



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2010/11.30.11.23-TDI

ESTUDO DE LUBRIFICAÇÃO HÍBRIDA USANDO FILMES DE DLC COM LUBRIFICANTES NAS ÁREAS ESPACIAL, AUTOMOTIVA E MÉDICA

Romina Paula de Castro Costa

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais e Sensores , orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi, aprovada
em 20 de dezembro de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38MFLSP>>

INPE
São José dos Campos
2010

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2010/11.30.11.23-TDI

ESTUDO DE LUBRIFICAÇÃO HÍBRIDA USANDO FILMES DE DLC COM LUBRIFICANTES NAS ÁREAS ESPACIAL, AUTOMOTIVA E MÉDICA

Romina Paula de Castro Costa

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais e Sensores , orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi, aprovada
em 20 de dezembro de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38MFLSP>>

INPE
São José dos Campos
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C82e Costa, Romina Paula de Castro .
Estudo de lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica / Romina Paula de Castro Costa . – São José dos Campos : INPE, 2010.
xxxii+146 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2010/11.30.11.23-TDI)

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi.

1. Diamond-Like Carbon (DLC). 2. Lubrificação híbrida.
3. Óleos. 4. Solução de Ringer. 5. Soluções salinas. I. Título.

CDU 621.89.012.2:539.521

Copyright © 2010 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2010 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

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

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi



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

Dr. Marcos Dias da Silva



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

Dr. Francisco Piorino Neto



Membro da Banca / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dr. João Roberto Moro



Convidado(a) / IFSP / Bragança Paulista - SP

**Dr. Francisco Cristovão Lourenço de
Melo**



Convidado(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

Aluno (a): Romina Paula de Castro Costa

São José dos Campos, 20 de dezembro de 2010

“Os pequenos atos que se executam são melhores que todos aqueles grandes que se planejam.”

George C. Marshal

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

À minha filha Rayane, a razão da minha felicidade, minha grande motivação.

À meus amigos de trabalho, em especial Fernanda Marciano e Polyana Radi pelas valiosas discussões, paciência e confiança, para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

À Prof. Lúcia Vieira Santos (CTA) pela colaboração e assistência no início deste trabalho.

Ao Deiler pelas horas de dedicação no laboratório no crescimento dos filmes, bem como pela compreensão, paciência, carinho e confiança.

Ao Sr. Laércio pela pronta ajuda com os equipamentos do laboratório.

Aos amigos Sandra Ramos, Laura Camila, Úrsula, Jackson, Leonardo, João Henrique, Victor, Miguel e tantos outros pela amizade, incentivo, solidariedade e companhia.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a finalização desse trabalho:

Muito obrigada!

RESUMO

Frequentemente observa-se que há grandes perdas de energia por desgastes provenientes de atrito entre as partes móveis em sistemas mecânicos expostos a condições severas de operação, sejam em peças para satélites, automotivas, próteses, bem como em materiais metalúrgicos empregados na exploração de minérios. Partindo deste contexto, para melhorar o desempenho e com o intuito de obter um menor coeficiente de atrito e desgaste, o presente trabalho relata considerações teóricas de atrito e desgaste dos filmes de DLC crescidos sobre a liga de titânio Ti6Al4V e aços inoxidáveis 316L, F138 e 440; bem como os fatores que influenciam os mesmos na presença dos lubrificantes líquidos (água destilada, dimetilpolissiloxano, óleo Fomblin, óleo F1 Master 5W30 SAE, solução de Ringer e soluções salinas). O comportamento das curvas de atrito do filme de DLC em ar ambiente controlado mostrou fenômenos típicos de *“running-in”*, evidenciados por regiões de maior valor no coeficiente de atrito, bem como situações de estabilização deste processo conhecida como *“steady-state”*, juntamente com a formação de tribofilme. O comportamento desses fenômenos em meio a diferentes líquidos também foi evidenciado. A adição de um lubrificante líquido, seja polar ou apolar, na superfície do DLC reduziu e/ou eliminou o período de *“running-in”* nas medidas de coeficiente de atrito, como também eliminou e/ou reduziu a formação de tribofilme. O aumento da temperatura do óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C proporcionou a formação de tribofilme composto por sulfetos e óxidos de molibdênio na superfície do filme de DLC, o que reduziu o desgaste. O aumento da concentração de NaCl nas soluções salinas reduziu o coeficiente de atrito e o desgaste para os tribossistemas DLC/DLC e 440/DLC. Assim sendo, o estudo tribológico com líquidos na superfície do filme de DLC em meio a lubrificantes líquidos, a influência da carga aplicada, da interface de adesão, a dureza do substrato, bem como sua rugosidade, o estudo da vida útil dos lubrificantes líquido/sólido e a triboquímica dos sistemas específicos constituíram uma inovação na área de estudo de lubrificantes. Contribuíram, também, com novas informações, pois a atuação de líquidos lubrificantes na superfície do DLC é um tema ainda não totalmente consolidado, sendo a grande contribuição deste trabalho.

HIBRID LUBRICATION STUDY USING DLC FILMS WITH LUBRICANTS IN THE SPACE, AUTOMOTIVE AND MEDICAL AREAS

ABSTRACT

Frequently it is observed that there are great energy losses due to wear from friction between moving parts in mechanical systems exposed to severe operation conditions, such as, satellite parts, automotive, prostheses, as well as in metallurgical materials used in mineral exploration. From this context, in order to improve the performance and to obtain a lower friction coefficient and wear, this thesis presents theoretical considerations of friction and wear of DLC films grown on Ti6Al4V titanium alloy and stainless steel 316L, F138 and 440 as well as the factors that influence outcomes in the presence of lubricating lubricants (deionized water, dimethylpolysiloxane, Fomblin and F1 Master 5W30 SAE oils, Ringer and saline solutions). The behavior of DLC film friction curves under environment strictly controlled showed a typical phenomenon of “*running-in*”, evidenced by region greater value in the friction coefficient, as well as, the stabilization of this process known as “*steady-state*” and the tribofilm formation. The behavior of both phenomena among different liquids was also evidenced. The addition of liquid lubricant, polar or apolar, on DLC surface decreased or eliminated the “*running-in*” period in the friction coefficient, as well as, the tribofilm formation. Increasing the temperature at 100°C provide tribofilm formation with sulfides and molybdenum oxides on DLC surface that reduced the wear. The increase of NaCl concentration in the saline solutions reduced the friction coefficient and wear to DLC/DLC and 440/DLC tribosystems. Therefore, the tribological study on DLC film surfaces under liquid lubricants, the influence of the applied load, the interfacial adhesion, substrate hardness and roughness, the solid and liquid lubricant lifetime and the tribochemistry system were an innovation in the lubricant study area. Also, it has contributed with new informations, because the performance of liquid lubricants on DLC surface is an issue not yet fully consolidated, and it is the great contribution of this work.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1 - Mudanças na configuração do contato como resultado do desgaste para uma esfera deslizando sobre um plano. A: somente a esfera se desgasta; B: somente o plano se desgasta; C: Ambos se desgastam.....	10
Figura 3.2- Fatores que afetam a temperatura das superfícies.	12
Figura 3.3 - Modelo utilizado para o desgaste produzido em um sistema deslizante com dois corpos (1 e 2) sob velocidade relativa V.....	13
Figura 3.4 - Modelo da interface na escala microscópica, para o desgaste no regime moderado de um sistema deslizante	14
Figura 3.5- Classificação de modos de desgaste.	15
Figura 3.6 - Esquema ilustrativo do contato em um sistema com uma superfície esférica e um plano em deslizamento lubrificado no regime limítrofe.....	21
Figura 3.7 - Esquema ilustrativo do filme de lubrificante formado em um contato lubrificado.....	24
Figura 3.8- Representação esquemática do diagrama de Stribeck: coeficiente de atrito em função da relação $\eta V/W$	25
Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de formação agregação das partículas de transferência pela ruptura das asperezas.	27
Figura 3.10- Representação das três formas de hibridizações do carbono: sp^3 , sp^2 e sp^1	30
Figura 3.11- Diagrama de fase ternária das ligações nos possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^3 , sp^2 e hidrogênio.	31
Figura 3. 12- Variação do coeficiente de atrito de acordo com a umidade relativa.	35
Figura 4.1- Fórmula estrutural do dimetilpolissiloxano, $n=1$	44
Figura 4.2- Fórmula estrutural do perfluoropolieter (PFPE).....	46
Figura 4.3- Fórmula estrutural do óleo F1 Master 5W30 SAE , onde $R = H$ e $R' = CH_3$	47

Figura 4.4- Câmara de deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).	52
Figura 4.5- Amostras revestidas com filme de DLC em dois tamanhos diferentes.....	54
Figura 4.6- Foto do equipamento de indentação.	56
Figura 4.7- Fotografia do Tribômetro modelo UMT utilizado para caracterização do coeficiente de atrito e desgaste dos filmes de DLC no (a) modo recíproco-linear e (b) modo rotacional.	57
Figura 4.8- Desenho esquemático do tribossistema utilizado nos experimentos com lubrificantes líquidos visando as aplicações espaciais, automotiva, biomédica e sob condições severas.	58
Figura 4.9 - Desenho esquemático do tribossistema utilizado nos experimentos com óleo aquecido.....	59
Figura 4.10- Desenho esquemático dos modos em que o desgaste pode ser calculado. (a) norma G99 e (b) perfilometria óptica.	60
Figura 4.11 - Representação esquemática do teste de esclerometria utilizado para a determinação da carga crítica.	62
Figura 5.1- Coeficiente de atrito em função do número de passadas para a carga de 2N e 10000 passadas, onde corpo e contracorpo de liga de titânio (Ti6Al4V) estão recobertos pelo filme de DLC.	64
Figura 5.2- Coeficiente de atrito médio em função do número de passadas para cargas de 2, 4, 6, 8 e 10 N para o par DLC/DLC sobre Ti6Al4V.....	66
Figura 5.3- Coeficiente de atrito e volume desgastado da esfera em função da carga aplicada (2, 4, 6, 8 e 10 N) durante 10000 ciclos do par DLC/DLC sobre Ti6Al4V.....	67
Figura 5.4- Coeficiente de atrito e desgaste da esfera do par DLC/DLC em função dos substratos de liga de titânio Ti6Al4V e aço inoxidável 316L.	68
Figura 5.5- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste dos filmes de DLC sobre substrato de aço 316L com interface de silício e camada carbonitretada.....	70

Figura 5.6– Emissão acústica em função da carga aplicada e do tempo durante o ensaio de resistência ao riscamento para o filme de DLC depositado sobre aço 316L com interface de (a) silício e (b) camada carbonitretada.....	72
Figura 5.7- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do final da trilha obtida no ensaio de resistência ao riscamento, mostrando a falha total do filme de DLC, depositado sobre a (a) interface de silício e (b) o filme no fundo da trilha sobre a camada carbonitretada.	73
Figura 5.8– Espectro Raman obtido para os filmes de DLC (a) antes de atrito, e após o atrito (b) sobre interface de silício e (c) sobre a camada carbonitretada.	75
Figura 5.9– (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste dos filmes de DLC sobre substrato de aço 316L com interface de silício e camada carbonitretada para o par 316L/DLC.....	77
Figura 5.10– Coeficiente de atrito em função do número de passadas para os pares DLC/DLC e 316L/DLC depositados sobre aço inoxidável 316L com superfície carbonitretada em meio atmosfera ambiente, água deionizada e óleo DMPS.....	79
Figura 5.11 - (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste em função do ar ambiente, água e o óleo DMPS, para os pares DLC/DLC e 316L/DLC depositados sobre aço inoxidável 316L com camada carbonitretada.	80
Figura 5.12- Espectroscopia de espalhamento Raman nos filmes de DLC após os testes de atrito realizados (a) em água deionizada e (b) em óleo DMPS.	82
Figura 5. 13– (a) Coeficiente de atrito e (b) desgaste do filme de DLC em função do ambiente de teste, ar ambiente e imerso em óleo Fomblin.....	85
Figura 5.14– Ângulo de contato em função do líquido utilizado (água destilada e óleo 86	
Figura 5.15– Espectroscopia Raman nos filmes de DLC (a) em ar ambiente (40%UR, 23°C) e (b) em meio ao óleo Fomblin.	88
Figura 5.16– (a) Coeficiente de atrito e (b) desgaste para os pares DLC/DLC, 316L/DLC e 316L /316L em ar ambiente e em óleo F1 Master 5W30 SAE à temperatura ambiente.	90
Figura 5.17- Ângulo de contato em função do líquido utilizado (água destilada e óleo F1 Master 5W30 SAE) sobre a superfície do aço 316L e do filme de DLC.	92

Figura 5.18- Espectroscopia Raman no filme de DLC após o ensaio de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE	93
Figura 5.19- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste do par DLC/DLC em meio a óleo F1 Master 5W30 SAE nas temperaturas de 23°C e 100°C.....	95
Figura 5.20- Espectro de XPS do filme de DLC imerso em óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C (a) antes do ensaio de atrito, (b) após testes de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C e (c) espectro do pico Mo3d na trilha dos filmes de DLC, após testes de atrito.....	98
Figura 5.21– (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste da esfera dos filmes de DLC em atmosfera ambiente e imerso em Solução de Ringers em função do número de passadas.	101
Figura 5.22- Emissão acústica em função da carga aplicada e do tempo durante o ensaio de resistência ao riscamento para o filme de DLC depositado sobre aço 316L com interface de (a) silício e (b) camada carbonitretada.....	103
Figura 5.23- Espectro Raman obtido dos filmes de DLC após testes de atrito (a) em ar ambiente (40% UR e 23 °C) e (b) em meio à solução de Ringer a 36,5°C.	104
Figura 5.24- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste da esfera dos filmes de DLC para os pares DLC/DLC sobre aço 440 e 440/DLC em função da concentração de sal no líquido onde os pares foram imersos (0,3 (água do mar), 3 e 5% de NaCl).....	107
Figura 5.25- Massa residual de óxido de ferro presente na solução salina após o ensaio de atrito em função da concentração de NaCl.	109
Figura 5.26- Espectro de EDS por análise de dispersão de energia de raios-X.	110
Figura 5.27- Energia de superfície total incluindo as componentes polar e dispersiva dos filmes de DLC em função da concentração de NaCl da solução utilizando cuba de aço.	111
Figura 5.28– Espectro de Espalhamento Raman obtido no filmes de DLC após testes de atrito em meio a solução salina na concentração de 5% de NaCl em cuba de aço.....	112
Figura 5.29- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste da esfera dos filmes de DLC para os pares DLC/DLC sobre aço 440 e 440/DLC em função da concentração de sal no líquido onde os pares foram imersos (0,3 (água do mar), 3 e 5% de NaCl).....	114

Figura 5.30– Energia de superfície total incluindo as componentes polar e dispersiva dos filmes de DLC em função da concentração de NaCl da solução utilizando cuba de teflon.....	116
Figura 5.31- Espectro de Espalhamento Raman obtido no filmes de DLC após testes de atrito em meio a solução salina na concentração de 5% de NaCl em cuba de teflon...	117

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3. 1 - Principais características dos diferentes métodos de deposição do DLC..	33
Tabela 3.2- Relação de coeficiente de atrito para filmes com diferentes: Processos de Deposição, Composições, Método de Ensaio e Ambiente.	38
Tabela 4. 1- Propriedades da água deionizada	44
Tabela 4. 2- Propriedades do óleo dimetilpolissiloxano.....	45
Tabela 4. 3- Propriedades do óleo Fomblin Y06/6.....	46
Tabela 4. 4- Propriedades do óleo Polialfaoleofina – F1 Master 5W30 SAE.....	48
Tabela 4. 5- Composição para cada mL da solução de Ringer.....	49
Tabela 4. 6- Conteúdo eletrolítico e viscosidade da solução de Ringer	49
Tabela 4. 7- Composição Química	50
Tabela 4. 8- Propriedades Mecânicas ¹⁷	51
Tabela 5. 1- Rugosidade (R_q) das superfícies das esferas e das placas com e sem filme de DLC, para interface de silício e camada carbonitretada.	71
Tabela 5.2- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC sobre interface de silício e camada carbonitretada antes e após testes de atrito.	76
Tabela 5.3- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio a água deionizada e o óleo DMPS.	83
Tabela 5.4- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio ao ar ambiente (40% UR, 23°C) e em meio ao óleo Fomblin.....	89
Tabela 5.5- Razão I_D/I_G do filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE.	94
Tabela 5. 6- Concentração de compostos dos elementos que compõem os aditivos do óleo F1 Master Sintético F1 Master 5W30 SAE SAE (Ipiranga).....	96
Tabela 5.7- Razão I_D/I_G do filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio ao em ar ambiente (40% UR e 23 °C) e a Solução de Ringer a 36,5 °C.....	105
Tabela 5. 8- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio às soluções salinas.	112

Tabela 5. 9- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio às soluções salinas.	117
--	-----

LISTA DE FÓRMULAS QUÍMICAS

Eq. 3. 1.....	20
Eq. 3. 2.....	21
Eq. 3. 3.....	22
Eq. 3. 4.....	23
Eq. 3. 5.....	26
Eq. 4. 1.....	60
Eq. 4. 2.....	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
AgNO ₃	Nitrato de prata
Ar	Argônio
Ca	Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
-CF ₂ O-	Difluoroformil
-CF ₃ -	Trifluorometil
CH ₄	Metano
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₄	Etileno
C ₆ H ₆	Benzeno
Cl ⁻	Cloreto
CLA	<i>Center line average</i> , linha media central
CETR	<i>Center for Tribology</i> , Centro de Tribologia
CTE	Centro de Tecnologias Especiais
COF ₂	Fluoreto carbonila
-COOH	Carboxila
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , Deposição química a vapor
DC	Descarga contínua
D.C.B	Denominações comuns brasileiras
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
DLC	<i>Diamond-like carbon</i> , carbono-tipo diamante
DMPS	Dimetilpolissiloxano
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Energia Dispersiva
Fe	Ferro
FeCl ₃	Cloreto de Ferro

FeF ₃	Fluoreto de ferro III
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
GPa	Gigapascal
I _D /I _G	Razão entre as intensidades das bandas D e G
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
K	Potássio
KCl	Cloreto de potássio
K ₂ CrO ₄	Cromato de potássio
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Mo	Molibdênio
MoDTC	Ditiocarbamato de molibdênio
MoO ₂	<i>Dióxido de molibdênio</i>
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
MoS ₂	Disulfeto de molibdênio
MPa	Megapascal
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
-OH	<i>Hidroxil</i> (hidroxila)
P	Fósforo
PA	Puro para análise
PAO	Polialfaolefina
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> , Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma
PIB	Produto Interno Bruto
ppm	Partes por milhão
Ra	Rugosidade aritmética
RH	Umidade relativa
Rp	Altura máxima do pico de perfil
Rv	Profundidade máxima do vale de perfil
Rz	Altura média máxima do perfil
RF	Radio frecuencia

PFPE	Perfluoropolieter
PVD	Physical Vapor Deposition, Deposição física a vapor
R.M.S.	Root mean square
S	Enxofre
SAM	<i>Self Assembled Monolayer</i> , Monocamada autosustentada
SID	Serviço de Informação e Documentação
SnCl ₂	Cloreto de estanho (II) ou cloreto estanhoso
SPG	Serviço de Pós-Graduação
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
ta-C:H	Carbono amorfo hidrogenado tetraédrico
TDI	Teses e Dissertações Internas
Ti6Al4V	Liga de titânio com 6% de alumínio e 4% de vanádio
UMT	Ultra micro tribometro
UNESP	Universidade do Estado de São Paulo
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
ZDDP	Zinc Dialkyl-Dithio-Phosphate
Zn	Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

α	coeficiente da equação da viscosidade
$d\gamma/dt$	taxa de deformação por cisalhamento (<i>shear strain rate</i>)
E'	módulo elástico reduzido do contato de Hertz
h	espessura mínima do filme
kJ/mol	Kilo joule por mol
L/s	Litro por segundo
m/s	Metros por segundo
mm/s	Milímetros por segundo
m^3/h	Metros cúbicos por hora
$\text{mm}^3/\text{N.m.}$	Milímetros cúbicos por Newtons por metros
mOsm/L	Osmolaridade por litro
N	Newton
n	Interstícios
η	viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s]
Pa	Pascal
P	pressão média de contato
R	raio equivalente de contato [m], com $1/R = 1/R_1 + 1/R_2$, e $R_i =$ raio de contato
$\text{sp}^3, \text{sp}^2, \text{sp}^1$	hibridizações
t	tensão de cisalhamento [Pa]
V	velocidade relativa [m/s]
W	carga normal [N]
λ	fator de filme
$\sigma_1; \sigma_2$	rugosidade das superfícies 1 e 2 [μm]
σ	rugosidade equivalente das superfícies $= (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$ [μm]
σ	ligação sigma
π	ligação do tipo
ϕ	fração atômica

$\eta\beta$	fração de relaxamento
ϕ_f	fração de penetração
μ	coeficiente de atrito
μm	micrometros
Ω_1, Ω_2	região de material base
Ω_3	área da interface
Γ_1, Γ_2	bordas do material
$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$	deformações do material
σ_{xx}, σ_{yy}	tensões do material
I_D/I_G	razão entre as hibridizações sp^2 e sp^3

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. OBJETIVOS	1
2. INTRODUÇÃO	3
2.1 MOTIVAÇÃO	4
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 DESGASTE.....	8
3.1.1 Tribossuperfícies de materiais	9
3.2 ATRITO	15
3.3 AÇÃO DO LUBRIFICANTE LÍQUIDO.....	18
3.3.1 Viscosidade do lubrificante	20
3.3.2 Formação de filme lubrificante	21
3.4 ATRITO NO SISTEMA LUBRIFICADO	24
3.5 DESGASTE NO SISTEMA LUBRIFICADO.....	26
3.6 INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE	28
3.7 SISTEMAS DE ENSAIO	28
3.8 CARBONO AMORFO HIDROGENADO (A-C:H).....	29
3.8.1 Métodos de deposição dos filmes de DLC.....	31
3.9 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DO FILME DE DLC	34
3.9.1 Atrito e coeficiente de atrito do DLC	34
3.9.2 Resistência ao Desgaste do DLC	38
3.10 ALGUMAS APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS DOS FILMES DE DLC.....	39
3.11 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 COMPOSIÇÃO DOS LUBRIFICANTES LÍQUIDOS.....	43
4.1.1 Água Deionizada	43
4.1.2 Dimetilpolissiloxano (DMPS).....	44
4.1.3 Perfluoropolieter (PFPE) - Fomblin Y06/6.....	45
4.1.4 Polialfaolefina (PAO) – F1 Master 5W30 SAE.....	47
4.1.5 Solução de Ringer.....	48

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS SUBSTRATOS.....	50
4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE DLC.....	51
4.3.1 <i>Preparação dos Substratos</i>	52
4.3.2 <i>Procedimentos para a deposição</i>	53
4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES DE DLC	54
4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	54
4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS –X (XPS).....	55
4.4.3 GONIOMETRIA	55
4.4.4 INDENTAÇÃO	56
4.4.5 TRIBOMETRIA	57
4.4.6 PERFILOMETRIA ÓPTICA.....	61
4.4.7 ESCLEROMETRIA.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O ATRITO E O DESGASTE.....	63
5.2 ESTUDO PRELIMINAR DA LUBRIFICAÇÃO HÍBRIDA.....	78
5.3 ESTUDO TRIBOLÓGICO DOS PARES COM DLC COM LÍQUIDOS LUBRIFICANTES: FOMBLIN, 5W30, SOLUÇÃO DE RINGER E SOLUÇÕES SALINAS	83
5.3.1 <i>Estudos com o óleo Fomblin Y/Y06</i>	84
5.3.2 <i>Estudo com Óleo Automotivo</i>	89
5.3.3 <i>Aplicações Biológicas</i>	100
5.3.4 <i>Aplicações em Condições Severas</i>	105
6. CONCLUSÕES	119
6.1 OS PARÂMETROS QUE INFLUENCIARAM O ATRITO E O DESGASTE	119
6.2 LEVANTAMENTO DOS MELHORES PARÂMETROS PARA LUBRIFICAÇÃO HÍBRIDA	120
6.3 ESTUDO TRIBOLÓGICO DO DLC EM MEIO AOS LÍQUIDOS LUBRIFICANTES: FOMBLIN, F1 MASTER 5W30 SAE, SOLUÇÃO DE RINGER E SOLUÇÕES SALINAS	120
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
ANEXO A	139
ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO	139
CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO.....	139

TRABALHOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS.....	139
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	140
GLOSSÁRIO.....	145

1. OBJETIVOS

Neste trabalho objetivou-se estudar comparativamente o comportamento do atrito e a resistência ao desgaste envolvidos em sistemas recobertos com filme de DLC 20% hidrogenado, depositado sobre os aços inoxidáveis 316L, F138, 440 e sobre liga de Ti6Al4V, em meio aos óleos Fomblin (aplicação espacial) e F1 Master 5W30 SAE (aplicação automotiva), a solução de Ringer (aplicação biomédica) e água salina (ambiente ácido), visando melhorar e assegurar a lubricidade desses revestimentos protetores que possuem baixo coeficiente de atrito.

2. INTRODUÇÃO

O revestimento de superfícies metálicas com filmes finos duros é um procedimento muito eficiente com relação ao aumento do tempo de vida útil de materiais expostos a condições severas de operação, onde os parâmetros utilizados, como força normal e velocidade são muito acima dos parâmetros em situações reais, levando a um processo de desgaste acelerado; porém ainda pouco explorado quando consideramos as inúmeras aplicações que surgem com a soma das propriedades que estes filmes propiciam, especialmente os atuais filmes de carbono-tipo diamante (do inglês *Diamond-like carbon*, DLC). A complexidade de certas peças, como por exemplo, peças para satélites, automotivas, próteses e, também, todo tipo de material metalúrgico empregado na exploração de minérios, incluindo petróleo e cutelaria, torna o recobrimento de toda a sua extensão muito difícil e, muitas vezes, economicamente inviável. Em muitos casos, necessita-se de sistemas de deposição sofisticados, em geral com descargas a plasma, tornando o processo demorado e caro. Tais dificuldades podem ser contornadas quando técnicas melhoradas com princípios mais atuais de deposição de filmes finos a plasma são utilizadas, onde a superfície a ser tridimensionalmente recoberta pode ficar inteiramente exposta ao plasma, a fim de receber o filme uniforme em toda sua extensão (TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados a plasma são atrativos para uma série de aplicações pela combinação de propriedades como alta resistividade elétrica e alta condutividade térmica, resistência química, transparência óptica e alta dureza associada ao baixo coeficiente de atrito (TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

Atualmente, esses materiais já são utilizados como revestimentos de discos rígidos de microcomputadores. Nesse sentido, filmes de elevada dureza, resistentes a riscos e ao desgaste, e com espessuras reduzidas são de suma importância tecnológica. (ROBERTSON, 2001). Para aplicações automotivas, as engrenagens que se movimentam em altas velocidades relativas estão sujeitas ao atrito severo. Confeccionadas a partir de metais, seu desgaste é intenso mesmo sob lubrificação líquida. Assim, filmes finos altamente aderentes, de baixo coeficiente de atrito e alta

resistência ao desgaste são desejados a fim de aumentar o tempo de vida útil dessas peças (GUNTHER et al., 1993). Na área da medicina, as propriedades dos filmes de a-C:H também se aproximam muito das propriedades exigidas por revestimentos de implantes ortopédicos. O mecanismo de falha mais comum nesses dispositivos é o desgaste de juntas, que limita o seu tempo de vida. Partículas geradas pelo desgaste do material do implante podem induzir a osteólise, uma espécie de calcificação ou calosidade, causando a morte de células ósseas e a perda da prótese (BLACK, 1988). Além de suas propriedades mecânicas e tribológicas adequadas, filmes de a-C:H mostram ter excelente biocompatibilidade e hemocompatibilidade (BENDAVID et al., 2009; HASEBE et al., 2006; HAUERT, 2003). Assim, mostra-se útil a aplicação dessa tecnologia de revestimento para aumentar o desempenho e conseqüentemente a longevidade de materiais como juntas ortopédicas.

Partindo deste contexto, e considerando os trabalhos científicos realizados em nosso grupo de pesquisa DIMARE (Diamante e Materiais Relacionados), verificou-se que filmes de carbono amorfo com hidrogenação de 20% apresentaram um melhor desempenho quando suas propriedades como atrito, resistência ao desgaste e dureza foram avaliadas em conjunto (BONETTI, 2008). Frente às novas limitações e que atualmente está em foco estudos tribológicos de sistemas de lubrificadores, o presente trabalho tem como foco um novo tipo de lubrificação, a lubrificação híbrida. A lubrificação híbrida consiste na associação de diferentes tipos de lubrificantes visando à redução de gastos por perda de energia, matéria prima, baixos valores de atrito e desgaste e o aumento do tempo de vida útil, bem como a economia de combustíveis, do ponto de vista automotivo.

Como parte desta introdução, descreve-se a seguir a motivação deste trabalho.

2.1 Motivação

A grande motivação deste trabalho foi a compreensão das mudanças tribológicas e a resposta triboquímica de sistemas recobertos com filmes de DLC, em meio a diferentes lubrificantes líquido tendo em vista as áreas de aplicação espacial, automotiva

e médica bem como a obtenção de um par específico hibridamente lubrificado que apresentasse as melhores respostas de atrito e resistência ao desgaste.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O termo “tribologia”, definido como “ciência e tecnologia das superfícies que interagem entre si mediante um movimento relativo”, surgiu em meados da década de 1960, inicialmente no Reino Unido e em seguida propagado por todo o mundo (DOWSON, 1997). As preocupações voltadas aos temas desgaste, atrito e lubrificação fazem parte da civilização, pois o uso do lubrificante como um meio de diminuir o trabalho requerido no transporte de objetos pesados é conhecido há mais de 4.000 anos (PERSSON, 1999). Por outro lado, como tema na sociedade tecnológica, a tribologia vem sendo considerada de maneira premente desde meados de 1940 e ainda mais intensamente na década de 1960 (DOWSON, 1997).

As interações superficiais ditam e controlam o funcionamento de praticamente todos os dispositivos mecânicos construídos pelo Homem, fato onde se observa a importância central da tribologia em termos de desenvolvimento tecnológico (PERSSON, 1999). Todavia, nos dias de hoje, isso nem sempre é reconhecido, pois perdas econômicas por desgaste e atrito ainda representam 4% do PIB (Produto Interno Bruto) em países industrializados.

Segundo as observações de MYSHKIN (2000), nos primeiros estudos de desgaste e atrito, o contato entre sólidos era considerado como sendo mecânico, do ponto de vista do comportamento da tensão-deformação no meio contínuo, ou do ponto de vista físico, com adesão molecular ou atômica causando o cisalhamento na interface. Posteriormente, as propriedades do lubrificante foram consideradas do ponto de vista de sua interação molecular com a superfície sólida; e um conceito de camada limítrofe característico do lubrificante foi desenvolvido por Hardy (MYSHKIN, 2000). Hardy realizou experiências com algumas monocamadas de lubrificante adsorvidas sobre placas de vidro, e concluiu que a lubrificação limítrofe dependia de características físico-químicas do lubrificante e não apenas da sua viscosidade.

Progressos posteriores nos estudos tribológicos foram baseados no conceito do atrito como um processo multiescalar que ocorre nas camadas superficiais dos sólidos e lubrificantes, sob efeitos combinados de deformação e cisalhamento, com uma eventual ação simultânea de reações químicas, transformações estruturais e transformações de

fase, seja na camada lubrificante, nos filmes superficiais, ou mesmo nos materiais adjacentes (PERSSON, 1999). Mediante o conhecimento da complexidade estabelecida, a continuidade dos estudos voltados à tribologia faz-se necessária.

A seguir serão abordados conceitos com enfoques relacionados ao estudo tribológico de sistemas lubrificados que são utilizados no presente trabalho.

3.1 Desgaste

O desgaste de uma superfície, em tribologia especificamente é descrito por BAYER (1994) como um dano superficial, provocado pela interação mecânica entre corpos. Na interação, atuam os chamados mecanismos de desgaste, que envolvem uma série de fenômenos físicos e químicos. A preocupação com o desgaste aumenta na medida em que o dano se torna tão grande que passa a interferir no funcionamento adequado do dispositivo. Conforme descrito por BAYER (1994) há pelo menos três maneiras de se classificar o desgaste:

- Aparência da trilha (por exemplo: riscado, com lascas, corrosão aveolar (pites), ou polido). Esta classificação permite a comparação de uma situação de desgaste com outras, permitindo extrapolar experiências adquiridas em uma situação de desgaste a outras novas.
- Mecanismos físicos de remoção de material ou causadores do dano (por exemplo: adesão, abrasão, oxidação, ou delaminação). Esta classificação fornece um guia para o uso de modelos para predizer ou projetar uma vida ao desgaste ou identificar a significância da dependência dos parâmetros que podem ser controlados, como carga, geometria, velocidade e ambiente.
- Condições que envolvem a situação de desgaste (desgaste lubrificado, a seco, metal-metal, por deslizamento, por rolamento, ou em alta temperatura). Essa classificação descreve uma situação de desgaste em termos de condições macroscópicas, de modo

que um conjunto de relações, regras ou equações específicas possa ser identificado e usado no sistema.

As interrelações existentes entre as categorias de classificação não são únicas, simples e diretas, basicamente porque há numerosas maneiras pelas quais os materiais sofrem desgaste e cada maneira pode ser influenciada por um vasto número de fatores.

3.1.1 Tribossuperfícies de materiais

As propriedades da superfície são fatores fundamentais na determinação do seu comportamento ao desgaste. BAYER (1994) descreve fenômenos relacionados as tribossuperfícies, ou superfícies modificadas pela ação do desgaste. Os mesmos estão resumidos a seguir:

- Características geométricas (forma geral dos corpos e forma e distribuição das asperezas);
- Propriedades mecânicas (módulo elástico e dureza);
- Características físicas (difusão e parâmetros de rede);
- Características químicas (composição e polaridade da superfície).

O desgaste é influenciado por esses fatores e também pode influenciar os mesmos, ou seja, eles são dependentes entre si. Uma situação de desgaste estável seria aquela em que os parâmetros de superfície não mudariam em função do desgaste.

Entre as características geométricas macroescalares, tem-se a distribuição das tensões na região do contato, o que muda quando o contato é afetado pelo desgaste. A Figura 3.1 (BAYER, 1994) mostra o efeito do desgaste no contato esfera-plano. Inicialmente não-conforme, pode se tornar conforme ou continuar não-conforme. No contato conforme, as superfícies se encaixam de tal forma que existe uma área de contato aparente (nominal) facilmente mensurável, enquanto no contato não-conforme, as superfícies tocam-se em apenas um ponto ou uma linha.

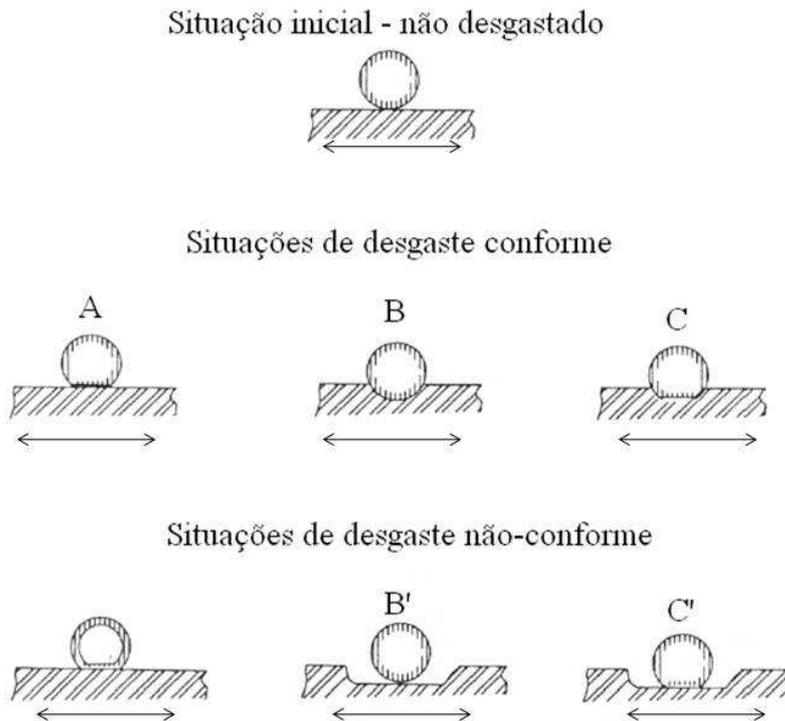


Figura 3. 1 - Mudanças na configuração do contato como resultado do desgaste para uma esfera deslizando sobre um plano. A: somente a esfera se desgasta; B: somente o plano se desgasta; C: Ambos se desgastam.
Fonte: Adaptada de Bayer (1994).

No caso quando o desgaste compromete a funcionalidade do conjunto, um controle dimensional é necessário e tolerâncias geométricas são requeridas de acordo com a norma ABNT NBR 6409¹.

Em termos de mudanças microescalares, têm-se as características de deformação das asperezas como resultado do contato. Em sistemas deslizantes em geral, o desgaste inicial tende a aumentar o raio de curvatura das asperezas e promover uma distribuição mais uniforme das alturas das mesmas. Essas mudanças tendem a aumentar o número de asperezas em contato, bem como reduzir a tensão associada com cada junção. Tais fatores levam a uma mudança na microgeometria ou topografia, característica dos processos de desgaste envolvidos.

BAYER (1994) também menciona que além das mudanças geométricas associadas ao desgaste, outras mudanças que influenciam as propriedades físicas e

¹ Tolerâncias geométricas - Tolerâncias de forma, orientação, posição e batimento - Generalidades, símbolos, definições e indicações em desenho

mecânicas das tribossuperfícies podem ocorrer como alterações na sua composição e na estrutura. Um exemplo clássico de alteração de composição é o que ocorre no processo de desgaste oxidativo. Quando fragmentos de desgaste presentes na interface formam uma estrutura composta, fenômeno observado no desgaste por deslizamento, a tribossuperfície modifica-se quimicamente. Em termos de mudanças estruturais, há aquelas resultantes de deformação plástica. Tais fenômenos podem causar mudanças na densidade de discordâncias e no tamanho de grão das estruturas próximas à superfície, o que geralmente resulta em modificações nas propriedades de dureza e na fragilidade das superfícies.

BAYER (1994) também descreve a temperatura superficial como um fator de importância a ser considerado no que se referem as tribossuperfícies. Entre os fatores que influenciam essa temperatura, há o calor gerado na superfície pelo atrito, as condutividades térmicas dos materiais, os caminhos para a condução de calor para fora da interface e a temperatura ambiente. A Figura 3.2, reproduzida de BAYER (1994), ilustra as principais influências para a temperatura superficial. Conforme explicado, com o deslizamento ocorre um aumento na temperatura na superfície devido ao atrito, de modo que as temperaturas superficiais são mais altas do que no restante do material, o que pode afetar a natureza da superfície de duas maneiras. A primeira, esta relacionada às propriedades dos materiais que são dependentes da temperatura, podendo ocorrer processos de modificação das superfícies. A segunda está relacionada ao aumento da reatividade da superfície, podendo ocorrer mudanças de fase, aumento na difusão e deformações plásticas dos materiais.

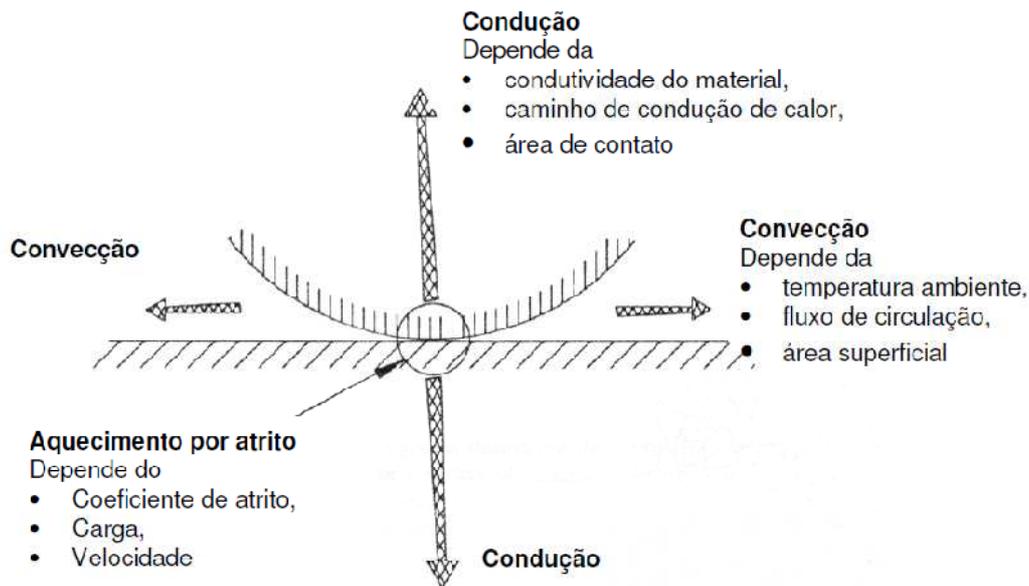


Figura 3. 2- Fatores que afetam a temperatura das superfícies.
Fonte: Adaptada de Bayer (1994).

Outra possibilidade de modificação das tribossuperfícies é por meio da formação dos chamados tribofilmes (BAYER, 1994). Tais filmes são materiais advindos de partículas de desgaste dos próprios materiais do par em contato, que são aderidos às superfícies, de maneira que o deslizamento ocorre entre tais camadas, de forma mais ou menos dificultosa. Inicialmente, as camadas se formam em regiões localizadas, porém, ao longo de sucessivos deslizamentos, a cobertura da superfície se torna uniforme e estável, com espessura característica. Como a formação de tais camadas implica necessariamente em um processo de elevada deformação e cisalhamento com alta temperatura, as suas propriedades são diferentes dos materiais base envolvidos. Em geral, com a formação dos filmes, o desgaste é diminuído. BAYER (1994) faz referência a vários estudos, nos quais foram identificados fatores que afetam a formação e o crescimento de tais filmes. Dentre tais fatores, foram citados a rugosidade, o tipo de lubrificação e o tipo de movimento.

De acordo com o modelo teórico de desgaste desenvolvido por DRAGON-LOUISET (2001), o critério para o desgaste foi derivado da segunda lei da termodinâmica, considerando os fluxos de massas dos corpos sólidos para a interface entre esses corpos devidos à produção de partículas de desgaste. A Figura 3.3 mostra

uma representação esquemática utilizada pelo autor DRAGON-LOUISET (2001), de um sistema com dois sólidos em contato com movimento relativo deslizante. A região do contato é constituída de asperezas localizadas sobre um material afetado pelo processo de deslizamento e com trincas, por causa da pressão e do atrito devido ao movimento. Γ_1 e Γ_2 são as bordas que separam o material não afetado do afetado pelo processo de deslizamento. Ω_1 e Ω_2 são as regiões do material base dos sólidos 1 e 2. Ω_3 é a área da interface composta das regiões danificadas de ambos os sólidos e do terceiro corpo produzido pelos produtos do desgaste misturados com um eventual fluido. Quando os sólidos 1 e 2 são desgastados, as partículas em Ω_3 são destacadas e trincas podem se propagar no material base.

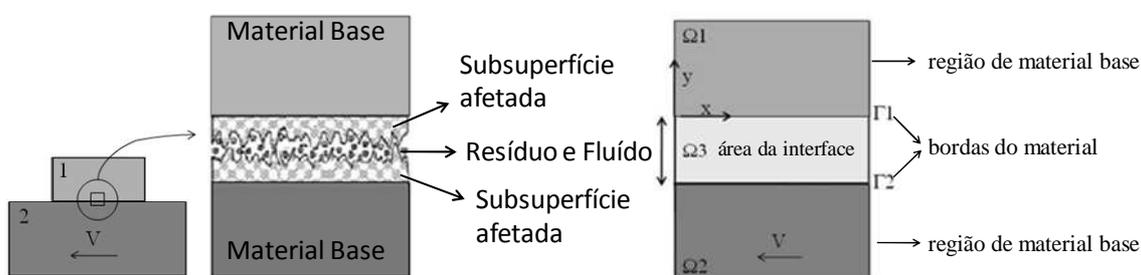


Figura 3. 3 - Modelo utilizado para o desgaste produzido em um sistema deslizante com dois corpos (1 e 2) sob velocidade relativa V .

Fonte: Adaptada de Dragon-Louiset (2001).

A Figura 3.4 mostra esquematicamente as considerações microscópicas utilizadas no modelo da interface. Em cada sólido, uma das regiões é referente à área do sólido com material afetado pelo processo de deslizamento, com trincas e material residual impregnado entre as asperezas. Essa região é sujeita a esforços e deformações com ausência de cisalhamento, ou seja, sujeita somente às deformações ϵ_{xx} e ϵ_{yy} e às tensões σ_{xx} e σ_{yy} . Na Figura 3.4, tais regiões são designadas por Ω_{31} e Ω_{32} . A outra região, que engloba o limite físico entre os dois corpos, Ω_{33} , compreende áreas com suspensão de partículas sólidas, formando uma camada cisalhada. Essa região é sujeita a esforços cisalhantes, com as deformações ϵ_{xy} e ϵ_{yy} e as tensões de cisalhamento σ_{xy} e compressiva σ_{yy} . O volume de partículas na interface aumenta como um parâmetro modificador da interface dependente da velocidade de deslizamento. O coeficiente de

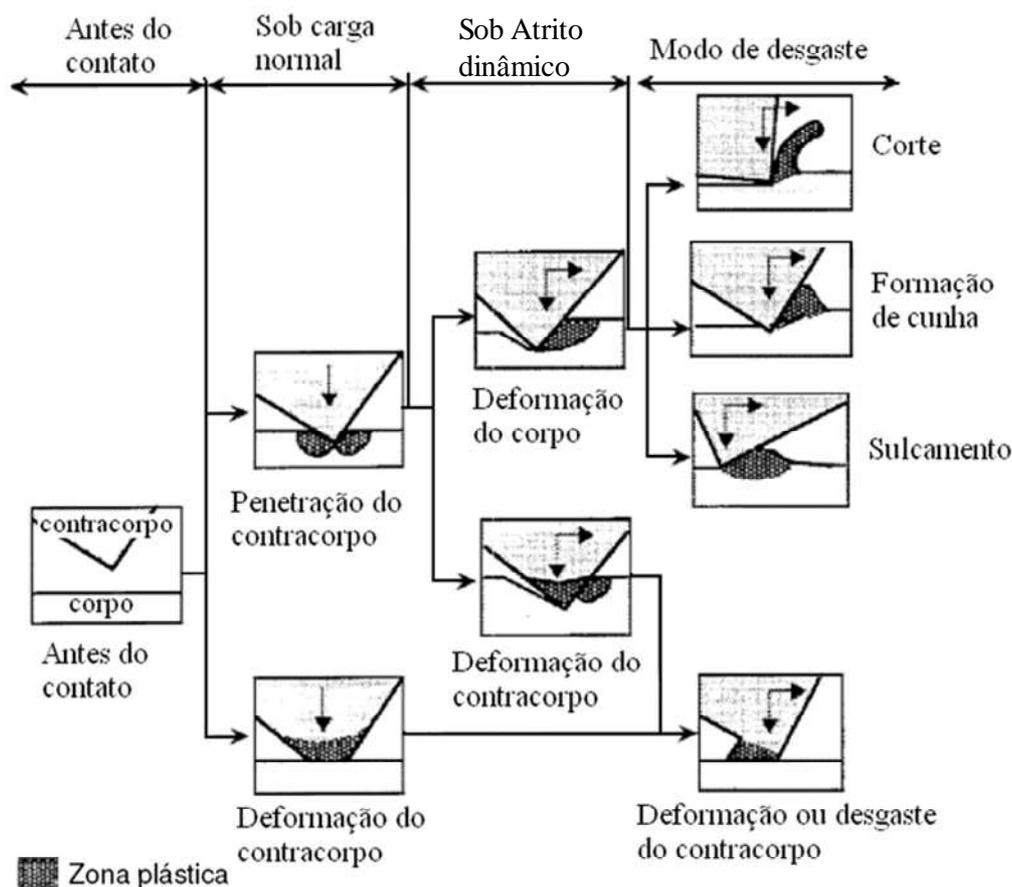


Figura 3. 5- Classificação de modos de desgaste.
 Fonte: Adaptada de Hokkirigawa (1998).

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para descrever as interações de uma aspereza com a superfície oposta, que resultariam no desgaste. O esquema da Figura 3.5, de HOKKIRIGAWA e colaboradores (1998), mostra as possíveis interações mecânicas que ocorreriam em um processo de deslizamento.

3.2 Atrito

O atrito pode ser definido como a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies. Genericamente, a magnitude da força de atrito é descrita em termos de um coeficiente de atrito, que é a razão entre a força de atrito e a força normal que pressiona os corpos entre si. Conforme mencionado por BUDINSKI (1991), o coeficiente de atrito com essa descrição foi proposto originalmente por Leonardo da

Vinci, por volta de 1500². LUDEMA (1988) ressalta que, na tecnologia moderna, o coeficiente de atrito é considerado como sendo variável e dependente de parâmetros operacionais (umidade, temperatura, velocidade e pressão de contato), de lubrificantes, de propriedades do substrato e dos filmes superficiais. A dependência em geral é maior com as propriedades das superfícies e com o acabamento superficial, do que com as propriedades do substrato; porém, as propriedades do substrato influenciam tanto na cinética de adsorção das espécies químicas, como no acabamento originado do processamento deste (LUDEMA, 1988).

Em termos de valores do coeficiente de atrito, LUDEMA (1996) lembra que a característica do atrito, por não ser uma propriedade intrínseca de um material e nem de uma combinação de materiais, traz complexidade no uso de valores tabelados como fonte de dados para projeto. Os valores na maioria das vezes são obtidos com algumas combinações de materiais e em condições estabelecidas com sistemas laboratoriais que empregam geometrias simples. Obviamente, as informações tabeladas fornecem orientações apenas e uma análise mais criteriosa deve ser efetuada nos casos mais críticos.

Em termos de considerações históricas do estudo do atrito, LUDEMA (1996) descreve as teorias envolvidas, desde Leonardo da Vinci, por volta de 1500, passando a Guillaume Amontons, que cerca de dois séculos depois, por volta de 1700, confirmou as observações de Da Vinci através de experimentos com vários pares de materiais (cobre, ferro e chumbo). Amontons considerou também como Da Vinci, que o atrito era causado pela colisão entre as irregularidades superficiais (LUDEMA, 1996). Conforme observa LUDEMA (1996), tais irregularidades deveriam ser de escala macroscópica, pois naquela época pouco se sabia das irregularidades microscópicas. Posteriormente, Charles A. Coulomb (1736-1806) descreveu o atrito novamente como sendo devido ao intertravamento de asperezas, similar a Guillaume Amontons e outros. A teoria do intertravamento de asperezas é limitada, por não explicar, entre outros fenômenos, o efeito da rugosidade no atrito e da inserção de filmes fluidos na interface. No histórico,

² A força de atrito foi medida em sistemas simples, como planos inclinados e planos dispostos horizontalmente. Foi observado que a força de atrito independia da área aparente de contato (DOWSON, 1997) e era proporcional à carga normal.

LUDEMA (1996) cita também Hardy, que na década de 1920, com seus experimentos de deposição de lubrificante em camadas moleculares em superfícies, concluiu que o atrito é devido à atuação de forças moleculares na interface. Em meados de 1930, a hipótese do atrito devido a um processo de adesão na interface foi a melhor aceita, cuja autoria da teoria foi atribuída a Bowden e Tabor. Conforme LUDEMA (1996), os modelos de atrito devido à adesão consideravam que a deformação plástica das asperezas produz um aumento da área real de contato que é limitada pela resistência ao cisalhamento dos filmes superficiais. Este mesmo autor, ainda menciona que, o atrito é visto como sendo devido à adesão limitada por efeitos de adsorção e, em alguns casos, com determinadas superfícies rugosas, uma segunda componente de atrito poderia aparecer devido à colisão de asperezas. No caso de superfícies lubrificadas, a adesão não é comumente discutida como uma causa do atrito, entretanto, a molhabilidade, tensão de superfície e até mesmo a viscosidade são manifestações de forças de ligação, que são em parte relacionadas ao fenômeno da adesão (LUDEMA, 1996).

Do exposto, é possível verificar que o atrito é sensível aos mesmos parâmetros e aos mesmos tipos gerais de fenômenos envolvidos no desgaste, ou seja, aqueles relacionados com as modificações das tribossuperfícies. E como resultado dessa dependência comum, alterações nas tribossuperfícies que resultam em mudanças no desgaste frequentemente produzem modificações também no atrito, e vice-versa. Com isso, BAYER (1994) menciona que o monitoramento do atrito durante ensaios de desgaste podem auxiliar na identificação dos fenômenos de transição do desgaste, embora se ressalte que as tendências observadas no desgaste não são necessariamente as mesmas do atrito. Ainda segundo BAYER (1994), o atrito está relacionado à energia total dissipada pelo sistema, sendo essa energia constituída de duas partes: energia na forma de calor e energia na forma de desgaste. A energia na forma de desgaste é normalmente pequena em comparação à energia na forma de calor. A razão entre essas duas energias pode variar para diferentes tribossistemas e diferentes mecanismos de desgaste.

Por outro lado, DOWSON (1997) menciona estudos de atrito em escala atômica realizados através da aplicação da dinâmica molecular. Nessa abordagem simulações de dinâmica molecular do contato de superfícies lubrificadas demonstraram que o

comportamento de filmes de lubrificação de espessuras moleculares, ou seja, tipicamente menores que 40 Å (4 nm), não podem ser relacionados às propriedades volumétricas (*bulk*) do lubrificante. Explicita ainda que tais estudos, em escala atômica, representam uma área potencial para avanços quanto a um melhor entendimento do fenômeno do atrito.

3.3 Ação do lubrificante líquido

Em sistemas deslizantes, quando um lubrificante líquido está presente na interface, tanto o desgaste como o atrito, na maioria das vezes, tendem a diminuir. Entretanto, apesar do atrito e do desgaste serem fenômenos relacionados entre si, a atuação do lubrificante não ocorre necessariamente com o mesmo grau de eficiência nos dois fenômenos. Diferentes lubrificantes (como óleos e soluções) exercem efeitos em diferentes escalas sobre o coeficiente de atrito e o desgaste. Segundo BAYER (1994), em sistemas metálicos deslizantes típicos, o coeficiente de atrito a seco pode variar em uma faixa de 0,5 a 1,0 e essa faixa pode ser reduzida por um fator de $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{4}$ com o uso de lubrificantes líquidos; levando-se em consideração a dependência dos parâmetros envolvidos, como o tipo do lubrificante e a força normal aplicada, entre outros. MILECK et al., (2006) reporta um decréscimo de 0,15 para 0,03 quando o lubrificante líquido SAE 40 foi adicionado na superfície do DLC independente do contracorpo utilizado. KAKAŠ et al., (2009) reporta a influência do aumento da força normal aplicada e da velocidade de escorregamento no coeficiente de atrito para o par TiN e Al₂O₃. Evidenciando que para o par em específico o aumento da força normal aumentou o coeficiente de atrito de 0,13 para 0,17 na velocidade de escorregamento de 25 mm/s. Já o aumento da velocidade apresentou apenas uma pequena flutuação no coeficiente de atrito.

No caso da redução do desgaste, BAYER (1994) faz uma ressalva para o caso de sistemas que apresentem o fenômeno da formação de tribocamadas. Nesses sistemas, o atrito pode diminuir desde que a componente de adesão que contribui para mudar o atrito seja reduzida; entretanto, o desgaste pode aumentar na presença de uma substância lubrificante, devido à inibição da formação do tribofilme.

À parte dessas considerações, a capacidade de sustentação hidrodinâmica, a ação das forças viscosas do fluido e a geometria de contato determinam a separação das superfícies e a variação atrito. O lubrificante líquido também pode se deteriorar como resultado de oxidação e/ou polimerização, tendo como consequência a diminuição da capacidade do fluido de lubrificar o contato (BAYER, 1994).

Outro aspecto da lubrificação é que a característica lubrificante de um dado material pode mudar dependendo das condições ao redor do contato. Pressão, temperatura e velocidade, bem como a compatibilidade química entre os materiais e/ou as respectivas superfícies, podem ser fatores determinantes do grau em que um dado material pode atuar como lubrificante. Geralmente, há mais distinção do desempenho do lubrificante se usado em condições mais severas de desgaste e atrito, do que em condições mais moderadas. A maioria dos ensaios para o estudo de lubrificantes é voltada para a avaliação do lubrificante em manter o deslizamento de maneira eficiente sob condições severas. Entretanto, mesmo em situações moderadas, pode haver diferenças significativas no seu desempenho (BAYER, 1994).

De maneira resumida, podem-se considerar três mecanismos típicos para a atuação do lubrificante na interface do contato que influenciam o atrito e o desgaste: adsorção nas superfícies, modificação química das superfícies e separação física das superfícies. As duas primeiras tendem a reduzir a resistência das ligações nas junções³ adesivas⁴ e a última tende a reduzir o número de junções. Entre os efeitos secundários da lubrificação líquida, tem-se o resfriamento da interface, a modificação das tensões associadas com o contato e a eliminação do resíduo de desgaste do contato.

A espessura mínima do filme de lubrificante líquido resultante é dependente da carga normal aplicada, da velocidade de deslizamento, da geometria do contato e de propriedades reológicas do fluido.

³Junção é o contato físico entre as rugosidades das superfícies.

⁴Junção adesiva é o contato localizado das rugosidades das superfícies, que sob determinada pressão tende a unir estes contatos, promovendo a transferência de material entre as duas superfícies ou perda de uma delas.

3.3.1 Viscosidade do lubrificante

O parâmetro viscosidade é um dos mais importantes na caracterização física dos fluidos que atuam como lubrificante. Este parâmetro fornece uma medida da resistência do fluido ao cisalhamento⁵ e pode ser definido como a tensão de cisalhamento⁶ em um plano no fluido por unidade de gradiente de velocidade normal ao plano. A viscosidade pode ser expressa em termos de viscosidade cinemática (em [mm²/s] ou [cSt]) ou viscosidade absoluta (ou dinâmica, em [Pa.s]). Uma definição para a viscosidade de fluidos newtonianos, em termos da deformação por cisalhamento γ , é citada por HUTCHINGS (1992), conforme a Eq. 3.1.

$$\tau = \eta d\gamma/dt \quad \text{Eq. 3. 1}$$

Onde:

τ : tensão de cisalhamento [Pa]

η : viscosidade dinâmica [Pa.s]

$d\gamma/dt$: taxa de deformação por cisalhamento (*shear strain rate*)

Normalmente, a viscosidade dos fluidos diminui com a temperatura. Óleos automotivos, por exemplo, são conhecidos por terem altos valores de η , proporcionados em geral pela adição de um aditivo polimérico, que confere maior estabilidade térmica para a viscosidade.

Alguns fluidos podem apresentar viscosidade com comportamento dependente da taxa de cisalhamento⁷. Em situações com altas taxas de deformação por cisalhamento (*high shear strain rates*), em fluidos aliados a um efeito térmico, a viscosidade atinge um limite, que caracteriza um “afinamento” causado por cisalhamento do lubrificante,

⁵ Resistência do fluido ao cisalhamento é a resistência de um fluido à troca de posição de um volume do elemento, ou seja, a resistência contrária à tensão de cisalhamento, também chamado de viscosidade (JACOBSON, 1991).

⁶ A tensão de cisalhamento é definida como sendo a força que, aplicada a uma área da interface entre a superfície móvel e o líquido, provoca um fluxo na primeira camada de líquido e esta, na segunda, etc. A tensão de cisalhamento causa no líquido um fluxo (JACOBSON, 1991).

⁷ A taxa de cisalhamento é definida como a variação de velocidade de fluxo com a variação da altura do líquido. É a medida de o quanto as camadas do fluido "escorregam" umas sobre as outras (JACOBSON, 1991).

conhecido por *shear thinning* (DOWSON, 1997). Segundo NEALE (1997), os óleos automotivos, devido à presença de aditivos tendem a adquirir altas taxas de cisalhamento, reduzindo a eficiência da lubrificação devido à diminuição da viscosidade (HUTCHINGS, 1992).

3.3.2 Formação de filme lubrificante

A Figura 3.6 ilustra o contato em um sistema entre uma superfície esférica e um plano em deslizamento lubrificado no regime limítrofe.

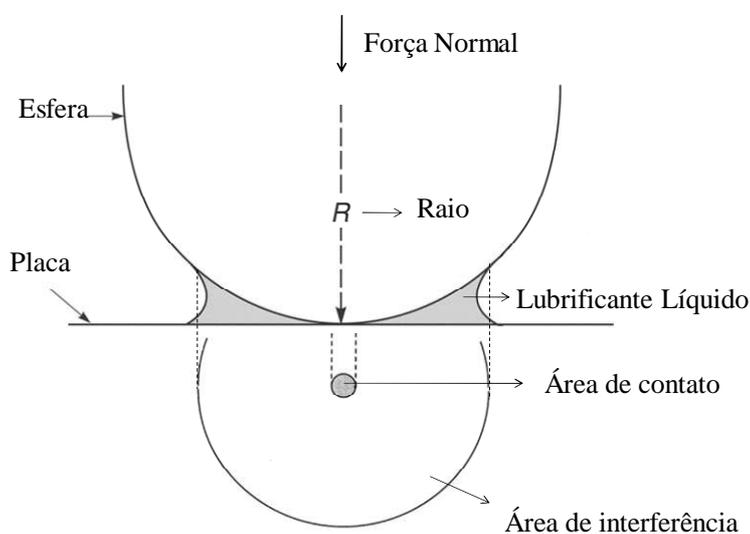


Figura 3.6 - Esquema ilustrativo do contato em um sistema com uma superfície esférica e um plano em deslizamento lubrificado no regime limítrofe.
Fonte: Adaptada de Bhushan, 2002.

HUTCHINGS (1992) descreve a expressão para o cálculo da espessura do filme lubrificante para o contato esfera-plano, conforme vista na Eq. 3.2.

$$h = 1,79 \cdot \alpha^{0,49} \cdot (\eta \cdot V)^{0,68} \cdot R^{0,47} \cdot W^{-0,07} \cdot E'^{-0,12} \quad \text{Eq. 3. 2}$$

Onde:

h : espessura mínima do filme [m]

α : coeficiente da viscosidade vs. pressão

η : viscosidade do fluido [Pa.s]

V: velocidade relativa [m/s]

R: raio equivalente de contato [m], com $1/R = 1/R_1 + 1/R_2$, e R_i = raio de contato do corpo i ($i = 1..2$, referente aos corpos em contato)

W: carga normal [N]

E' : módulo elástico reduzido do contato de Hertz [Pa], onde $1/E' = (1-n_1^2)/E_1 + (1-n_2^2)/E_2$, com n_i = coeficiente de Poisson do corpo i e E_i = módulo elástico do corpo i ($i = 1..2$)

Avanços recentes, principalmente nas técnicas interferométricas, demonstraram que espessuras de filmes muito pequenas, até mesmo da ordem de nanômetros, podem ainda promover lubrificação fluida. Nesse sentido, DOWSON (1997) cita um trabalho de H. Spikes, de 1994, em que investigações foram realizadas com a técnica interferométrica para determinar a espessura do filme de um óleo hidrocarboneto sintético em contatos rolantes com várias velocidades. Nesse caso, DOWSON (1997) explica que as asperezas individuais agem como geradoras locais de pressão hidrodinâmica que atua na deformação elástica das asperezas mais altas, o que leva a perturbações na distribuição de pressões. E ainda, a viscosidade do óleo nessa região já não é a mesma da estrutura (*bulk*) do lubrificante (GUANGTENG e SPIKES, 1995).

Para o caso de um sistema com superfícies rugosas, é comum considerar a relação entre a espessura de filme e a rugosidade equivalente das superfícies, h/σ , que é definida como fator de filme λ . A equação Eq. 3.3 mostra a dependência do fator λ com a espessura mínima do filme.

$$h = \lambda \cdot (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} \text{ ou } \lambda = h/\sigma \quad \text{Eq. 3.3}$$

Onde:

h : espessura mínima do filme [m]

λ : fator de filme

σ_1 ; σ_2 : rugosidade das superfícies em movimento relativo [μm]

σ : rugosidade equivalente das superfícies = $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$ [μm]

Alguns autores consideram σ como a rugosidade Ra, altura média das asperezas (CLA – *center line average*) (BAYER, 1994); outros como a rugosidade Rq, altura média quadrática das asperezas (r.m.s – *root mean square*) (HUTCHINGS, 1992).

O fator de filme λ avalia o desempenho da lubrificação por filme fluido, segundo alguns autores, como HUTCHINGS (1992), BAYER (1994) e NEALE (1997). No regime limítrofe, as forças hidrodinâmicas se tornam insuficientes para manter um filme fluido íntegro entre as superfícies, ocorrendo então o contato direto entre as superfícies sólidas. Nesse caso, a espessura de filme diminui tal que o valor de $\lambda < 1$; conseqüentemente o atrito e o desgaste tendem a se tornar elevados, (HUTCHINGS, 1992).

O fator λ é proporcional a espessura do filme e é a razão conforme mostra a Eq. 3.4.

$$\eta V / P \sigma \qquad \text{Eq. 3. 4}$$

onde: η é a viscosidade do fluido, V a velocidade de escorregamento, P a pressão média de contato e σ é a rugosidade equivalente (DIZDAR e ANDERSSON, 1997).

No regime limítrofe, as maneiras por meio das quais o fluido lubrificante age contra a adesão são aquelas que ocorrem através da formação de camadas adsorvidas fisicamente⁸ e quimicamente⁹ (BAYER, 1994). A formação, resistência e tenacidade de tais filmes estão relacionadas principalmente à natureza química das superfícies e do lubrificante (BAYER, 1994). Especialmente na lubrificação em condições extremas de operação, onde o desgaste é produzido de forma acelerada, devido a mecanismos de

⁸ Adsorção física: uma molécula adsorvida é ligada à superfície por ligações de Van der Waals. Esse tipo de ligação não envolve transferência de carga entre o átomo do lubrificante mais adjacente da molécula da superfície sólida. A força atrativa é fornecida pelos momentos de dipolo instantâneos do átomo mais adjacente e os átomos superficiais vizinhos mais próximos (PRUTTON, 1998).

⁹ Quimissorção: o caso mais extremo ocorre quando elétrons deixam a molécula adsorvida e permanecem no átomo do substrato mais próximo (ou vice-versa); o que seria caracterizado como uma ligação iônica pura. Usualmente ocorre uma mistura funcional dos elétrons de valência da molécula com os elétrons de valência do substrato; assim os elétrons responsáveis pela ligação podem ser considerados como que se movimentando em orbitais entre o substrato e os átomos adjacentes, formando uma ligação covalente (PRUTTON, 1998).

interação entre as superfícies mais rigorosos que os encontrados em situações práticas, as características do lubrificante limítrofe são fator preponderante nas respostas de atrito e de desgaste.

Experiências com técnicas interferométricas apresentadas por GUANGTENG e SPIKES (1996) mostraram que os filmes limítrofes podem ser identificados e levou à constatação de que tais camadas são formadas por adsorção.

A Figura 3.7 ilustra esquematicamente o filme formado no contato no modo de lubrificação limítrofe (NEALE, 1997).

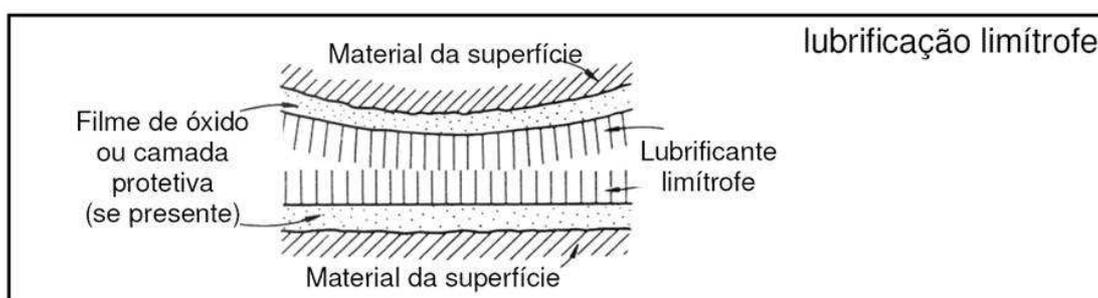


Figura 3.7 - Esquema ilustrativo do filme de lubrificante formado em um contato lubrificado.

Fonte: Adaptada de Neale (1997).

3.4 Atrito no sistema lubrificado

Da literatura, a dependência do atrito é diretamente proporcional à viscosidade e à velocidade e inversamente proporcional à carga normal ($\eta V/W$), conforme mencionam autores, PERSSON (1998), HUTCHINGS (1992) e BAYER (1994). O coeficiente de atrito em função dessa relação é comumente apresentado com o uso do diagrama de Stribeck (vide Figura 3.8). Normalmente, a relação $\eta V/W$ é utilizada no eixo das abscissas do diagrama, que é proporcional à espessura do filme calculada com base em conceitos da lubrificação (BAYER, 1994).

No regime de lubrificação limítrofe, o atrito no deslizamento depende da natureza da interação direta entre as superfícies sólidas e as moléculas do lubrificante. Neste caso, o coeficiente de atrito não é mais uma função universal dos parâmetros carga, viscosidade e velocidade; e a junção lubrificante-superfície possui uma

característica de menor resistência ao cisalhamento do que o material base (ou a junção do material base com o contracorpo) porque dependem principalmente da espessura do filme formado e também da fração da área superficial coberta pelo filme (BAYER, 1994).

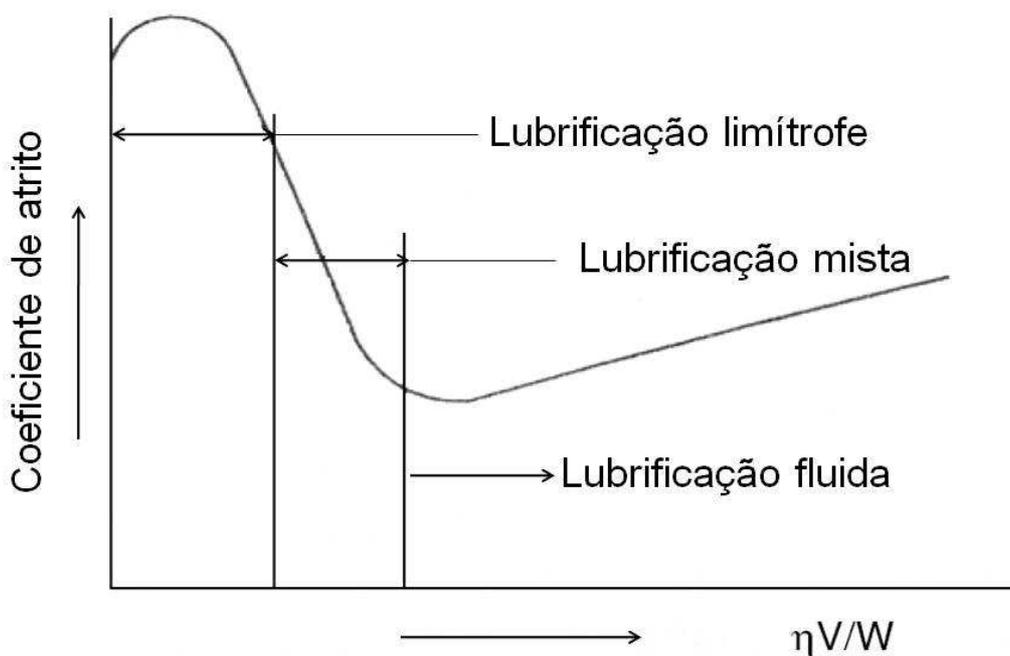


Figura 3. 8- Representação esquemática do diagrama de Stribeck: coeficiente de atrito em função da relação $\eta V/W$.

Fonte: Adaptada de Bayer (1994).

Nota-se no diagrama de Stribeck, que no regime de lubrificação limítrofe, os valores de $\eta V/W$, são menores, e a espessura do filme fluido diminui. Como consequência, há uma interferência dos fenômenos de atrito originados por uma interação maior no contato direto entre as superfícies sólidas, o que corresponde à situação onde a espessura do filme é menor que as alturas das asperezas dos corpos, conforme descrito por LUDEMA (1996).

BLAU (1996) cita que os valores de coeficiente de atrito para situações no regime limítrofe estão na faixa de 0,05 a 0,15.

Embora o entendimento do atrito pareça ser simples, a situação real é mais complexa. Por exemplo, a formação de uma camada mista na superfície, composta dos

elementos do lubrificante e dos materiais das superfícies, e que por sua vez tem a sua permanência na interface, é sem dúvida uma resposta do filme lubrificante à força normal aplicada. Em contatos deslizantes com elevada força normal, a deformação por cisalhamento¹⁰ do lubrificante na região de alta pressão origina tensões bem acima do limite do lubrificante (CANN et al., 1994).

3.5 Desgaste no sistema lubrificado

Em termos de modelos de desgaste em deslizamento lubrificado, é comum observar que os pesquisadores utilizam o conhecido modelo de Archard (TING, et al., 1974; TOMANIK, 2000). Este modelo assume que o desgaste ocorre a partir de um determinado valor mínimo da espessura do filme de lubrificante. TING et al.,(1974) cita uma espessura mínima de filme da ordem de 1 µm como limite para a ocorrência do contato metal-metal e do desgaste, no caso específico do par anel de pistão-cilindro dos motores de combustão interna. Com base nisso, é possível extrapolar a situação para a ocorrência do desgaste com outros tipos de tribopares, considerando a rugosidade equivalente das superfícies e sua relação com a espessura mínima do filme de óleo para a ocorrência do desgaste.

No modelo de desgaste de Archard, o desgaste é proporcional à carga e à distância de deslizamento, e inversamente proporcional à dureza do material. Um fator k , denominado coeficiente de desgaste, estabelece a igualdade dessa relação, obtendo-se assim a equação Eq. 3.5 [HUTCHINGS, 1992].

$$Q = k \cdot W \cdot \Delta S \quad \text{Eq. 3. 5}$$

onde:

Q: volume de desgaste [mm³]

¹⁰ Deformação por cisalhamento ocorre pelo "escorregamento" das camadas de líquido entre si, quando uma camada de líquido de espessura h é submetida a uma tensão (JACOBSON, 1991).

k: coeficiente de desgaste [$\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$], expresso por K/H , onde K é adimensional e representa a probabilidade de uma interação entre asperezas resultar em desgaste e H é a dureza do material menos duro do par [MPa]

W: carga normal [N]

ΔS : distância percorrida [m]

Segundo HUTCHINGS (1992), os valores típicos do coeficiente de desgaste k descrito na Eq. 3.5 no regime de lubrificação limítrofe são grandes, mas ainda toleráveis para algumas aplicações da engenharia, com k por volta de 10^{-6} a $10^{-8} \text{ mm}^3(\text{N}\cdot\text{m})^{-1}$. Nesse regime, no período de “*running-in*” ocorre uma alta taxa de acomodação e suavização das asperezas das superfícies em contato. Segundo HUTCHINGS (1992), mecanismos adesivos atuam nos contatos entre asperezas desprotegidas pelo lubrificante, caracterizando um coeficiente de atrito alto, após este período, inicia-se uma condição estacionária, “*steady-state*”, caracterizando uma diminuição no coeficiente de atrito. A Figura 3.9 ilustra esquematicamente este processo.

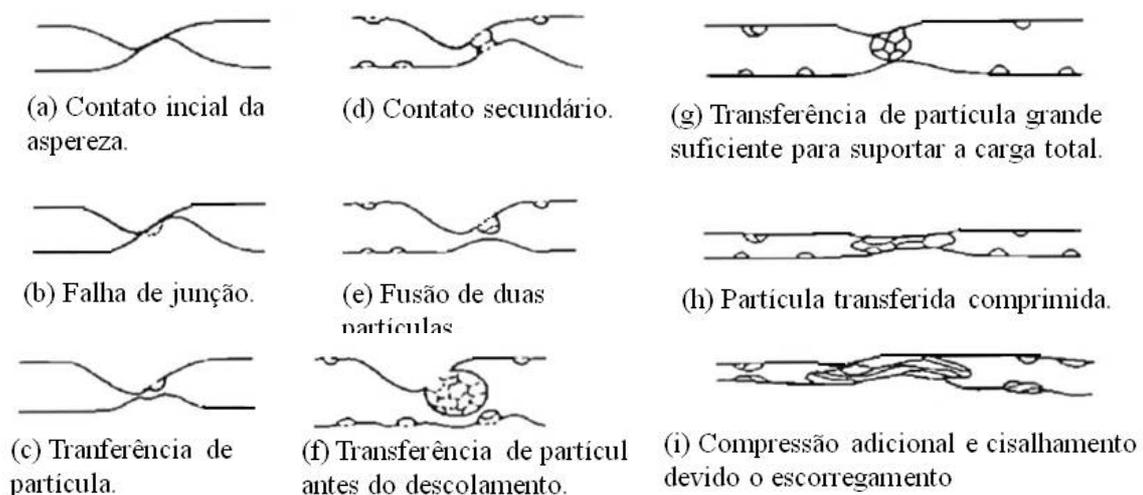


Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de formação e agregação das partículas de transferência pela ruptura das asperezas.
Fonte: Adaptada de Hutchings (1992).

3.6 Influência da rugosidade

A rugosidade do substrato é um dos pontos chave para o comportamento tribológico do filme. A literatura evidencia a importância da rugosidade no desgaste e no atrito, bem como aborda os seus efeitos em sistemas lubrificados (DOWSON et al., 1978).

A influência da rugosidade no desgaste é maior nos períodos iniciais do ensaio, durante o período de “*running-in*”, quando os perfis de contato ainda estão próximos às configurações iniciais. A estrutura topográfica da superfície muda quando as superfícies são atritadas uma contra a outra, pois os picos são desgastados; porém, os vales originais podem ainda permanecer na superfície e podem auxiliar na distribuição do lubrificante (REASON, 1973). Considerando esse fator, uma superfície com um perfil de rugosidade com maiores vales seria mais eficiente para resistir ao desgaste, de modo que os vales atuariam como retentores de óleo lubrificante.

Um aspecto importante a destacar seria quanto à formação de filmes triboquímicos e sua relação com a rugosidade. As propriedades termodinâmicas das superfícies podem ser alteradas com a modificação da rugosidade. Na fase inicial do deslizamento ocorre uma “acomodação” das superfícies, alterando a estrutura topográfica das superfícies, podendo resultar em conformação geométrica das superfícies, o que deve ir aumentando gradativamente durante o deslizamento. Quanto maior a conformação geométrica, maior deverá ser a característica de acoplamento das rugosidades dos corpos. Esse acoplamento das rugosidades pode afetar a espessura do líquido lubrificante e conseqüentemente o mecanismo de contato entre as asperezas (CAMERON, 1984).

3.7 Sistemas de ensaio

Conforme trabalhos apresentados na literatura, boa parte das investigações fundamentais com sistemas lubrificados é realizada em sistemas com movimento contínuo, com variadas geometrias, como o tipo pino-sobre-disco (*pin-on-disk*) (KALIN, et al., 2008; KANO, 2006). Entretanto, são também encontrados trabalhos

sobre deslizamento lubrificado com ensaios em sistemas com movimento oscilatório (*reciprocating/recíproco linear*), do tipo pino-sobre-placa (*pin-on-plate*), como os realizados por CAVDAR (1997), CUTLER et al., (1999), MARTIN et al., (1999), MARU (1998) e MARU e SINATORA (2001), entre vários outros. Os trabalhos não mencionam em geral o motivo da escolha de um ou outro sistema de ensaio. Entretanto, estudos comparativos entre sistemas rotativo contínuo e oscilatório mostraram que tanto o atrito quanto o desgaste são considerados mais severos em sistemas oscilatórios, por induzirem tensões trativas¹¹ e compressivas nas superfícies de desgaste (WARD, 1970; ODABAS e SU, 1997).

3.8 Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H)

O emprego de lubrificante sólido tem a finalidade de substituir a película fluídica por uma película sólida, principalmente onde houver casos de lubrificação limite. Dos lubrificantes sólidos mais usados destacam-se a grafite, o bissulfeto de molibdênio, a mica e o talco. O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) ou carbono-tipo diamante (*Diamond-like carbon - DLC*) são termos usados na literatura que se referem ao mesmo material, utilizado hoje como lubrificante sólido (ANGUS, 1991; INAGO, 1996; MARSH, 2001; ROBERTSON, 2002).

O DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 . Este material reúne propriedades físicas e químicas muito atraentes, tais como: elevada dureza mecânica, estabilidade química, transparência no visível, baixa fricção e elevada resistência ao desgaste (ROBERTSON, 2002). Os filmes de DLC estão sendo muito utilizados como revestimentos protetores em janelas óticas, discos rígidos magnéticos, peças de motores de automóveis e aviões, implantes e próteses médicas, dispositivos microeletromecânicos, etc.

O carbono pode formar uma ampla variedade de estruturas, tanto cristalinas como desordenadas, devido ao fato de poder existir em três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 . Na Figura 3.10 mostra-se uma representação esquemática das três formas

¹¹ Tensão trativa é a relação entre força e área da seção transversal. Essa tensão é gerada quando um material é submetido à esforços de flexão e podem ser responsáveis pelo colapso prematuro do material (Pedrosa, 2007).

de ligação do carbono (ROBERTSON, 1986). Na configuração encontrada no diamante, sp^3 , cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital sp^3 tetragonalmente direcionado, fazendo uma ligação σ forte com o átomo adjacente (ANGUS et al., 1988). A configuração típica do grafite é a sp^2 , que tem número de coordenação 3. Nela, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados, formando ligações σ com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron encontra-se em um orbital π , normal ao plano das ligações σ . Esse orbital forma ligações fracas π com um ou mais orbitais π vizinhos (Fig. 3.10). Na configuração sp^1 , dois elétrons de valência estão em orbitais σ , cada um formando ligações σ direcionadas ao longo do eixo x . Os outros dois elétrons são colocados em orbitais π , direcionados nos eixos y e z (Fig. 3.10).

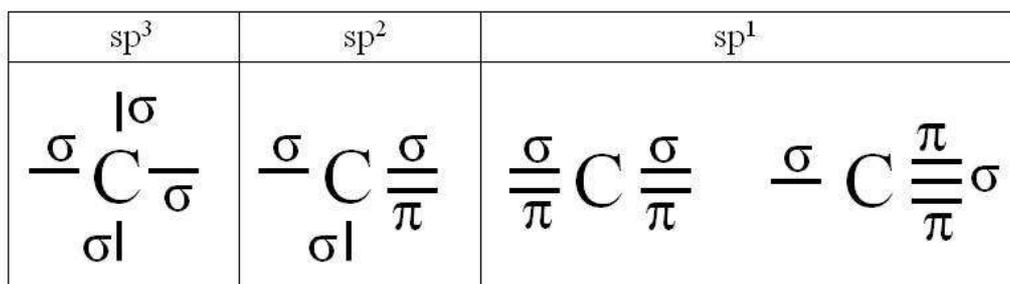


Figura 3. 10- Representação das três formas de hibridizações do carbono: sp^3 , sp^2 e sp^1 .
 Fonte: Adaptada de Ferrari et al., (2000).

Os filmes de carbono amorfo (a-C) e de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), têm uma mistura de hibridizações do tipo sp^2 e sp^3 e até mesmo sp^1 , possuem algumas propriedades similares às do diamante, tais como, inércia química elevada, dureza e módulo elástico. Eles são produzidos como um filme fino isotropicamente desordenado e com limites de grão não definidos.

A distribuição de várias formas de misturas amorfas no chamado diagrama de fase ternário C-H foi mostrado pela primeira vez por Moller em 1993. Na Figura 3.11 mostra-se este diagrama, onde se pode ver que na parte inferior esquerda se encontram filmes de a-C que apresentam estruturas de grafite desordenadas. O ângulo direito do triângulo contém dois polímeros: polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$, além de

ligações C-C que não formam filmes, só moléculas. No vértice superior do triângulo está o diamante.

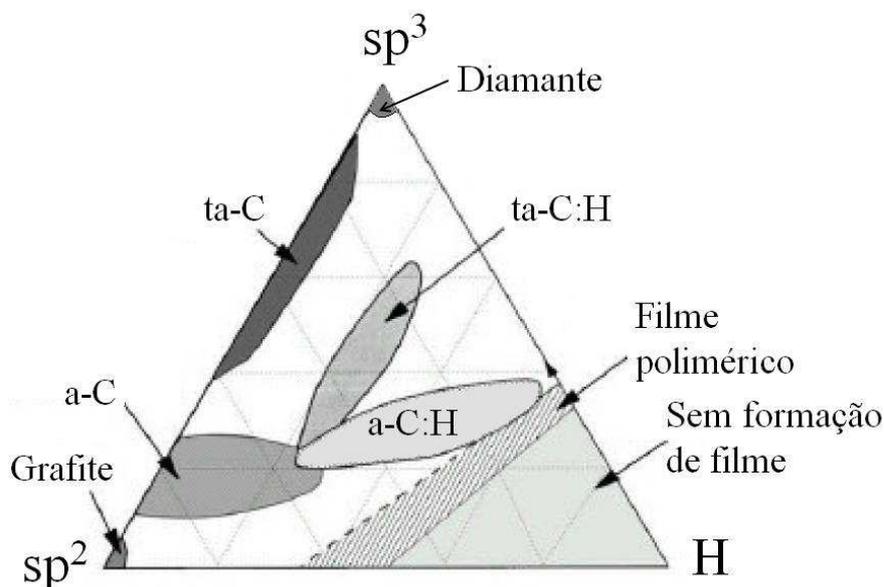


Figura 3.11- Diagrama de fase ternária das ligações nos possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^3 , sp^2 e hidrogênio. Fonte: Adaptada de Ferrari et al.,(2000).

Diversos métodos de deposição de DLC foram desenvolvidos para obter filmes com maior conteúdo de hibridações sp^3 . Mckenzie em 1996 chamou os filmes de carbono amorfo com alta porcentagem de ligações sp^3 de carbono amorfo tetraédrico (ta-C), para diferenciá-los dos a-C com maior quantidade de átomos de carbono com hibridização sp^2 .

3.8.1 Métodos de deposição dos filmes de DLC

Existe uma série de métodos de deposição de filmes de DLC, podendo ser por processos químicos ou físicos. Esses métodos podem ser classificados de acordo com sua utilização nos estudos em laboratório, ou em suas aplicações industriais (ROBERTSON, 2002). Num processo físico, o filme de DLC é condensado a partir de um feixe contendo em média 100 eV de energia dos íons de carbono ou de hidrocarbonetos, e o impacto desses íons no substrato induz a formação de ligações sp^3

no processo de crescimento do filme (ROBERTSON, 2002). Esse método contrasta com o processo químico, o qual estabiliza essas ligações sp^3 (ROBERTSON, 2002). Na Tabela 3.1 são apresentadas as principais características dos diferentes métodos de deposição dos filmes de DLC.

Utilizando o método de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD) podem ser obtidos materiais no centro do triângulo (a-C:H e ta-C:H) da Figura 3.11 (CHOI et al., 2007; DECHANDT, 2005; BONETTI et al., 2006; TRAVA-AIROLDI et al., 2007). Nesse tipo de deposição, a estrutura dos filmes é composta pelos aglomerados de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 . Aceita-se geralmente que a adsorção química da superfície dos radicais CH_3 é a forma principal para o crescimento deste tipo de filmes (DECHANDT, 2005; BONETTI et al., 2006).

Com os estudos no projeto DIMARE (Diamante e Materiais Relacionados) do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) chegou-se à conclusão de que a técnica de crescimento de filmes de DLC, DC Pulsada PECVD como a de melhor custo/benefício devido às boas taxas de crescimento e escalonabilidade. Utilizando esse método tem-se a possibilidade de depositar filmes finos de DLC por uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma e deposição dos filmes nos substratos (CAPOTE et al., 2006; TRAVA-AIROLDI et al., 2007).

Tabela 3. 1 - Principais características dos diferentes métodos de deposição do DLC.

Método de deposição	Características	Vantagens	Desvantagens
Feixe de íons (<i>Ion beam</i>)	Íons de carbono são produzidos pelo bombardeamento do grafite.	Proporciona uma deposição controlável das espécies e da energia, e possibilita a dopagem de outras espécies iônicas.	Alto custo e tamanho do equipamento.
<i>Sputtering</i>	Utiliza o <i>sputtering</i> DC ou RF de um eletrodo de grafite por plasma de argônio.	Versátil, diversas aplicações para o uso em diferentes materiais e fácil de escalonar.	Alto custo e baixa taxa de deposição.
Arco catódico	Um arco é iniciado em alto vácuo pelo toque de um catodo de grafite com um eletrodo pequeno precursor de carbono.	Produz um plasma altamente ionizado com espécies energéticas, alta taxa de crescimento, e baixo custo.	O filtro não é suficiente para algumas aplicações e o catodo fica instável.
Deposição por laser pulsado	Um laser excimer pulsado, como o ArF, gera pequenos e intensos pulsos de energia, os quais podem ser usados para vaporizar materiais como num plasma intenso.	Método versátil em escala laboratorial, o que permite sua utilização para depositar em diferentes materiais.	Não é possível escalonar em proporções industriais.
Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD)	O reator consiste de 2 eletrodos de áreas diferentes. O menor é o catodo, local onde os substratos são colocados e onde é aplicada a tensão. O outro eletrodo é o anodo, formado pelas paredes da câmara e é aterrado.	Versatilidade para se utilizar diferentes precursores, facilidade de deposição em amostras com diferentes tamanhos e formas, baixo custo de produção	Não é possível ter um controle independente da corrente e da energia iônica, visto que as duas variam com a tensão da fonte.

Fonte: Adaptada de Marciano et al. (2009).

3.9 Propriedades Tribológicas do filme de DLC

Os filmes de DLC apresentam propriedades tribológicas como alta resistência ao desgaste e à corrosão, baixo coeficiente de atrito, inércia química, alta biocompatibilidade, e propriedades mecânicas como alta dureza, atendendo uma vasta gama de aplicações em diferentes ambientes. Entretanto, as propriedades tribológicas do DLC não dependem somente do tipo do filme, devido ao fato do coeficiente de atrito ser dependente da estabilidade térmica do filme, que é sujeito à sua estrutura, mas também as condições de trabalho as quais o filme é submetido (SEDLAČEK et al., 2008).

3.9.1 Atrito e coeficiente de atrito do DLC

Globalmente quando se consulta a literatura sobre DLC, aparece a descrição de baixos coeficientes de atrito (ROBERTSON, 2002; GRILL et al., 1993; RONKAINEN et al., 2001; DREES et al., 2004; HAYWARD, 1991). Contudo para que se possam analisar os dados apresentados e compará-los, os seguintes fatores devem ser observados:

- Natureza do filme, se o filme possui hidrogenação e se é tetraédrico ou polimérico.
- Tipo de deposição (CVD, PVD, etc.)
- Ambiente.
- Umidade relativa do ar.
- Ensaio lubrificado ou a seco.
- Densidade do filme.
- Tipo de ensaio tribológico.

Como todos estes fatores interagem entre si afetando o resultado final da medida do coeficiente de atrito, é extremamente difícil comparar os dados da literatura entre si. Contudo, podem-se observar algumas tendências comuns a todos os experimentos (VICENTE, 2005):

- Coeficientes de atrito mais baixos são obtidos para rugosidades mais baixas do substrato.

- O coeficiente de atrito depende da densidade do filme. Filmes mais densos possuem coeficientes de atrito mais estáveis durante a realização dos ensaios.

Segundo a natureza do filme, o tipo de deposição e as condições de ensaio, os filmes se comportam de maneiras adversas. Nota-se, contudo, que há tendências apresentadas para grupos de mesmas características. A seguir, essas tendências em atrito serão mostradas e a correlação entre elas será feita com o intuito de dar a base para a interpretação das medidas de atrito e as variáveis que nela atuam.

Devido às diferenças da quantidade de hidrogênio retido no filme e da microestrutura apresentada, os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e os filmes de carbono tetraédricos (ta-C) possuem mecanismos e comportamento diferentes em atrito.

A Figura 3.12 mostra a dependência do atrito com a umidade relativa. Para um filme não hidrogenado e para um hidrogenado. O coeficiente de atrito (μ) para o DLC hidrogenado (a-C:H) apresenta um valor de coeficiente de atrito em torno de 0,02 e permanece constante até 4% de umidade relativa. Conforme a umidade relativa aumenta a partir de 4%, ocorre um aumento significativo no coeficiente de atrito, atingindo valores de 0,15, enquanto que para os filmes de carbono tetraédricos (ta-C) não hidrogenados esta variação no coeficiente de atrito é praticamente ausente.

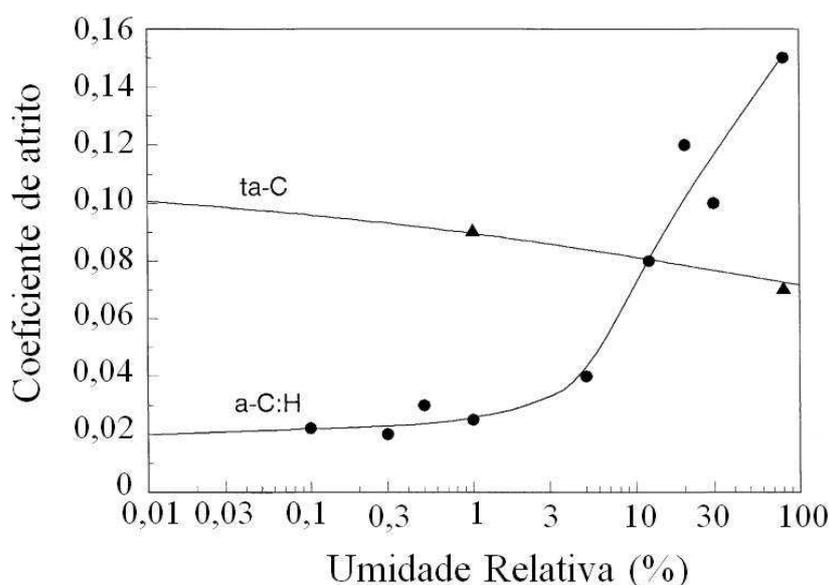


Figura 3. 12- Variação do coeficiente de atrito de acordo com a umidade relativa.
Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

A Figura 3.12 mostra que há uma forte correlação entre umidade relativa e o coeficiente de atrito para os filmes a-C:H. Para os ta-C este fator não é tão importante, visto que houve uma pequena variação de μ . Para que se possa compreender como esta relação acontece, a natureza que rege o atrito para os diferentes tipos de DLC deve ser estudada. Robertson (ROBERTSON, 2002) explica o fenômeno de maneira sucinta e que condensa explicações mais complexas contidas na literatura. Segundo ele, as naturezas dos atritos para os diferentes filmes de DLC, a-C:H e ta-C são diferentes e esta diferença é explicada pelos tipos de ligações presentes em cada caso.

“A natureza hidrofóbica do DLC é importante, pois uma camada intermediária de água pode causar contato adesivo.

O a-C:H tem um menor valor de coeficiente de atrito em vácuo ou em baixa umidade. Quando ocorre o contato de um corpo revestido por a-C:H com um não revestido, ocorre a transferência de uma camada de contato (tribofilme) formada à partir do a-C:H para a outra superfície. Por isso, o contato é basicamente similar entre superfícies com mesmo tipo de filme hidrofóbico, com baixo coeficiente de atrito.

As altas umidades interferem na formação desta camada de contato e causam a formação de uma camada óxido hidratada, que causa a formação de forças de Van der Waals. Se a camada de transferência não pode ser formada, a superfície antagônica não é hidrofóbica e o seu coeficiente de atrito é maior.

Os ta-C têm comportamento diferente. Nas zonas de contato, devido ao desgaste e as pressões, é formada uma camada grafitica. Assim, esta camada pode ser transferida e age como lubrificante sólido. A intercalação de água entre camadas leva à diminuição do atrito”(ROBERTSON, 2002).

Pela origem das forças que geram o atrito no DLC hidrogenado serem adesivas advindas das ligações entre hidrogênio e carbono presentes na superfície, o atrito é fortemente afetado pelas condições de umidade as quais os corpos estão expostos. Contudo, o coeficiente de atrito diminui quando se tem o aumento da quantidade de hidrogênio presente no filme (DONNET et al., 2000).

Devido à proposta de diferentes aplicações do DLC para elementos espaciais, automotivos, biomédicos e condições severas, que na grande maioria dos casos há contato lubrificado, é extremamente interessante se conhecer o comportamento destes

filmes nestas condições. Testes realizados (YASUDA et al., 2003) com a-C:H e ta-C em condições a seco e lubrificadas, revelaram que para o primeiro tipo de revestimento a passagem de seco a lubrificado não trouxe ganhos significativos. Os coeficientes de atrito passaram de aproximadamente 0,15 a 0,10. Já para o DLC sem hidrogênio foi obtido um coeficiente de atrito numa situação lubrificada de 0,06, não sendo realizados ensaios em condições a seco. O artigo cita o grande potencial do ta-C para a diminuição do atrito em elementos automotivos. O autor sugere ainda que a molhabilidade do a-C:H é menor que a do ta-C, devido a interação do hidrogênio com os aditivos do óleo.

A tensão de polarização tem também um papel importante sobre o coeficiente de atrito (DONNET et al., 2000), o seu aumento induz um maior bombardeamento de íons sobre o filme em crescimento, que leva à formação de uma rede mais densa pelo aumento de ligações cruzadas com, mais ligações sp^2 e significativamente menos hidrogênio contido e menos hidrogênio nas ligações sp^3 , sp^2 e sp^1 .

A Tabela 3.2 traz valores típicos de coeficientes de atrito encontrados na literatura. Como anteriormente foram informadas da dificuldade de se comparar dados entre ensaios em condições diferentes, informações complementares são dadas.

Tabela 3.2- Relação de coeficiente de atrito para filmes com diferentes: Processos de Deposição, Composições, Método de Ensaio e Ambiente.

Processo de Deposição	Filme	Tribômetro	Atmosfera/Condição	Coef. De atrito
CVD	a-C:H	Esfera sobre disco	Seca	0,2
CVD	a-C:H	Esfera sobre disco	Lubrificada à óleo	0,05
CVD	a-C:H	Pino sobre disco	Vácuo	0,04-0,006
CVD	a-C:H	Pino sobre disco	Ambiente (50% umidade)	0,2
PACVD	a-C:H Multi-camadas	Esfera sobre disco	Seca	0,05
PACVD	a-C:H Multi-camadas	Esfera sobre disco	Ambiente (50% umidade)	0,2
Feixe de íons	a-C:H	Esfera sobre disco	Seca	0,15
Feixe de íons	a-C:H	Esfera sobre disco	Ambiente (50% umidade)	0,9
Vacuum arc-discharge	a-C	Esfera sobre disco	Seca	0,2
Vacuum arc-discharge	a-C	Esfera sobre disco	Ambiente (50% umidade)	0,4
CVD	a-C:H	Pino sobre disco	Seca	0,15
CVD	a-C:H	Pino sobre disco	Lubrificada à óleo	0,10
PVD	ta-C	Pino sobre disco	Lubrificada à óleo	0,06

Fonte: Vicente (2005).

3.9.2 Resistência ao Desgaste do DLC

Ao analisar o desgaste, a primeira correlação que pode ser feita é com a dureza do filme ou superfície. O coeficiente de desgaste é inversamente proporcional à dureza (GAHR, 1985).

Pela própria natureza dos filmes de DLC, pode-se concluir que a dureza aumentará com o aumento das ligações sp^3 . Até atingir o máximo, que é valor obtido pelo diamante (100 GPa). Partindo deste raciocínio, é de se esperar que os filmes de ta-

C tenham maior resistência ao desgaste que os filmes de a-C:H. Sendo isto o que realmente ocorre. O desgaste no DLC se dá por dois mecanismos (ROBERTSON, 2002):

- 1- Desgaste por fricção ligado à rugosidade superficial.
- 2- Desgaste via transferência de camadas, onde ocorre a formação de um tribofilme (camada de transferência) induzida pela pressão de contato que é a responsável pela diminuição do coeficiente de atrito.

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

3.10 Algumas aplicações tribológicas dos filmes de DLC

Devido as suas excelentes propriedades tribológicas, já mencionadas neste capítulo, os filmes de DLC permitem a possibilidade de aplicação em diferentes áreas. Na área espacial, por exemplo, alguns componentes como scanner rotativo e discos magnéticos podem ter lubrificação seca e/ou líquida, livre de contaminantes (FUSARO et al., 1992). Quando estes componentes são expostos ao ambiente de vácuo estão suscetíveis a soldas a frio indesejáveis entre as suas superfícies metálicas (MIYAKE et al., 1992). A aplicação do filme DLC, como lubrificante sólido, age como uma camada protetora, a fim de evitar este tipo de solda (ALCANTAR et al., 2003; MIYOSHI, 1999). A adição do lubrificante líquido Fomblin, assegura a lubricidade e a integridade do sistema no caso de falha do filme de DLC. A literatura faz relatos neste âmbito, apresentando testes de atrito por AFM em filmes de DLC depositados sobre superfície de discos magnéticos, para uma carga aplicada de 10 mN e velocidade de escorregamento de 13,1m/s, observando uma dependência do coeficiente de atrito em função da espessura do óleo na superfície do DLC, com valores de coeficiente de atrito da ordem de 0,2 em função da espessura de 2 nm do óleo PFPE (KAWAGUCHI et al., 2003).

Como biomaterial, o DLC vem se destacando devido à variabilidade na composição, e notáveis propriedades físicas e químicas no campo da microbiologia e da

medicina (LAUBE, 2007). Contudo, um problema encontrado em implantes cirúrgicos está relacionado com as propriedades da superfície dos materiais, como corrosão, fadiga, atrito e desgaste, sendo apenas algumas das características superficiais consideradas na concepção de próteses, biosensores e outros implantes médicos (NARAYAN, 2005). A delaminação é o principal motivo para o fracasso dos revestimentos de DLC, resultando em uma exposição do substrato com alta rugosidade, o que provoca grave desgaste no sistema biológico (ANIL et al., 2010; ASPENBERG et al., 1996; KIM et al., 2007). MANHABOSCO (2009) observa valores da ordem de 0,04 de coeficiente de atrito e desgastes da ordem de $4 \times 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, para uma carga aplicada de 16 N, velocidade de escorregamento de 8mm/s e deslocamento de 8 mm para ensaios de tribocorrosão de liga de titânio Ti6Al4V recobertas com filmes de DLC contra esferas de alumina de 5 mm em meio fisiológico artificial à temperatura de 36,5°C. Este autor ainda reporta problemas relacionados com a perda da adesão dos filmes de DLC ao substrato devido a permeabilidade da solução fisiológica via poros do filme.

Outra possível aplicação para os filmes de DLC está ligada à indústria petrolífera. O recente interesse das companhias de petróleo na melhoria da eficiência e viabilidade de fluxo dos dutos de petróleo tem aumentado nos últimos anos (LOH et al., 1999). Entretanto, a viabilidade de extração tem alguns obstáculos, tais como a corrosão dos componentes dos aços, devido à grande pressão, e a presença de dióxido de enxofre. Além disso, água da extração do petróleo, em geral, contém alta salinidade, com partículas de óleo em suspensão e produtos químicos adicionados (ALLEN et al., 1993). Este tipo de ambiente corrosivo pode provocar deposição e/ou precipitação de produtos de corrosão na superfície metálica e aumentar o desgaste dos tubos de perfuração e de fluxo. Tecnologias com base no fluxo de petróleo através de dutos revestidos com filmes de DLC representam uma forma alternativa, pois o DLC pode, potencialmente, aumentar a eficiência, reduzindo o atrito, o desgaste e a corrosão nos tubos de perfuração (LOH et al., 1999). Esta melhoria reduz os custos operacionais por reduzir o tempo de inatividade para manutenção e estender a vida das máquinas existentes.

A literatura relata testes de atrito em ambiente aquoso com valores de coeficiente de atrito da ordem de 0,07-0,08 e desgastes da ordem de 10^{-8} mm³/N.m para filmes de DLC contra esferas de aço 440 em meio aquoso, no modo recíproco linear (oscilatório), com carga aplicada de 5,7 N, velocidade de escorregamento de 16 mm/s e deslocamento de 8 mm (TANAKA et al., 2004). Em situações de condições severas, onde são utilizados parâmetros como força normal e velocidade muito acima dos parâmetros em situações reais levando a um processo de desgaste acelerado, a literatura mostra estudos de corrosão em soluções de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido fluorídrico, hidróxido de potássio, hidróxido de amônia, 2-propanol, xileno e acetona. Nestes meios, o coeficiente de atrito apresentou valores entre 0,01 e 0,28 (NOGUEIRA, 2002).

3.11 Considerações finais

Do exposto na presente revisão, foi possível notar a complexidade envolvida no estudo do desgaste e do atrito em sistemas sob deslizamento lubrificado. Com isso, um aspecto a ser considerado nas investigações experimentais é a dificuldade em se escolher ensaios tribológicos compatíveis com as situações reais de uso, bem como a reprodução das principais variáveis. Por outro lado, no sentido de aplicabilidade dos estudos experimentais, é necessário conhecer a resposta dos tribossistemas, caracterizando as principais variáveis envolvidas na lubrificação híbrida, como carga aplicada, dureza do substrato, modo de adesão entre o filme e o substrato e os líquidos lubrificantes. Com isso, é possível minimizar, ao menos em parte, as dificuldades da simulação tribológica de sistemas reais em laboratório.

A seguir, no capítulo 4, está descrita a metodologia experimental para a preparação das amostras, deposição dos filmes e as principais técnicas de caracterização utilizadas na avaliação do comportamento tribológico dos filmes de DLC na presença de diferentes líquidos lubrificantes visando diversas aplicações.

O capítulo 5 mostra os resultados dos fatores que influenciam o atrito e o desgaste, bem como ensaios à seco e lubrificados próximos de condições reais de uso, a fim de verificar o comportamento tribológico do DLC e estimar o tempo de vida do

filme. Os resultados mostram diferenças no coeficiente de atrito e na taxa de desgaste em meio à óleo em temperatura ambiente e aquecido à 100°C (temperatura próxima da do ambiente real), além de ser constatado que apenas um par recoberto com filme de DLC em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE atingiu baixos valores de coeficiente de atrito, da ordem de 0,05 e taxas de desgaste da ordem de 10^{-10} mm³/N.m, sendo desnecessário o recobrimento de todas as partes do sistema.

No capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões e no 7, as sugestões para trabalhos futuros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção de materiais e métodos será dividida em subseções, pelo fato deste trabalho envolver o crescimento e a caracterização dos filmes de DLC e também os testes tribológicos nesses filmes para diferentes tipos de aplicação.

4.1 Composição dos lubrificantes líquidos

Lubrificantes líquidos têm o potencial de atender uma vasta gama de necessidades, para diferentes aplicações, uma vez que podem ser formulados a fim de se obter uma determinada propriedade de uso. A seção a seguir mostra as propriedades dos líquidos lubrificantes utilizados nesse trabalho visando aplicações nas áreas espacial, automotiva, biomédica e em ambiente corrosivo.

4.1.1 Água Deionizada

A água deionizada é obtida por processo de osmose¹² reversa a partir de água destilada, onde usa-se o equipamento Deionizador Permution da marca PURITECH, estando livre de substâncias iônicas, sais inorgânicos e bactérias, que atende as normas RDC-33 ANVISA, ASTM, CAP, NCCLS, USP XXIII e CTLE-04 INMETRO (PERMUTION, 2010). Algumas de suas propriedades são apresentadas na Tabela 4.1.

¹² Osmose é um processo físico em que a água se movimenta entre dois meios com concentrações diferentes de soluto, separados por uma membrana semipermeável (permite somente a passagem das moléculas de água). Neste processo, a água passa de um meio hipotônico (menor concentração de soluto) para um hipertônico (maior concentração de soluto). Na osmose, o processo se finaliza quando os dois meios ficam com a mesma concentração de soluto (isotônico).

Tabela 4. 1- Propriedades da água deionizada

Propriedades (25°C)	Unidades	Água DI
Resistividade	MΩ/cm	18
Condutividade elétrica	μS/cm	< 0,056
Carbono Orgânico Total	ppm	< 0,5
Viscosidade	cSt	1

Fonte: Adaptada de Permutation (2010).

4.1.2 Dimetilpolissiloxano (DMPS)

Propriamente chamados de polímeros de siloxano, os silicones são caracterizados pela natureza dos substituintes que estão ligados diretamente aos átomos de silício. Sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 4.1.

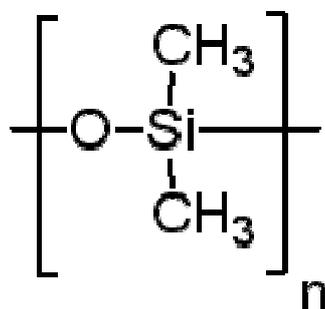


Figura 4. 1- Fórmula estrutural do dimetilpolissiloxano, n=1.

Dimetilpolissiloxanos são caracterizados por possuir baixo ponto de congelamento e, provavelmente, as melhores propriedades de viscosidade-temperatura de um lubrificante sintético. Ele tem as melhores propriedades térmicas e alta resistência à oxidação dos hidrocarbonetos correspondentes, poliglicóis, ou diésteres alifáticos, pois podem formar géis, particularmente acima de 204°C. A estabilização é possível, permitindo que as propriedades dos fluidos não sejam afetadas até temperaturas de 315°C.

Os dimetilpolisiloxanos são quimicamente inertes a uma grande variedade de plásticos, elastômeros, tintas e não corrosivos. Eles têm baixa tensão superficial e são estáveis ao cisalhamento. Sua principal deficiência é a falta de capacidade lubrificante para o par aço contra aço. As propriedades lubrificantes dos silicones podem ser melhoradas mediante a incorporação de cloro e flúor na molécula (HAMROCK, 1991). Algumas de suas propriedades são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2- Propriedades do óleo dimetilpolissiloxano

Propriedades	Unidades	DPMS
Viscosidade (25°C)	cSt	5
Ponto de Fulgor	°C	135
Densidade (20°C)	g/cm ³	0,98
Solubilidade em água	-	Insolúvel
Peso molecular	g/mol	74,15

Fonte: Adaptada de Hamrock (1991).

Suas aplicações vão desde lentes de contato e dispositivos médicos para elastômeros¹³, em xampus, calafetagem, óleos lubrificantes e peças resistentes ao calor. DPMS é muito usado como graxa de silicone e outros lubrificantes à base de silicone, bem como, em agentes anti-espumantes, desmoldantes, fluidos de amortecimento, fluidos de transferência de calor, pomadas, cosméticos, condicionadores de cabelo entre outros.

4.1.3 Perfluoropolieter (PFPE) - Fomblin Y06/6

Óleos perfluoropolieters, PFPE, são compostos inteiramente de carbono, flúor e oxigênio. Eles são incolores, inodoros, totalmente inertes para a maioria dos agentes químicos, incluindo oxigênio. Encontram-se na forma líquida e são compatíveis com plastômeros, elastômeros e, com a maioria dos metais para uma ampla faixa de

¹³ De acordo com a “Norma ISO 1382:1996, elastômero é um material macromolecular que recupera rapidamente a sua forma e dimensões iniciais, depois de cessada a aplicação de uma tensão;

temperatura. São resistentes à água, insolúveis na maioria dos solventes orgânicos, tem baixa pressão de vapor, baixa volatilidade e baixa tensão superficial. Possuem alta densidade, alta estabilidade, alta resistência térmica e baixa umidade¹⁴, tornando-os, deste modo, ideais para aplicações em ambientes limpos. A Figura 4.2 mostra a fórmula estrutural do óleo Fomblin Y06/6.

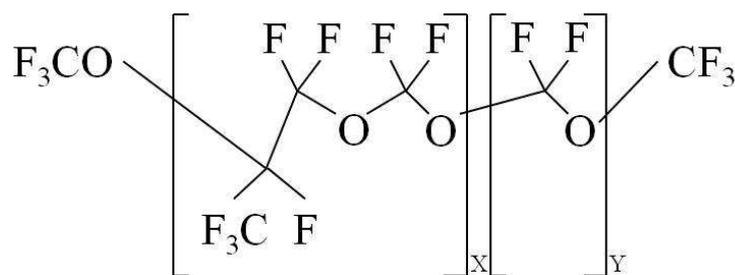


Figura 4. 2- Fórmula estrutural do perfluoropolieter (PFPE).
Fonte: Adaptada de BOOSER (1994).

Propriedades físicas que variam com o peso molecular são: densidade, ponto de fluidez, viscosidade, e pressão de vapor. Propriedades químicas e estabilidade geralmente dependem mais da estrutura química do que do peso molecular (BOOSER, 1994). O Fomblin possui moléculas não-lineares com grupos trifluorometil independentes, (-CF₃-) que se ligam imediatamente ao éter (-O-) adjacente. Algumas de suas propriedades estão listadas na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3- Propriedades do óleo Fomblin Y06/6

Propriedades	Unidades	Y06/6
Viscosidade (25 °C)	cSt	64
Ponto de Fulgor	°C	-
Densidade (20°C)	g/cm ³	1,88
Solubilidade em água	-	Insolúvel
Peso molecular	g/mol	1800

Fonte: Adaptada de BOOSER (1994).

¹⁴ O Fomblin possui em torno de 6,4 ppm de H₂O.

de baixa temperatura, podem ser controladas dentro de limites estreitos (KLAMANN, 1984). As propriedades do óleo F1 Master 5W30 SAE estão resumidas na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4- Propriedades do óleo Polialfaoleofina – F1 Master 5W30 SAE

Propriedades	Unidades	F1 Master 5W30 SAE
Viscosidade (100 °C)	cSt	10,68
Ponto de Fulgor	°C	194
Densidade (20 °C)	g/cm ³	0,84
Solubilidade em água	-	Insolúvel
Peso Molecular	g/mol	20000

Fonte: Adaptada de Klamann (1984).

A presença de frações hidrofílicas e hidrofóbicas no bloco de copolímeros lhes confere propriedades de ativação da superfície de modo que são utilizados para fins de lubrificação. O caráter higroscópico¹⁵ é uma função do teor de grupos hidroxila, que diminui com o aumento da massa molecular e com o número de ligações éter. As propriedades lubrificantes do F1 Master 5W30 SAE são dificilmente influenciadas pela estrutura de modo que, a natureza fortemente polar deste lubrificante é causada pelos átomos de oxigênio e aditivos presentes que promove uma forte afinidade com metais. Assim, o filme de lubrificação se mantém intacto, mesmo na superfície de altas pressões, reduzindo o desgaste (NIEMANN et al., 1960; SCHUMACHER, et al., 1991). Estes óleos são utilizados como lubrificantes para fins especiais como, por exemplo, por motores elétricos, a combustão, bombas, rolamentos e engrenagens que operam em temperaturas elevadas.

4.1.5 Solução de Ringer

A solução de Ringer é composta de cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de potássio, diluída em água. A composição dessa solução aproxima-se dos líquidos extracelulares, simulando a parte inorgânica do plasma sanguíneo humano, diferindo

¹⁵ Capacidade de algumas substâncias de absorver ou ceder moléculas de água ao meio ambiente.

apenas em 20% do líquido sinovial, devido à maior quantidade de proteínas. A viscosidade da solução de Ringer é praticamente a mesma que a da água, 1cSt (BAYLISS, 1916). As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram a composição da solução de Ringer por mL e seu conteúdo eletrolítico respectivamente. O sódio atua no controle da distribuição de água, no balanço hídrico, na pressão osmótica dos fluidos corporais e, associado ao cloreto e bicarbonato, atua na regulação do equilíbrio ácido-base. O potássio é crítico na regulação da condução nervosa e contração muscular. O cloreto segue o metabolismo do sódio e alterações na sua concentração provocam mudanças no balanço ácido-base do corpo. O cálcio é essencial no mecanismo de coagulação sanguínea, na função cardíaca normal e na regulação da irritabilidade neuromuscular (ANVISA¹⁶).

Tabela 4. 5- Composição para cada mL da solução de Ringer.

Composição	Unidades	
Cloreto de sódio - NaCl (D.C.B. 02421)	g	0,86
Cloreto de potássio - KCl (D.C.B. – 02415)	g	0,03
Cloreto de cálcio - CaCl ₂ .2H ₂ O (D.C.B. – 02369)	g	0,03
Água para injeção (D.C.B. 09320)q.s.	mL	100

Fonte: <http://www4.anvisa.gov.br>

Tabela 4. 6- Conteúdo eletrolítico e viscosidade da solução de Ringer

Conteúdo Eletrolítico	Unidades	
Sódio (Na ⁺)	mEq/L	147,5
Potássio (K ⁺)	mEq/L	4
Cálcio (Ca ²⁺)	mEq/L	4,5
Cloreto (Cl ⁻)	mEq/L	156
Osmolaridade	mOsm/L	310
pH		5,59
Viscosidade	1	cSt

Fonte: <http://www4.anvisa.gov.br>

¹⁶ ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária acesso em <HTTP://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B23557-2-0%5D.PDF>

Esta solução é aplicada para manter a volemia¹⁷ em ordem, promover a re-hidratação e garantir o restabelecimento do balanço hidroeletrólítico do sangue (AWAD, et al., 2008).

4.2 Composição química e propriedades mecânicas dos substratos

Os substratos utilizados neste trabalho foram os aços austeníticos AISI 316L e ASTM F138-86, por apresentarem ampla aplicação nas indústrias química, petroquímica, de biotecnologia e outras onde a resistência à corrosão seja a propriedade determinante para o desempenho do componente. O aço martensítico 440 devido a alta resistência mecânica e elevada dureza e a liga de titânio Ti6Al4V, por possuir ampla aplicação na indústria aeroespacial e propriedades mecânicas para situações críticas de fratura. A composição química e as propriedades mecânicas dos substratos utilizados neste trabalho estão apresentadas nas tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4. 7- Composição Química¹⁸

Substratos	Composição Química (%)									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu
316L	0,03	2,0	0,75	0,045	0,030	18,0	3,00	14,0	0,10	-
F138	0,08	2,0	0,75	0,025	0,010	17,0- 19,0	2,0- 3,0	13,0- 15,5	0,10	0,50
440	0,95	1,0	1,0	0,040	0,030	16,0- 18,0	-	0,75	-	-

Composição Química (%)					
Ti6Al4V	Al	V	Fe	H ₂	Ti
	5,5- 6,75	3,5- 4,5	0,30	0,0125	Restantes

¹⁷ Volume de sangue circulante de um indivíduo.

¹⁸ Sandinox; ASM - Sandinox Biometais, Comércio, Importação e Exportação Ltda.

Tabela 4. 8- Propriedades Mecânicas¹⁷

Substrato	Limite de Escoamento (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Limite de Ruptura (GPa)	Densidade (g/cm³)	Dureza (GPa)
316L	0,170	193	0,485	8,0	3,7
F138	0,172	190	0,482	7,9	3,9
440	0,420	200	0,700	7,8	4,2
Ti6Al4V	0,650	116	0,974	4,0	1,3

4.3 Deposição dos Filmes de DLC

A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada utilizando-se a técnica DC- Descarga Contínua pulsada PECVD. A câmara de vácuo para deposição desses filmes, conforme visto na Figura 4.4, possui um volume interno de 130 L, com sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica de 90 m³/h e uma difusora de 2000 L/s. À câmara estão acoplados medidores de vácuo do tipo Pirani, Penning e do tipo membrana capacitiva (para medida de pressão total durante os estudos e crescimento dos filmes). O fluxo dos gases injetados é regulado por controladores eletrônicos de fluxos devidamente calibrados para cada tipo de gás. A fonte de descarga utilizada foi desenvolvida na equipe do DIMARE (BONETTI, et al., 2008) e tem características especiais para garantir uma boa descarga. É possível variar a tensão de polarização desde -100V até -1000V, com corrente controlável desde mili-Ampères até cerca de 5 Ampères. Esta câmara permite o crescimento de filmes de DLC em substratos com diâmetros de até 300 mm e altura de até 500 mm.



Figura 4. 4- Câmara de deposição dos filmes de DLC por DC pulsado PECVD instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

4.3.1 Preparação dos Substratos

Antes da deposição dos filmes, os substratos foram preparados conforme descrito a seguir. Para a deposição dos filmes de DLC foram utilizados substratos de liga de titânio (Ti6Al4V) e aços inoxidáveis (316L, F138 e 440). Para garantir a homogeneidade da rugosidade na superfície dos substratos, todos foram polidos até uma rugosidade final em torno de 6 nm. Os substratos foram confeccionados em duas diferentes dimensões: 2,0 x 1,0 x 0,2 cm (comprimento x largura x altura) e 5,0 x 0,3 cm (diâmetro x altura), para ensaios tribológicos nos modos recíproco linear e rotacional, respectivamente. A escolha do tamanho de substrato foi realizada de acordo com o tipo de caracterização a ser realizada.

Esses substratos foram submetidos a alguns processos de preparação, responsáveis pelo polimento e limpeza para a total remoção de impurezas tais como

poeira, óxidos, óleos, etc., que pudessem vir a comprometer a aderência dos filmes de DLC à sua superfície.

As amostras foram polidas seguindo uma seqüência de lixas, indo da 220 a 2000 e finalizando com o polimento em feltro com pasta de diamante de 3 μm . Após o polimento, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com acetona PA, por 10 minutos, e secas utilizando um jato de nitrogênio seco.

4.3.2 Procedimentos para a deposição

Deve-se ressaltar que as amostras sempre são limpas antes do processo de deposição evitando assim, a exposição por um longo período ao ambiente de trabalho, podendo ser contaminadas com poeiras, umidade e óxidos.

Com as amostras em vácuo (0,1 mPa) no interior da câmara de deposição, fez-se uma descarga DC pulsada com freqüência de 25 KHz, em atmosfera de argônio durante 30 minutos com tensão de autopolarização de -500 V com o objetivo de remover a camada de óxido e/ou outras sujeiras superficiais a uma pressão de 10,7 Pa. Em seguida o alto vácuo foi restabelecido.

Para aumentar a aderência dos filmes aos substratos metálicos (TRAVA-AIROLDI et al., 2007; BONETTI, et al., 2008), foi realizado um processo de carbonitretação à 430°C utilizando a mistura dos gases N_2 , H_2 e CH_4 , na proporção de 16:3:1 a uma pressão de 2 Torr durante os primeiros 30 minutos, e na proporção de 16:3:4 durante os 30 minutos seguintes, mantendo-se constantes a temperatura e a pressão no interior da câmara. Ao término deste processo, o substrato foi resfriado até 160°C .

A deposição do filme de DLC a partir do gás Metano (CH_4) foi realizada durante um tempo pré-estabelecido de 2 h com uma tensão de autopolarização de -720 V , utilizando-se pressão de 11,7 Pa, até que fosse atingida a espessura aproximada de 2,0 μm . Esses parâmetros foram determinados a partir da otimização do processo PECVD em trabalhos anteriores do grupo DIMARE (TRAVA-AIROLDI et al., 2007; BONETTI, et al., 2008), onde foram realizados experimentos com variação da proporção de metano na pressão total do gás.

A Figura 4.5 apresenta amostras revestidas com filme de DLC.

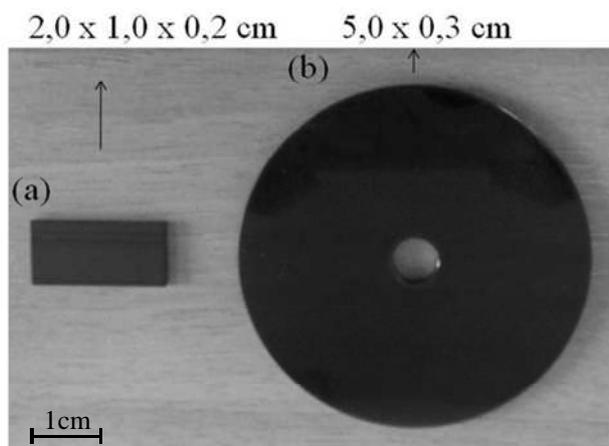


Figura 4. 5– Amostras revestidas com filme de DLC em dois tamanhos diferentes.

4.4 Caracterizações dos Filmes de DLC

A seguir são descritas as principais caracterizações realizadas nos filmes de DLC.

4.4.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a estrutura de materiais como o DLC e também com relação ao seu grau de desordem (TUINSTRAN et al., 1970). Esta técnica é amplamente usada devido à sua simplicidade, ser não-destrutiva e fornecer uma informação qualitativa sobre o material estudado (ROBERTSON, 2002).

As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um sistema Renishaw 2000 com um laser iônico de Ar^+ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente 0,6 mW e a área do laser de aproximadamente $10 \mu\text{m}^2$. O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em 1332 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no ar e à temperatura ambiente.

4.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios -X (XPS)

Esta técnica é muito utilizada para análise de superfícies, pois as informações obtidas por essa análise incluem a análise elementar quantitativa e a identificação de grupos funcionais com possibilidades de análise de perfil de profundidade. Como os filmes de DLC depositados a plasma são geralmente finos, a medida de XPS torna-se uma ferramenta importante para a determinação de sua composição química.

A análise quantitativa, que determina as concentrações relativas dos diferentes elementos presentes na superfície de uma amostra, foi realizada através de um espectro de alta resolução de energia. As composições químicas superficiais dos filmes de DLC foram feitas utilizando-se um espectromicroscópio de superfícies, UNI-SPECS UHV, instalado no Departamento de Físico-Química, do Instituto de Química da UNESP – Araraquara.

4.4.3 Goniometria

As análises do ângulo de contato foram realizadas nos filmes de DLC utilizando o goniômetro Kruss, modelo *EasyDrop Contact Angle Measuring Instrument* (EasyDrop DAS 100), instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O método utilizado nas medidas do ângulo de contato foi o Sessile Drop (Young-Laplace) usando água deionizada (3 μL), em temperatura controlada e pressão atmosférica conhecida.. Utilizou-se também a medida do ângulo de contato formado pelo diiodometano para a determinação da energia de superfície das amostras. As medidas foram coletadas imediatamente após a deposição da gota sobre a superfície para evitar perturbações pelo processo de evaporação ou adsorção, e repetidas pelo menos três vezes. Os filmes de DLC utilizados neste trabalho apresentaram tendência hidrofóbica com valores de ângulo de contato em torno 80° e energia de superfície em torno de $45,5 \text{ mJm}^{-2}$.

4.4.4 Indentação

A dureza dos filmes de DLC foi determinada através do módulo nanoindentador conectado a um Nano/micro tribômetro automatizado Universal da CETR. Este módulo é constituído por uma plataforma motorizada XYZ, um indentador de diamante de forma piramidal (tipo Berkovich), e um computador para controle e aquisição de dados. O equipamento está instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). A Figura 4.6 mostra o equipamento no modo de nanoindentação.

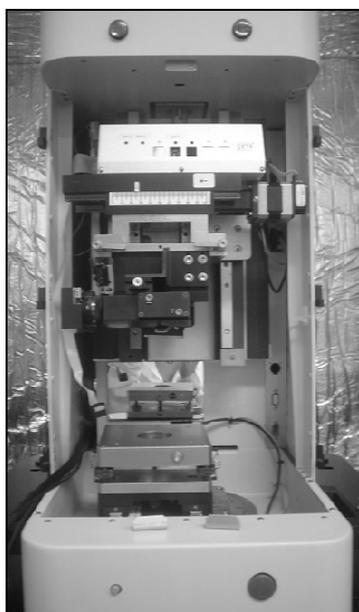


Figura 4. 6- Foto do equipamento de indentação.

Para um penetrador ideal do tipo Berkovich (uma pirâmide de três lados com cada lado formando um ângulo de $65,3^\circ$ com um plano normal à base da pirâmide), a área projetada está relacionada com a profundidade de contato. A dureza das amostras foi avaliada estatisticamente, sendo que cada amostra foi analisada em três posições diferentes da superfície, de modo a garantir a padronização da dureza dos filmes analisados tribologicamente. Os filmes de DLC apresentaram valores em torno de 25 GPa.

4.4.5 Tribometria

Os ensaios tribológicos foram realizados através de um Tribômetro modelo UMT, CETR, pertencente ao LAS (Laboratório Associado de Sensores) do INPE. Este equipamento permite a realização de análises em diversos modos de operação, sempre de acordo com a situação que se deseja simular. No modo rotacional, as medidas são obtidas com o substrato em movimento giratório (fixado em um disco) em diferentes trilhas, fazendo-se composição de movimento com a ponta em contato. No modo recíproco linear, a base onde o substrato está fixado permanece estático e o movimento de ida e volta é realizado pela ponta. A força é aplicada de forma ativa, através de comandos elétricos em uma rosca sem fim. A carga é medida por um sensor (conjunto de *Strain Gauge*). O sistema é composto por sensores, de diferentes cargas, dependendo do que se deseja aplicar. A medida do coeficiente de atrito e desgaste pode ser obtida por qualquer um dos modos de operação. A Figura 4.7 mostra a fotografia do tribômetro nos modos recíproco-linear e rotacional, utilizados para a determinação dos coeficientes de atrito e análises de desgaste das amostras.

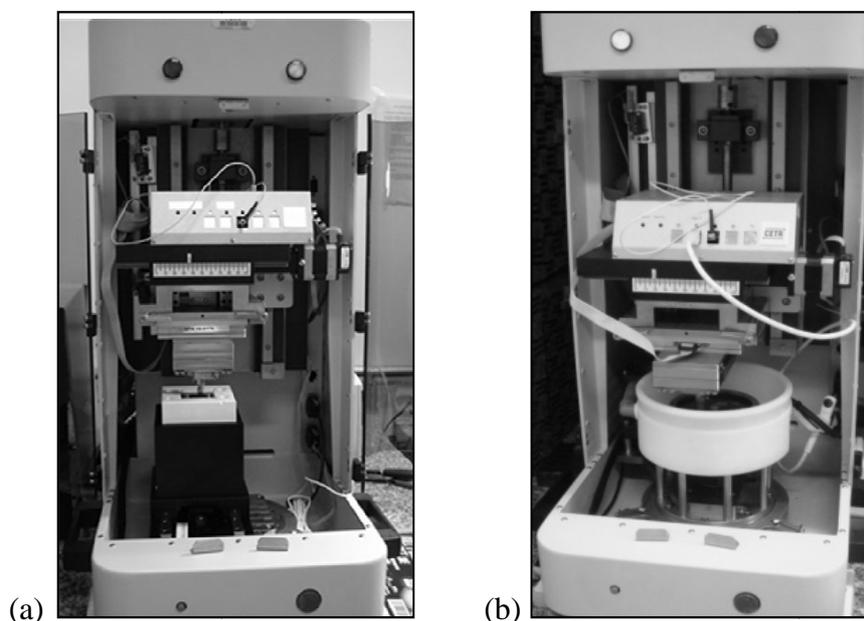


Figura 4. 7- Fotografia do Tribômetro modelo UMT utilizado para caracterização do coeficiente de atrito e desgaste dos filmes de DLC no (a) modo recíproco-linear e (b) modo rotacional.

Como contra-corpo, foram utilizadas esferas de diâmetro de 4 mm em liga de titânio Ti6Al4V, e aços 316L, F138 e 440. Antes dos ensaios, corpo e contra corpo foram limpos em acetona, a fim de assegurar a remoção de impurezas superficiais. Estes ensaios foram realizados não só com a intenção de caracterizar o coeficiente de atrito, mas também de conhecer a resistência do filme. As seqüências de ensaios foram organizadas visando diferentes aplicações, portanto as caracterizações tribológicas dos filmes de DLC em meio a lubrificantes líquidos subdividem-se em quatro importantes áreas de aplicação: espacial, automotiva, biomédica e sob condições severas. Cada ensaio foi repetido pelo menos três vezes para cada condição a fim de se confirmar a reprodutibilidade dos resultados. A seguir a Figura 4.8 mostra o desenho esquemático do tribossistema no modo rotacional utilizado na realização de todos os ensaios visando as aplicações específicas citadas acima.

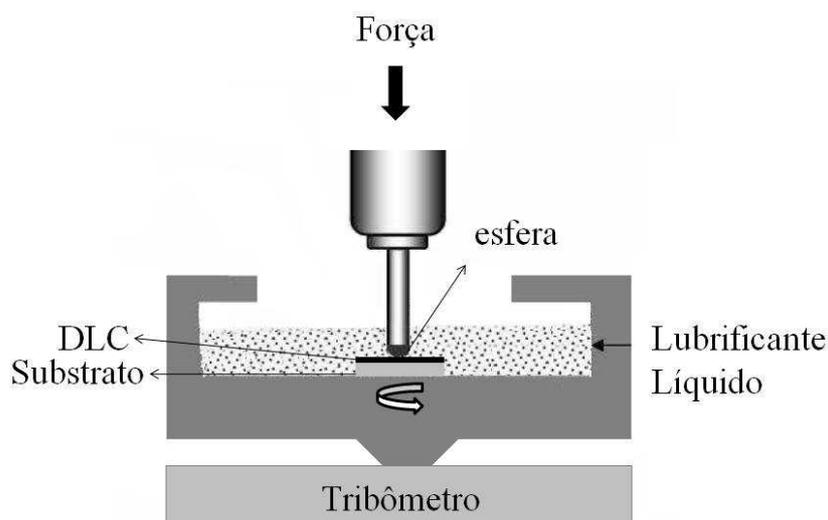


Figura 4. 8- Desenho esquemático do tribossistema utilizado nos experimentos com lubrificantes líquidos visando as aplicações espaciais, automotiva, biomédica e sob condições severas.

4.4.5.1. Aplicações automotivas

Para os ensaios de atrito e desgaste do filme de DLC, em especial em meio ao óleo automotivo F1 Master Sintético F1 Master 5W30 SAE SAE (Ipiranga) aquecido à temperatura de 100°C, uma resistência elétrica foi especialmente desenvolvida para este fim, sendo acoplada ao tribômetro, bem como um termopar para o controle da

temperatura durante todo o experimento. O tribossistema utilizado está ilustrado na Figura 4.9.

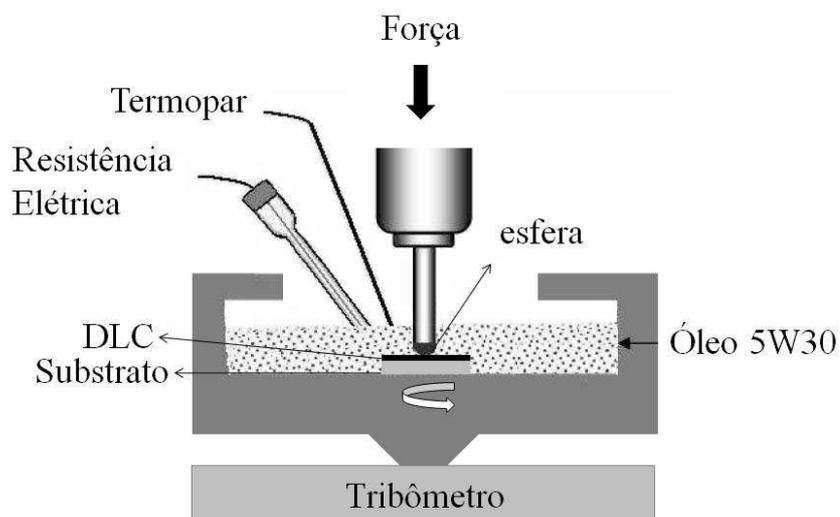


Figura 4. 9 - Desenho esquemático do tribossistema utilizado nos experimentos com óleo aquecido.

Para as análises de XPS, após os testes de atrito e desgaste em meio ao óleo FI Master 5W30 SAE aquecido à 100°C, as amostras foram lavadas em heptano durante 5 minutos e posteriormente armazenadas em recipientes de vidro contendo heptano. O heptano foi escolhido por ser um hidrocarboneto que não interage quimicamente com o tribofilme formado, portanto não altera as propriedades do tribofilme (MORINA et al., 2007; DE BARROS BOUCHET et al., 2005).

4.4.5.2. Aplicações Biomédica

Para todos os ensaios realizados visando aplicação biomédica, a temperatura da solução de Ringer foi mantida constante em aproximadamente 36,5±1 °C (temperatura do corpo humano), de modo que nestes ensaios também foram utilizados uma resistência elétrica, bem como um termopar durante todo o experimento, conforme esquema da Figura 4.9.

4.4.5.3. Ensaios sob condições severas

As soluções salinas utilizadas nos ensaios sob condições severas neste trabalho, foram preparadas em temperatura ambiente, nas concentrações de 3 e 5% em massa de NaCl, em água deionizada, com pH de 5,5 e 5,6 respectivamente. A água do mar utilizada neste trabalho foi coletada na cidade de Caraguatatuba, no litoral norte do Estado de São Paulo e apresentou 0,3%¹⁹ em massa de Cloreto e pH de 7,9.

4.4.5.3. Volume desgastado

O cálculo do desgaste da esfera foi realizado de duas maneiras: pela norma G99 e por perfilometria óptica. A Figura 4.10 ilustra os dois modos em que o desgaste pode ser calculado.

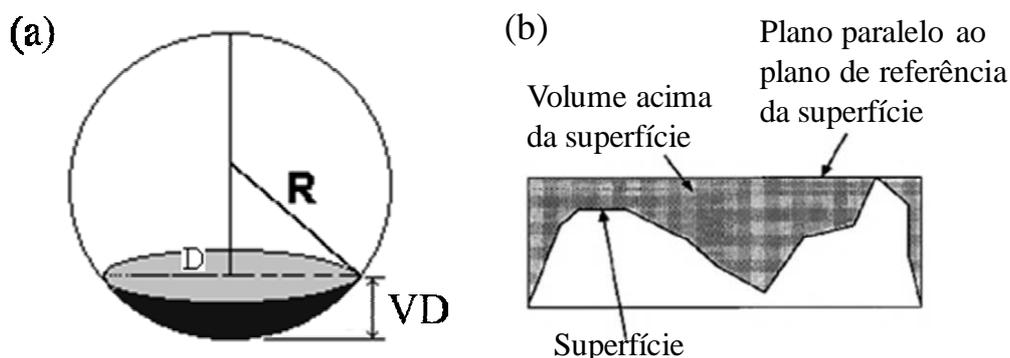


Figura 4. 10– Desenho esquemático dos modos em que o desgaste pode ser calculado. (a) norma G99 e (b) perfilometria óptica.

A norma G99 considera o raio da esfera e o volume perdido em função do diâmetro desgastado, conforme mostra a Eq. 4.1.

$$\text{—} \qquad \qquad \qquad \text{Eq. 4. 1}$$

¹⁹ A determinação de Cl em água do mar foi realizada pela técnica de Argentimetria, utilizando o método de Mohr, com soluções padrões de nitrato de prata (AgNO_3) e cromato de potássio (K_2CrO_4).

Onde:

VD é o volume desgastado;

DA é o diâmetro da área desgastada no pino, dada em $\text{mm}^3/\text{N.m}$;

R é o raio da esfera;

A perfilometria óptica leva em consideração a rugosidade da superfície desgastada através do plano de referência da superfície que intercepta a altura de máximo da superfície.

A taxa desgaste da esfera foi calculada em $\text{mm}^3/\text{N.m}$ conforme mostra a Eq. 4.2, independente do modo utilizado para o cálculo do volume desgastado.

$$TD = \frac{VD}{C.D} \quad \text{Eq. 4. 2}$$

Onde:

TD é a taxa de desgaste da esfera;

C é a carga aplicada em N;

D é a distância percorrida em metros;

4.4.6 Perfilometria óptica

A rugosidade de superfície dos filmes foi avaliada a partir das imagens obtidas em um perfilômetro ótico, WYKO NT1100, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. Os parâmetros que podem ser obtidos através dessa técnica são: rugosidade (R_a); raiz quadrática média (RMS) da rugosidade; altura máxima do pico de perfil, a uma profundidade máxima (R_p e R_v) e altura média máxima do perfil (R_z).

As análises das amostras obtidas neste trabalho foram repetidas pelo menos três vezes para cada perfil. Para cada amostra foram escolhidos 3 perfis, a partir dos quais a raiz quadrática média da rugosidade (RMS) foi calculada automaticamente pelo programa fornecido com o equipamento.

4.4.7 Esclerometria

O teste de esclerometria foi realizado em um Nano/micro tribômetro automatizado Universal da CETR. Este teste consiste em riscar a amostra, usando uma ponta de diamante, com aumento constante da força até que ocorra a trinca do filme ou o aparecimento do substrato. As trincas que ocorrem no filme são monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e o aparecimento do filme pode ser observado utilizando-se um microscópio ótico. Este teste é considerado como semiquantitativo, devido ao fato do valor de carga crítica não ser uma medida de adesão (BULL et al., 2006). O valor de carga onde ocorre a trinca ou a delaminação do filme é chamado de carga crítica. A Figura 4.11 mostra um esquema deste teste.

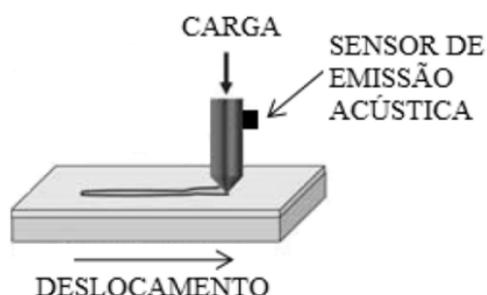


Figura 4.11 - Representação esquemática do teste de esclerometria utilizado para a determinação da carga crítica.

O valor de carga crítica é determinado analisando-se simultaneamente o coeficiente de atrito e o valor da emissão acústica que é o sinal emitido pelo material quando ocorrem as trincas. Os principais mecanismos responsáveis por falhas de adesão entre o revestimento e o substrato foram classificados de acordo com a norma ASTM C1624, onde as falhas na aderência podem ser divididas entre as de natureza coesiva e as de natureza adesiva.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor compreensão dos fatores que afetam o coeficiente de atrito e o desgaste dos materiais recobertos e não recobertos com filme de DLC em movimento relativo e também o comportamento do filme de DLC em situações reais de uso, os estudos deste trabalho foram divididos em duas partes. Na primeira foram feitos estudos fundamentais sobre os fatores que influenciam o atrito, onde os ensaios foram realizados de forma a estudar um parâmetro por vez de forma a evitar perda de informação. Na segunda etapa foram feitos ensaios em condições de uso real a fim de estimar o tempo de vida e o comportamento tribológico do filme de DLC.

Os filmes de DLC utilizados neste trabalho foram obtidos pelo processo de deposição PECVD, a partir do gás Metano (CH_4), conforme citado no capítulo 3, na seção 4.3.2. Possuem hidrogenação em torno de 20%, dureza de aproximadamente 25 GPa, espessura de $2\mu\text{m}$ e valores de carga crítica em cerca de 30N.

5.1 Fatores que influenciam o atrito e o desgaste

Inicialmente foi realizado um estudo fundamental dos fatores que influenciam o atrito e o desgaste dos filmes de DLC. Este estudo iniciou-se com a medida do coeficiente de atrito do tribossistema DLC/DLC depositado sobre substrato de liga de titânio (Ti6Al4V) durante 10.000 passadas. Posteriormente, o coeficiente de atrito e o desgaste do mesmo tribossistema foram investigados sob a influência da carga aplicada. Em seguida o coeficiente de atrito e o desgaste foram investigados sob a influência da mudança do tipo de substrato, onde dos filmes de DLC foram depositados sobre liga de titânio (Ti6Al4V) e o aço inoxidável 316L. Em continuidade a este estudo o coeficiente de atrito e o desgaste dos filmes de DLC depositados sobre aço inoxidável 316L foram investigados sob a influência de diferentes modos de adesão do filme ao substrato, utilizando-se interfaces de silício e carbonitretação. Por fim, uma investigação do coeficiente de atrito e o desgaste foram realizados no tribossistema com apenas uma peça do par recoberta com DLC (316L/DLC). Esta investigação inicial foi realizada em condições de ar ambiente controlado, com umidade relativa de 40%, temperatura de

23°C e número de partículas de 10.000, bem como foi realizada no modo recíproco-linear embora o modo rotacional pudesse também ter sido usado.

O estudo da influência no coeficiente de atrito da carga aplicada foi feito durante 10.000 passadas, de modo que todos os efeitos pudessem ser observados e mensurados. A Figura 5.1 mostra um gráfico típico de coeficiente de atrito do filme de DLCH 20% depositado sobre liga de titânio (Ti6Al4V) em função do número de passadas do pino (contracorpo) sobre o corpo. Pode-se observar que o coeficiente de atrito começa com um valor aproximado de 0,25 e após 2000 passadas cai para 0,15. Essa fase inicial, antes da estabilização do coeficiente de atrito, é conhecida como período de “*running-in*” ou de estabilização do sistema corpo-contracorpo. Nesse período ocorre a suavização das asperezas do corpo e contra-corpo fazendo com que a rugosidade dos mesmos diminua, podendo dessa forma reduzir o coeficiente de atrito. Durante este período de “*running-in*”, também, pode ocorrer a formação de tribofilme. O tribofilme é formado entre outros efeitos, também, devido à difusão intersticial dos átomos de hidrogênio para o bulk do filme, aumentando o número de ligações C-H.

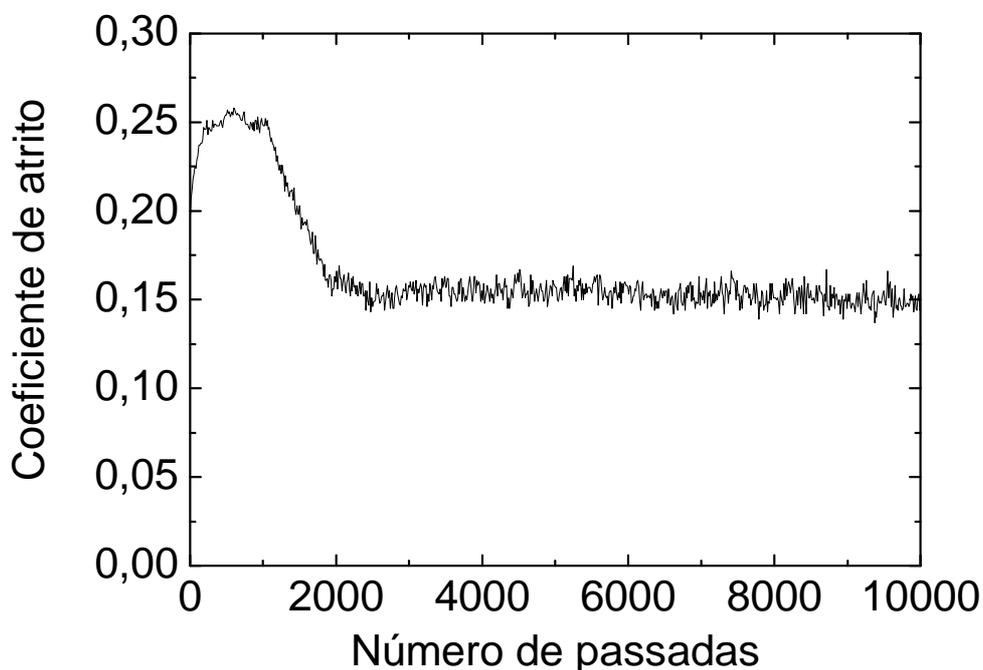


Figura 5. 1- Coeficiente de atrito em função do número de passadas para a carga de 2N e 10000 passadas, onde corpo e contracorpo de liga de titânio (Ti6Al4V) estão recobertos pelo filme de DLC.

Neste, por exemplo, ocorre a grafitação do filme de DLC, diminuindo o coeficiente de atrito, que é atribuído à baixa resistência ao cisalhamento entre os planos hexagonais da camada gráfica formada. Isto ocorre devido ao fato das ligações entre os átomos de uma camada ser mais fortes que as ligações entre os átomos das camadas distintas (MOURA et al., 1987). A formação do tribofilme interfere, também no desgaste. Após este período de “*running-in*”, devido os efeitos mencionados acima, o coeficiente de atrito alcança um valor estável. Este valor de coeficiente de atrito constante é conhecido como estado estacionário (“*steady-state*”) (BAYER, 1994; DONNET et al., 2000; ERDEMIR, 2001; DONNET et al., 2008; SCHARF et al., 2009).

Para verificar a mudança do coeficiente de atrito devido a variação da carga foram utilizados 5 valores de carga aplicada (2, 4, 6, 8 e 10 N). A velocidade de deslizamento e o deslocamento foram constantes em 10 mm/s e 10 mm, respectivamente, durante as 10000 passadas no modo recíproco-linear em condições de ar ambiente controlado em (40% RH, 23°C). A Figura 5.2 mostra os valores médios do coeficiente de atrito para as cargas de 2, 4, 6, 8 e 10 N, em função do número de passadas, para o par DLC/DLC sobre Ti6Al4V. Foram feitas 3 medidas para cada carga e obteve-se o valor médio. É possível observar na Figura 5.2 que o coeficiente de atrito diminui com o aumento da carga e que para cargas acima de 8 N o coeficiente de atrito é praticamente constante ao longo do ensaio. Também é possível observar que para as cargas de 2, 4 e 6 N o coeficiente de atrito inicial diminui até atingir um valor aproximadamente constante em função do número de passadas.

Observa-se, portanto, da Figura 5.2 que o período de “*running-in*” diminui à medida que se aumenta a carga.

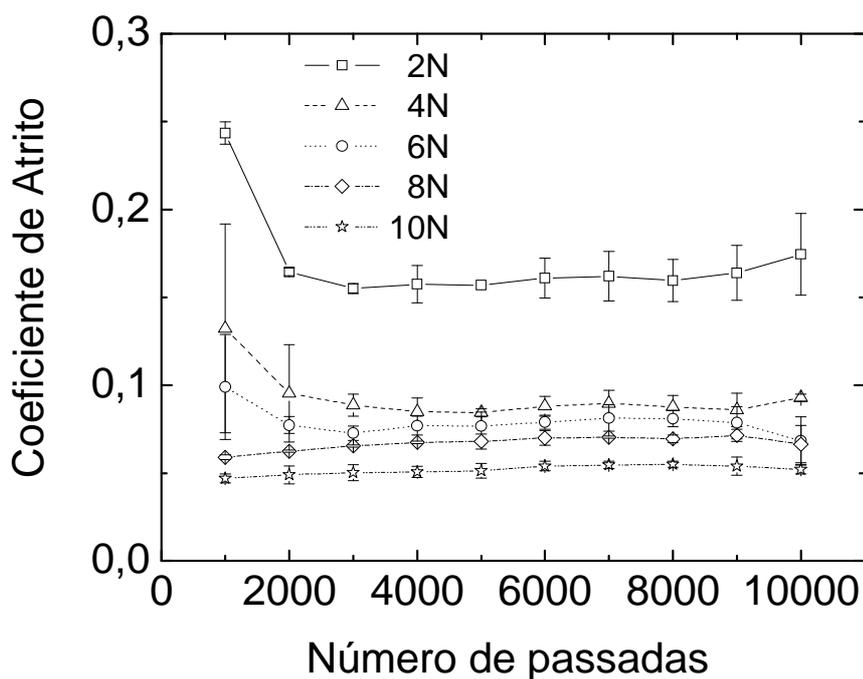


Figura 5. 2– Coeficiente de atrito médio em função do número de passadas para cargas de 2, 4, 6, 8 e 10 N para o par DLC/DLC sobre Ti6Al4V

A Figura 5.3 mostra o coeficiente de atrito médio, obtido na região de regime estacionário e o volume desgastado na esfera (contracorpo) em função da carga aplicada para o par DLC/DLC sobre Ti6Al4V. Pode ser observado que quanto maior a carga aplicada, menor o coeficiente de atrito, mas por outro lado maior o desgaste. Este comportamento é devido ao fato da área real de contato entre as asperezas ser muito menor que a área nominal de contato. À medida que a carga aplicada aumenta, ocorrem fraturas nas asperezas em contato, aumentando assim a quantidade de material presente na interface entre a esfera e a placa, promovendo a formação de tribofilme e/ou terceiro corpo, de modo que o efeito e a quantidade de tribofilme/terceiro corpo formados tornam-se dominantes.

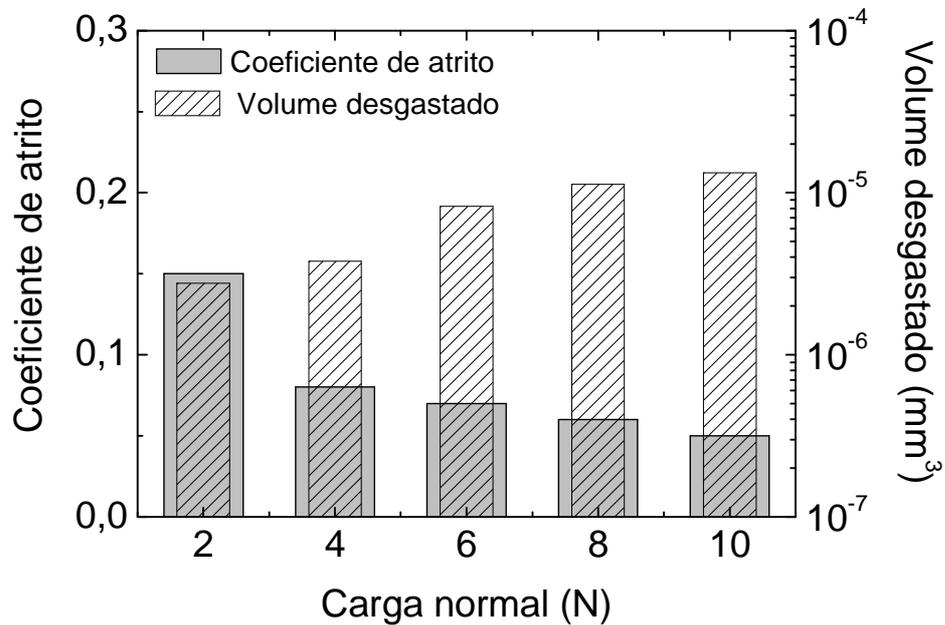


Figura 5. 3- Coeficiente de atrito e volume desgastado da esfera em função da carga aplicada (2, 4, 6, 8 e 10 N) durante 10000 ciclos do par DLC/DLC sobre Ti6Al4V.

Para avaliar o efeito do substrato no coeficiente de atrito e também no desgaste dos filmes de DLC fez-se o estudo comparativo utilizando-se substratos com diferentes valores de dureza, a liga de titânio (Ti6Al4V) e o aço inoxidável 316L em condições de ar ambiente controlado como citado anteriormente. Considerando que quanto maior a carga aplicada, maior é a influência do substrato, nas respostas de atrito e desgaste dos filmes de DLC, a carga de 2N foi escolhida com a finalidade de minimizar ao máximo este efeito. O coeficiente de atrito foi obtido na região de estado estacionário e a velocidade e a distância percorrida foram mantidos constantes em 10 mm/s e 10 mm, respectivamente. A Figura 5.4 mostra os resultados dessa comparação entre os substratos.

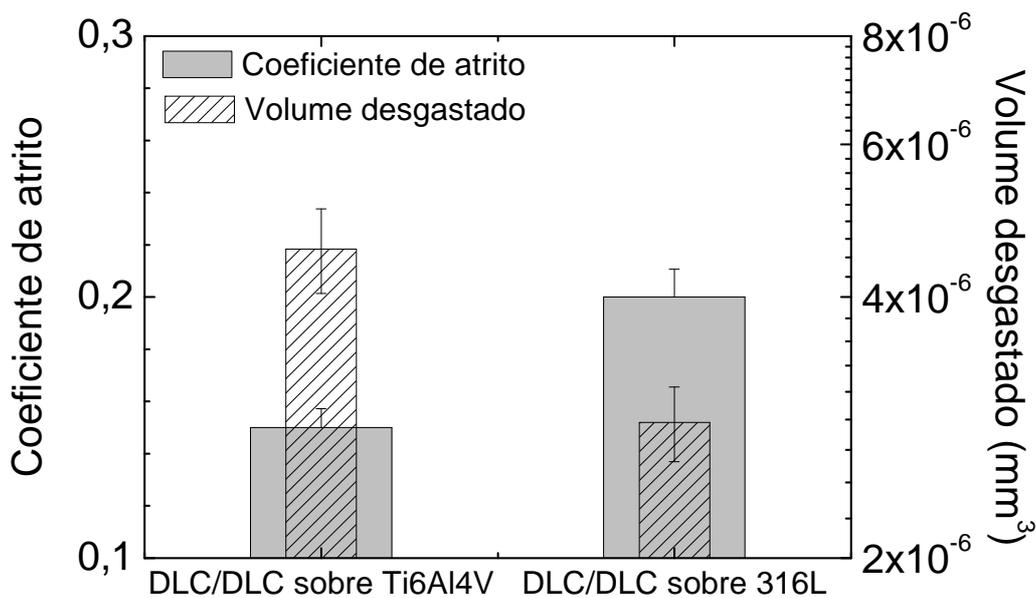


Figura 5. 4– Coeficiente de atrito e desgaste da esfera do par DLC/DLC em função dos substratos de liga de titânio Ti6Al4V e aço inoxidável 316L.

É importante lembrar que a dureza dos substratos, aço e liga de titânio, foi de 3,7 e 1,3 GPa respectivamente, enquanto a espessura e dureza do filme de DLC foi sempre de 2µm e 25GPa, respectivamente.

Pode ser observado da Figura 5.4 que o coeficiente de atrito e o volume desgastado do filme de DLC variam em função do substrato. Observa-se que o menor coeficiente de atrito foi obtido para o par DLC/DLC sobre substrato de liga de titânio (Ti6Al4V) além de um volume desgastado 30% maior se comparado com o par DLC/DLC sobre aço (316L). Atribui-se este efeito à baixa dureza da liga de titânio que leva a um maior desgaste, aumentando a formação de tribofilme e diminuindo o atrito, em concordância com PODGORNİK et al., (2003). Por outro lado, como o substrato de aço possui uma dureza superior a da liga de titânio, ocorre uma redução na área de contato, diminuindo o volume desgastado do filme de DLC (HOLMBERG et al., 2000).

Considerando que o coeficiente de atrito e o desgaste dos filmes de DLC variam com o substrato; que o substrato de aço inoxidável 316L apresentou menor influência nas medidas tribológicas; e que este filme pode ser depositado sob diferentes interfaces; fez-se um estudo comparativo do atrito e desgaste do filme de DLC depositado sobre aço inoxidável 316L com duas interfaces diferentes, interface de silício e camada

carbonitretada, mantendo-se constantes os parâmetros e condições do estudo do efeito do substrato. A interface de silício possuía uma espessura em torno de 100nm e dureza em torno de 12 GPa. A camada carbonitretada consistiu em um processo de modificação da superfície do aço 316L, com espessura em torno de 10 μm e dureza em torno de 10 GPa.

A Figura 5.5 (a) e (b) mostram, respectivamente, os resultados de atrito e desgaste para o par DLC/DLC quando depositado nos substratos nas interfaces de silício e camada carbonitretada. Pode ser observado da Figura 5.5 (a) que o coeficiente de atrito é 60% menor no tribossistema onde o filme de DLC foi depositado sobre aço com camada carbonitretada. Na Figura 5.5 (b) a taxa de desgaste foi reduzida cerca de 2 ordens de grandeza. A superfície carbonitretada aumenta a dureza e a rugosidade do substrato, de modo que a área real de contato das asperezas é muito menor do que a área nominal de contato, ocorrendo fratura nas asperezas em vez de deformação plástica. O desgaste ocorre nas pontas das asperezas em contato, aumentando assim a área de contato. Como consequência, há um decréscimo na pressão de contato nominal, além da formação de uma maior quantidade de tribofilme, evitando assim, o desgaste excessivo (AJAYI et al., 2001). O processo de carbonitreção também foi responsável pela redução das tensões no interior do filme de DLC, melhorando a resistência à propagação de trincas e fraturas (CAPOTE, 2003).

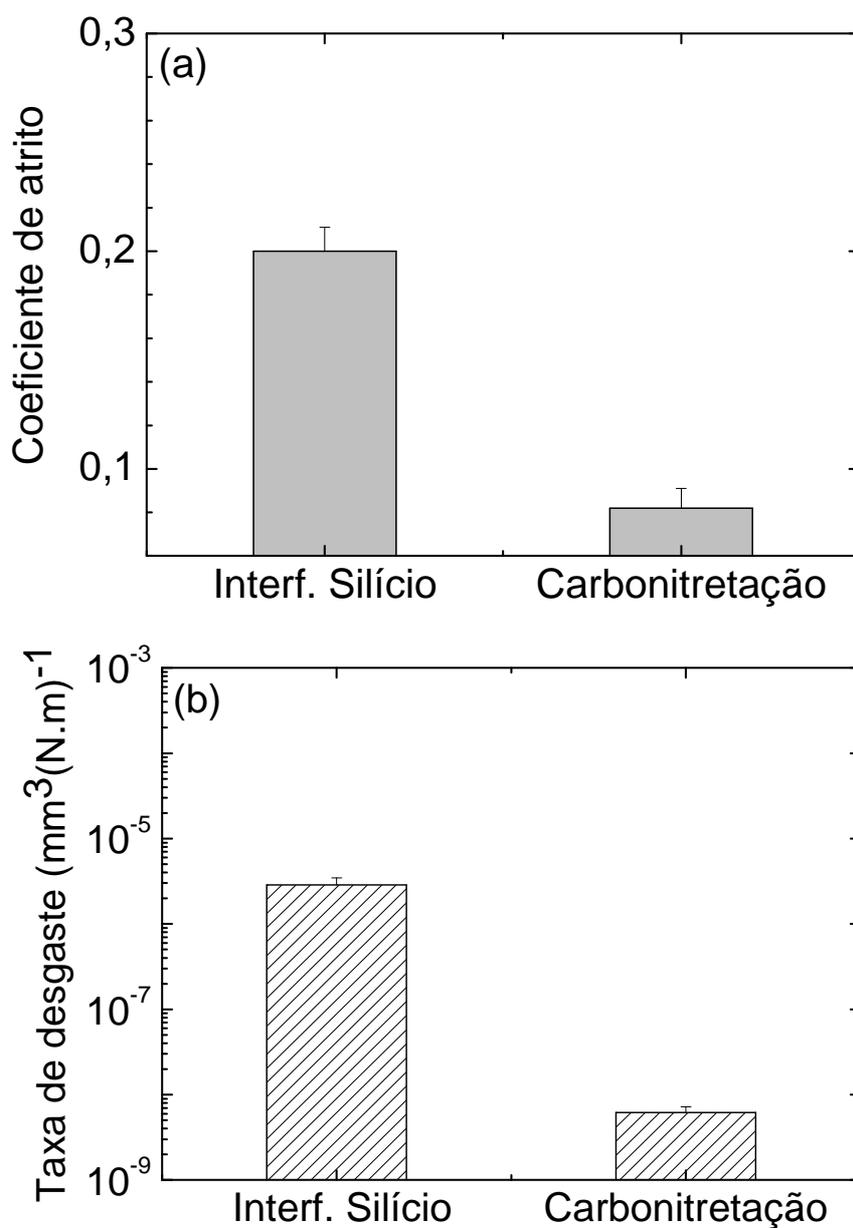


Figura 5. 5- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste dos filmes de DLC sobre substrato de aço 316L com interface de silício e camada carbonitretada.

A Tabela 5.1 mostra a rugosidade das superfícies das esferas e das placas com e sem filme de DLC, para interface de silício e para a camada carbonitretada. As placas possuem rugosidades inferiores as rugosidades das esferas, devido ao processo de polimento ao qual foi realizado no processo de preparação dos substratos. As esferas são utilizadas com a rugosidade determinada pelos processos utilizados pelo fabricante Sandinox.

Tabela 5. 1- Rugosidade (R_q) das superfícies das esferas e das placas com e sem filme de DLC, para interface de silício e camada carbonitretada.

Amostras	Rugosidade (μm)	
	Esfera	Placa
Aço 316L sem DLC	1,81	0,021
DLC (interface de silício)	1,77	0,012
DLC(camada carbonitretada)	1,95	0,029

A Tabela 5.1 mostra que a interface de silício reduziu a rugosidade da esfera em cerca de 3% e da placa em cerca de 40% já a camada carbonitretada aumentou a rugosidade da esfera em cerca de 8% e da placa em cerca de 40%. O filme de DLC sobre substrato de aço 316L com a camada carbonitretada apresentou melhores resultados de atrito e desgaste. A adesão do filme de DLC depositado sobre as interfaces de silício e a superfície do aço carbonitretada também foi avaliada por testes de resistência ao riscamento (*scratching test*). A Figura 5.6 (a) e (b) mostram os resultados de emissão acústica (cinza) em função do tempo e da carga aplicada (preto) nos ensaios de esclerometria realizados para os filmes de DLC sobre aço 316L com (a) intercâmara de silício e (b) camada carbonitretada. A carga de 1-20N foi aplicada nos filmes de DLC sobre a intercâmara de silício e sobre a a camada carbonitretada. Entretanto, os filmes de DLC sobre a camada carbonitretada não apresentaram emissão acústica de falha do filme, nem delaminação do filme, sendo necessário utilizar carga de 1-40N.

A Figura 5.6(a) mostra que a primeira emissão acústica do filme DLC com interface de silício ocorre após 783 segundos com 13 N de carga aplicada. A carga crítica do filme foi caracterizada como sendo o início da região onde houve falha total do filme, evidenciada pelo destacamento do filme ao substrato através de microscopia óptica, que ocorreu após 845 segundos e 14 N de carga aplicada. A Figura 5.6(b) mostra que para o filme de DLC depositado sobre a camada carbonitretada, a primeira emissão acústica ocorre após 782 segundos com carga aplicada de 26 N. A carga crítica foi de 33 N após 985 segundos. A camada carbonitretada praticamente dobrou a resistência ao risco do filme de DLC. Seguiu-se dados da norma ASTM C1624 – 05, que designa o método do teste padrão para a medição da força de adesão e os modos de falha

mecânica, para se determinar o ponto inicial de falha do filme através de emissões acústicas consecutivas. O ponto de falha inicial é determinado pela intersecção entre as curvas da primeira emissão acústica do filme com a curva da carga aplicada (FONTAINE et al., 2001).

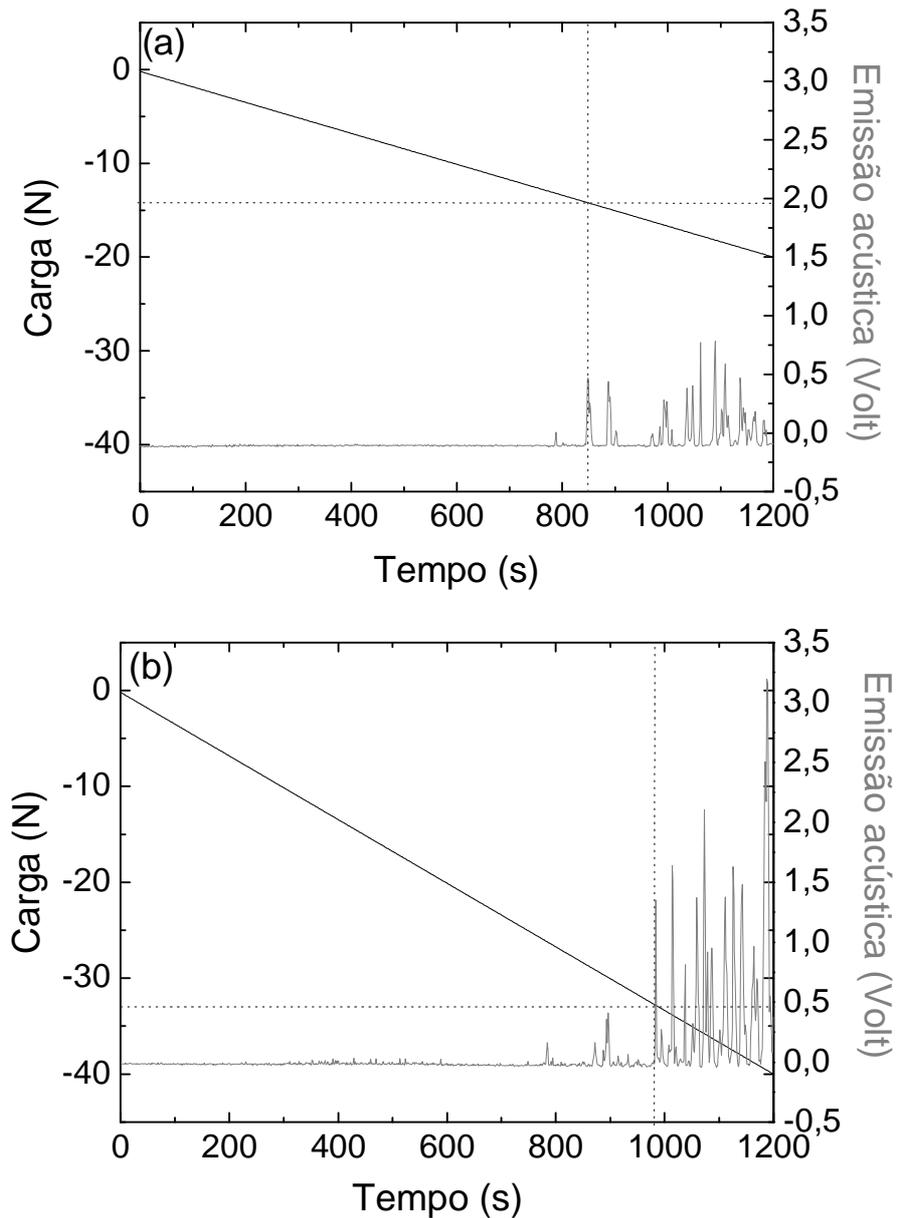


Figura 5. 6– Emissão acústica em função da carga aplicada e do tempo durante o ensaio de resistência ao riscamento para o filme de DLC depositado sobre aço 316L com interface de (a) silício e (b) camada carbonitretada.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura da parte central das trilhas do teste de riscamento dos filmes de DLC com interface de silício e camada carbonitretada podem ser observadas na Figura 5.7 (a) e (b), respectivamente.

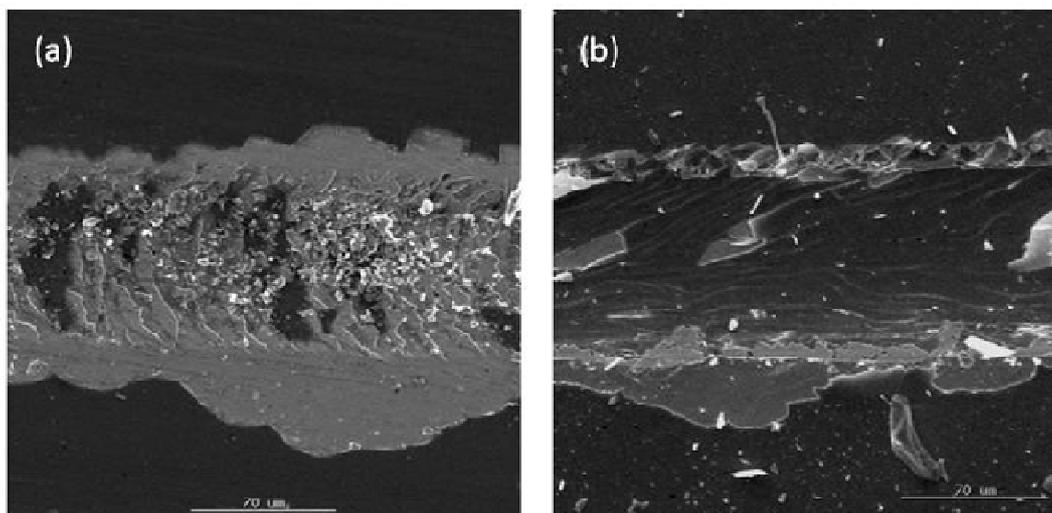


Figura 5. 7- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do final da trilha obtida no ensaio de resistência ao riscamento, mostrando a falha total do filme de DLC, depositado sobre a (a) interface de silício e (b) o filme no fundo da trilha sobre a camada carbonitretada.

A Figura 5.7(a) e (b) mostra que o filme de DLC depositado nas duas condições apresentou características de falhas adesivas²⁰, com exposição dos substratos. No entanto na Figura 5.7(b) ainda é possível identificar falhas coesivas²¹, como fissuras no filme e falhas de borda.

Para verificar se houve mudança estrutural nos filmes de DLC após os ensaios de atrito, tais como grafitação do filme, foram realizadas medidas via espectroscopia de espalhamento Raman nos filmes com interface de silício e camada carbonitretada, antes e após os testes de atrito em atmosfera ambiente.

²⁰Falha adesiva: caracterizada pela separação entre o filme e o substrato, conforme norma ASTM C1624 – 05.

²¹Falha coesiva: Separação ou dano significativo no filme, conforme norma ASTM C1624 – 05.

A Figura 5.8 mostra os gráficos do deslocamento do espectro de espalhamento Raman para os filmes de DLC (a) antes do ensaio de atrito, e após o ensaio de atrito sendo (b) com interface de silício e (c) com camada carbonitretada.

Os filmes de DLC são crescidos nas mesmas condições independentes da interface de adesão utilizada no substrato. O espectro do filme de DLC na Figura 5.8 (a) possui dois picos centrados em $1293,9\text{ cm}^{-1}$ e $1527,0\text{ cm}^{-1}$. A banda centrada em $1293,9\text{ cm}^{-1}$ é conhecida como banda D (desordem) e se refere à presença, especialmente, de *clusters* de hibridizações sp^2 , já a banda centrada em $1527,0\text{ cm}^{-1}$ conhecida como banda G (grafite) é referente a contribuições de hibridizações sp^2 . A presença da banda D revela que há desordem na estrutura gráfica, portanto, trata-se de um filme amorfo. Na Figura 5.8 (b) e (c) pode-se observar os espectros de espalhamento Raman, após as medidas de atrito, referentes aos filmes de DLC, com interface de silício e camada carbonitretada, respectivamente. É possível observar que após os ensaios de atrito ocorre o deslocamento do centro da banda G de $1527,0$ para $1539,8\text{ cm}^{-1}$ para o filme sobre silício e para $1534,7\text{ cm}^{-1}$ para o filme sobre a camada carbonitretada. Este deslocamento sugere um aumento na desordem das ligações entre os carbonos como foi observado por Ferrari et al (2000).

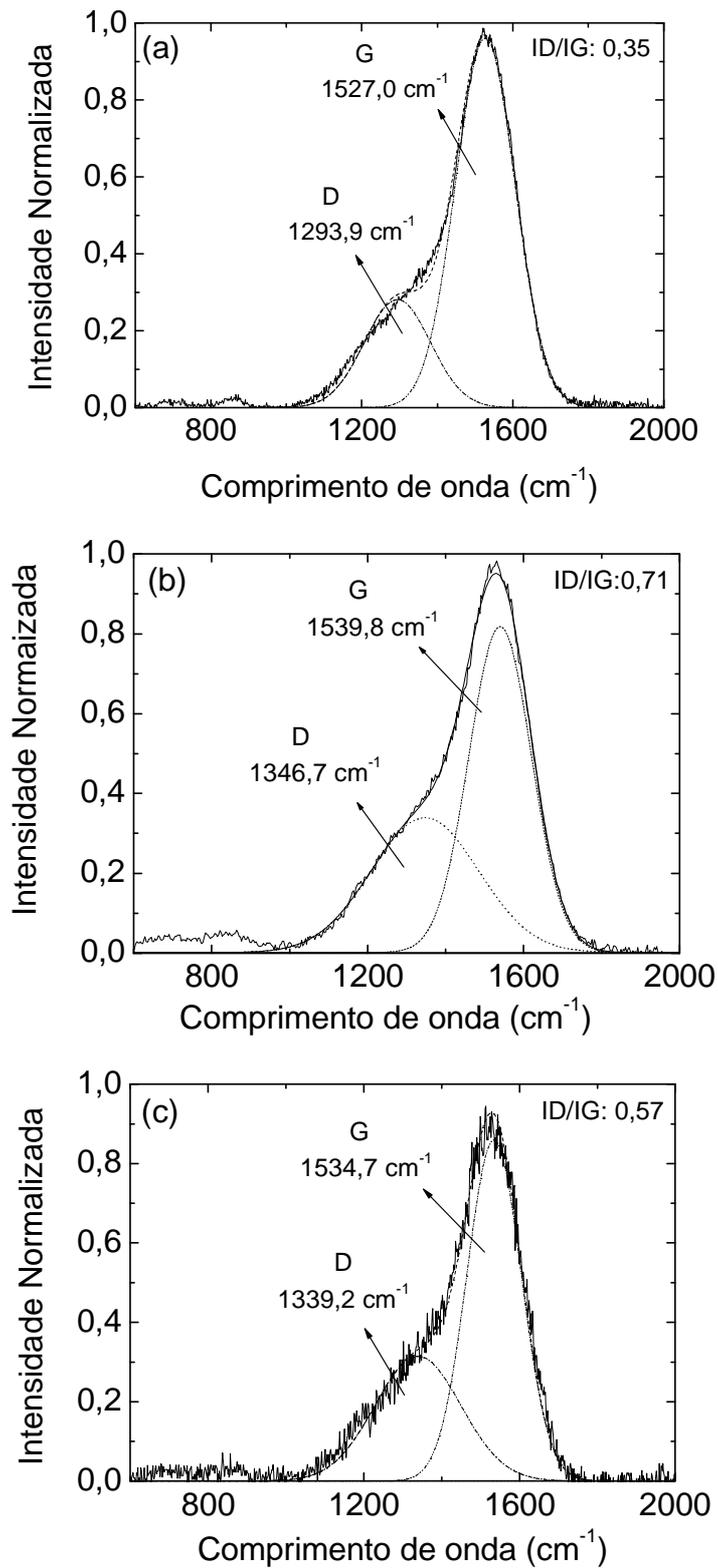


Figura 5. 8– Espectro Raman obtido para os filmes de DLC (a) antes de atrito, e após o atrito (b) sobre interface de silício e (c) sobre a camada carbonitretada.

Os valores das razões I_D/I_G encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC sobre interface de silício e camada carbonitretada antes e após testes de atrito.

DLC	I_D/I_G
antes	0,35
DLC/interf. Si depois	0,71
DLC/carbonitretação depois	0,57

A Tabela 5.2 mostra que o DLC antes dos testes de atrito apresentou uma razão I_D/I_G (razão entre as hibridizações sp^2 e sp^3) de 0,35, o que significa um filme de boa qualidade (LIFSHITZ, 1996). Após o ensaio de atrito, a razão I_D/I_G aumentou de 0,35 (antes do atrito) para 0,71 no filme de DLC sobre silício e 0,57 no filme crescido sobre a camada carbonitretada. Estes resultados indicam que as mudanças na posição e na razão I_D/I_G , podem estar ligadas às variações estruturais dos filmes, como a razão das hibridizações de carbono sp^3/sp^2 e ao tamanho dos cristais nos filmes. Neste caso, esta mudança na razão I_D/I_G indica que houve possível grafitização do filme de DLC durante o atrito, para ambos os filmes, sendo que a diferença entre os valores medidos podem estar relacionados com o casamento de dureza e/ou tensões dos filmes de DLC sobre as respectivas interfaces com o substrato.

AGER e colaboradores (1995) observaram uma forte dependência da posição das bandas G e D com a tensão interna em filmes de carbono amorfo depositados por arco catódico. A tensão do filme desloca tanto a posição da banda G , como a posição da banda D . Adicionalmente, SCHEIBE et al., (1995) faz menção aos filmes de carbono amorfos menos grafíticos possuem menores valores de I_D/I_G e LIU et al., (1996) ressalta que a grafitização do filme é fortemente dependente da temperatura de contato, bem como dos efeitos de tensão no filme.

Vale ressaltar que, muitas vezes, em aplicações diversas, seja por razões econômicas ou por dificuldades operacionais, ocorre a inviabilidade do processo de recobrimento de todas as partes de um sistema. Deste modo, fez-se um estudo comparativo do atrito e desgaste com apenas uma das peças do par recoberta com filme

de DLC. O substrato utilizado no par foi aço inoxidável 316L, onde o contracorpo (esfera) não foi recoberta com filme de DLC e o corpo (placa) foi recoberto com filme de DLC. Neste estudo utilizou-se uma carga de 2N mantendo-se constantes os parâmetros e condições anteriormente citados. Os filmes de DLC foram depositados sobre interface de silício e sobre a superfície do aço carbonitretada.

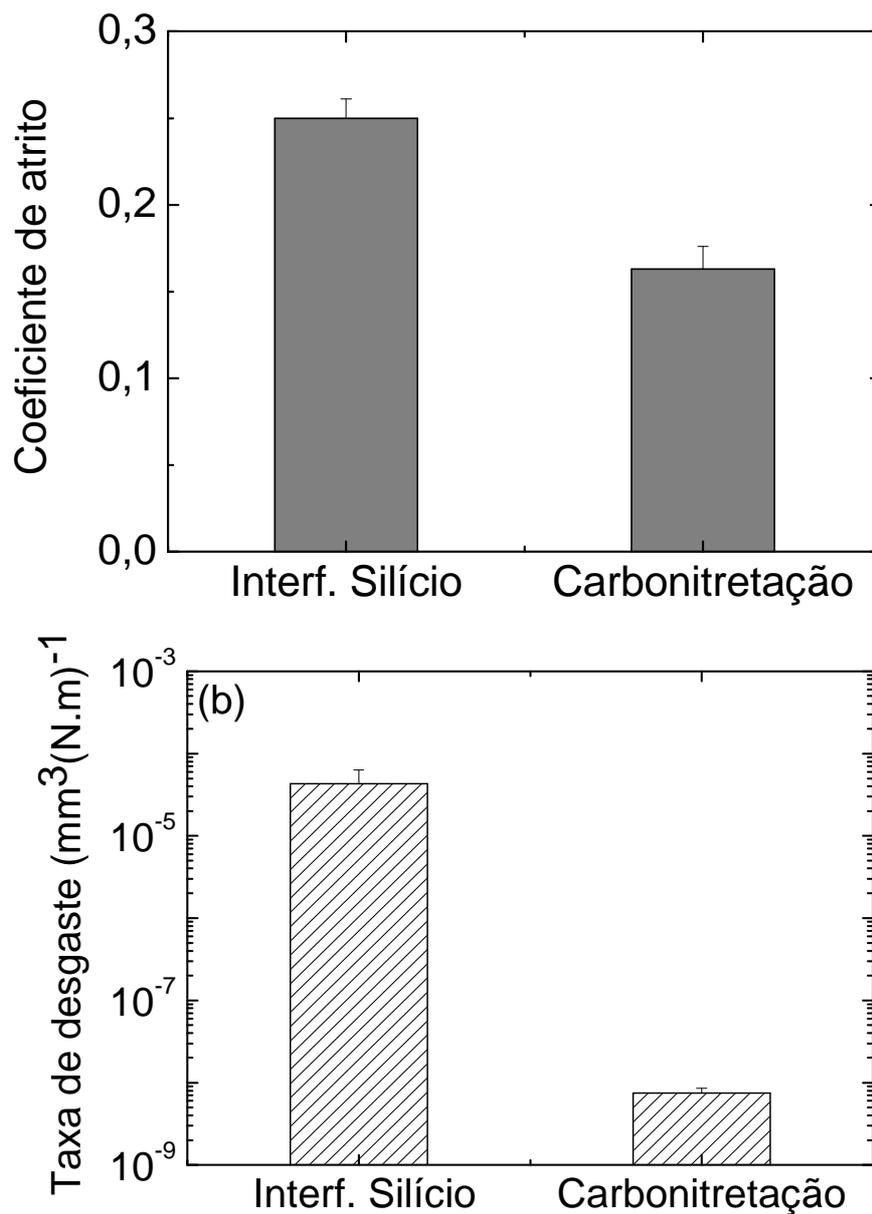


Figura 5. 9– (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste dos filmes de DLC sobre substrato de aço 316L com interface de silício e camada carbonitretada para o par 316L/DLC.

A Figura 5.9 (a) mostra que o par 316L/DLC sobre superfície carbonitretada apresentou uma redução de 36% no coeficiente de atrito e 3 ordens de grandeza em relação a taxa de desgaste comparado com o mesmo par utilizando a interface de silício nas mesmas condições. Com estes resultados foi possível verificar que apesar da ausência de uma peça do par sem o revestimento de DLC, ainda foi possível obter considerável redução tanto no coeficiente de atrito quanto na taxa de desgaste. Este estudo, foi importante para entender como cada parâmetro interfere no comportamento tribológico dos filmes de DLC em movimento relativo.

Após a verificação de como os parâmetros de medida (carga aplicada, substrato e interface) interferem nos resultados de medidas de coeficiente de atrito e desgaste, o que permitiu a escolha dos melhores parâmetros de medida realizou-se o estudo de como a adição de líquidos afeta o comportamento de atrito e desgaste dos filmes.

5.2 Estudo preliminar da Lubrificação Híbrida

Para o estudo do efeito da lubrificação híbrida foram utilizados dois líquidos, um polar (água deionizada) e outro apolar óleo dimetilpolissiloxano (DMPS). Estes dois líquidos foram escolhidos por propiciarem condições diferentes e divergentes na avaliação das propriedades tribológicas do sistema tribológico DLC/DLC com líquido. A água além de polar tem baixa molhabilidade e o dimetilpolisiloxano, além de apolar, tem alta molhabilidade. Para esse estudo utilizou-se o filme de DLC que apresentou os melhores resultados de adesão, atrito e desgaste nos ensaios de lubrificação seca. Dessa forma o filme de DLC foi depositado sobre substrato de aço 316L sobre uma camada carbonitretada. Os ensaios de atrito e desgaste foram realizados com carga de 2N no modo recíproco-linear, com velocidade de deslizamento de 10 mm/s e deslocamento de 10 mm. O número de passadas foi de 3000. A Figura 5.10 mostra as curvas de atrito para os pares DLC/DLC e 316L/DLC depositados sobre aço inoxidável 316L com camada carbonitretada em ambiente controlado, com umidade de 40%, temperatura de 23°C e controle de número de partículas em 10.000, água deionizada e óleo DMPS.

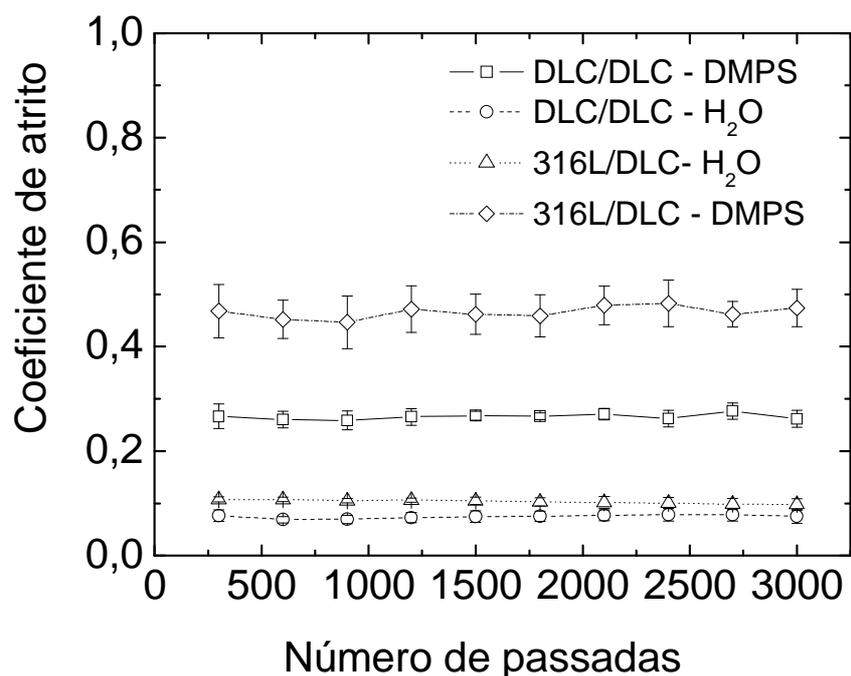


Figura 5. 10– Coeficiente de atrito em função do número de passadas para os pares DLC/DLC e 316L/DLC depositados sobre aço inoxidável 316L com superfície carbonitretada em meio atmosfera ambiente, água deionizada e óleo DMPS.

A Figura 5.10 mostra o efeito da adição da água deionizada e do DMPS durante o ensaio de atrito para os pares DLC/DLC e 316L/DLC. É possível observar que a adição do lubrificante líquido, tanto polar como apolar, parece ter eliminado, certamente diminuído o período de “*running-in*”, independente do par tribológico, fazendo com que o coeficiente de atrito permanecesse estável durante todo o ensaio. O coeficiente de atrito foi menor em água deionizada para ambos os pares, sendo em torno de 0,07 e 0,10 para os pares DLC/DLC e 316L/DLC, respectivamente. Usando o óleo DMPS o coeficiente de atrito foi maior para ambos os pares, em torno de 0,26 e 0,45 respectivamente.

As Figuras 5.11 (a) e (b), respectivamente, mostram os valores de coeficiente de atrito médio, obtido na região de estado estacionário, e taxa de desgaste para os pares DLC/DLC e 316L/DLC, em atmosfera ambiente sem a lubrificação líquida e com água e DMPS como interfaces de lubrificação líquida.

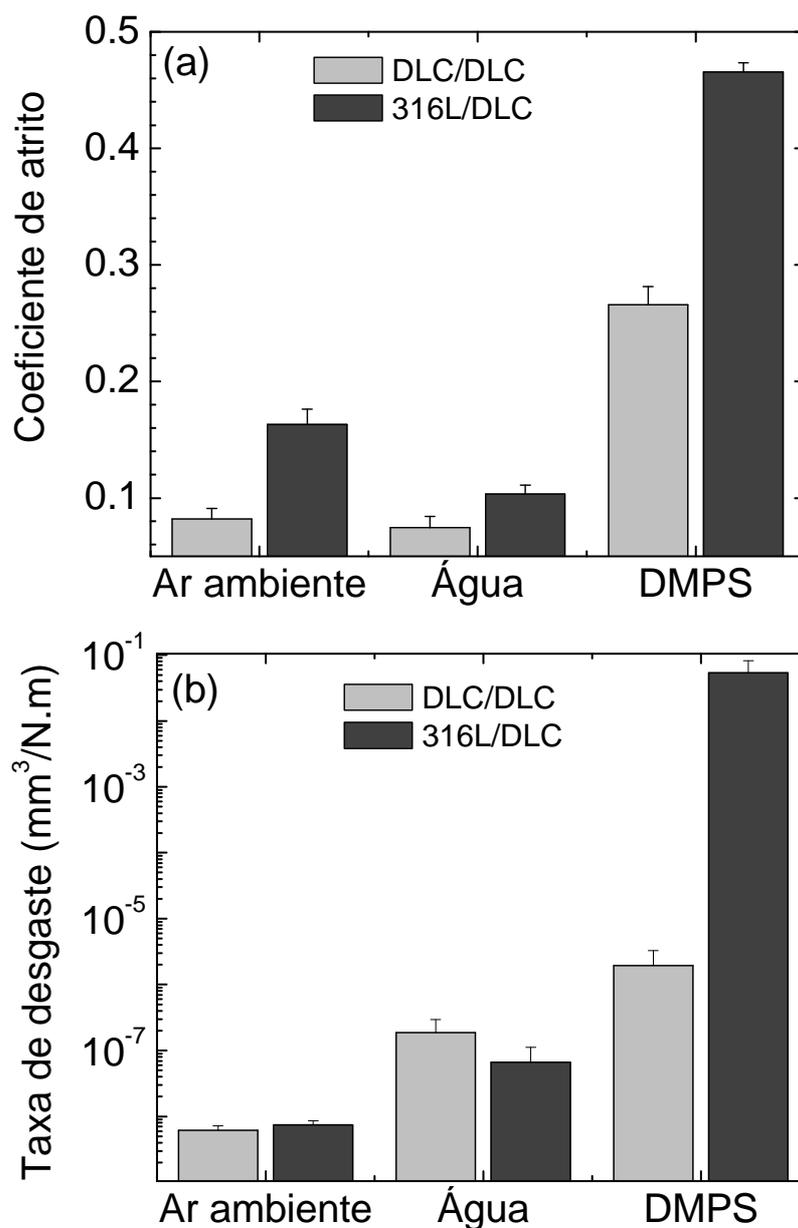


Figura 5. 11 - (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste em função do ar ambiente, água e o óleo DMPS, para os pares DLC/DLC e 316L/DLC depositados sobre aço inoxidável 316L com camada carbonitretada.

É possível observar na Figura 5.11 (a) que para o par DLC/DLC, em relação à condição de atmosfera ambiente, a adição de água deionizada reduziu o coeficiente de atrito em 12,5%, enquanto que a adição do DMPS causou um aumento no coeficiente de atrito de 235%. Para o par 316L/DLC o mesmo comportamento de redução do atrito

com a adição da água e aumento do atrito com a adição de DMPS foi observado; mas a redução foi de 125% quando foi adicionada a água deionizada e o aumento foi de 281% quando o óleo DMPS foi adicionado.

Pode ser observado na Figura 5.11(b) que a taxa de desgaste para o par DLC/DLC aumentou quase duas ordens de grandeza quando a água foi adicionada e três ordens de grandeza quando o óleo DMPS foi adicionado em relação aos respectivos valores obtidos em ambiente de ar atmosférico. Para o par 316L/DLC, quando a água é adicionada, o aumento da taxa de desgaste foi de apenas uma ordem de grandeza enquanto que quando o óleo é adicionado o desgaste aumenta drasticamente, ou seja, em cerca de sete ordens de grandeza.

A redução no coeficiente de atrito e aumento da taxa de desgaste quando a água é adicionada é atribuído na literatura pela supressão do tribofilme que resulta em um alto desgaste. Entretanto, sabe-se que ocorre a formação de grupos hidroxil e carboxil na superfície do filme de DLC, o que previne a adesão entre as asperezas do corpo e contracorpo, que garante a diminuição do coeficiente de atrito. Este efeito também foi verificado por OHANA ETAL (2006), WU et al., (2008) e MIYOSHI (1999).

O aumento no coeficiente de atrito e no desgaste tanto para o par DLC/DLC quanto para o par 316L/DLC com a adição do óleo DMPS a sua grande afinidade isotérmica com superfícies hidrofóbicas, pois o DMPS é um líquido apolar com tensão superficial elevada, da ordem de 20 mN/m, de modo que a interação é grande, também com a superfície do DLC, que também é hidrofóbica, o que leva a um desgaste muito elevado. Além disso, a adsorção do silício, presente no óleo pela superfície do DLC, tem sido relacionada com o aumento do coeficiente de atrito, conforme mostrado na literatura por TABOR et al., (1965), o que pode também contribuir para uma fragilização das camadas superficiais e um aumento da taxa de desgaste.

Com o propósito de verificar se houve grafitização, uma análise via espectroscopia de espalhamento Raman foi feita antes e depois dos testes.

A Figura 5.12 mostra os gráficos obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman nos filmes de DLC após de testes de atrito realizados (a) em água deionizada e (b) em óleo DMPS.

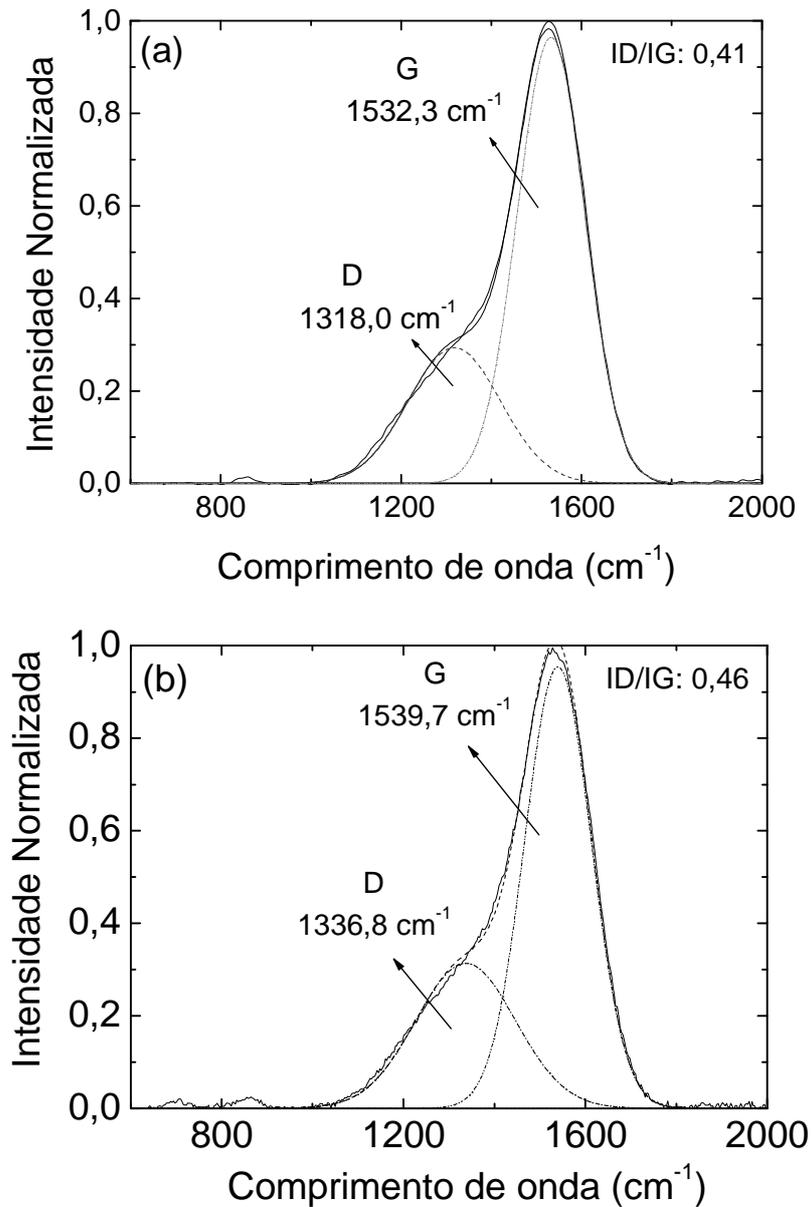


Figura 5. 12- Espectroscopia de espalhamento Raman nos filmes de DLC após os testes de atrito realizados (a) em água deionizada e (b) em óleo DMPS.

Na Figura 5.12 (a) é possível observar que após os ensaios de atrito ocorreu o deslocamento do centro da banda G de 1527,0 para 1532,3 cm⁻¹ e da banda D de 1293,9 para 1318,0 cm⁻¹ para o filme em meio à água deionizada. A Figura 5.12 (b) apresenta comportamento similar com deslocamento da banda G de 1527,0 para 1539,7 cm⁻¹ e da banda D de 1293,9 para 1336,8 cm⁻¹. Este deslocamento sugere um aumento na desordem das ligações entre os carbonos como foi observado por Ferrari et al (2000). O

espectro de espalhamento Raman do filme e DLC antes dos testes de atrito encontra-se na Figura 5.8(a). Os valores das razões I_D/I_G encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio a água deionizada e o óleo DMPS.

DLC	I_D/I_G
antes	0,35
DLC após em meio H ₂ O	0,41
DLC após em meio DMPS	0,46

A Tabela 5.3 mostra a razão I_D/I_G que manteve-se em torno de 0,41 após testes de atrito em meio à água deionizada, mostrando que não houve uma evidente grafitação do filme presente na trilha, enquanto que em meio ao óleo DMPS, também, a taxa I_D/I_G aumentou apenas ligeiramente para 0,46, o que não implica necessariamente em um processo de grafitação.

O fato da redução ou não grafitação dos filmes de DLC, dadas as condições adversas de desgaste, nos habilitou para um estudo com o uso de lubrificantes líquidos para aplicações que requerem alta confiabilidade.

Assim, após verificada a extensão aproximada dos efeitos da adição de diferentes lubrificantes líquidos na superfície do DLC, fez-se estudos com outros lubrificantes líquidos visando aplicações espaciais, automotiva e biomédica.

5.3 Estudo Tribológico dos pares com DLC com líquidos Lubrificantes: fomblin, 5W30, solução de Ringer e soluções salinas

Nesta fase do trabalho, foi determinado o coeficiente de atrito e a evolução do desgaste dos filmes de DLC em lubrificação híbrida, no sistema esfera sobre disco, no modo rotacional, em função da velocidade de escorregamento e da força normal; sobre superfícies dos aços inoxidáveis 316L, F138 e 440.

5.3.1 Estudos com o óleo Fomblin Y/Y06

Mediante aos requisitos mais importantes da área espacial como mencionado na literatura (KANNEL et al., 1986), fez-se estudos do comportamento do atrito e de desgaste de filme de DLC 20% hidrogenado depositado sobre aço inoxidável 316L em meio ao óleo Fomblin Y/Y06 (lubrificante líquido). Os estudos tribológicos nesta fase foram realizados no modo rotacional, o qual é considerado mais adequado para o estudo do comportamento do atrito e do desgaste no estado estacionário por período de deslizamento muito longo (HUANG et al., 2007). A velocidade da esfera sobre o disco foi de 120 mm/s e a carga aplicada foi de 2N. Escolheu-se essa carga de 2N por provocar, menor formação de terceiro corpo, conforme é observado na literatura (ERDEMIR, 2001), permitindo assim uma análise melhor do desempenho do óleo em seu conjunto com a superfície do DLC. O ambiente foi controlado em 40% de umidade relativa e 23°C. Para uma melhor comparação foram analisados os pares DLC/DLC, 316L/DLC e 316L/316L.

A Figura 5.13 mostra os resultados de (a) coeficiente de atrito e (b) desgaste para os pares DLC/DLC, 316L/DLC e 316L/316L em condições de ar ambiente e imersos em óleo Fomblin. O filme de DLC foi depositado sobre camada carbonitretada, para as melhores condições de aderência. A Figura 5.13 mostra que quando o óleo Fomblin é adicionado no par DLC/DLC ocorre um aumento de 32% no coeficiente de atrito e de 17% na taxa de desgaste comparado à situação em ar ambiente. Entretanto, quando o óleo Fomblin é adicionado no par 316L/DLC, ocorre um decréscimo de 13% no coeficiente de atrito e de 39% na taxa de desgaste.

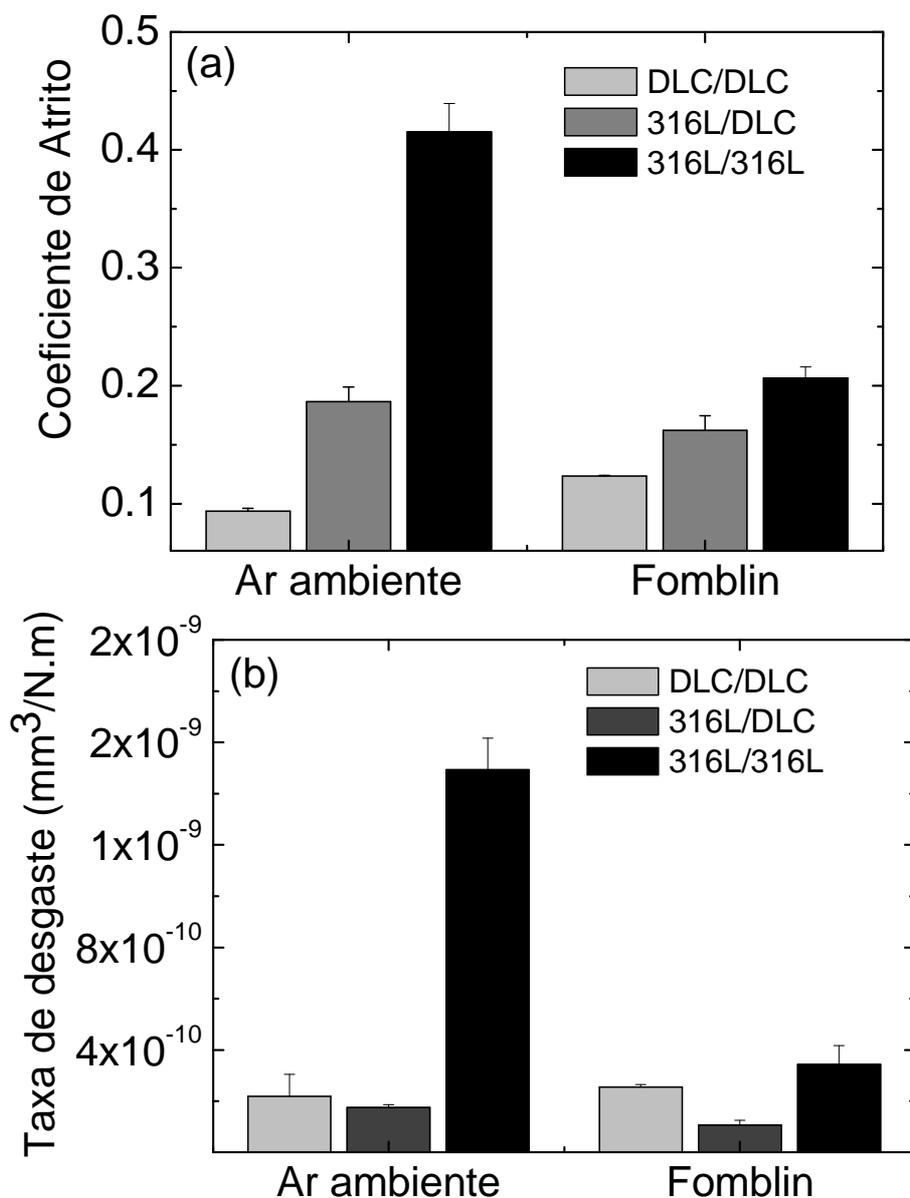


Figura 5. 13– (a) Coeficiente de atrito e (b) desgaste do filme de DLC em função do ambiente de teste, ar ambiente e imerso em óleo Fomblin.

O par 316L/316L mostrou comportamento similar ao par 316L/DLC, quando o óleo Fomblin foi adicionado, com um decréscimo de 51% no coeficiente de atrito e de 76% na taxa de desgaste. O aumento no coeficiente de atrito e na taxa de desgaste para o par DLC/DLC, semelhante ao observado nos ensaios realizados com DMPS, um óleo apolar, pode estar relacionado com a molhabilidade do óleo no filme. Dessa forma, foram feitos ensaios de ângulo de contato, utilizando o óleo Fomblin e a água

deionizada sobre a superfície do DLC e do aço 316L com o objetivo de caracterizar mesmo que qualitativamente os parâmetros responsáveis pelas respostas de atrito e desgaste.

A Figura 5.14 apresenta valores de ângulo de contato do óleo Fomblin e da água destilada sobre a superfície do filme de DLC e do aço 316L.

O Fomblin apresentou ângulos de contato em torno de $27,5 \pm 0,5^\circ$ com a superfície do DLC, e $28,9 \pm 0,5^\circ$ com a superfície de aço, enquanto a água apresentou valores em torno de $80,5 \pm 0,5^\circ$ com a superfície do DLC e $53,9 \pm 0,5^\circ$ com a superfície do aço. Quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade.

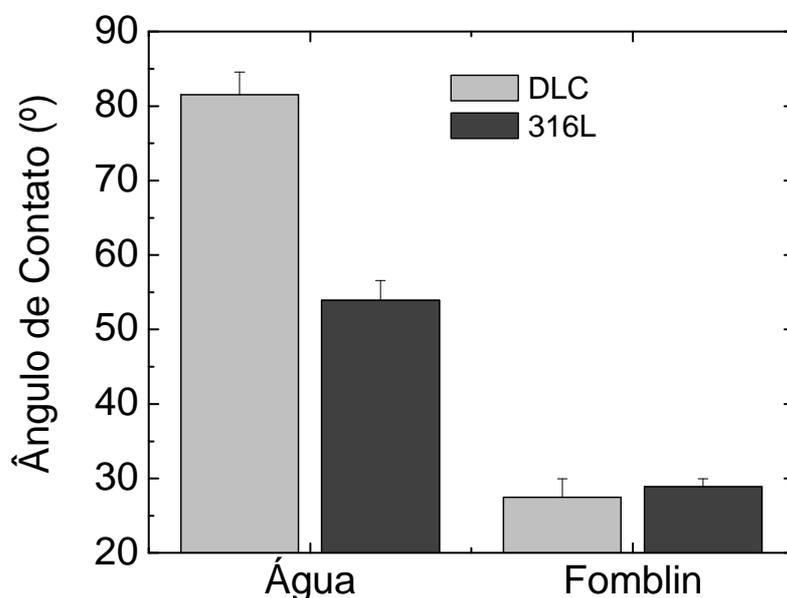


Figura 5. 14– Ângulo de contato em função do líquido utilizado (água destilada e óleo Fomblin) sobre a superfície do filme de DLC e do aço 316L.

Como o óleo Fomblin apresentou alta molhabilidade em contato com a superfície do DLC, certamente o aumento no atrito e no desgaste não pode ser atribuído à falta de lubrificação, e sim às mudanças na superfície que a alta molhabilidade causou que deve estar relacionada aos grupos terminais polares, tais como hidroxila (-OH) e/ou carboxila (-COOH) que podem interagir e/ou sendo adsorvidas na superfície do DLC. No caso do Fomblin, um átomo de hidrogênio covalentemente ligado a um átomo de oxigênio na ligação O-H tem carga positiva, e esse átomo de hidrogênio é facilmente atraído por cargas negativas de outras moléculas. O grupo hidroxila-OH, do Fomblin,

forma pontes de hidrogênio com a superfície do DLC, e essas ligações são bastante fortes, na ordem de 10-40 kJ/mol (ZHAO et al., 1999; CORNAGLIA et al., 1997). Assim, a interação entre o Fomblin e a superfície do DLC é bastante significativa e explica o coeficiente de atrito elevado deste sistema tribológico.

Por outro lado, a afinidade do óleo Fomblin com a superfície do aço é atribuída ao fato do óleo possuir terminações CF_3 que, em contato com o óxido nativo presente na superfície do aço, formam FeF_3 e COF_2 (MORI et al., 1989; CHENG U et al., 1998), o que explicaria a redução no coeficiente de atrito e na taxa de desgaste.

Após os ensaios de atrito as trilhas formadas nos filmes foram analisadas via espectroscopia de espalhamento Raman, cujos resultados são apresentados na Figura 5.15. A análise da trilha após o atrito em ar, feita por espectroscopia Raman, apresentada na Figura 5.15(b), mostra que, após o ensaio, ocorre um deslocamento da banda G de $1527,0 \text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 5.8 a) para $1571,4 \text{ cm}^{-1}$, o que sugere um pequeno aumento na desordem das ligações entre os carbonos. Houve também o aparecimento de uma banda adicional, a banda T, centrada em $1008,7 \text{ cm}^{-1}$, devido às partículas provenientes da esfera (contracorpo) aderidas na trilha. Este efeito também foi constatado por outros autores em experimentos semelhantes com SCHARF et al., (2003), DVORAK et al., (2007) e SINGER et al., (2000).

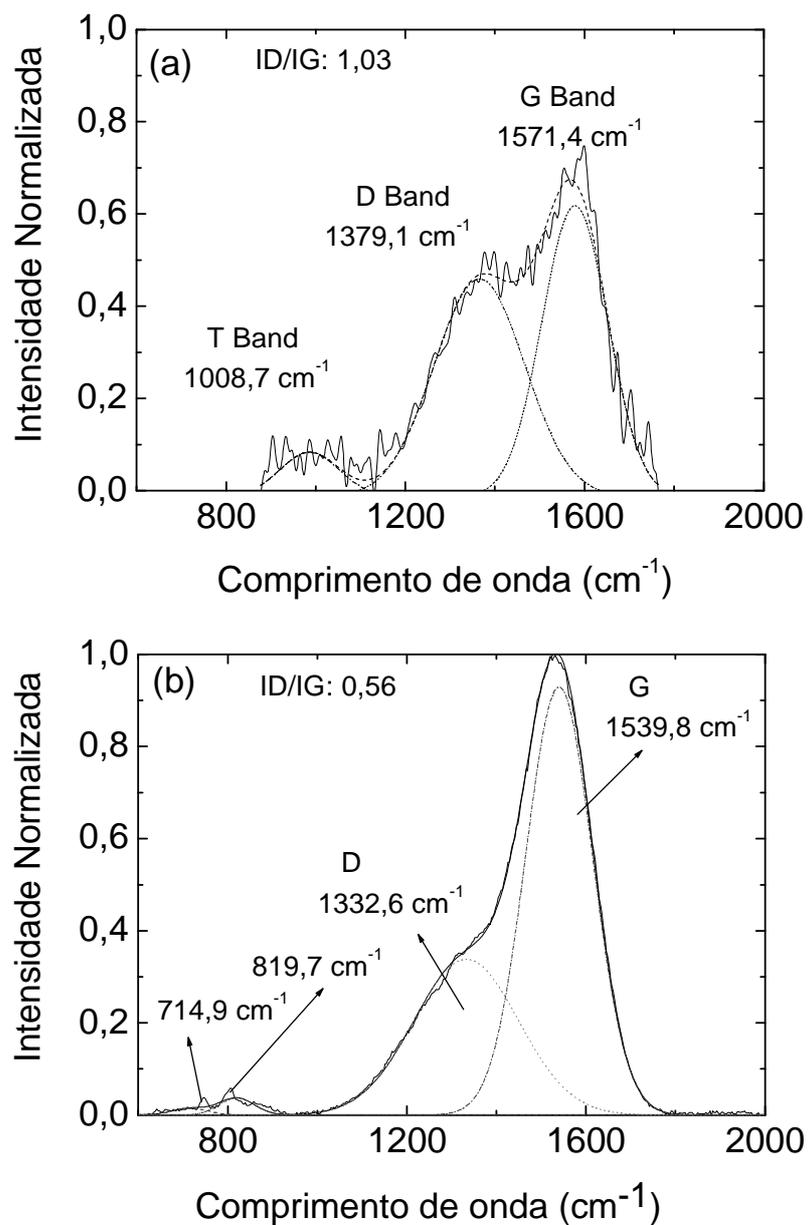


Figura 5. 15– Espectroscopia Raman nos filmes de DLC (a) em ar ambiente (40%UR, 23°C) e (b) em meio ao óleo Fomblin.

Os valores das razões I_D/I_G encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio ao ar ambiente (40% UR, 23°C) e em meio ao óleo Fomblin.

DLC	I_D/I_G
antes	0,35
DLC após em ar ambiente	1,03
DLC após em meio Fomblin	0,56

O DLC antes dos testes de atrito apresentou uma taxa I_D/I_G de 0,35 da Figura 5.8(a). No espectro da Figura 5.15 (a), após testes de atrito houve um aumento na taxa I_D/I_G para 1,03, indicando uma evidente grafitação do filme. Na Figura 5.15 (b), após testes em meio ao Fomblin, houve uma diminuição na taxa I_D/I_G para 0,56, quando comparado com os testes em ar, além de mostrar o aparecimento de duas bandas adicionais centradas em 714,9 e 819,7 cm^{-1} . Estas bandas estão relacionadas com o modo de estiramento simétrico da molécula CF_2 e C-O-C respectivamente, conforme atribuiu CHENG U et al., (1998); sugerindo ainda uma decomposição do filme de DLC em meio ao óleo mediante atrito.

5.3.2 Estudo com Óleo Automotivo

A indústria do transporte possui um interesse particular nos revestimentos de DLC, pois oferecem a possibilidade de reduzir as perdas por atrito e desgaste especialmente em aplicações automotivas, bem como a economia de combustível e redução de elementos nocivos em lubrificantes (HOSHI, 1984; ROSENBERG, 1982; KATOH et al., 1994). No entanto, a lubrificação de metais revestidos com DLC pode ser complicada devido a variações na composição química dos óleos destinados a este filme devido à presença de aditivos que foram desenvolvidos para as superfícies metálicas (ERDEMIR et al., 2006). Com base na literatura e afim de avaliar a resposta tribológica do filme de DLC 20% hidrogenado em condições próximas ao uso automotivo, foram feitos testes de atrito e desgaste na presença do óleo F1 Master

5W30 SAE em temperatura ambiente ($23\pm 1^\circ\text{C}$) com cargas de 2N e velocidade de 120 mm/s durante 3000 ciclos. Os filmes de DLC foram depositados sobre aço 316L com uma camada carbonitretada, seguindo-se a mesma metodologia do experimento anterior, onde novamente foram estudados os pares DLC/DLC, 316L/DLC e 316L/316L.

A Figura 5.16 mostra os valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste para os pares DLC/DLC, 316L/DLC e 316L/316L.

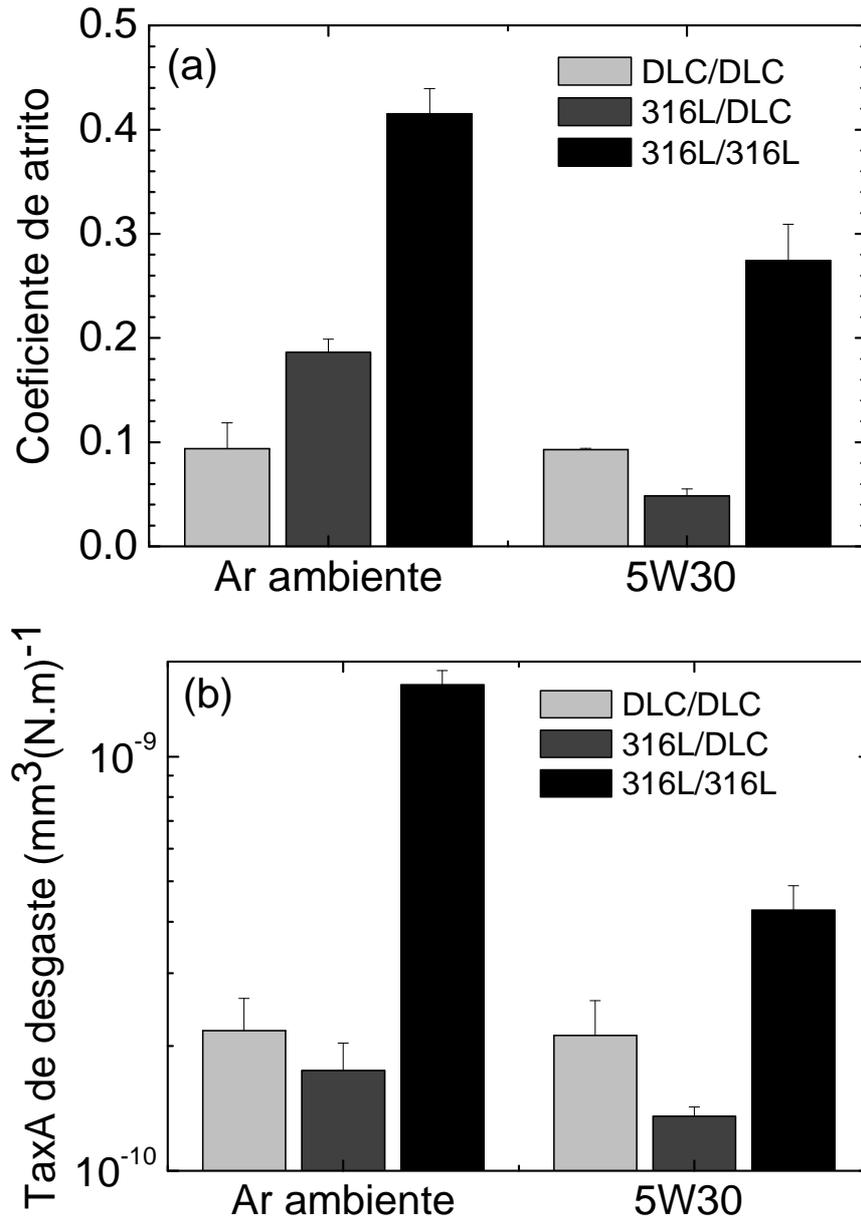


Figura 5. 16– (a) Coeficiente de atrito e (b) desgaste para os pares DLC/DLC, 316L/DLC e 316L /316L em ar ambiente e em óleo F1 Master 5W30 SAE à temperatura ambiente.

A Figura 5.16(a) mostra que, para o DLC/DLC, a adição do óleo F1 Master 5W30 SAE praticamente não afeta o valor do coeficiente de atrito comparado com o mesmo par em atmosfera ambiente. JISHENG et al., (1997) também observou esse fato e atribuiu isso à habilidade do óleo formar uma camada de ácido carboxílico na superfície do DLC, prevenindo a formação do tribofilme. Para o par 316L/DLC, houve uma redução no coeficiente de atrito em 75% comparado com o mesmo par em ar, enquanto o par 316L/316L apresentou uma redução de 34%. O mecanismo de redução do atrito em peças de aço vem sendo atribuído ao efeito da longa cadeia de moléculas polares, anfifílicas, chamado de *Self-Assembled Monolayer*²² (SAM), onde a extremidade polar das moléculas é quimicamente adsorvida na camada de óxido nativo presente na superfície do aço. As moléculas anfifílicas promovem a formação de uma estrutura cristalina, de modo que o baixo atrito é atribuído ao fácil deslizamento dos grupos Metil, como descrito e simulado via dinâmica molecular por Harrison (DE BARROS BOUCHET et al., 2007).

Com relação à taxa de desgaste, que pode ser vista na Figura 5.16(b), a adição de óleo F1 Master 5W30 SAE também não afetou a taxa de desgaste do par DLC/DLC, enquanto para o par 316L/DLC houve uma redução na taxa de desgaste de 23% e para o par 316L/316L a redução foi de 71% comparado com os mesmos pares em condições de ar ambiente. STEPHEN et al., (2006) atribuiu este efeito de redução do desgaste à oxidação de hidrocarbonetos do óleo produzindo um subproduto de alto peso molecular que atinge o limite de solubilidade do óleo e precipita, formando depósitos na superfície do aço.

A Figura 5.17 mostra os resultados de ângulo de contato, utilizando o óleo F1 Master 5W30 SAE e a água sobre a superfície do aço 316L e do DLC com o objetivo de caracterizar qualitativamente os fatores responsáveis pelas respostas obtidas nos ensaios de atrito e desgaste.

²²Camada auto sustentada.

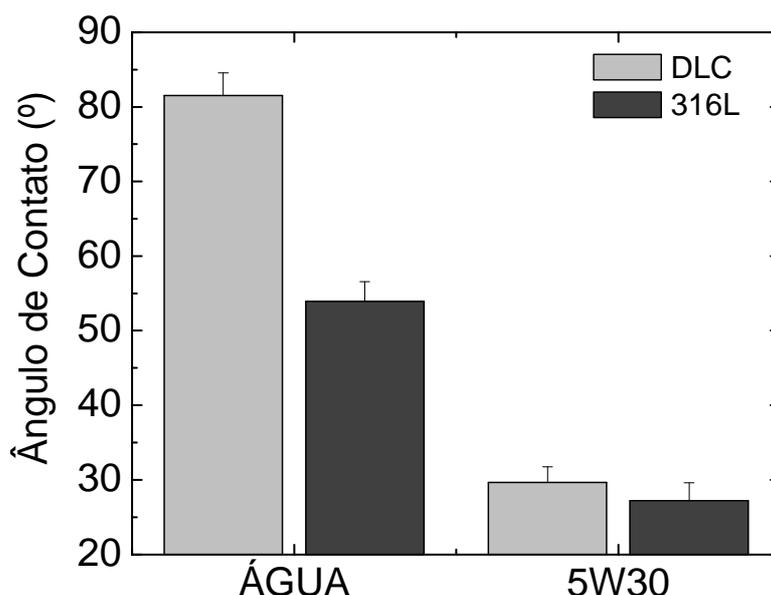


Figura 5. 17- Ângulo de contato em função do líquido utilizado (água destilada e óleo F1 Master 5W30 SAE) sobre a superfície do aço 316L e do filme de DLC.

A Figura 5.17 mostra que a água apresentou maiores valores de ângulo de contato tanto com o DLC quanto com o aço $80,5 \pm 0,5^\circ$ e $53,9 \pm 0,5^\circ$ respectivamente. Já o óleo F1 Master 5W30 SAE apresentou baixos valores de ângulo de contato com o DLC de $29,7 \pm 0,5$ e o aço $27,2 \pm 0,5$. A polaridade do óleo afeta diretamente a adesão das partes lubrificadas. O óleo F1 Master 5W30 SAE sem aditivos é apolar, deste modo exibiria baixa molhabilidade nas superfícies do aço. Entretanto, como o óleo sintético F1 Master 5W30 SAE é formulado com aditivos polares como detergentes e reagentes antidesgaste, exibindo alta polaridade (TOTTEN, 2003), o que ajudou na diminuição drástica do ângulo de molhabilidade.

Após os ensaios de atrito, as trilhas nos filmes foram analisados via espectroscopia de espalhamento Raman, cujos resultados são apresentados na Figura 5.18.

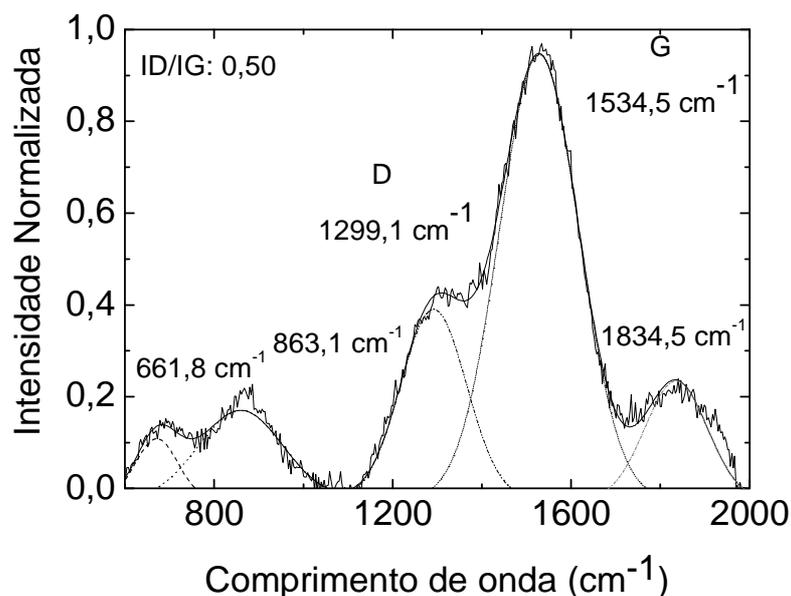


Figura 5. 18- Espectroscopia Raman no filme de DLC após o ensaio de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE .

O Espectro Raman apresentado na Figura 5.18 foi obtido dos filmes de DLC após testes de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE e mostraram a presença de bandas adicionais centradas em $661,8 \text{ cm}^{-1}$, $863,1 \text{ cm}^{-1}$ e $1834,5 \text{ cm}^{-1}$. Não foram encontradas explicações até o presente, para o aparecimento destas bandas adicionais. Entretanto a literatura relata a presença de uma banda próxima de 660 cm^{-1} , em espectros de espalhamento Raman do ZDDP²³ (Zinc Dialkyl-Dithio-Phosphate), indicando um arranjo simétrico de zinco-enxofre (Zn-S), bem como o alongamento simétrico de fósforo-enxofre (P-S) (RUDNICK, 2009). BEC et al., (2004) relata que estes elementos são muito utilizados como aditivos antidesgaste em óleos sintéticos automotivos. Deste modo, a presença das bandas adicionais pode ser atribuída aos aditivos presentes no óleo, como também a possível formação de tribofilme disperso no mesmo. Os valores das razões I_D/I_G encontram-se na Tabela 5.5.

²³ ZDDP é um composto organometálico com quatro átomos de enxofre coordenados ao átomo de zinco, no estado hibridizado sp^3 .

Tabela 5.5- Razão I_D/I_G do filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE.

DLC	I_D/I_G
antes	0,35
DLC após em meio 5W30	0,50

A razão I_D/I_G dos filmes de DLC apresentou valores de 0,50. Comparando com o valor de I_D/I_G de 1,03 dos testes de atrito em condições de ar ambiente (ver Tabela 5.4 (a)), isto é um indicativo que a adição do óleo F1 Master 5W30 SAE não contribuiu para a formação do tribofilme.

Como os óleos automotivos são utilizados em temperaturas maiores que a temperatura ambiente, em torno de 90°C (IPIRANGA - FISPQ n.º 1699), sabendo que a degradação do DLC aumenta com a temperatura (BREMONT et al., 2003) e que o comportamento tribológico do DLC varia para temperaturas a partir de 100°C (VANHULSEL, 1998) e perdendo a sua eficácia acima de 300 °C (ERDEMIR et al., 1996) foram realizados estudos do comportamento do atrito e do desgaste em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C.

Para estes estudos, incluiu-se na metodologia medidas de XPS, com o propósito de identificar ligações químicas mais prováveis neste tribossistema.

Embora o par 316L/DLC tenha apresentado os melhores resultados de coeficiente de atrito e desgaste em meio ao óleo em temperatura ambiente; os testes realizados como óleo à 100°C também foram realizados para o par DLC/DLC. A Figura 5.19 mostra os resultados de atrito e desgaste para os pares DLC/DLC e 316L/DLC em óleo F1 Master 5W30 SAE à 23 e a 100°C.

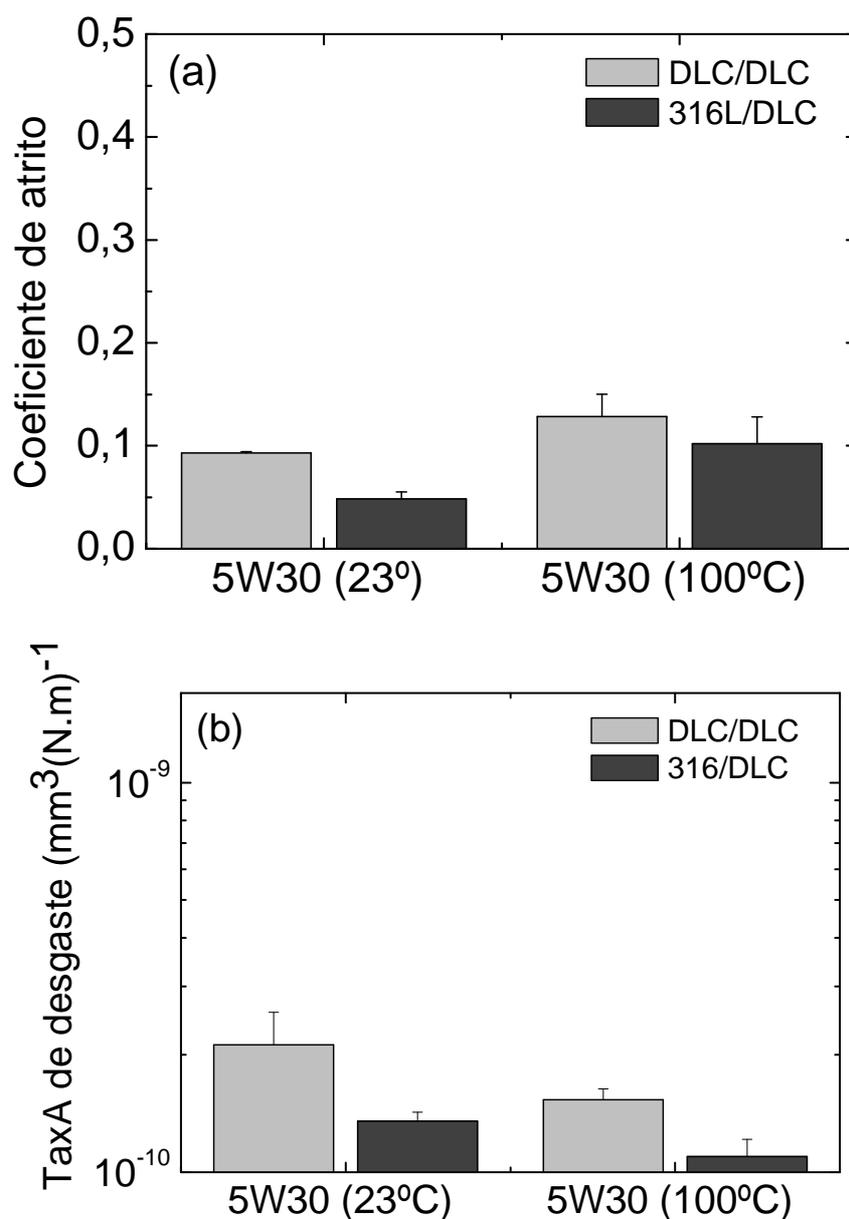


Figura 5. 19- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste do par DLC/DLC em meio a óleo F1 Master 5W30 SAE nas temperaturas de 23°C e 100°C.

A Figura 5.19 mostra que o aumento da temperatura do óleo F1 Master 5W30 SAE de 23°C para 100 °C, causou um aumento no coeficiente de atrito de 20% para o par DLC/DLC e dobro do valor para o par 316L/DLC. Este efeito era esperado e está relacionado à redução da viscosidade do óleo, devido ao aumento da temperatura. Quando uma redução substancial na viscosidade do óleo ocorre, o contato entre as

asperezas gera um aumento no coeficiente de atrito conforme constatou Andersson et al (1994). Em 100°C a taxa de desgaste diminuiu 27% para o par DLC/DLC e 19% para o par 316L/DLC, em relação ao óleo, à temperatura ambiente. De acordo com a literatura, com o aumento da temperatura, a formação da camada grafítica (tribofilme) ocorre devido a uma transformação de fase- sp^3 para sp^2 dos revestimentos de DLC em condições de deslizamento a seco (VOEVODIN et al., 2005). Quando o óleo é adicionado, as superfícies em contato são separadas por uma fina camada de óleo capaz de não permitir a formação do tribofilme nas superfícies em contato, devido a redução da temperatura do contato, de modo que as interações entre os aditivos de óleo e a superfície do DLC tornam-se mais dominante (NEVILLE et al, 2007; YASUDA et al., 2003).

A fim de verificar a composição do óleo F1 Master 5W30 SAE em relação aos aditivos, análises de Fluorescência de Raio-X foram realizadas. A Tabela 5.6, a seguir, mostra os elementos encontrados:

Tabela 5. 6- Concentração de compostos dos elementos que compõem os aditivos do óleo F1 Master Sintético F1 Master 5W30 SAE SAE (Ipiranga).

Elemento Químico	Composição (%)
Fósforo (P)	0,230
Enxofre (S)	0,788
Cálcio (Ca)	2,330
Zinco (Zn)	2,584
Molibdênio (Mo)	0,634

As análises de fluorescência de Raios-X no óleo F1 Master 5W30 SAE mostraram que este possui os elementos zinco, fósforo, cálcio e molibdênio em quantidades relativamente elevadas. Estes elementos são os principais compostos dos

aditivos ZDDP e MoDTC²⁴ (molybdenum dithio-carbamates) muito utilizados em óleos sintéticos automotivos como antidesgaste e antioxidante (BEC et al., 2004).

Para compreender a interação desses aditivos o MoDTC e o ZDDP presentes no óleo com a superfície do DLC foram realizadas análises XPS nos filmes de DLC imersos em óleo a 100°C antes e após os ensaios de atrito, conforme mostra Figura 5.20.

A Figura 5.20 (a) mostra o espectro de XPS do DLC imerso em óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C antes do ensaio de atrito, e (b) após testes de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C. Na Figura 5.20 (c) foi feito um aumento da região compreendida entre 231 e 226 eV que é a região onde aparecem os picos de molibdênio (Mo) e enxofre (S).

²⁴ MoDTC é um aditivo modificador/reduzidor de atrito, principalmente composto de molibdênio.

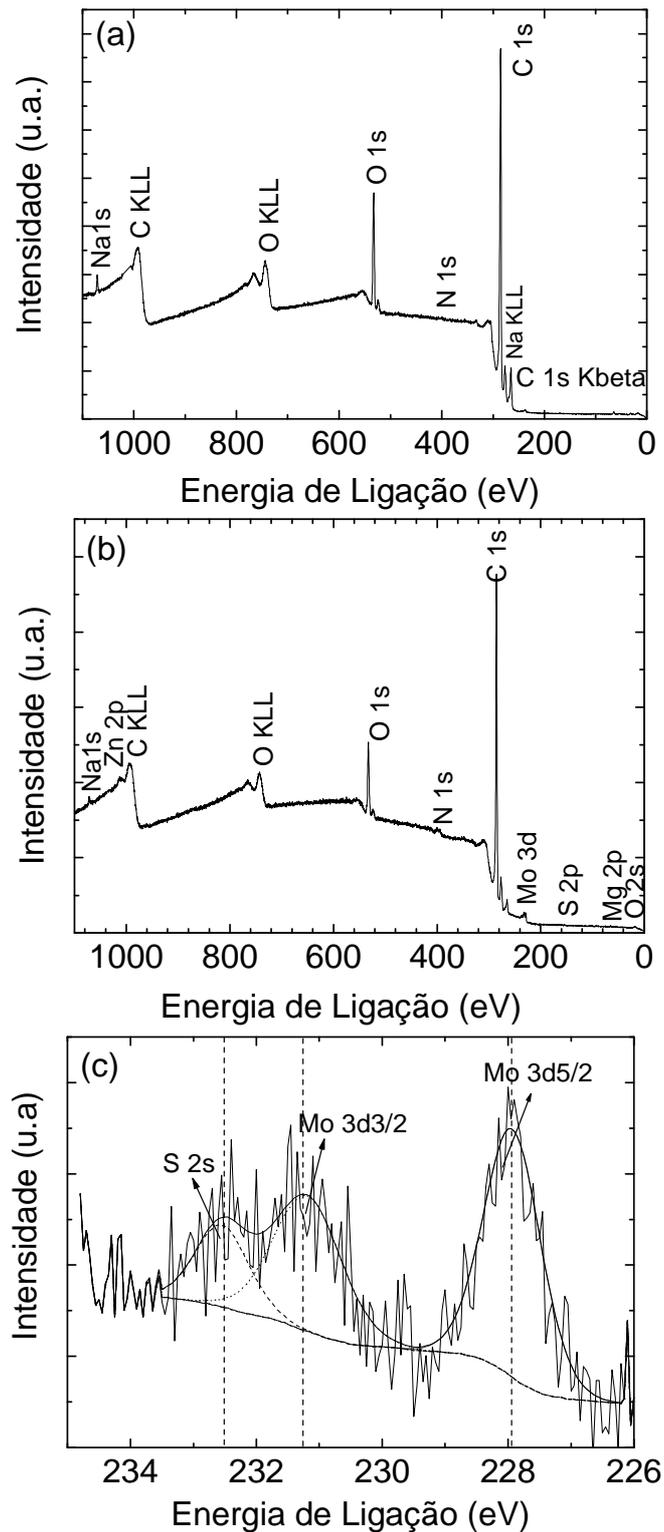


Figura 5. 20- Espectro de XPS do filme de DLC imerso em óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C (a) antes do ensaio de atrito, (b) após testes de atrito em meio ao óleo F1 Master 5W30 SAE à 100°C e (c) espectro do pico Mo3d na trilha dos filmes de DLC, após testes de atrito.

A Figura 5.20 (a) mostra que antes do ensaio de atrito não foi possível detectar a presença de molibdênio na superfície do filme, foram encontrados apenas oxigênio, enxofre, nitrogênio, carbono, zinco e sódio. Pode ser observado na Figura 5.20 (b) que após o ensaio de atrito foi detectada a presença de molibdênio e de magnésio, por outro lado, não foi detectado a presença do ferro (Fe) no tribofilme formado sobre a superfície do DLC, dessa forma podemos inferir que não houve delaminação e/ou desgaste excessivo do DLC a ponto de atingir o substrato. Assim pode-se inferir que o Mo detectado após as medidas de atrito vem exclusivamente do óleo, que certamente está contribuindo para a formação de um tribofilme. A Figura 5.20 (c) mostra o espectro do pico Mo3d dentro da trilha onde possivelmente foi formado o tribofilme. O espectro de XPS do Mo3d mostra dois principais tipos de ligações químicas com os átomos de molibdênio presente, o Mo (V) e MoO₃ (Mo (VI)), provenientes do aditivo MoDTC. O pico Mo3d centrado em 231 eV (Mo (V)) indica a presença de reações químicas da molécula MoDTC durante o atrito. Além disso, o pico S₂ em 232,6 eV evidencia o efeito da presença de ZDDP que promove a formação de MoS₂.

Deste modo, a redução do desgaste pode ser quimicamente explicada, pois o MoS₂ provém da degradação do MoDTC durante o ensaio de atrito através de uma reação triboquímica. De Barros Bouchet et al, (2005) e De Barros et al, (2003) mostraram que do ponto de vista químico, a transferência de elétrons que ocorre na ligação química Mo-S na molécula MoDTC sob processo de atrito mecânico, forma radicais livres e oxissulfureto que corresponde ao núcleo da molécula MoDTC. O oxissulfureto se decompõe em MoO₂ e MoS₂, que se cristaliza em lamelas que podem oxidar em presença de O₂. O papel do ZDDP é, principalmente, fornecer os átomos de enxofre para completar a sulfuração do oxissulfureto, de modo que quanto maior for a concentração de ZDDP mais MoS₂ é formado.

Vale ressaltar que o MoS₂ é conhecido na literatura por possuir estrutura lamelar (GROSSIORD et al., 1998) com a energia de superfície relativamente baixa, diminuindo a aderência entre as partes em contato, levando ao baixo desgaste (WAHL et al., 1998).

Nesta parte do trabalho, uma contribuição adicional quanto ao uso de sistemas tribológicos reais, evidencia o potencial de se entender os processos, físicos e químicos, que levam às mudanças de comportamentos de tribossistemas.

5.3.3 Aplicações Biológicas

Para a verificação do comportamento tribológico do filme de DLC em meio biológico, que é mais uma tarefa no sentido de identificar o comportamento de diferentes sistemas tribológicos e ao mesmo tempo associar às situações reais, foram realizados testes de atrito e desgaste nos filmes de DLC sobre substrato de aço F138, que é um metal amplamente utilizado para aplicações médicas, em meio a líquido fisiológico artificial (solução de Ringer) a 36,5°C. Para simular as condições reais das aplicações médicas, os testes tribológicos foram realizados no modo rotacional, com força normal de 10N, referente a uma pressão de contato de 1,25 GPa e velocidade de 120 mm/s durante 1000 passadas. Estas condições são bastante severas em relação as condições de um contato natural de junta de quadril (pressão de contato menor que 50 MPa), exceto pela duração dos testes, que é menor em relação aos testes normalmente realizados em um simulador de caminhada (um milhão de ciclos, o que representa a atividade humana durante um ano). A Figura 5.21 (a) mostra as curvas de coeficiente de atrito em função do número de passadas para os pares DLC/DLC sobre aço F138 com camada carbonitreda e F138/DLC em atmosfera ambiente e imerso em solução de Ringer.

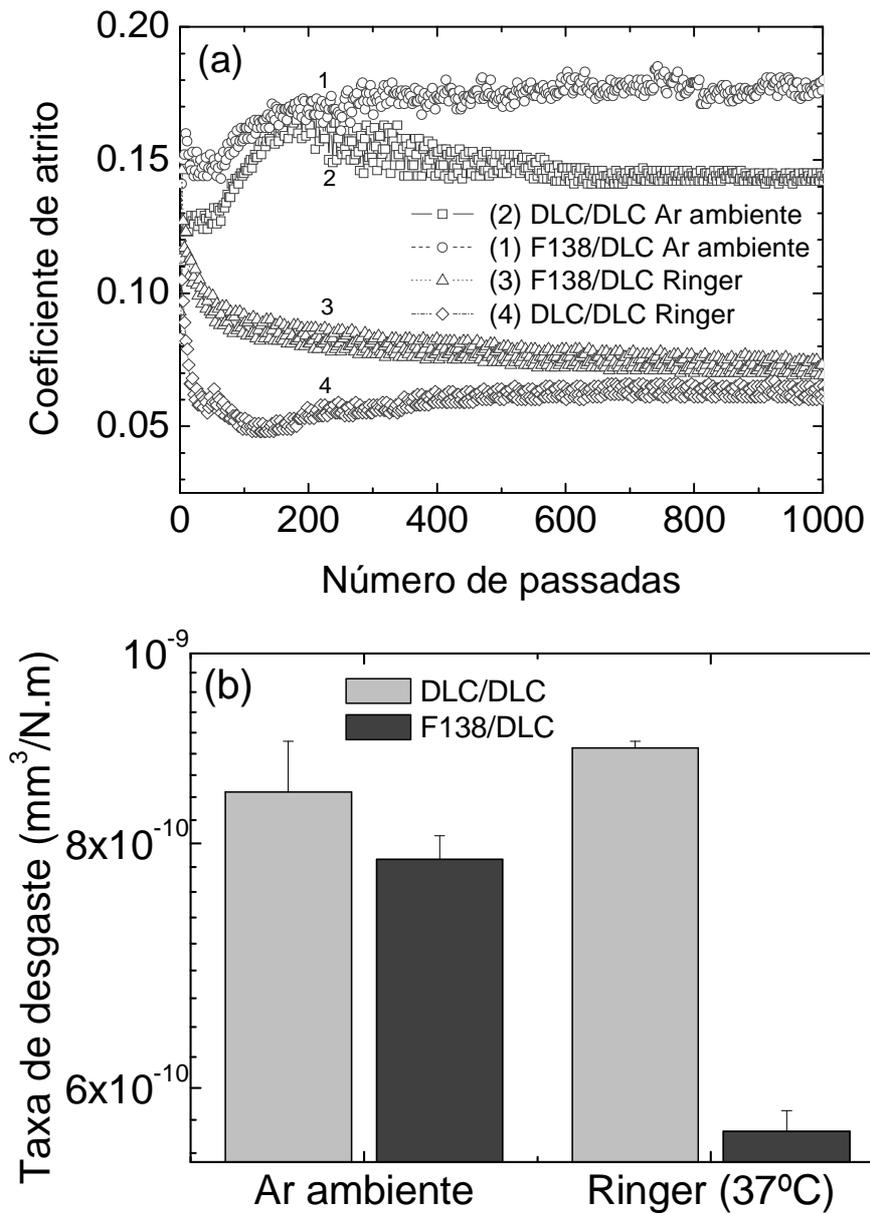


Figura 5. 21– (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste da esfera dos filmes de DLC em atmosfera ambiente e imerso em Solução de Ringers em função do número de passadas.

A Figura 5.21(a) mostra que em atmosfera ambiente o maior coeficiente foi obtido para o par DLC/DLC enquanto que esse par apresentou o menor valor de coeficiente de atrito em solução de Ringer. Pode ser observado também que em relação ao coeficiente de atrito em atmosfera ambiente o coeficiente de atrito diminuiu cerca de 50% com a adição da solução de Ringer. Estes resultados estão próximos aos resultados

encontrados por TIAINEN (2001), onde testes de prótese de quadril implantado em corpo humano exibiram um coeficiente de atrito da ordem de 0,025-0,05.

A Figura 5.21 (b) mostra a taxa de desgaste dos pares DLC/DLC e F138/DLC em função do ambiente de medida, atmosfera ambiente e solução de Ringer à temperatura de 36,5°C. Pode-se observar que para os ensaios realizados em atmosfera ambiente os valores da taxa de desgaste foram bem próximos. Já para os ensaios realizados na solução de Ringer, a taxa de desgaste aumentou para o par DLC/DLC e diminuiu cerca de 40% para o par F138/DLC. Azzi et al (2009) em seus estudos obteve resultados semelhantes e atribuiu o maior desgaste do par DLC/DLC à formação de debris que atuam como partículas abrasivas, que podem vir de uma possível infiltração da solução de Ringer via os poros no filme, causando corrosão alveolar na interface e assim reduzindo a adesão entre o filme e o substrato.

Deste modo, fizeram-se medidas de avaliação da adesão do filme antes e após a imersão em solução de Ringer por 64 horas. A Figura 5.22 mostra os resultados de emissão acústica (cinza) em função do tempo e da carga aplicada (preto) nos ensaios de esclerometria realizados para os filmes de DLC sobre aço F138 com (a) antes da imersão em solução de Ringer e (b) após 64 horas de imersão. Para o filme de DLC depositado sobre a camada carbonitretada do aço F138 obteve-se uma aderência muito alta sendo necessário utilizar carga de 1-40N.

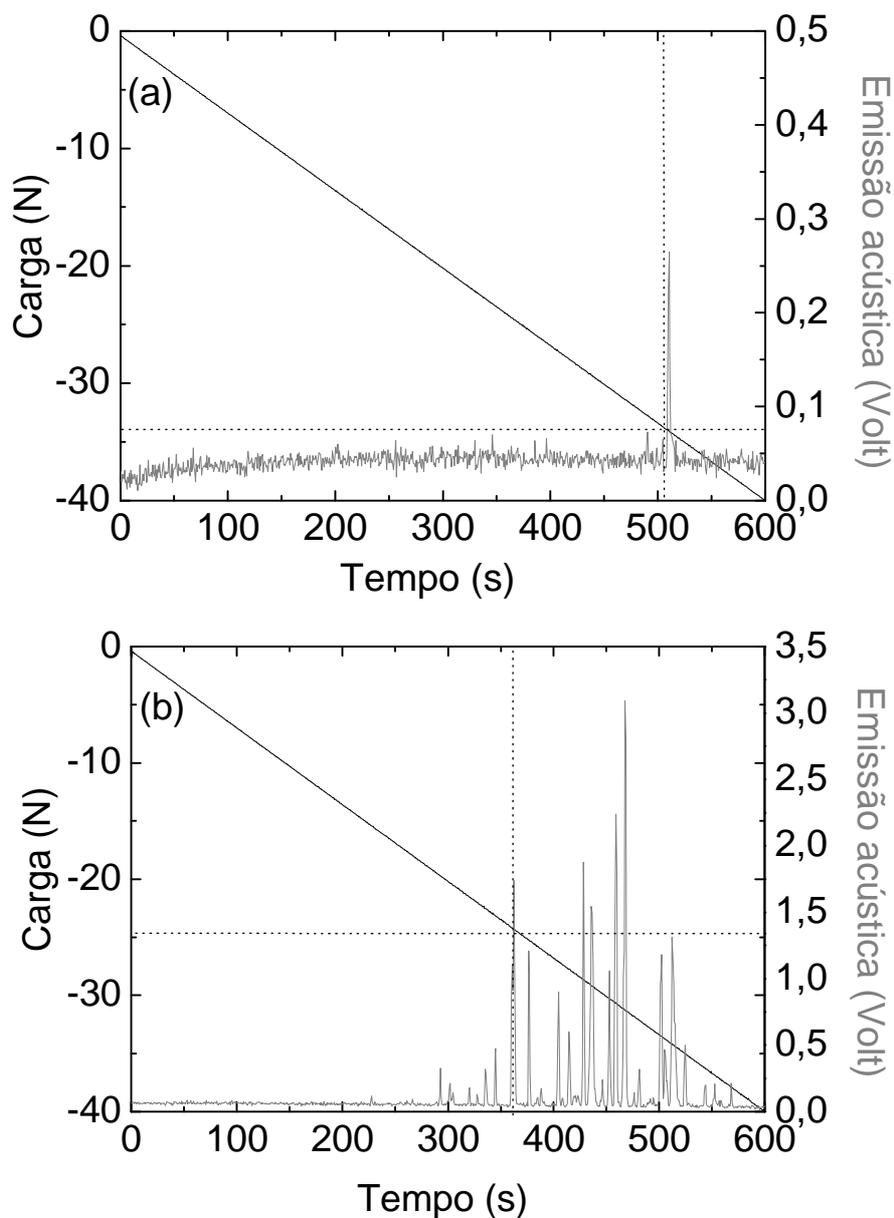


Figura 5. 22- Emissão acústica em função da carga aplicada e do tempo durante o ensaio de resistência ao riscamento para o filme de DLC depositado sobre aço 316L com interface de (a) silício e (b) camada carbonitretada.

A Figura 5.22 (a) mostra que a primeira emissão acústica ocorre em torno de 500 segundos com carga aplicada de 34 N. Após 64 horas de imersão em solução de Ringer, foi possível detectar uma redução na carga crítica. A Figura 5.22 (b) mostra que a falha total do filme ocorre em torno de 359 segundos com 25 N de carga aplicada. Embora ainda uma carga elevada, este resultado mostra que a solução de Ringer

fragilizou a aderência do filme de DLC. Esta fragilização pode vir do aparecimento de debris bem como da infiltração da solução de Ringer no filme.

Para verificar se houve formação de tribofilme, as amostras foram analisadas via espectroscopia de espalhamento Raman após os ensaios de atrito em atmosfera ambiente e em solução de Ringer, conforme pode ser visto na Figura 5.23.

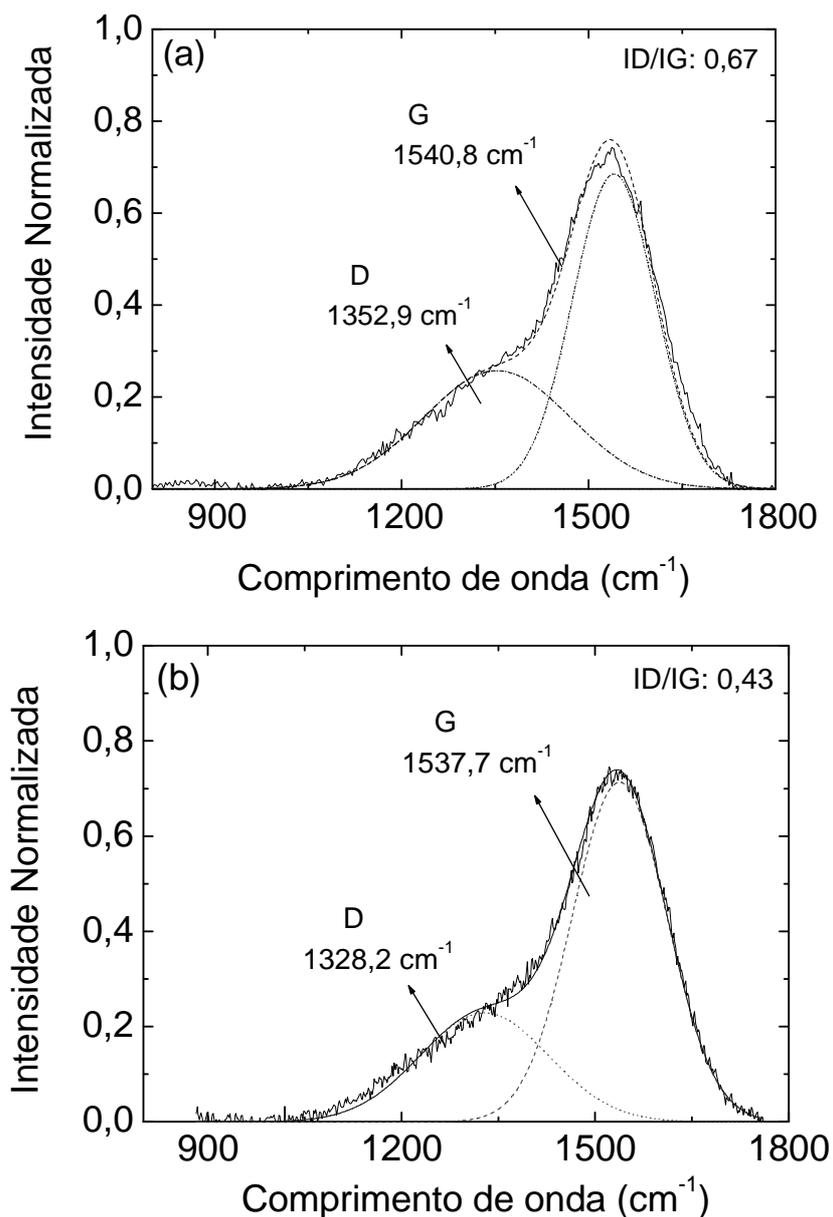


Figura 5. 23- Espectro Raman obtido dos filmes de DLC após testes de atrito (a) em ar ambiente (40% UR e 23 °C) e (b) em meio à solução de Ringer a 36,5°C.

A Figura 5.23 (a) mostra os espectros de espalhamento Raman dos filmes de DLC após os ensaios de atrito em meio o ar ambiente (40% UR e 23 °C) e novamente é possível observar um deslocamento nas bandas G e D. A o centro da banda G deslocou de 1527,0 para 1540,8 cm^{-1} e da banda D de 1293,9 para 1352,9 cm^{-1} . Este deslocamento sugere um aumento na desordem das ligações entre os carbonos como foi observado por Ferrari et al (2000), indicando a grafitização do filme. Na Figura 5.23 (b) após os ensaios de atrito em solução de Ringer a 36,5°C, não houve, deslocamento significativo nas bandas D e G, ou seja, não houve formação de grafite. Os valores das razões I_D/I_G encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7- Razão I_D/I_G do filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio ao em ar ambiente (40% UR e 23 °C) e a Solução de Ringer a 36,5 °C.

DLC	I_D/I_G
antes	0,35
DLC após em ar ambiente	0,67
DLC após em meio a Solução de Ringer	0,43

A taxa I_D/I_G foi de 0,67 para o ensaio feito em atmosfera ambiente e de 0,43 para o ensaio feito em solução de Ringer, o que indica que a solução de Ringer não contribuiu para a formação do tribofilme, conforme também verificou KIM et al., (2002) e LIU et al., (1999).

5.3.4 Aplicações em Condições Severas

Frente às necessidades industriais por materiais de baixo atrito e resistentes à corrosão, surgiu o interesse da investigação do comportamento tribológico do filme de DLC em meio a soluções salinas, em ambientes mais agressivos. Esses testes foram realizados em filmes de DLC 20% hidrogenado, depositados sobre aço inoxidável 440, que é o aço mais comumente utilizado para essas aplicações. Os testes foram realizados em meio a soluções salinas com 3 e 5% em massa de NaCl e água do mar com 0,3% em massa de NaCl em temperatura ambiente. A determinação de cloreto em água do mar

foi realizada por argentimetria, através do método de Mohr, com titulação de nitrato de prata (AgNO_3) usando cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. A carga aplicada nos testes de atrito foi de 10 N, com velocidade de 120 mm/s durante 1000 passadas em uma cuba de aço carbono. A cuba de aço carbono foi utilizada por apresentar baixa resistência à corrosão gerando assim partículas de óxido de ferro durante o teste permitindo simular o comportamento do material ao longo do tempo supondo a presença de materiais que sofram oxidação. A Figura 5.24 mostra os resultados do (a) coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste para os pares DLC/DLC sobre aço 440 e 440/DLC em função da concentração de sal no líquido onde os pares foram imersos.

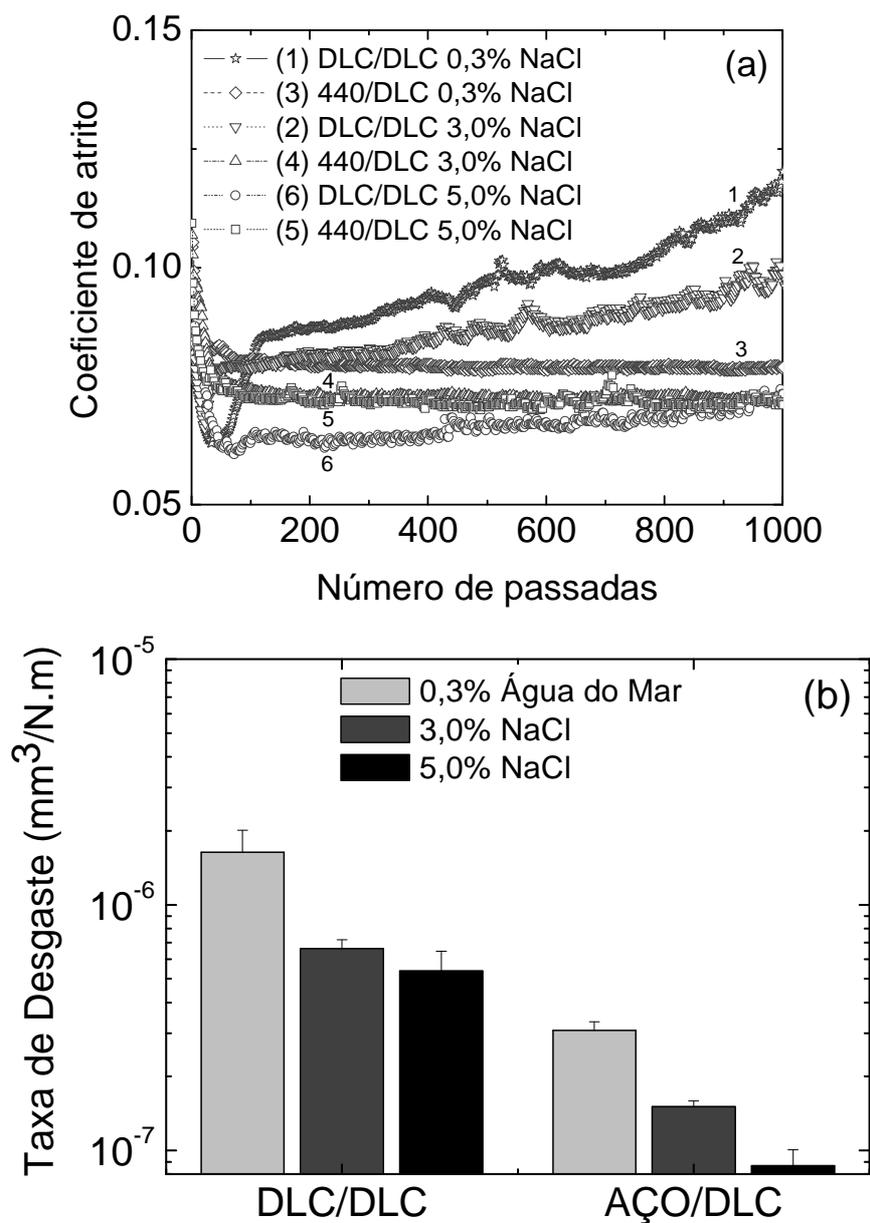


Figura 5. 24- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste da esfera dos filmes de DLC para os pares DLC/DLC sobre aço 440 e 440/DLC em função da concentração de sal no líquido onde os pares foram imersos (0,3 (água do mar), 3 e 5% de NaCl).

Pode ser observado na Figura 5.24 que para o par DLC/DLC em meio a água do mar, com 0,3% NaCl, o coeficiente de atrito iniciou por volta de 0,06 e depois aumentou ao longo do ensaio, atingindo valores de 0,12. E para a solução de 3% de

NaCl, o coeficiente chegou a atingir o valor de 0,10. Para a solução com 5% de NaCl o coeficiente de atrito permaneceu abaixo de 0,07. O comportamento do coeficiente de atrito na solução mais concentrada de NaCl pode estar relacionada com o resíduo de óxido de ferro proveniente da oxidação da cuba de aço sobre a superfície DLC. Com relação aos pares 440/DLC, os valores de coeficiente de atrito permaneceram estáveis em torno de 0,07 durante todo o experimento.

Pode ser observado na Figura 5.24 (b) que a taxa de desgaste diminuiu com o aumento da concentração de NaCl para os dois pares (DLC/DLC e 440/DLC), mas o par 440/DLC apresentou a menor taxa de desgaste para todas as concentrações de NaCl. Após os ensaios foi observada uma grande quantidade de precipitados nas soluções salinas provenientes da corrosão da cuba de aço e estes se depositaram na superfície do DLC. Este precipitado pode ter contribuído para a redução da taxa de desgaste para o par 440/DLC.

A fim de compreender a natureza do ferro presente nas soluções salinas com resíduo de óxido de ferro, foram realizadas titulações pela técnica de permanganometria, de modo que para a determinação de Fe foi utilizado solução de 15% de SnCl_2 reduzindo-se o Fe^{3+} à Fe^{2+} . A técnica utilizada, bem como o aspecto físico gelatinoso e a coloração marrom/alaranjada do resíduo indicam a presença de Fe_2O_3 . A Figura 5.25 mostra a massa de ferro presente nas soluções salinas após os ensaios de atrito em função da concentração de NaCl.

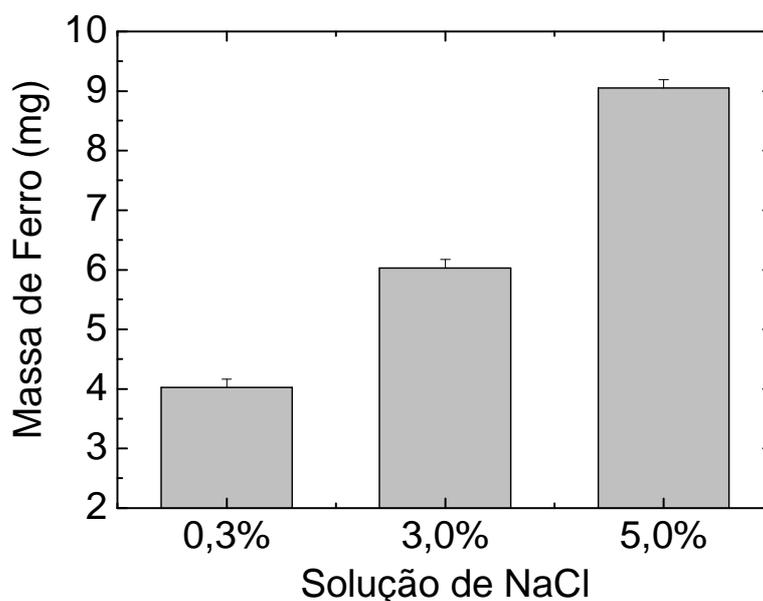


Figura 5. 25- Massa residual de óxido de ferro presente na solução salina após o ensaio de atrito em função da concentração de NaCl.

Pode ser observado na Figura 5.25 que a quantidade de massa residual de óxido de ferro é proporcional à concentração de NaCl na solução. Este efeito é devido a quantidade de íons cloreto disponíveis na solução de 5% de NaCl que reagiu com cuba de aço, formando resíduo de óxido de ferro (Fe_2O_3) e provavelmente cloreto de Ferro (FeCl_3), que contribuíram para passivar a superfície do filme DLC. O cloreto de ferro não pode ser quantificado por ser solúvel em água. Além disso, comparando os resultados da Fig. 5.25 com os resultados da Fig. 5.24(b) é observado que a massa residual do óxido de ferro é inversamente proporcional à taxa de desgaste. Isto indica que o óxido de ferro contribui para o aumento da resistência do filme em ambiente corrosivo.

Adicionalmente, com o objetivo de caracterizar mesmo que qualitativamente os parâmetros responsáveis pelas respostas de atrito e desgaste, análises de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) foram realizadas nas partículas encontradas nas trilhas após o ensaio de atrito em solução 0,3% NaCl conforme pode ser visto na Figura 5.26.

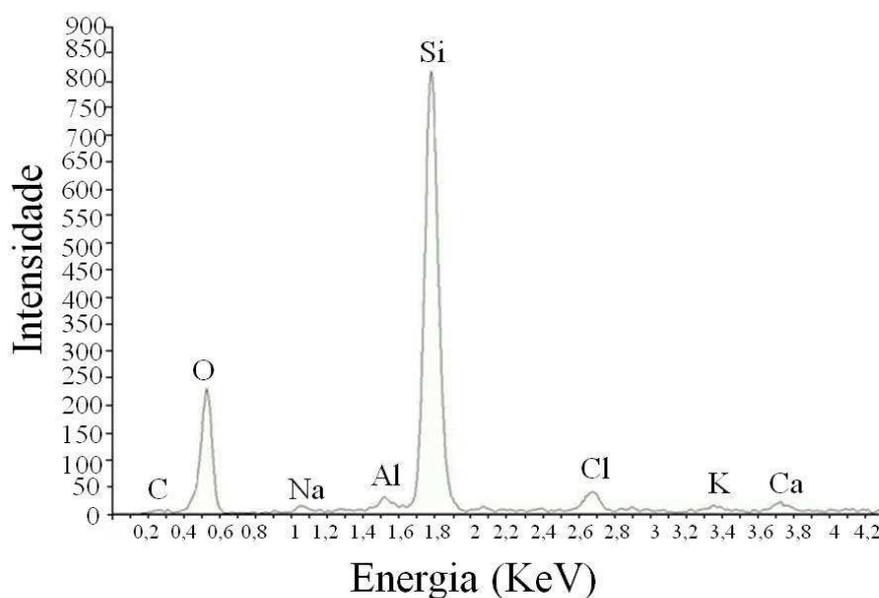


Figura 5. 26- Espectro de EDS por análise de dispersão de energia de raios-X.

A Figura 5.26 mostra o espectro de EDS realizado nos debris encontrados na trilha de desgaste após o ensaio de atrito em água do mar. A análise por EDS mostra a presença de um pico intenso de silício, evidenciando a presença de areia na solução, que possivelmente contribuiu para o aumento da taxa de desgaste. A presença de areia na soluções de 0,3% de NaCl (água do mar) certamente atuou como componente abrasivo durante as medidas de âtrio.

Para verificar se o resíduo de óxido de ferro alterou a energia de superfície dos filmes de DLC, medidas de ângulo de contato foram realizadas antes e após os testes de atrito nas áreas expostas às soluções. Estas análises não puderam ser realizadas nas trilhas, devido a dimensão da gota ser maior que o tamanho das trilhas. A Figura 5.27 mostra a energia de superfície dos filmes de DLC em função da concentração de NaCl das soluções corrosivas à qual foram submetidas.

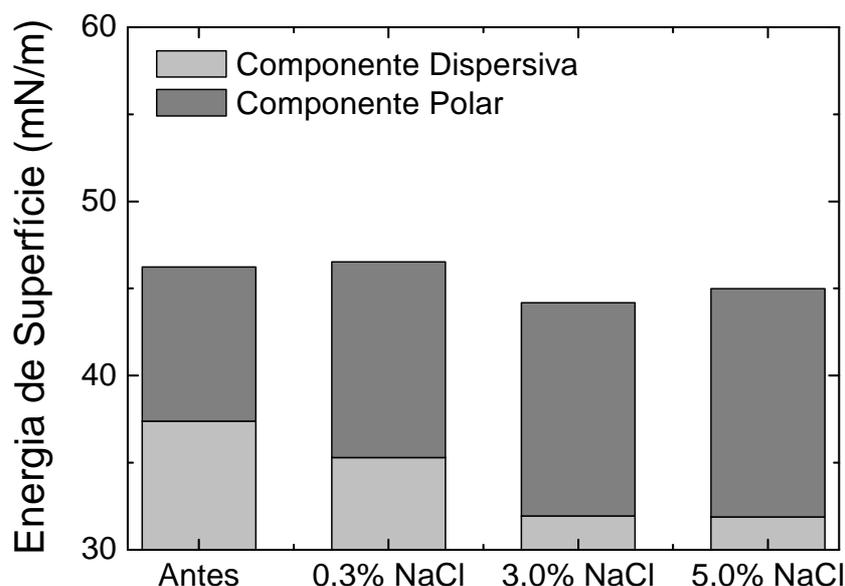


Figura 5. 27- Energia de superfície total incluindo as componentes polar e dispersiva dos filmes de DLC em função da concentração de NaCl da solução utilizando cuba de aço.

A Figura 5.27 mostra que antes dos ensaios de atrito os filmes de DLC apresentaram uma energia de superfície de $45,5 \text{ mNm}^{-1}$.

Após os testes de atrito, a energia total de superfície total permaneceu praticamente a mesma. No entanto, houve uma redução na componente dispersiva, com o aumento da concentração de NaCl na solução. A redução da componente dispersiva do filme de DLC indica certamente uma maior interação com a água devido ao aumento da componente polar. Este aumento da componente polar pode ser devido a possível interação entre o óxido de ferro e a superfície do DLC.

Com o propósito de verificar se houve grafitação do filme de DLC, mudança estrutural e/ou formação de tribofilme, análises de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizadas nos filmes de DLC antes e após os testes de atrito dentro das trilhas. Os valores da razão I_D/I_G encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5. 8- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio às soluções salinas.

Ambiente	Cuba de aço	
	DLC	I_D/I_G
Ar	antes	0,52
	0,3% NaCl	depois 1,19
	3,0% NaCl	depois 0,70
	5,0% NaCl	depois 0,61

Pode ser observado na Tabela 5.8 que para os ensaios realizados em cuba de aço a razão I_D/I_G foi grande para a solução 0,3% e diminuindo com o aumento da concentração de NaCl na solução, em relação ao filme antes do ensaio. A Figura 5.28 mostra a intensidade Raman obtida nos filmes de DLC após testes de atrito em meio à solução salina na concentração de 5% NaCl em cuba de aço.

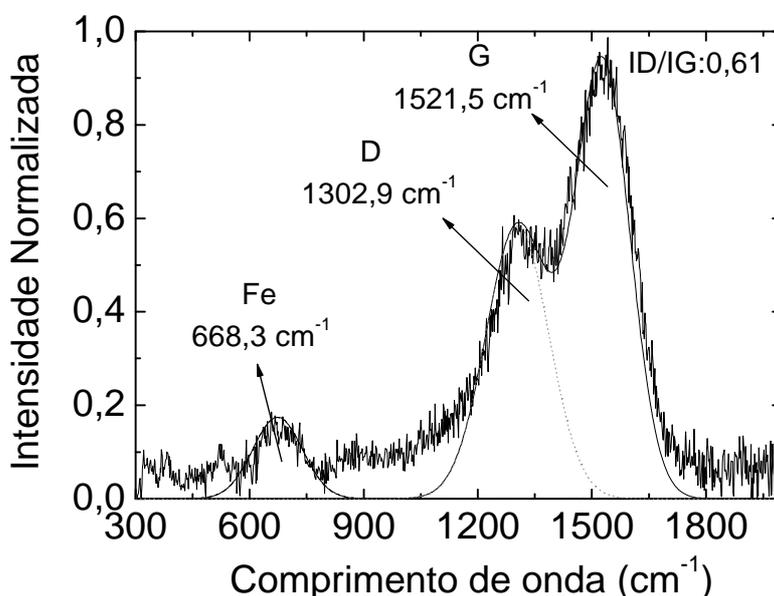


Figura 5. 28– Espectro de Espalhamento Raman obtido no filmes de DLC após testes de atrito em meio a solução salina na concentração de 5% de NaCl em cuba de aço.

Na Figura 5.28 observam-se os picos 1302,9 e 1521,5 cm^{-1} correspondente as bandas D e G, respectivamente. Neste caso, é interessante notar que o tribofilme formado na superfície da trilha desgastada do DLC juntamente com o depósito da massa residual de óxido de ferro causou contribuições adicionais no espectro de espalhamento Raman nas bandas 668,3, 1302,9 e 1521,5 cm^{-1} , que foram responsáveis pelas mudanças na razão I_D/I_G do filme de DLC e estão de acordo com a literatura (OH et al, 1998).

Com o objetivo de caracterizar mesmo que qualitativamente o desempenho da massa residual de ferro em conjunto com a superfície do filme de DLC, testes de atrito sob as mesmas condições anteriormente citadas foram realizados em uma cuba de teflon, permitindo assim, simular melhor o comportamento do filme de DLC ao longo do tempo em um ambiente onde apenas o sistema tribológico interagisse, supondo assim que a presença de outros materiais não sofresse oxidação. A Figura 5.29 mostra os resultados de (a) coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste para os pares DLC/DLC sobre aço 440 e 440/DLC, com camada carbonitreda em função da concentração de sal no líquido onde os pares foram imersos.

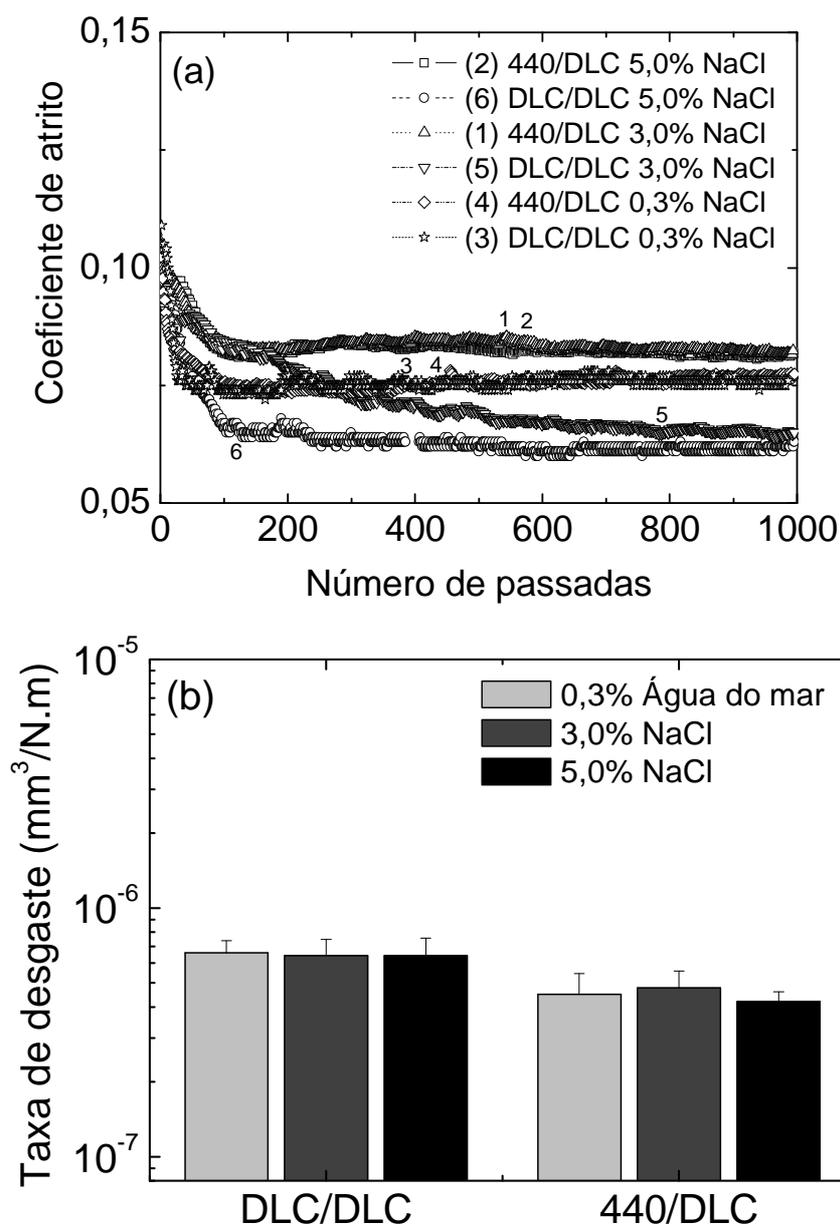


Figura 5. 29- (a) Coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste da esfera dos filmes de DLC para os pares DLC/DLC sobre aço 440 e 440/DLC em função da concentração de sal no líquido onde os pares foram imersos (0,3 (água do mar), 3 e 5% de NaCl).

A Figura 5.29(a) mostra o coeficiente de atrito dos pares DLC/DLC e 440/DLC em meio as soluções salinas, utilizando agora um recipiente de teflon (PTFE). O par DLC/DLC mostrou um comportamento de dependência com a concentração de sal nas soluções salinas. De modo que, quanto maior a concentração de NaCl menor foi o

coeficiente de atrito. Na solução de 0,3% de NaCl, o par DLC/DLC iniciou com um coeficiente de atrito de 0,11 e tornou-se estável depois de 50 ciclos, permanecendo em 0,07. Em meio às soluções de 3 e 5% de NaCl o coeficiente de atrito deste par apresentou o mesmo comportamento. Entretanto, o coeficiente de atrito em meio a solução de 3% de NaCl levou mais tempo para estabilizar, permanecendo até o final do teste em torno de 0,06. O coeficiente de atrito do par 440/DLC é mais alto e também constante após a estabilização, iniciando em 0,10 e tornando-se estável após 100 ciclos, ficando em torno de 0,07 e 0,08 em meio às soluções salinas. Na Figura 5.29 (b), a taxa de desgaste foi constante e similar tanto para o par DLC/DLC quanto para o par 440/DLC em meio às soluções salinas de 0,3%, 3% e 5% de NaCl.

Novamente, para verificar se houve alteração na energia de superfície dos filmes de DLC, agora sem a presença do resíduo de óxido de ferro, medidas de ângulo de contato foram realizadas antes e após os testes de atrito. Do mesmo modo, como citado anteriormente, estas medidas foram realizadas nas áreas expostas às soluções e não dentro das trilhas, devido as diferenças de dimensões entre a gota e a espessura das trilhas. A Figura 5.30 mostra a energia de superfície dos filmes de DLC em função da concentração de NaCl das soluções salinas à qual foram submetidas.

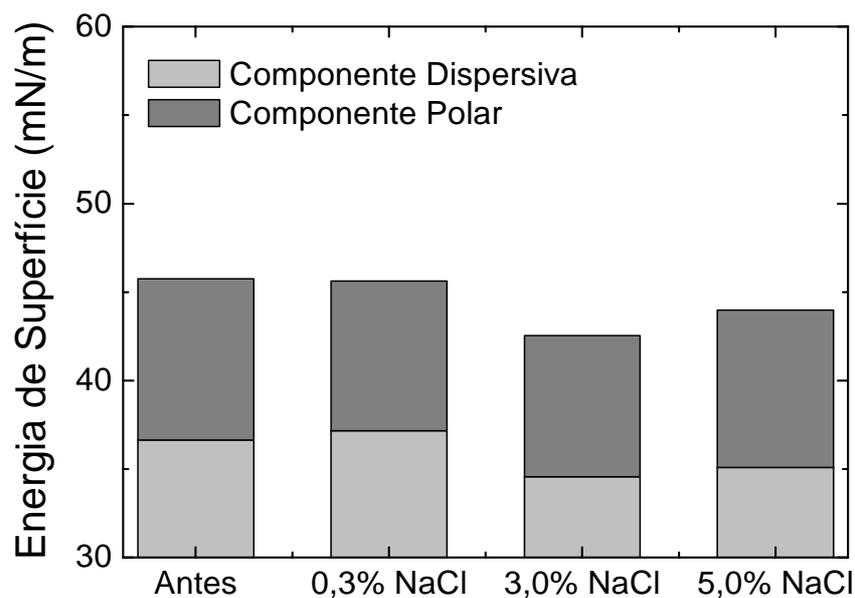


Figura 5. 30– Energia de superfície total incluindo as componentes polar e dispersiva dos filmes de DLC em função da concentração de NaCl da solução utilizando cuba de teflon.

A Figura 5.30 mostra que antes dos ensaios de atrito os filmes de DLC apresentaram uma energia de superfície em torno de $44,5 \text{ mNm}^{-1}$. Comparando com o gráfico da Figura 5.27, o filme de DLC apresentou um decréscimo no valor da energia de superfície, indicando uma menor interação com a água. Isto indica a influência do óxido de ferro na mudança da energia superficial do filme.

Análises de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizadas antes e após os testes de atrito dentro das trilhas, com o propósito de verificar se houve grafitação do filme de DLC, em meio às diferentes concentrações das soluções salinas. Os valores da razão I_D/I_G encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5. 9- Razão I_D/I_G dos filmes de DLC antes e após testes de atrito em meio às soluções salinas.

Ambiente	Cuba de teflon	
	DLC	I_D/I_G
Ar	antes	0,41
	depois	0,44
	depois	0,53
	depois	0,54

Pode ser observado na Tabela 5.9 que para os ensaios realizados em cuba de teflon, a razão I_D/I_G apresentou valores próximos, entretanto é observado um pequeno aumento da razão I_D/I_G com o aumento da concentração de NaCl na solução, em relação ao filme antes do ensaio. A Figura 5.31 mostra a intensidade Raman obtida nos filmes de DLC após testes de atrito em meio à solução salina na concentração de 5% NaCl em cuba de teflon.

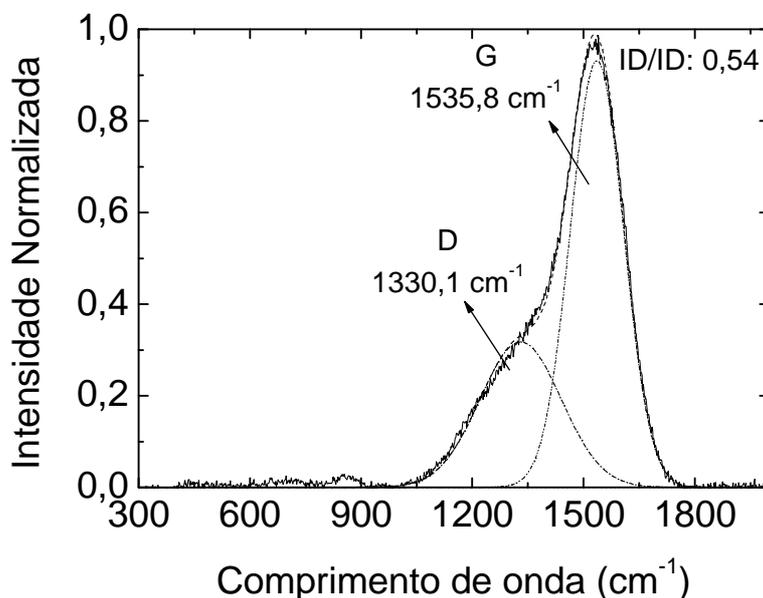


Figura 5. 31- Espectro de Espalhamento Raman obtido no filmes de DLC após testes de atrito em meio a solução salina na concentração de 5% de NaCl em cuba de teflon.

Na Figura 5.31 observa-se que não há a presença da banda adicional em torno de 600 e 700 cm^{-1} . Comparando com o resultado da Figura 5.28, este comportamento indica certamente que não houve a formação do tribofilme na superfície do filme de DLC.

6. CONCLUSÕES

Considerando o objetivo deste trabalho, ficou demonstrado que o filme de DLC com 20% de hidrogenação respondeu tribologicamente diferente a cada tipo de lubrificante dependendo de sua composição, além de apresentar alta resistência à tribocorrosão inclusive nas condições mais severas. Além disso, o filme de DLC apresentou compatibilidade com a maioria dos líquidos lubrificantes utilizados, alcançando-se baixos valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste, mostrando-se capaz de atender uma vasta gama de lubrificantes. De uma maneira geral, na maioria das aplicações lubrificadas com fluído, os melhores resultados foram obtidos para o par AÇO/DLC, ou seja, quando somente uma superfície é recoberta com DLC. Adicionalmente, também foi possível concluir que a evolução das curvas de atrito do filme de DLC forneceu informações valiosas sobre os eventos ocorridos nos ensaios mostrando fenômenos típicos de “*running-in*”, evidenciados por regiões de maior valor no coeficiente de atrito, bem como a formação de tribofilme e situações de estabilização deste processo evidenciados por regiões de menor valor no coeficiente de atrito. Abaixo segue as principais conclusões deste trabalho.

6.1 Os parâmetros que influenciaram o atrito e o desgaste

- A carga aplicada influenciou no coeficiente de atrito e no desgaste.
- A carga de 2 N apresentou menor influência do substrato nas medidas de coeficiente de atrito e no desgaste.
- Quanto maior foi a dureza do substrato e da interface, menor foi o desgaste do contracorpo.
- A camada carbonitretada melhorou a adesão dos filmes de DLC aos substratos de aço, bem como aumentou sua resistência a propagação de trincas e fraturas.
- Foi evidenciada a geração de tribofilme na superfície dos filmes de DLC, bem como sua grafitização.

6.2 Levantamento dos melhores parâmetros para lubrificação híbrida

- A adição de um lubrificante líquido, seja polar ou apolar, reduziu e/ou eliminou o período de “*running-in*” nas medidas de coeficiente de atrito.
- A adição da água deionizada reduziu o coeficiente de atrito.
- A adição de um lubrificante líquido, seja polar ou apolar preveniu a e/ou reduziu a formação de tribofilme.

6.3 Estudo tribológico do DLC em meio aos líquidos lubrificantes: Fomblin, F1 master 5w30 SAE, solução de Ringer e soluções salinas

FOMBLIN	F1 Master 5W30 SAE	SOLUÇÃO DE RINGER	SOLUÇÕES SALINAS
Não apresentou bom desempenho tribológico em sistemas com partes revestidas com filme de DLC.	A adição do óleo F1 Master 5W30 SAE apresentou o melhor desempenho tribológico para o tribossistema 316L/DLC. O óleo na temperatura de 100°C proporcionou a formação de tribofilme composto por sulfetos e óxidos de molibdênio na superfície do filme de DLC, o que reduziu o desgaste.	A adição da solução de Ringer na superfície do filme de DLC reduziu em 50% o coeficiente de atrito para os tribossistemas (DLC/DLC e F138/DLC). O filme de DLC apresentou redução na adesão com o substrato após 64 horas de imersão em meio a solução de Ringer, devido infiltração da solução via poros no filme, que causou corrosão aveolar, fragilizando a interface de aderência.	O aumento da concentração de NaCl reduziu o coeficiente de atrito e o desgaste para os tribossistemas (DLC/DLC e 440/DLC). A redução do desgaste foi inversamente proporcional a quantidade de massa residual de óxido de ferro formada e depositada na superfície do filme de DLC. A quantidade de massa residual de óxido de ferro foi proporcional à concentração de NaCl nas soluções salinas.

Contudo, para melhor expressar a realidade, os meios de ensaio devem simular ao máximo as condições reais de funcionamento do sistema em estudo, bem como deve ser levado em consideração a triboquímica envolvida entre os materiais em contato. Pois, se isto não ocorrer, tem-se o risco de se obter resultados que não são representativos para uma escolha técnica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Diante dos resultados obtidos no presente estudo, sugerem-se como trabalhos futuros os seguintes:

- ✓ Estudos tribológicos de filmes de DLC com diferentes hidrogenações em meio a líquidos utilizados como lubrificante de uso espacial com diferentes polaridades e também em alto vácuo, a fim de melhorar o entendimento do efeito da polaridade no comportamento tribológico dos filmes e também a fim de desenvolver filmes de alto desempenho, por exemplo, para aplicação espacial;
- ✓ Estudos tribológicos em óleos lubrificantes como função do aumento da temperatura, inclusive acima de 100°C a fim de determinar o tempo de vida útil e a resistência dos filmes de DLC em condições de trabalho automotivo, por exemplo em aplicações que possam levar a estudos tribológicos *in situ* de pistões de motores recobertos com DLC na presença de diferentes óleos;
- ✓ Estudos tribológicos em um simulador de movimento de joelho para verificar o comportamento e o tempo de vida do filme em uma condição ainda mais próxima da condição real. Testes tribológicos em meio à solução de Ringer com a inclusão de proteínas e sais minerais e também em serum bovino.
- ✓ Estudos de tribocorrosão em meio a água salina com diferentes concentrações a fim de avaliar a resistência dos filmes à condições corrosivas extremas, por longos períodos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGER, J.W.; ANDERS, S.; ANDERS, A.; BROWN, I.G., Effect of intrinsic growth stress on the Raman spectra of vacuum-arc-deposited amorphous carbon films. *Applied Physics Letter*, v. 66, n.25, p. 3444, April 1995.

AJAYI, O.O.; ERCK, R.A. J., Variation of Nominal Contact Pressure with Time during Sliding Wear. *Tribology Transactions - ASME*, v. 38, p.22, January 2001.

ALCANTAR, N.A.; PARK, C.; PAN, J- M.; ISRAELACHVILI, J.N., Adhesion and coalescence of ductile metal surfaces and nanoparticles. *Acta Materialia*, v. 51, n.1, p. 31-47, January 2003.

ALLEN, R.; ROBINSON, K., Environmental Aspects of Produced Water Disposal. *Society PET Engineering*, p. 25549, 1993.

ANDERSSON S.; SALAS-RUSSO, E., The influence of surface roughness and oil viscosity on the transition in mixed lubricated sliding steel contacts. *Wear*, v. 174, n. 1-2, p. 71-79, May 1994.

ANGUS, J. C. Diamond and diamond-like phases. *Diamond and Related Materials*, v. 1, n.1, p. 61-62, August 1991.

ANGUS, J. C.; KOIDL, P.; DOMITZ, S., Plasma Deposited Thin Films. Boca Raton, Fl.: 1988, p.89, ch. 4, Ed. J. Mort and F. Jansen.

ANIL, M.; AHMED, S.F.; YI, J.W.; MOON, M.W.; LEE, K.R.; KIM, Y.C.; SEOK, H.K.; HAN, S.H. Tribological performance of hydrophilic diamond-like carbon coatings on Ti-6Al-4V in biological environment. *Diamond and Related Materials*, v.19, n.4, p. 300-304, April 2010.

ASPENBERG, P.; ANTTILA, A.; KONTTINEN, Y.T.; LAPPALAINEN, R.; GOODMAN, S.B.; NORDSLETTEN, L.; SANTAVIRTA, S., Benign response to particles of diamond and SiC: bone chamber studies of new joint replacement coating materials in rabbits. *Biomaterials* v. 17, n.8, p. 807-812, 1996.

ASTM - C1624 – 05, Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing - ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, United States.

AZZI, M.; PAQUETTE, M.; SZPUNAR, J.A.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E.; MARTINU, L. Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel. *Wear*, v. 267, n.5-8, p. 860-866, June 2009.

AWAD, S.; LLISON, S.P.; OBO, D.N. Fluid and eletrolyte balance: the impact of goal directed teaching. *Clinical Nutrition*, v. 27, p.473-478, 2008.

AWAD, S.; ALLISON, S.P.; LOBO, D.N. The History 0.9% Saline. *Clinical Nutrition*, v. 27, p. 179-188, 2008.

BAYER, R.G. Mechanical wear prediction and prevention. New York, 1994, p. 657, 1^a Ed. Marcel Dekker.

BAYLISS, W. M. Methods of Raising a Low Arterial Pressure. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 89, n. 617, p. 380-393, Nov. 1916.

BEC, S.; TONCK, A.; GEORGES, J.M.; ROPER, G.W. Synergic effects of MoDTC and ZDTP on frictional behaviour of tribofilms at the nanometer scale. *Tribology Letter*, v. 17, n.4, p. 797–809, November 2004.

BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; RANDENIYA, L.; AMIN, M. S. The properties of fluorine containing diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond & Related Materials*, v.18, n.1, p. 66-71, January 2009.

BLACK, J. *Orthopedic Biomaterials in Research and Practice*. Churchill Livingstone, New York, 1988, p. 163-190.

BLAU, P.J. *Friction Science and Technology*. New York, 1996, p. 398. 1^a Ed. Marcel Dekker.

BONETTI, L.F. Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais. 2008. (ITA – Instituto Tecnológico Aeronáutico). Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico Aeronáutico (ITA), São José dos Campos, 2008. Disponível em:
http://www.bd.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista_resumo.php?num_tese=000549071

BONETTI, L. F., Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. *Thin Solid Films*, v.515, n. 1, p. 36,55-36,59, September 2006.

BOWDEN, F.P; TABOR, D. *The friction and lubrication of solids – Part II*. Oxford: 1964, p. 544, Clarendon Press.

BREMOND, F.; FOURNIER, P.; PLATON, F. Test temperature effect on the tribological behavior of DLC-coated 100C6-steel couples in dry friction. *Wear*, v. 254, n. 7-8, p.774-83, 2003.

BUDINSKI, K.G., *Friction in machine design: Tribological modeling for mechanical designers*, ASTM STP 1105, p.89-126, ASTM, Philadelphia, 1991.

BULL, S.J.; BERASETEGUI, E.G., An overview of the potential of quantitative

coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, v. 39 p. 99 – 114, 2006.

BHUSHAN, B., *Introduction to Tribology*. Wiley, New York, 2002,

CAMERON, A., On a unified theory of boundary lubrication, *Proceedings of the 11th Leeds-Lyon Symposium on Tribology*, Butterworths, p.94-99, 1984.

CANN, P., IOANNIDES, E., JACOBSON, B., LUBRECHT, A.A., The lambda ratio – a critical re-examination, *Wear* 175, p.177-188, 1994.

CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J., Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method. *Brazilian Journal of Vacuum Applications*, v. 25, n. 4, p.209-213, setembro 2006.

CAPOTE, G., *Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres*. 2003. 181p. Tese de Doutorado em Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro Departamento de Física, Rio de Janeiro, RJ 2003.

CAVDAR, B., Effect of temperature, substrate type, additive and humidity on the boundary lubrication in a linear perfluoropolyalkylether fluid, *Wear* 206, p.15-23, 1997.

CHENG U, C., STAIR, P.C., In situ study of multialkylated cyclopentane and perfluoropolyalkyl ether chemistry in concentrated contacts using ultraviolet Raman spectroscopy, *Tribology Letters* v.4, p. 163-170, 1998.

CHOI, S. S.; KIM, D.W.; JOE, J.W.; MOON, J.H.; PARK K.C. JANG, J. Deposition of diamond-like carbon films by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Materials Science and Engineering B*, v. 46, n. 1-3, p. 133-136, April, 1997.

CORNAGLIA, L.; GELLMAN, A.J., Fluoroether Bonding to Carbon Overcoats. *Journal Vacuum Science Technology A*, v. 15, p. 2755-2765, 1997.

CUTLER, J.N.; SANDERS, J.H.; JOHN, P.J.; DESTASIO, G.; GILBERT, B.; TAN, K. Chemical characterization of antiwear films generated by Tris-[p- (perfluoroalkylether) phenyl] phosphine using X-ray absorption spectroscopy, *Wear*, v. 236, p.165–178, 1999.

DE BARROS BOUCHET, M I.; MATTA, C.; LE-MOGNE, Th.; MARTIN, J. M.; ZHANG, Q.; GODDARD III, W.; KANO, M.; MABUCHI, Y.; YE, J. Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol: Coupling of experimental and simulation studies, *Journal of Physics: Conference Series*, v.89, 2007.

DE BARROS BOUCHET, M I.; MARTIN, J. M.; LE-MOGNE, T.; VACHER, B.; Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives, *Tribology International*, v. 38, p. 257–264, 2005.

DE BARROS, MI.; BOUCHET, J.; RAOULT, I.; LE-MOGNE, Th.; MARTIN, J.M.; KASRAI, M.; YAMADA, Y. Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses, *Wear*, v. 254, p. 863-870, 2003.

BOOSER, E. R. *Handbook of Lubrication and Tribology*, BOCA RATON, CRC Press Inc, 1994, p.272-7736.

DECHANDT, S.T. Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra alto empregado em próteses ortopédicas. 2005. 113 p., Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Curitiba - Universidade Federal do Paraná, 2005.

DIZDAR, S.; ANDERSSON, S. Influence of pre-formed layers on wear transition in sliding lubricated contacts, *Wear* 213, p.117-122, 1997.

DONNET, C.; FONTAINE, J.; GRILL, A.; LE MOGNE, T. The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon films, *Tribology Letters*, v. 9, n. 3-4, p. 137-142, 2000.

DONNET, C.; ERDEMIR, A.; *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, New York, Springer, 2008, p. 139.

DOWSON, D. *History of Tribology*, New York, Longman Group Ltd., 759p., 1997.

DOWSON, D.; TAYLOR, C.M.; GODET, M.; BERTHE, D. Surface Roughness effects in lubrication, *Proceedings of the 4th Leeds-Lyon Symposium on Tribology*, Mechanical Engineering Publications, p., 349, 1978.

DRAGON-LOUISET, M., On a predictive macroscopic contact-sliding wear model based on micromechanical considerations, *International Journal of Solids and Structures* 38 p. 1625-1639, 2001.

DREES, D.; CELIS, J.P.; ACHANTA, S.; Friction of thin coatings on three length scales under reciprocating sliding, *Surface and Coatings Technology*, v.188-189, p. 511-518, November-December 2004.

DVORAK, S.D.; WAHL, K.J.; SINGER, I.L. In situ analysis of third body contributions to sliding friction of a Pb–Mo–S coating in dry and humid air, *Tribology Letters*, v. 28, p. 263–274, 2007.

ERDEMIR, A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films, *Surface and Coating Technology*, v. 146-147, p. 292-297, 2001.

- ERDEMIR, A. Superlubricity and Wearless Sliding in Diamondlike Carbon Films, Materials Research Society, 2001.
- ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond- like carbon films: recent progress and future prospects, **Applied physics**, v. 39, n. 18, p. R311- R327, 2006.
- ERDEMIR, A., FENSKE, G.R., Tribological performance of diamond and diamondlike carbon films at evaluated temperatures. Tribol Trans 1996;39(4):787–94.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physics Review B, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.
- FONTAINE, J.; DONNET,C.; GRILL,A.; LEMOGNE, T. Tribochemistry between Hydrogen and Diamond-Like Carbon Films, Surface and Coatings Technology, v. 146-147, p. 286-291, 2001.
- FUSARO, R.L.; KHONSARI, M.M., Liquid Lubrication for Space Applications, Technical Memorandum, Nasa TM-105198, July 1992.
- GAHR, K. Z. Microstructure and Wear of Material, Tribology Series, v. 10, 1987.
- GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art, Diamond and Related Materials, v.8, p. 428-434, 1999.
- GRILL, A.; PATEL, V. Stresses in diamond-like carbon films, Diamond and Related Materials, v. 2, n. 12, p. 1519-1524, November-December 1993.
- GRILL, A.; PATEL, V., Tribological properties of diamond-like carbon and related materials, Diamond and Related Material, v.2, n. 5-7, p. 597-605, April 1993.
- GROSSIORD, C.; VARLOT, K.; MARTIN, J.M.; ESNOUF, C.; INOUE, K.; MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate, Tribology International, v. 31, p. 737–743, 1998.
- GUANGTENG, G.; SPIKES, H. Fractionation of liquid lubricants at solid surfaces, Wear, v. 200, p.336-345, 1996.
- GUNTHER, J.; RESCHKE, J. Metal-carbon layers for industrial application in the automotive industry, Surface Coating Technology, v. 60, p. 531, 1993.
- HAMROCK, B.J, Fundamentals of Fluid Film Lubrication, NASA RP- 1255, August 1991.

HASEBE, T.; et al. Fluorinated diamond-like carbon as antithrombogenic coating for blood-contacting devices, *Journal of Biomedical Materials Research A*, v. 76, n.1, p. 86-94, January 2006.

HAUERT, R. A Review of Modified DLC Coatings for Biological Applications, *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 583, 2003.

HAUERT, R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications, *Tribology International*, v. 37, n. 11-12, p. 991–1003, 2004.

HOKKIRIGAWA, K.; KATO, T.; FUKUDA, T.; SHINUOKA, M. Experimental and theoretical analysis of wear mechanisms of metals in tilted block on plate type sliding, *Wear*, v. 214, p.192-201, 1998.

HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings, *Ceramics International*, v. 26, n. 7, p.787-795, August 2000.

HOSHI, M. Reducing friction losses in automobile engines, *Tribology International*, v.17, n. 4, p. 185-189, August 1984.

HUANG, H., FENG, R. Dynamic Friction of SiC Surfaces: A Torsional Kolsky Bar Tribometer Study, *Tribology Letters*, v. 27, p. 329–338, 2007.

HUTCHINGS, I.M. Tribology: friction and wear of engineering materials, Edward Arnold, London, 1992, p. 273.

HAYWARD, I. P. Friction and wear properties of diamond and diamonds coatings, *Surface and Coatings Technology*, v. 49, p. 554-559, 1991.

INAGO, M. Carbon: Materials structure, texture and intercalation, *Solid State Ionics*, v. 86-88, p. 833-839, 1996.

IPIRANGA, F – 1 MASTER SINTÉTICO F1 Master 5W30 SAE - Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico, FISPQ n.º: 1699.

JACOB, W. S. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. *Thin Solid Films*, v. 326, p. 1-2, 1998.

JACOBSON, B.O. Rheology and elatohydrodynamic Lubrication, Oxford, New York, Tokyo, 1991.

JISHENG, E.; GAWNE, C.T., Wear characteristics of plasma-nitrided CrMo steel under mixed and boundary conditions, *Journal of Materials Science*, v. 32, p.913-920, 1997.

KAKAŠ, D.; ŠKORIĆ, B.; MITROVIĆ, S.; BABIĆ, M.; TEREK, P.; MILETIĆ, A.; VILOTIĆ, M. Influence of Load and Sliding Speed on Friction Coefficient of IBAD Deposited TiN, *Tribology in industry*, v.31, n. 3-4, p. 3-10, December 2009.

KALIN, M.; VELKAVRH, I.; VIŽINTIN, J.; OŽBOLT, L., Review of boundary lubrication mechanisms of DLC coatings used in mechanical applications, *Meccanica*, v. 43, p. 623–637, June 2008.

KANNEL, J.W.; DUFRANE, K.F. Rolling Element Bearings in Space, The 20th Aerospace Mechanism Symposium, NASA CP-2423, p. 121-132, 1986.

KANO, M. DLC Coating Technology Applied to Sliding Parts of Automotive Engine, *New Diamond and Frontier Technology*, v. 16, n. 4, p. 201-210, September 2006.

KANO, M., Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil, *Tribology International*, v. 39, p. 1682–1685, 2006.

KATOH, A; YASUDA, Y. An analysis of friction techniques for the directacting valve train system of a New-Generation Lightweight 3-Liter V6 Nissan Engine, SAE 940992, 1994.

KAWAGUCHI, M.; CHOI, J.; KATO, T.; TANAKA, K.; A Study of Friction Properties of Zdol on Magnetic Disk Surface, *IEEE Transactions On Magnetics*, v. 39, n.5, p. 2483–2485, September 2003.

KIM, D. H.; KIM, H. E.; LEE, K. R.; WHANG, Ch. R.; LEE, I. S. Characterization of diamond-like carbon films deposited on commercially pure Ti and Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering C22*, p. 9-14, 2002.

KIM, H.J.; MOON, M.W.; KIM, D.I.; LEE, K.R.; OH, K.H. Observation of the failure mechanism for diamond-like carbon film on stainless steel under tensile loading, *Scripta Materialia*, v. 57, p. 1016-1019, September 2007.

KLAMANN, D. Lubricants and Related Products: synthesis, properties, applications, international standards, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984.

LAUBE, N.; KLEINEN, L.; BRADENAH, J.; MEISSNER, A. Diamond-like carbon coatings on ureteral stents—A new strategy in reducing formation of crystalline bacterial biofilms, *Journal of Urology*, v. 177, p. 1923-1927, 2007.

LIFSHITZ, Y., Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties, *Diamond & Related Materials*, v. 5, p. 388-400, 1996.

LIU, Y.; ERDEMIR, A; MELETIS E.I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings, *Surface Coatings Technology*, v. 86–87, p. 564-568, 1996.

- LIU, H.; TANAKA, A.; UMEDA, K. The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures, *Thin Solid Films*, v. 346, n. 1-2, p. 162-168, 1999.
- LOH, W.; MOHAMED, R.S.; RAMOS, A.C. S. Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents, *Energy Fuels*, v. 13, n. 2, p. 323-327, 1999.
- LOH, W.; RAMOS, A.C. S.; DELGADO, C.C.; MOHAMED, R.S.; ALMEIDA, V.R. Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils, *Petroleum Science and Technology*, v. 17, p. 877-896, 1999.
- LUDEMA, K.C., *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*, Boca Raton, CRC Press, 1996, p. 257.
- LUDEMA, K.C. *Friction, CRC Handbook of Lubrication - Theory & Design*, v. 2, CRC Press, 1988, p.31-48.
- MANHABOSCO, T.M. Tribocorrosão da Liga Ti6Al4V, Liga Nitretada, Ti6Al4V Revestida por Filmes Diamond-Like Carbon (DLC) e Obtenção Eletroquímica de Filmes DLC. 2009. 125p. Tese de Doutorado em Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Março, 2009.
- MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; DA-SILVA, N.S.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J., Diamond-like carbon films produced from high deposition rates exhibit antibacterial activity, *Synthetic Metals*, v.159, p. 2167, 2009.
- MARSH, H. *Sciences of carbon materials*, *Carbon*, v. 39, p. 957-960, 2001.
- MARTIN, J.M.; LE MOGNE T.; BOEHM M.; GROSSIORD, C. Tribochemistry in the analytical UHV tribometer, *Tribology International*, v. 32, p.617-626, 1999.
- MARTIN, J.M.; MANSOT, J.L.; BERZEBIER, I.; BELIN, M., Microstructural aspects of lubricated mild wear with ZDDP, *Wear*, v. 107, p.355-366, 1986.
- MARU, M.M. Estudo tribológico do aço inoxidável nitretado contra ferro fundido cinzento em máquina de ensaio de desgaste com movimento alternado. 1998. p. 122. Dissertação de Mestrado em engenharia-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 1998.
- MARU, M.M.; SINATORA, A. Comparativo do desempenho tribológico em ensaios de deslizamento com diferentes lubrificantes, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, TRB1290 paper, novembro 2001.
- MILECK, L. H. S.; KFURI, R.V.; CAVALCANTI, R. S.; MARQUES, M. L.; SIQUEIRA, C. J. M. Tribologic Response of Amorphous Carbon Film in Dry and

Lubricated Contact, 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro 2006.

MIYAKE, S., KANEKO, R. Microtribological properties and potential applications of hard, lubricating coatings, *Thin Solids Films*, v. 212, n.1-2, p. 256-261, May 1992.

MIYOSHI, K., Aerospace mechanism and tribology technology, *Tribology International*, v. 32, n. 11, p. 673-685, November 1999.

MOLLER, W. Plasma-enhanced chemical-vapor deposition, *Applied Physics Letters A*, v. 56, n. 6, p. 527- 546,1993.

MORI, S.; MORALES, W. Reaction of Perfluoroalkylpolyethers (PFPE) with 440 Stainless Steel in Vacuum under sliding conditions at room temperature, Nasa technical paper TP-2883, January 1989.

MORINA, A., NEVILLE, A., Tribolms: aspects of formation, stability and removal, *Journal of Physics D, Applied Physics*, v. 40, p. 5476- 5487, 2007.

MOURA, C.R.S.; CARRETEIRO, R.P. Lubrificantes e lubrificação, Editora Técnica, 1987, Rio de Janeiro, 2 ed.

MYSHKIN, N.K., Friction transfer film formation in boundary lubrication, *Wear* 245, p.116-124, 2000.

NARAYAN, R.J., Hydroxyapatite-diamondlike carbon nanocomposite films, *Materials Science and Engineering C*, v. 25, p. 398-404, 2005.

NEALE, M.J. Lubrication: A Tribology Handbook, 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, 1997, p. 85-97.

NEVILLE, A.; MORINA, A.; HAQUE, T.; VOONG, M.; Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives - How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies, *Tribology International*, v. 40, p. 1680–1695, 2007.

NIEMANN, G., RICHTER, W., Lubrication and related subjects - a review of the german literature of recent years, *Konstruktion*, v. 12, n. 5, p. 185-194, 1960.

NOVIKOV, N. V.; VORONKIN, M. A.; DUB, S. N.; LUPICH, I.N.; MALOGOLOVETS, V. G.; MASLYUK, B. A.; PODZYAREY, G. A. Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films structure and mechanical properties, *Diamond Related Materials*, v. 6, n.5-7, p. 574-578, 1997.

NOGUEIRA, P. M. Estudo da Viabilidade da Utilização de Filmes de Carbono Tipo Diamante como Camada de Revestimento Interno em Dutos de Transporte de Petróleo, PETROBRAS, v. 45, n. 2, p. 67-113, June 2002.

OHANA, T.; SUZUKI, M.; NAKAMURA, T.; TANAKA, A.; KOGA, Y. Low-friction behavior of diamond-like carbon films in a water environment, Diamond and Related Materials, v. 15, p. 962–966, 2006.

OH, S. J; COOK D. C., TOWNSEND, H. E., Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel, Hyperfine Interactions, v. 112, p.59-65, 1998.

PEDROSA, P.D.S., Variação do estado de tensões residuais introduzidas por shot peening em aço duplex durante ciclos de fadiga. 2007. p. 165. Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

PERSSON, B.N.J. Sliding friction – Physical principles and application, Nanoscience and Technology, p. 462, 1998.

PERSSON, B.N.J. Sliding friction, Surface Science Reports, v. 33, p.83-119, 1999.

PERMUTION, site acessado dia 20 de novembro de 2010.
http://www.permution.com.br/www2/index.php?option=com_content&task=view&id=50&Itemid=190.

PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J. Tribology of thin films and their use in the field of machine elements, Vacuum, v. 68, p. 39-47, 2003.

PRUTTON, M., Introduction to surface physics, Clarendon Press, 1998, p. 196.

REASON, R.E., Surface Topography, In: Tribology Handbook, Butterworths, London, 1973.

ROBERTSON, J.; Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, May 2002.

ROBERTSON, J. Ultra-thin carbon coating for magnetic storage technology, Thin Solid Films, v. 383, p. 81, 2001.

ROBERTSON, J. Amorphous carbon, Advances in Physics, v. 35, n. 4, p.317-374, 1986.

RONKAINEN, H.; VARJUS, S.; KOSKINEN, J; HOLMBERG, K. Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings, Wear, v. 249, p. 260–266, 2001.

ROSENBERG, R.C. General friction considerations for engine design. SAE Paper 821576, 1982.

RUDNICK, L. R. Lubricant Additives - Chemistry and Applications, Boca Raton, CRC Press, 2009.

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, February 2008.

SCHARF, T.W.; SINGER, I. L. Role of the Transfer Film on the Friction and Wear of Metal Carbide Reinforced Amorphous Carbon Coatings During Run-in, Tribology Letters, v. 36, p. 43-53, 2009.

SCHARF, T.W.; SINGER, I.L. Monitoring transfer films and friction instabilities with in situ Raman tribometry, Tribology Letters, v. 14, p. 03-08, 2003.

SCHEIBE, H.J., DRESCHER, D., ALERS, P. Raman characterization of amorphous carbon films, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, v. 353, n. 5-8, p. 695-697, 1995.

SCHUMACHER, R.; ZINKE, H.; LANDOLT, D.; MATHIEU, H.J., Improvement of lubrication breakdown behavior of isogeometrical phosphorus compounds by antioxidants, Wear, v. 146, n.1, p.25-35, 1991.

SINGER, I.L.; DVORAK, S.D.; WAHL, K.J. Investigation of third body processes by in vivo Raman tribometry, Conference Proceedings of NordTrib, Porvo, Finland, 2000.

STEPHEN, M.H.; RICHARD, S.G. Effect of materials on tribochemical reactions between hydrocarbons and surfaces, Journal of Physics, v. 39, n. 15, p. 3128–3136, 2006.

TABOR, D.; WINER, W.O. Silicone Fluids: Their Action as Boundary Lubricants, ASLE Transactions, v. 8, p. 69-77, 1965.

TANAKA, A.; SUZUKI, M.; OHANA, T. Friction and wear of various DLC films in water and air Environments, Tribology Letters, v. 17, n. 4, November 2004.

TIAINEN, V. M. Amorphous carbon as a bio-mechanical coating - mechanical properties and biological applications, Diamond Related Materials, v. 10, p. 153-160, 2001.

TING, L.L.; MAYER Jr, J.E. Piston ring lubrication and cylinder bore wear analyses, Part II – Theory verification, Journal of Lubrication Technology, Transactions of the ASME, p. 258-266, 1974.

TOMANIK, A.E. Modelamento do desgaste por deslizamento em anéis de pistão de motores de combustão interna. 2000. 198p. Tese de Doutorado em Engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

TOTTEN, G.R. Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing, ASTM Manual Series, ASTM International, West Conshocken, PA, 2003, 189p.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE).

Vladimir Jesus Trava-Airoldi; Luis Francisco Boneti; Lucia Vieira Santos; Evaldo José Corat; Gil Rodriguez Capote; Processo e sistema de tratamento de Superfície Interna de corpo tubular. 2007. BR, n. PI 01807006862-6, 16 out. 2007.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; RODRIGUES, G.C.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVDSurf. Coatings Technology, v. 202, p. 549-554, 2007.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; RODRIGUES, G.C.; FERNANDES, J.A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; RADI, P.A.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge, Thin Solid Films, v. 516, n. 2-4, p. 272-276, 2007.

TUINSTRAN, F.; KOENING, J.L. Raman Spectrum of graphite. Journal of Chemical Physics, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, Agosto 1970.

VANHULSEL, A.; BLANPAIN, B.; CELIS, J.P.; ROOS, J.; DEKEMPENEER, E.; SMEETS, J. Study of the wear behaviour of diamond-like coatings at elevated temperatures. Surface Coatings Technology, v. 98, n. 1-3, p. 1047-1052, 1998.

VICENTE, G.C.M. Caracterização de filmes DLC com potencial utilização em motores de combustão interna. 2005. 85p. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

VOEVODIN, A.A.; ZABINSKI JS. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, Composites Science and Technology, v. 65, n. 5, p. 741-748, April 2005.

ZHAO, Z.; BHUSHAN, B.; KAJDAS, C. Tribological performance of PFPE and X-1P lubricants at head-disk interface. Part II. Mechanisms, Tribology Letters, v. 6, p. 141-148, 1999.

WAHL, K. J.; BELIN, M.; SINGER, I. L. A triboscopic investigation of the wear and friction of MoS₂ in a reciprocating sliding contact, Wear, v. 214, n. 2, p. 212-220, February 1998.

WU, X.; OHANA, T.; TANAKA, A.; KUBO, T.; NANAHO, H.; MINAMI, I.; MORI, S. Tribochemical investigation of DLC coating in water using stable isotopic tracers, *Applied Surface Science*, v. 254, p. 3397–3402, 2008.

YASUDA, Y.; KANO, M.; MABUCHI, Y.; ABOU, S. Research on diamond-like carbon coatings for low-friction valve lifters, *SAE Technical Papers Series*, 10.4271/2003-01-1101, 2003.

ANEXO A

ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO

R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, A Tribological Study of the Hybrid Lubrication of DLC Films with Oil and Water, **Wear** 267 (2009) 1208–1213.

R.P.C.Costa, D.A. Lima-Oliveira, F.R. Marciano, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, “Tribological effect of iron oxide residual on the DLC film surface under seawater and saline solutions”, SUSC-D-10-00319R3, aceito na Surface Science, January 12 - 2010.

CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO

F.R. Marciano; E.C. Almeida; R.P.C. Costa; D.A. Lima-Oliveira; E.J. Corat and V.J. Trava-Airoldi, Diamond-like carbon films improve their properties with the incorporation of crystalline diamond particles. Diamond-Like Carbon Films. New York: Nova Publishers, capítulo de livro aceito em 14 de Janeiro de 2011.

TRABALHOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS

1. R.P.C.Costa, D.A. Lima-Oliveira, F.R. Marciano, V.J. Trava-Airoldi, “Tribological Behavior of DLC films in Space and Automotive Oil under Boundary Lubrication”, submetido no Journal of Aerospace Engineering, Science and Applications, February, 22 - 2010.
2. R.P.C.Costa, D.A. Lima-Oliveira, F.R. Marciano, V.J. Trava-Airoldi, “Tribological Behavior of DLC Films in PAO F1 Master 5W30 SAE Oil under Boundary Lubrication”, submetido na Brazilian Journal of Vacuum Application, April, 5 -2010.

3. D.A. Lima-Oliveira, F.R. Marciano, R.P.C.Costa, L.F. Bonetti, E.J. Corat, and V.J. Trava-Airoldi, “Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V alloy after the carbonitriding”, submetido no Journal of Materials Engineering and Performance, July, 05 – 2010.
4. F.R. Marciano, R.P.C.Costa, D.A. Lima-Oliveira, E.J. Corat and V.J. Trava-Airoldi, “Tribological behavior under aggressive environment of diamond-like carbon films with incorporated nanocrystalline diamond particles”, submetido na Diamond and Related Materials, August 27 – 2010.
5. R.P.C.Costa, D.A. Lima-Oliveira, F.R. Marciano, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, “Comparative study of the tribological behavior under hybrid lubrication of diamondlike carbon films with different adhesion interfaces”, submetido na Tribology International, September 17 - 2010.
6. F.R. Marciano, R.P.C. Costa, D.A. Lima-Oliveira, N.S. Da-Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, “Investigation of the antibacterial and tribological properties of diamond-like carbon films for biomedical applications”, submetido no Journal of Materials Science, October 08 -2010.
7. R.P.C.Costa, F.R. Marciano, D.A. Lima-Oliveira, P. Hammer, V.J. Trava-Airoldi, “Enhanced DLC Wear by The Presence of Lubricant Additives”, submetido na Materials Research Journal, October, 18-2010.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, L.F. Bonetti, G. C. Rodrigues, V.J. Trava-Airoldi., “*Estudo Tribológico De Lubrificação Híbrida: DLC e Óleo Siliconado*”, Apresentação Painel no **3º Workshop Em Nanotecnologia Aeroespacial** – São José Dos Campos, Sp – 2 e 3 de outubro 2007.

2. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi., *Study of the Hybrid Lubricationu DLC Films with Oils and Biomimetics Liquids*, Apresentação Oral no **VII Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos de Carbono e Materiais Relacionados** – Fortaleza, Ce – 24 – 26 de outubro 2007.
3. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, L.F. Bonetti, G. C. Rodrigues, V.J. Trava-Airoldi. *Study of the Friction Coefficient and Wear of DLC Films Spaces and Industrials Oils*, Apresentação Oral no **XXIX Congresso Brasileiro De Aplicação De Vácuo Na Indústria E Na Ciência** – XXIX Cbravic – Joinville, Sc – 23 – 26 de setembro 2008.
4. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, L.F. Bonetti, G. C. Rodrigues, V.J. Trava-Airoldi. *Tribological Study of the Hybrid Lubrication of DLC Films with Water*, Apresentação Oral no **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** – VII SBPMAT – Guarujá, SP – 28 de setembro – 2 de outubro 2008.
5. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, L.F. Bonetti, G.C. Rodrigues, V.J. Trava-Airoldi, E.C. Almeida, *Tribological Study of the Hybrid Lubrication of DLC Films with Water and Oil*, apresentação oral no **17th International Conference on Wear of Materials**, realizado de 19 a 23 de abril de 2009 em Las Vegas, Nevada, EUA.
6. L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, *Correlation between critical loads, cohesive failure and delamination of hard diamond-like carbon on stainless steel*, apresentação oral no **17th International Conference on Wear of Materials**, realizado de 19 a 23 de abril de 2009 em Las Vegas, Nevada, EUA.

7. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, *Cushion Effect in the Friction Coefficient and Wear of DLC Film on Stainless Steel Substrate with Silicon or Carbonitride as Interlayer*, apresentação oral no **36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF)**, realizado de 27 de abril a 01 de Maio de 2009 em San Diego, Califórnia, EUA.
8. L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, A.F. Azevedo, R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, *When and Why a-c:H Films are Hydrophobic?*, apresentação oral no **36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF)**, realizado de 27 de abril a 01 de Maio de 2009 em San Diego, Califórnia, EUA.
9. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, *DLCH 20% Films Corrosion Resistance in Sea Water and Saline Solutions*, apresentação oral no **64th Annual Meeting & Exhibition – Society of Tribologists and Lubrication Engineers**, realizado de 17 a 21 de Maio de 2009 em Orlando, Florida, EUA.
10. L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, *Development of Diamond-Like Carbon Films for Application from Deep Ocean to Orbit Space*, apresentação oral no **64th Annual Meeting & Exhibition – Society of Tribologists and Lubrication Engineers**, realizado de 17 a 21 de Maio de 2009 em Orlando, Florida, EUA.
11. P.A. Radi, L.V. Santos, R.P.C.C. Statuti, V.J. Trava-Airoldi, L.F. Bonetti, *Friction and Wear Maps as Function of Humidity Gradient for DLCH35% Film*, apresentação oral no **64th Annual Meeting & Exhibition – Society of Tribologists and Lubrication Engineers**, realizado de 17 a 21 de Maio de 2009 em Orlando, Florida, EUA.
12. L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, E.C. Almeida, *Friction Coefficient, Chemical Corrosion and Wear of DLCH Films in Ethanol*

- and Gasoline*, apresentação oral no **11th International Conference on Advanced Materials (ICAM)**, realizado de 20 a 25 de setembro de 2009 no Rio de Janeiro/RJ.
13. R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, *Tribocorrosion Behavior of DLC Films on F138 Stainless Steel*, apresentação em painel no **XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC)**, realizado de 13 a 16 de setembro de 2009 em Campos do Jordão/SP.
 14. L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, E.C. Almeida, *Correlation Between Chemical Corrosion and Friction Coefficient of DLCH Films in Seawater*, apresentação em painel no **XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC)**, realizado de 13 a 16 de setembro de 2009 em Campos do Jordão/SP.
 15. R.P.C.Costa, D.A. Lima-Oliveira, F.R. Marciano, V.J. Trava-Airoldi, *Tribological Behavior of DLC films in Space and Automotive Oil under Boundary Lubrication*, apresentação oral no **I Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais**, realizado de 30 de Março a 01 de Abril de 2010 em São José dos Campos/SP.
 16. F.R. Marciano, R.P.C. Costa, D.A. Lima-Oliveira, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Tribological behavior under aggressive environment of diamond-like carbon films with incorporated nanocrystalline diamond particles*, apresentação de painel no **21st European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides**, realizado 5-9 September 2010, Budapest, Hungary.
 17. R.P.C.Costa, D.A. Lima-Oliveira, F.R. Marciano, V.J. Trava-Airoldi, *Tribological Behavior of DLC Films in Pao F1 Master 5W30 SAE Oil under*

Boundary Lubrication, apresentação de painel no **XXXI Congresso Brasileiro de Aplicações em Vácuo na Indústria e na Ciência, (CBRAVIC)**, realizado de 26 a 29 de setembro de 2010 em Campos do Jordão/SP.

18. R.P.C.Costa, F.R. Marciano, D.A. Lima-Oliveira, P. Hammer, V.J. Trava-Airoldi, “Enhanced of DLC Wear Control Performance through Lubricant Additives”, apresentação de painel no 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos, realizado em Sorocaba – SP, 18-22 de outubro de 2010.

GLOSSÁRIO

Ácido carboxílico - ácidos orgânicos caracterizados pela presença do grupo carboxila;

Anfifílicas - também chamadas moléculas anfifáticas, são moléculas que possuem um carácter extremamente hidrofílico;

Argentimetria - Método volumétrico que se baseia na precipitação de um composto para a determinação de cloreto;

Berkovich – indentador de diamante de forma piramidal;

Bulk – maior parte ou massa principal;

Carbonitreção – o tratamento termoquímico em que se promove o enriquecimento superficial com carbono e nitrogênio em peças de aço;

Clusters – aglomerados;

Contato conforme - as superfícies se encaixam de tal forma que existe uma área de contato aparente (nominal) facilmente mensurável;

Contato não-conforme - as superfícies tocam-se em apenas um ponto ou uma linha;

Dangling bonds - ligações pendentes;

Debris – partículas provenientes do desgaste;

Esclerometria – teste de riscamento (scratching test);

Gap – banda proibida;

Grafitização – aumento de hibridizações do sp^2 ;

Hibridizações - formas de ligação do carbono;

High shear strain rates - altas taxas de deformação por cisalhamento;

Knock-on - colisão com recuo;

Lubrificante - líquido ou sólido são materiais colocados entre superfícies móveis, que formam uma película protetora, que tem por função evitar o contato entre estas superfícies;

Metil - radical monovalente constituído de apenas um carbono ligado diretamente com três hidrogênios (CH_3 -);

Molhabilidade – capacidade que um líquido tem de se espalhar em uma superfície;

Permanganometria - é uma das técnicas usadas em análise quantitativa em química. É uma titulação redox e envolve o uso de permanganatos e é usada para estimar-se a quantidade de analito presente em uma amostra química desconhecida;

Pin-on-disk - pino-sobre-disco;

Pin-on-plate - pino-sobre-placa;

Reciprocating ou recíproco linear– oscilatório;

Ringer Solution – Solução de Ringer, soro fisiológico artificial que simula fluido corpóreo;

Rotacional - movimento giratório horário ou anti-horário;

“*running-in*” - período onde ocorre a suavização das asperezas do corpo e contracorpo;

Shear thinning - afinamento da viscosidade;

Sputtering - processos de deposição física;

“*steady-state*” - estado estacionário;

Strain Gauge – sensor de carga;

Tribofilme - materiais advindos de partículas de desgaste dos próprios materiais do par.

Tribossuperfícies - superfícies que sofreram mecanismos e processos que causam dano, com relação a geometria, propriedades do material e outras características.