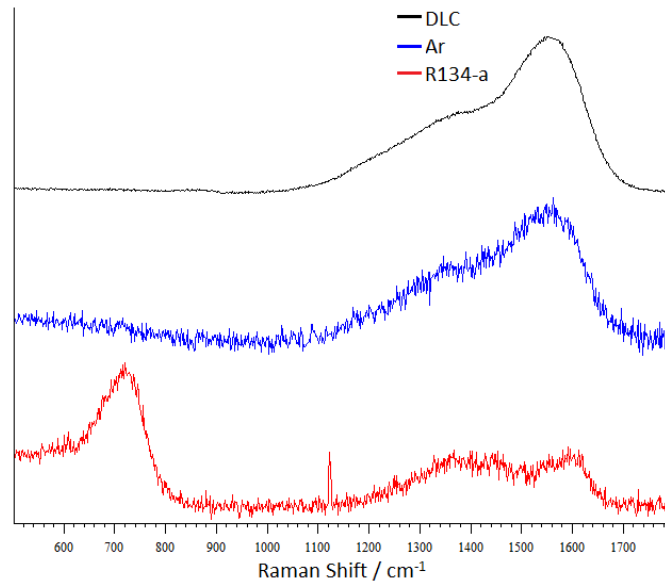


Figura 32: Espectro Raman da tribocamada obtida no ensaio com Argônio.
*Fonte: Autoria Própria

O sinal Raman obtido no ensaio tribológico realizado em atmosfera de Argônio muito se assemelha ao sinal Raman do DLC que reveste o contra-corpo. O pico em 1120 cm^{-1} desaparece. Estudos ainda apontam que a adição do flúor ao DLC aumenta a intensidade relativa da banda D em relação à banda G (I_D/I_G), o que fica evidente comparando os espectros (MARCIANO et al., 2010), (YU et al., 2003) (BENDAVID et al., 2010).

Outro resultado que apóia esta hipótese é o valor do coeficiente de atrito em função do tempo com atmosfera de Argônio quando comparado com os ensaios em R134-a (Figura 33).

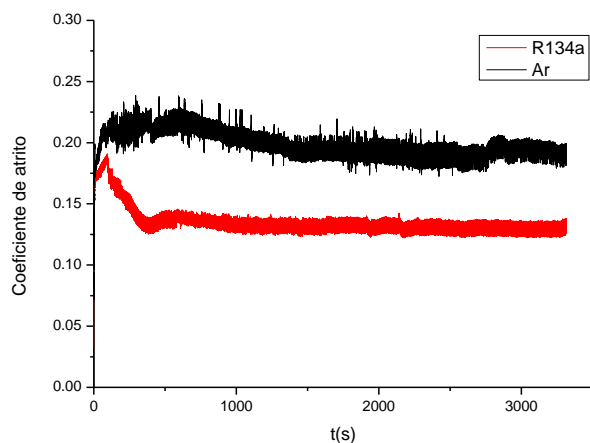


Figura 33: Coeficiente de atrito dos ensaios realizados em atmosfera de Argônio e R134-a
*Fonte: Autoria Própria

A diferença no coeficiente de atrito pode ser atribuída às ligações sigmas incompletas na superfície do filme de carbono. Nos ensaios realizados com R134-a o flúor é adsorvido na superfície de DLC, formando uma camada passivada que apresenta coeficiente de atrito e desgaste extremamente baixos (SILVERIO et al.; 2011). Por isto, alguns pesquisadores, (SMENTKOWSKI et al., 1997) e (MOLIAN; JANVRIN, 1993), desenvolveram meios mais efetivos para passivar esses filmes, incorporando flúor ao DLC já na etapa de deposição. A inércia química do argônio não permite esta passivação no filme de carbono. Dugger, Peebles e Pope (DUGGER et al., 1992) mostraram que quando os gases adsorvidos na superfície são removidos das interfaces em contato, o coeficiente de atrito aumenta rapidamente, as ligações incompletas da superfície são reativadas e permitem formar ligações de forte adesão com os átomos da superfície do par tribológico.

Com estas hipóteses é razoável supor que esse pico está relacionado com a adsorção do flúor presente no gás R134-a. E, uma vez que a banda atribuída à cromita também desaparece, é plausível que o oxigênio seja uma contaminação no gás refrigerante.

Por se tratar de uma análise destrutiva a última caracterização química realizada foi a espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES). A Figura 34 apresenta a concentração em massa de cada elemento por profundidade analisada.

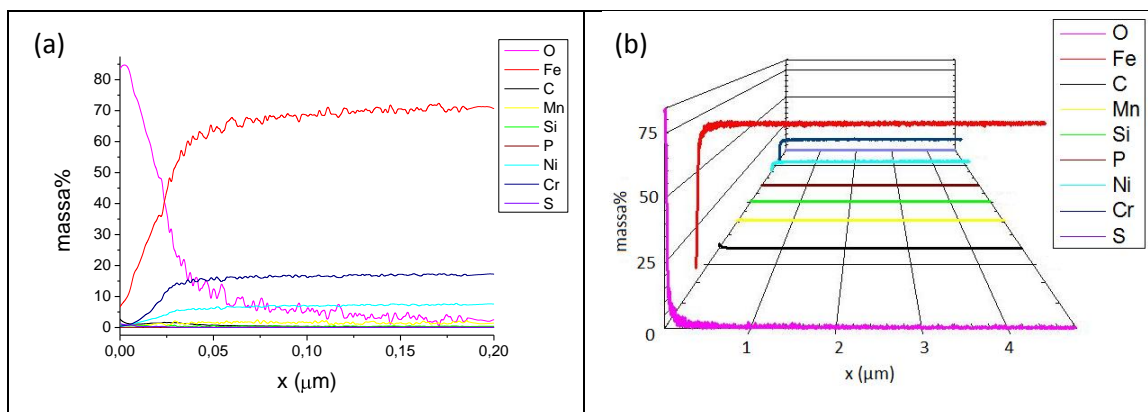


Figura 34: Análise via GDOES. Espectros obtidos na pista no ensaio tribológico com duração de 120min. (a) 2D (b) projeção em 3D.

*Fonte: Autoria Própria

A análise GDOES mostra que a tribocamada é muito fina. Observa-se que a partir de uma remoção de aproximadamente $0,05\mu\text{m}$ a composição analisada estabiliza e corresponde com os valores do aço inoxidável 304, segundo a AISI. A Tabela 7 apresenta os valores.

Tabela 7: Valor tabelado e valor medido via GDOES para a composição do aço inoxidável AISI 304

	O	Fe	C	Mn	Si	P	Ni	Cr	S
Valores de Referencia	--	66-74	0,08	2	1	0,04	8-10,5	18-20	0,03
Valores GDOES	0,20	72,46	0,02	1,20	0,33	0,03	7,97	17,75	0,03

*Fonte: Autoria Própria

Na Figura 35 é possível analisar separadamente as composições normalizadas de oxigênio e ferro, dentro e fora da pista, para os diferentes tempos de ensaio.

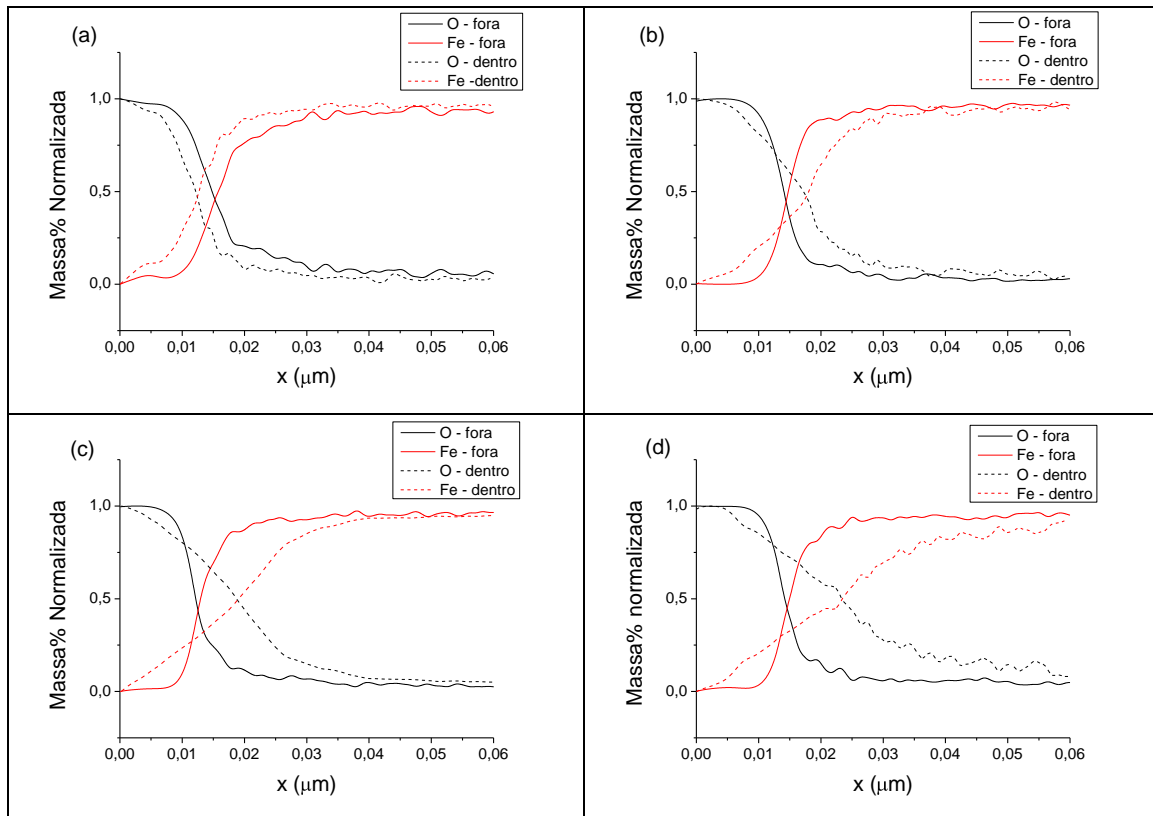


Figura 35: Perfis de concentração do oxigênio e ferro normalizados para os ensaios dentro e fora das pistas de desgaste. (a) 15min.; (b) 30min.; (c) 60min. e (d) 120min.

*Fonte: Autoria Própria

Pode-se observar que para as análises realizadas fora das pistas as concentrações de Oxigênio e de Ferro não variam. Porém, dentro dessas, esses perfis são modificados. Conforme o tempo de ensaio aumenta, maior também fica a espessura da tribocamada formada.

A presença do oxigênio em profundidades cada vez maiores com o aumento do tempo de ensaio evidencia uma tribocamada oxidada.

A Figura 36 mostra as concentrações do elemento cromo.

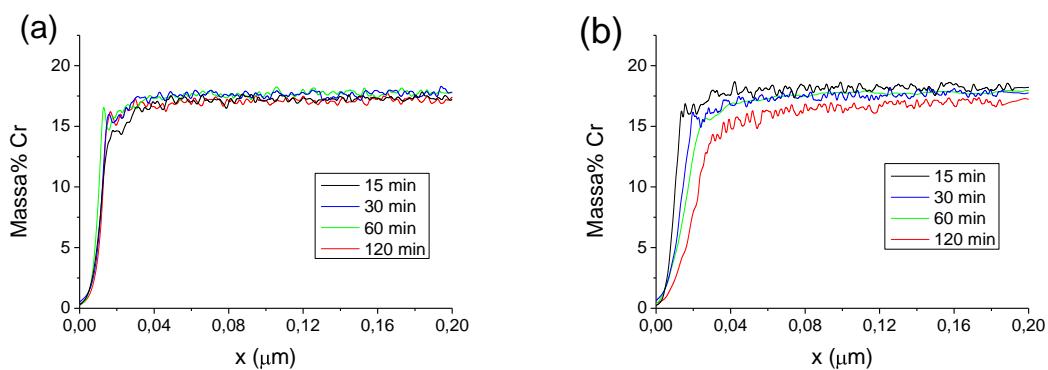


Figura 36: Perfil de concentração do cromo (a) fora e (b) dentro da pista.

*Fonte: Autoria Própria

Mais uma vez não há alteração na composição fora das pistas. Entretanto, com o aumento do tempo de ensaio há, novamente, um aumento na espessura da camada até que sua composição estabilize próximo de 17%. Esse resultado suporta a formação da cromita (FeCr_2O_4) identificada na espectroscopia Raman.

A Figura 37 apresenta as concentrações de carbono dentro e fora das pistas de desgaste.

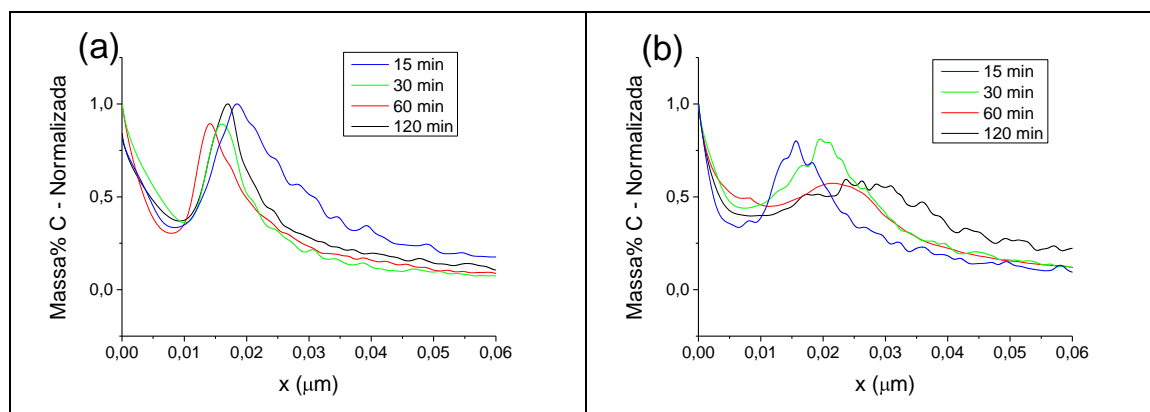


Figura 37: perfis de concentração do carbono para os diferentes tempos de ensaio tribológico. (a) fora e (b) na pista

*Fonte: Autoria Própria

Não foi possível identificar a razão da alta concentração de carbono em aproximadamente $0,02 \mu\text{m}$ de profundidade. Esta técnica pode apresentar erros de interpretação nos espectros e perfis de profundidade para elementos leves (WILKE et al., 2011)

Não foi possível obter informações sobre o Flúor, pois para análise de tal elemento seria necessário que as medições tivessem sido realizadas em plasma de Neônio (Ne) ao invés de Argônio. Esta mudança acarreta um aumento significativo no custo laboratorial e requer novas calibrações.

Apesar das dificuldades para a quantificação dos elementos, devido à ausência de padrões muito específicos para a calibração do equipamento e também à não continuidade e não homogeneidade da tribocamada, a análise via GDOES foi fundamental para acompanhar a formação e evolução da tribocamada, mostrando como varia sua espessura com o tempo de ensaio. E também ajudou a evidenciar o caráter óxido dessa tribocamada.

CONCLUSÕES

1. A análise da evolução do coeficiente de atrito e da resistência elétrica medida nos contatos durante os ensaios tribológicos permite observar a formação de uma tribocamada;
2. As imagens de MEV revelam que as tribocamadas formadas apresentam aspectos não-homogêneos e não-contínuos.
3. Espectros Raman das camadas de transferência, obtidos em diferentes posições das pistas de desgaste do corpo, apresentaram as duas bandas típicas do DLC (D e G). Outra característica observada nos espectros de Raman desta camada de transferência foi a presença de uma banda a cerca de 720 cm^{-1} . A origem desta banda foi atribuída à formação de um óxido duplo de cromo e ferro, cromita, formada a partir de uma reação triboquímica no contacto. Além disto, os espectros Raman mostraram um pico em 1120 cm^{-1} que poder ser explicado pela presença do flúor presente no gás refrigerante que é usado como atmosfera de ensaio, adsorvido na tribocamada.
4. Ensaios tribológicos realizados em atmosfera de R134-a apresentaram menor coeficiente de atrito do que os ensaios com argônio.
5. Apesar da dificuldade na quantificação dos elementos devido à ausência de padrões específicos para a calibração do equipamento e também do fato da tribocamada ser não-contínua e não-homogênea, as análises de GDOES foram essenciais para investigar a formação e a evolução do filme de transferência.
6. A metodologia descrita no trabalho acima para caracterização de propriedades físico-químicas de tribocamadas se mostrou eficiente para compreensão dos fenômenos triboquímicos, do processo de formação e evolução da tribocamada, permitindo entender como a espessura desta varia com o tempo de ensaio, e também identificar o seu caráter óxido.
- 7.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver uma metodologia para caracterização de propriedades mecânicas e topográficas de tribocamadas.

Estudar a tribocamada formada no contra-corpo para fins comparativos.

Aprimorar os parâmetros de análises via GDOES buscando comprovação dos resultados obtidos para a concentração do carbono. Porém, futuros trabalhos devem ser desenvolvidos na tentativa de elucidar as possíveis causas de contaminação ou até uma falha na calibração deste elemento.

Com o objetivo de identificar o elemento Flúor refazer as análises de GDOES utilizando plasma de Neônio..

BIBLIOGRAFIA

ALBAGACHIEV, A. Y. et al. Economic and ecological issues in tribology. **Russian Engineering Research**, v. 28, n. 10, p. 959–964, 29 out. 2008.

ARNELL, R. D., DAVIES, P. B.; HALLING, J. W. **Tribology: Principles and design applications**. Ilustrada ed. University of Michigan: Macmillan, 1991. v. 25

BENDAVID, A. et al. The properties of fluorine-containing diamond-like carbon films prepared by pulsed DC plasma-activated chemical vapour deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 12, p. 1466–1471, dez. 2010.

BENGTSON, A. The impact of molecular emission in compositional depth profiling using Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 9, p. 917–928, set. 2008.

BISWAS, S. Some mechanisms of tribofilm formation in metal/metal and ceramic/metal sliding interactions. **Wear**, v. 245, n. 1-2, p. 178–189, out. 2000.

BLAU, P. J. On the nature of running-in. **Tribology International**, v. 38, n. 11-12, p. 1007–1012, nov. 2005.

BLAU, P. J. **Friction Science and Technology**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2009. p. 321–326

BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p. 609–658, abr. 2002.

BUCIUMAN, F. et al. Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. n. October 1998, p. 185–190, 2000.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085401, ago. 2005.

CHUNG, Y.-W. **Micro- and Nanoscale Phenomena in Tribology** CRC Press, , 19 out. 2011. Disponível em: <<http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/b11211>>

CZICHOS, H., H. K. H. **Tribologie-Handbuch**. 3. ed. Berlin: Praxis, 2010.

DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 163–176, nov. 2011.

DE MELLO, J. D. B. et al. 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, jun. 2009.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. **Wear**, v. 301, n. 1-2, p. 648–655, abr. 2013.

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

DE MELLO, J. D. B.; HUTCHINGS, I. M. Effect of processing parameters on the surface durability of steam-oxidized sintered iron. **Wear**, v. 250, n. 1-12, p. 435–448, out. 2001.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. (EDS.). **Tribology of Diamond-Like Carbon Films**. Boston, MA: Springer US, 2008.

EFREMOV, E. V; ARIESE, F.; GOOIJER, C. Achievements in resonance Raman spectroscopy review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. **Analytica chimica acta**, v. 606, n. 2, p. 119–34, 14 jan. 2008.

ERDEMIR, A. Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films. **Tribology International**, v. 37, n. 11-12, p. 1005–1012, nov. 2004.

ESCOBAR GALINDO, R. et al. Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 494–505, abr. 2009.

FARIA, D. L. A. DE. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. v. 28, n. February, p. 873–878, 1997.

FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 075414, jul. 2001.

GEE, M. G.; JENNETT, N. M. High resolution characterisation of tribochemical films on alumina. v. 193, p. 133–145, 1995.

GRILL, A. Diamond-like carbon□: state of the art. v. 8, n. July 1998, p. 428–434, 1999.

HAMMES, G. et al. Effect of double pressing/double sintering on the sliding wear of self-lubricating sintered composites. **Tribology International**, v. 70, p. 119–127, fev. 2014.

HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v. 177, n. 3, p. 941–948, jun. 2009.

HAQUE, T. et al. Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions. **Wear**, v. 266, n. 1-2, p. 147–157, jan. 2009.

HASKIN, L. A. et al. **Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis: A point count method** **Journal of Geophysical Research**, 1 ago. 1997. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/97JE01694>>

HOLMBERG, K. A concept for friction mechanisms of coated surfaces*. v. 56, 1992.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.; RONKAINEN, H. Coatings tribology—contact mechanisms and surface design. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 107–120, jan. 1998.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and wear of engineering materials**. University of Michigan: Butterworth Heinemann, 1992. v. 25p. 1–273

JOST, H. P. **Jost report** London, 1966.

MARCIANO, F. R. et al. Improvement of DLC electrochemical corrosion resistance by addition of fluorine. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 5-6, p. 537–540, maio 2010.

MATTHEWS, A. et al. Design aspects for advanced tribological surface coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, p. 1–6, mar. 1998.

MIRONOVA-ULMANE, N. et al. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 93, p. 012039, 1 dez. 2007.

MOLIAN, P. A.; JANVRIN, B. Laser chemical vapor deposition of $\sim u \sim$ rinat $\sim d$ diamond thin films for solid lubricati &. v. 165, p. 133–140, 1993.

OGURI, K.; ARAI, T. Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 47, n. 1-3, p. 710–721, ago. 1991.

OLIVERO, C. **Overview and Instrument Description of GDOES**, material de treinamento, 2009.

PISONERO, J. et al. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 11–18, jan. 2006.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. **A New Type of Secondary Radiation** *Nature*, 31 mar. 1928. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/121501c0>>

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

ROUT, T. K. Nanolayered oxide on a steel surface reduces surface reactivity: Evaluation by glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). **Scripta Materialia**, v. 56, n. 7, p. 573–576, abr. 2007.

SALVARO, D. B. et al. **GENESE AND STABILITY OF TRIBOLAYERS IN SOLID LUBRICATION: CASE OF PAIR DLC-STAINLESS STEEL**, 2014.

SEDLAČEK, M.; PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J. Tribological properties of DLC coatings and comparison with test results: Development of a database. **Materials Characterization**, v. 59, n. 2, p. 151–161, fev. 2008.

SHIOGA, P. **Efeito de condições de nitretação a plasma na topografia de superfície e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono**, 2013.

SILVERIO, M.; BINDER, R.; MELLO, J. D. B. DE. Estudo Tribológico De Revestimentos De Dlc Com Gases Refrigerantes Hfc134a E Hc600a. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 64–72, 2011.

SINGER, I. L. et al. Third body processes and friction of solid lubricants studied by in situ optical and Raman tribometry. **Wear**, v. 40, p. 327–336, 2002.

SMENTKOWSKI, V. S. et al. Fluorination of diamond — C4F9I and CF3I photochemistry on diamond (100). **Surface Science**, v. 370, n. 2-3, p. 209–231, jan. 1997.

SOLZAK, T. A.; POLYCARPOU, A. A. Tribology of WC / C coatings for use in oil-less piston-type compressors. v. 201, p. 4260–4265, 2006.

SVAHN, F.; KASSMAN-RUDOLPHI, Å.; WALLÉN, E. The influence of surface roughness on friction and wear of machine element coatings. **Wear**, v. 254, n. 11, p. 1092–1098, out. 2003.

TU, Q.; CHANG, C. Diagnostic applications of Raman spectroscopy. **Nanomedicine** □: **nanotechnology, biology, and medicine**, v. 8, n. 5, p. 545–58, jul. 2012.

WAHL, K. J. et al. Low-friction, high-endurance, ion-beam-deposited Pb□Mo□S coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 73, n. 3, p. 152–159, ago. 1995.

WAHL, K. J.; DUNN, D. N.; SINGER, I. L. Wear behavior of Pb – Mo – S solid lubricating coatings. n. January, p. 175–183, 1999.

WILKE, M. et al. Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 5, p. 1660–1667, dez. 2011.

YU, G. Q. et al. Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD. **Applied Surface Science**, v. 219, n. 3-4, p. 228–237, dez. 2003.