

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

**Márcio Silvério**

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTO  
MULTIFUNCIONAL CrN-DLC EM ATMOSFERAS DE GASES  
REFRIGERANTES.**

Florianópolis

2010



MÁRCIO SILVÉRIO

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTO  
MULTIFUNCIONAL CrN-DLC EM ATMOSFERAS DE GASES  
REFRIGERANTES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein.  
Co-orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello.

Florianópolis

2010

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da  
Universidade Federal de Santa Catarina

8587p Silvério, Márcio

Comportamento tribológico de revestimento multifuncional CRN-DLC em atmosferas de gases refrigerantes [dissertação] / Márcio Silvério ; orientador, Aloísio Nelmo Klein, coorientador, José Daniel Biasoli de Mello. -Florianópolis, SC : 2010.

110 p.: il., graf., tabs.

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

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3. Tribologia. 4. Desgaste mecânico. I. Klein, Aloísio Nelmo. II. Mello, José Daniel Biasoli de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDU 620.1

Márcio Silvério

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTO  
MULTIFUNCIONAL CrN-DLC EM ATMOSFERAS DE GASES  
REFRIGERANTES.**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 2 de dezembro de 2010.

---

Prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC  
Orientador

---

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello  
Universidade Federal de  
Uberlândia – UFU  
Co-Orientador

---

Prof. Dr. Carlos A. S. de Oliveira  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC  
Coordenador do PGMAT

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Valdevez Drago  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC

---

Dr. Cristiano Binder  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Elidiane Cipriano Rangel  
Universidade Estadual Paulista – UNESP



**Dedico esta dissertação:**

A Deus por me dar forças para superar todo e qualquer obstáculo e me conceder sabedoria para transformá-los em oportunidades de crescimento pessoal e espiritual.

Dedico esta dissertação a minha Mãe e a meu saudoso Pai. Ele certamente um dia sonhou em ver um filho chegar até aqui. Esta obra foi inspirada em seu espírito de luta e dedicação.

À minha esposa que sempre me deu força e inspiração para não desistir nos momentos mais desafiadores. E, aos meus dois filhos que me impulsionaram a buscar novos desafios em busca de um futuro melhor.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria da Graça Silvério e Avelino Silvério (*in memoriam*) por me darem a vida e pelos vossos esforços em me educarem e ensinarem os reais valores da vida.

À minha esposa Joelma de Oliveira Silvério e meus filhos Matheus Leonardo de Oliveira Silvério e Gustavo Henrique de Oliveira Silvério que souberam me compreender nos finais de semana e feriados de estudo. Eles sempre foram a minha fonte de inspiração durante este período.

Aos amigos, Antônio Tadeu Cristofolini, Fernando Withers Torres e Eloir Lino Tomelin pelas discussões (técnicas e pessoais) e apoio moral durante este período de trabalho.

Ao amigo e mentor intelectual Roberto Binder por suas sábias palavras, discussões e orientações. Nunca me esquecerei da frase: “O universo conspira a nosso favor”.

Aos mestrandos Fabiano Domingos Silva e Silviu Victor pelas longas discussões técnicas durante as viagens entre Joinville e Florianópolis.

Aos colegas Cristiano Binder e Gisele Hannes do Labmat da UFSC, pelas orientações, discussões e auxílio.

À colega Deise Rebelo Consoni pelas inúmeras análises microscópicas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

Aos colegas Eros Neto e Antônio Carlos da Techniques Surfaces Brasil pelas discussões técnicas e revestimentos de amostras.

Aos professores Aloísio Nelmo Klein e José Daniel Biasoli de Mello pelos ensinamentos e dedicação como verdadeiros mestres.

A todos que direta ou indiretamente ajudaram na execução desta dissertação.



“Quando uma criatura humana desperta para um grande sonho e sobre ele lança toda a força de sua alma, todo o universo conspira a seu favor.”

Johann Wolfgang von Goethe 1749-1832



## RESUMO

Um dos maiores motivadores de pesquisas mundiais, a redução do consumo de energia elétrica, é também motivo de inúmeras discussões relacionadas ao aquecimento global. No Brasil, no ano de 2008, 24% do consumo de energia elétrica foi demandado apenas no setor residencial, onde os equipamentos eletroeletrônicos são fortes responsáveis pelo consumo. Estima-se que, atualmente, somente a indústria de refrigeração seja responsável pelo consumo de 17% de toda a energia elétrica consumida nos Estados Unidos. Ultimamente um número elevado de pesquisas vêm sendo desenvolvidas, objetivando a redução do atrito e do desgaste. Estas pesquisas evoluíram desde sistemas lubrificadas, passando pelo uso de aditivos e, finalmente, a utilização de revestimentos de lubrificantes sólidos. Muitas soluções encontradas esbarram em dificuldades de adequação de projetos e condições de aplicação severas. O uso de gases refrigerantes é um deles, uma vez que interfere diretamente na viscosidade de óleos lubrificantes e interfaces de contato de mancais. No presente estudo foi investigada a influencia de gases refrigerantes HFC134a e HC600a no comportamento tribológico de um revestimentos multifuncional de CrN-DLC. O objetivo deste estudo foi identificar tanto as perdas por atrito, quanto por desgaste deste revestimento em função das interações com os gases refrigerantes utilizados. Para entender tais propriedades foram propostos dois tipos de ensaios tribológicos: um para avaliar a durabilidade dos revestimentos em função de aplicação de cargas normais variáveis, e outro para determinação do coeficiente de atrito, bem como, da taxa de desgaste dos revestimentos nas duas atmosferas. Os corpos de prova e contracorpos foram caracterizados via espectroscopia Raman e EDS para identificar as modificações ocorridas nas interfaces de contato. Os resultados dos testes de durabilidade com gás refrigerante HFC134a apresentaram-se aproximadamente 40% superiores que os resultados dos testes com gás refrigerante HC600a. De modo similar, os valores de coeficiente de atrito também apresentaram valores maiores nos ensaios com gás refrigerante HFC134a. Entretanto, os resultados da taxa de desgaste do revestimento foram 50% menores nos testes com este gás refrigerante. Os contra corpos apresentaram uma taxa de desgaste muito mais elevada que nos corpos, atingindo valores acima de uma ordem de grandeza quando comparado aos valores da taxa de desgaste dos corpos. Através da caracterização química por espectroscopia Raman e EDS identificou-se a presença de compostos fluorados na tribocamada

formada sobre a pista de desgaste do DLC, bem como, no contracorpo quando utilizado o gás refrigerante HFC134a. Entretanto, não foi detectada a transferência de DLC para as superfícies dos contracorpos. A presença de Flúor na tribocamada provavelmente está associada à degradação do gás refrigerante durante os ensaios tribológicos. Em contrapartida, nos ensaios com HC600a foi detectada a transferência de DLC para os contracorpos, conforme identificado nas análises via espectroscopia Raman. Todos os testes mostraram traços de oxigênio na tribocamada, os quais foram associados à presença de contaminantes adsorvidos nas amostras, bem como, à falta de hermeticidade da câmara de ensaio utilizada nos ensaios tribológicos.

**Palavras-chave:** Tribologia. Coeficiente de Atrito. Desgaste. Tribocamada. DLC. Gases refrigerantes. HFC134a. HC600a.

## ABSTRACT

One of the major drivers of global research, reducing energy consumption, is also a matter of considerable discussion related to global warming. In Brazil, in 2008, 24% of electricity consumption was consumed only in the residential sector, where electric-electronic devices are responsible for most part of this consumption. It is estimated that only the refrigeration industry is responsible for consuming 17% of all electricity consumed in the United States. Recently a great number of studies are being developed, aiming the friction and wear reducing. These studies evolving since lubricated systems, passing through the usage of additives in lubricant oils, and finally, arriving in the use of coatings of solid lubricants. Many solutions are hindered by difficulties of adaptation in projects and severe application conditions. The use of refrigerant gases is one of them, since it directly interferes with the viscosity of lubricant oils and contact interfaces of bearings. In the present study it was investigated the influence of the refrigerant gases HFC134a and HC600a on the tribological behavior of a multifunctional coatings of CrN-DLC. The aim of this study was to identify since the friction losses, as the wear of this coating due to interactions with the proposed refrigerant gases. To understand these properties have been proposed two types of tribological tests: one to evaluate the durability of the coating as a function of variable applied normal loads, and another to determine the coefficient of friction as well as the wear rate of coatings in both atmospheres. The specimens and counter bodies were characterized via Raman spectroscopy and EDS to identify the modifications on the contact interfaces. The durability tests results with refrigerant HFC134a showed durability of about 40% higher than tests with HC600a. Similarly, the coefficient of friction values were also higher in trials with HFC134a. However, the results of the wear rate of the coating were 50% lower in tests of this refrigerant. Counter body analysis showed a wear rate even higher, amounting to approximately one order of magnitude. The chemical characterization by Raman spectroscopy and EDS revealed the presence of fluorinated compounds in tribolayer formed on the wear track of DLC and counter body with refrigerant gas HFC134a. In these trials were not detected the DLC transference to the counter body surfaces. The presence of fluoride in tribolayer may be related to degradation of the refrigerant gas during the tribological tests. In contrast, in trials with HC600a were detected transferring of the DLC to the counter body, as presented in the analysis

via Raman spectroscopy. All tests showed traces of oxygen in tribolayer, associated with contaminants adsorbed on the samples and the lack of hermeticity of the test chamber used in the tribological tests

**Keywords:** Tribology, Coefficient of Friction. Wear. Tribolayer. DLC. Refrigerant Gases. HFC134a. HC600a.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Consumo de energia elétrica brasileiro em 2008.....   | 2  |
| Figura 2 – Estruturas cristalinas de Carbono.....  | 8  |
| Figura 3 – Representação de ligações $Sp^3$ , $Sp^2$ e $Sp^1$ . ....   | 9  |
| Figura 4 – Diagrama de fases ternário proposto por Robertson, J.....   | 10 |
| Figura 5 – Estrutura química do DLC. ....  | 11 |
| Figura 6 – Aplicações de DLC em função de suas estruturas e<br>composições químicas.....                             | 12 |
| Figura 7 – Espectro Raman. ....  | 15 |
| Figura 8 – Trajetória de Amorfização. ....   | 17 |
| Figura 9 – Ilustração do efeito da rugosidade no desgaste do<br>revestimento. ....                                   | 22 |
| Figura 10 – Ilustração esquemática do corpo de Prova. ....   | 23 |
| Figura 11 – Representação esquemática do revestimento multifuncional.<br>.....                                       | 23 |
| Figura 12 – Representação esquemática da geometria de contato dos<br>ensaios tribológicos. ....                      | 25 |
| Figura 13 – Ensaio de durabilidade proposto por De Mello e Binder,<br>2006.....                                      | 26 |
| Figura 14 – Representação esquemática da câmara de controle de gases.<br>.....                                       | 29 |
| Figura 15 – Ilustração esquemática do sistema de evacuação e<br>alimentação de gases refrigerantes. ....             | 30 |
| Figura 16 – Imagem de uma topografia de superfície. ....   | 32 |
| Figura 17 – Volume da Esfera.....  | 33 |
| Figura 18 – Imagem da seção transversal da amostra obtida por<br>microscopia óptica.....                             | 37 |
| Figura 19 – Imagem da seção transversal da amostra obtida por<br>microscopia eletrônica de varredura.....            | 38 |
| Figura 20 – Ensaio de durabilidade preliminar ao ar.....   | 41 |
| Figura 21 – Resultado do ensaio de desgaste preliminar ao ar (1hora). 42   |    |
| Figura 22 – Resultado do ensaio de desgaste preliminar ao ar (3hora). 43   |    |
| Figura 23 – Imagem adquirida por MEV da pista de desgaste formada<br>no corpo de prova. Ensaio preliminar ao Ar..... | 44 |
| Figura 24 – Imagem adquirida por MEV do contra corpo. Ensaio<br>preliminar ao Ar. ....                               | 44 |
| Figura 25 – Análise via EDS da tribocamada. Ensaio preliminar ao Ar.<br>.....  | 45 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 26 – Resultados tribológicos dos ensaios de durabilidade com gás refrigerante HFC134a. ....  | 48 |
| Figura 27 – Resultados tribológicos dos ensaios de desgaste com gás refrigerante HFC134a. Carga normal de 18,8 N, duração de 1 hora. .... | 49 |
| Figura 28 – Análise via MEV da pista de desgaste dos ensaios preliminares com carga normal de 18,8 N e gás refrigerante HFC134a. ....     | 52 |
| Figura 29 – Efeito de Indentação do substrato e trincas no revestimento. (Holmberg e Matthews, 2001). ....                                | 52 |
| d) .....  | 54 |
| Figura 30 – Topografia da pista de ensaio tribológico preliminar com carga normal de 18,8 N e gás refrigerante HFC134a. ....              | 55 |
| Figura 31 – Resultados tribológicos dos ensaios de desgaste com gás refrigerante HFC134a. Carga normal de 10,8 N e duração de 1 hora. .   | 56 |
| Figura 32 – Topografia de superfície, ensaio preliminar de 1 hora. ....   | 58 |
| Figura 33 – Pista de desgaste dos ensaios preliminares com pressão de contato de 2,01 GPa. ....   | 59 |
| Figura 34 – Detalhes do desgaste do DLC. ....   | 59 |
| Figura 35 – Resultados de coeficiente de atrito. ....   | 62 |
| Figura 36 – Resultados dos ensaios tribológicos de durabilidade. Comparativo entre HFC134a x HC600a. ....                                 | 63 |
| Figura 37 – Comparativo de durabilidade HC134a x HC600a. ....   | 64 |
| Figura 38 – Taxa de desgaste corpo e contracorpo. ....  | 65 |
| Figura 39 – Resultados de análises por espectroscopia Raman das amostras após teste tribológicos de desgaste com gás HFC134a. ....        | 66 |
| Figure 40 – Espectro Raman do contra corpo com gás refrigerante HFC134a. ....   | 67 |
| Figura 41 – Espectroscopia Raman das pistas desgastadas com gás refrigerante HC600a. ....   | 67 |
| Figura 42 – Espectroscopia Raman do contra corpo com gás refrigerante HC600a. ....  | 68 |
| Figura 43 – Análise química via EDS. ....   | 71 |
| Figura 44 – Estrutura química e molecular dos gases refrigerante. ....  | 72 |
| Figura 45 – Mapeamento químico elementar via EDS dos testes com gás refrigerante HFC134a. ....  | 72 |
| Figura 46 – Mapeamento químico elementar via EDS dos testes com gás refrigerante HC600a. ....   | 72 |

**LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Características dos gases refrigerantes .....   | 1  |
| Tabela 2 – Lista de lubrificantes sólidos .....  | 5  |
| Tabela 3 – Cargas normais dos ensaios de durabilidade .....  | 28 |
| Tabela 4 – Contra corpo utilizados nos ensaios tribológicos .....  | 32 |
| Tabela 5 – Estudo da pressão de contato .....  | 55 |
| Tabela 6 – Resultados tribológicos.....  | 61 |
| Tabela 7 – Comparação da influencia dos gases refrigerantes HFC134a e HC600a obtido por espectroscopia Raman ..... | 68 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 2D – Duas dimensões  
3D – Três dimensões  
a-C – Carbono amorfo.  
a-C:H – Carbono amorfo hidrogenado  
AlTiN – Nitreto de Alumínio Titânio  
CFC – Cloro Flúor Carbono.  
CrN – Nitreto de Cromo  
CVD – Chemical Vapor Deposition.  
D – Pico de Desordem no espectro Raman  
DC – *Direct Current* (Corrente Contínua)  
DLC – Diamond-Like Carbon.  
E' = Modulo de elasticidade dos materiais.  
EDS – Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de energia dispersiva).  
EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy (Espectroscopia de perda de Energia de Elétrons)  
FAR – Fourth Assessment Report (Quarto relatório de avaliação).  
Fn – Carga normal  
FWHM - Full Width at Half Maximum (Largura a meia altura).  
G – Pico de Grafite no espectro Raman  
GPa – GigaPascal.  
GWP – Global Warming Potencial (Potencial de aquecimento global).  
GWP – Potencial aquecimento global (Global Warming Potencial)  
HC600a – Gás refrigerante HC600a.  
HFC – Hidro Flúor Carbonos.  
HFC134a - Gás refrigerante HFC134a.  
Hz – Hertz.  
IBD – *Ion-beam Deposition* (Deposição por feixe de íons)  
ID/IG – Relação entre intensidade de Desordem pela intensidade de Grafite.  
IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernmental sobre Alterações Climáticas).

IST – Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (Instituto de revestimento de superfície e tecnologia)

keV – Kilo elétron volt

Kgf – Kilograma força.

Kohm – KiloOhm.

LEA – Limite de Exposição Aceitável

LIE – Limite Inferior de Exposição

LSE – Limite Superior de Exposição

$\mu$  – Coeficiente de Atrito

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão.

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

mm – Milímetro.

N – Newton.

nC-G – Carbono nano cristalino

ND – Não Definido

°C – Grau Celsius.

ODP – Ozone Depletion Potencial (Potencial de depreção da camada de ozônio).

ODP – Potencial de depreção da camada de ozônio (Ozone Depletion Potencial)

PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (Deposição química de fase vapor assistido por plasma).

PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Deposição química de fase vapor realçado por plasma).

Po – pressão de contato máxima.

PVD – Physical Vapor Deposition (Deposição física de fase vapor).

R = Raio do contracorpo.

Ra – Rugosidade média.

RF – Rádio Frequência

Rq – Rugosidade quadrática média

Rt – Rugosidade total

s - Distância de escorregamento

Sa – Rugosidade superficial média

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – Nitreto de Silício.

sp<sup>2</sup> – hibridação tipo sigma

$sp^3$  – hibridação tipo Pi

ta-C – Carbono amorfo tetragonal.

ta-C:H – Carbono amorfo tetragonal hidrogenado.

TiN – Nitreto de Titânio

UNEP – United Nations Environment Programme (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente)

UNFCCC – United Nations Frame Convention of Climate Change (Quadro da Convenção das Nações Unidas para as Mudanças Climáticas).

V – Volume de desgaste do revestimento ou do contracorpo

VL – Valor Limite

w – Taxa de desgaste

W = Carga normal.

WC/Co – Metal Duro.



## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....                                 | 1  |
| <b>2. CAPITULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....         | 5  |
| 2.1 LUBRIFICANTES SÓLIDOS .....                            | 5  |
| 2.2 REVESTIMENTOS DE DLC – DIAMOND-LIKE CARBON .....       | 7  |
| 2.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE DLC .....  | 12 |
| 2.4 CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE DLC .....           | 13 |
| <b>2.4.1 Espectroscopia Raman</b> .....                    | 14 |
| <b>2.4.2 Tribologia de Filmes de Diamante</b> .....        | 17 |
| <b>3. CAPITULO II – METODOLOGIA</b> .....                  | 21 |
| 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....                              | 21 |
| <b>3.1.1 Substrato</b> .....                               | 21 |
| <b>3.1.2 Revestimentos de DLC</b> .....                    | 23 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO .....                                   | 24 |
| <b>3.2.1. Caracterização Físico-química</b> .....          | 24 |
| <b>4. CAPITULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....      | 37 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO .....                   | 37 |
| 4.2 ENSAIOS PRELIMINARES .....                             | 38 |
| <b>4.2.1 Ensaio em Ar Ambiente</b> .....                   | 39 |
| <b>4.2.2 Ensaio Preliminares com HFC134a</b> .....         | 46 |
| <b>5. CAPITULO IV – ENSAIOS FINAIS</b> .....               | 61 |
| 5.1. Ensaio tribológicos .....                             | 61 |
| 5.2. Caracterização química via espectroscopia Raman ..... | 66 |
| 5.3. Caracterização química via EDS .....                  | 70 |
| <b>6. CAPITULO V – CONCLUSÃO</b> .....                     | 75 |
| 6.1 CONCLUSÃO .....  | 75 |
| 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                 | 76 |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                   | 77 |



## 1. INTRODUÇÃO

Os recentes alertas do Painel Intergovernamental sobre Alterações Climáticas – IPCC apontam para o aumento médio da temperatura global. Dados do quarto relatório de avaliação do IPCC (*FAR – Fourth Assessment Report*), divulgados em 2007 na cidade de Valencia na Espanha, alertam para o aumento do desequilíbrio térmico global e indicam forte alteração da temperatura média global.

Grande parte destas alterações climáticas está relacionada ao modo de vida e exploração dos recursos naturais, emissão de gases de efeito estufa, atividade solar e propriedades da superfície terrestre.

Algumas substâncias relacionadas ao efeito estufa passaram a ser controladas ou restringidas pelo protocolo de Quioto e Montreal.

Dentre estas substâncias encontram-se os gases utilizados em refrigeração como os CFCs (Cloro Flúor Carbono) e HFCs (Hidro Flúor Carbonos).

A tabela 1 apresenta os gases refrigerantes mais utilizados com seus respectivos tempos de vida na atmosfera, bem como potenciais de depreciação da camada de ozônio e de aquecimento global, limites de toxidez e flamabilidade (Protocolo de Quioto, 1987), (Protocolo de Montreal, 1987).

**Tabela 1 – Características dos gases refrigerantes**

| Refrigerante     | Tempo de vida (anos) | ODP | GWP   | Toxidez                              | Flamabilidade  |     |
|------------------|----------------------|-----|-------|--------------------------------------|----------------|-----|
|                  |                      |     |       |                                      | LIE            | LSE |
|                  |                      |     |       |                                      | Volume         |     |
| CFC R12          | 120                  | 1   | 7100  | VL = 1000 ppm                        | Não inflamável |     |
| HCFC R22         | 15                   | <1  | 1500  | --                                   | --             |     |
| HFC134a          | 16                   | 0   | 3200  | LEA = 1000 ppm                       | Não inflamável |     |
| Propano R230     | Meses                | 0   | < 5   | Baixo                                | 2,1            | 9,5 |
| Butano R600      | Semanas              | 0   | <5    | Levemente anestésico<br>VL = 800 ppm | 1,8            | 8,5 |
| Isobutano HC600a | <1 semana            | 0   | <0,01 | Levemente anestésico<br>VL = ND      | 1,8            | 8,5 |

ODP – Potencial de depreciação da camada de ozônio (*Ozone Depletion Potencial*)

GWP – Potencial aquecimento global (*Global Warming Potencial*)

LIE – Limite Inferior de Exposição

LSE – Limite Superior de Exposição

LEA – Limite de Exposição Aceitável

VL – Valor Limite

ND – Não Definido

O aumento da demanda de energia elétrica no mundo também contribui para as alterações climáticas devido ao aumento do desmatamento para construção de hidroelétricas e ao consumo de combustíveis fósseis das termoelétricas.

Logo, a busca por equipamentos eletroeletrônicos mais eficientes que resultem em um menor consumo de energia elétrica, e conseqüentemente, das agressões ao meio ambiente.

A indústria de refrigeração se encontra neste meio. De um lado como uma grande consumidora de gases refrigerantes controlados e proibidos. De outro, por ser responsável por altos índices de consumo de energia elétrica residencial.

Estima-se que a indústria de refrigeração é responsável pelo consumo de 17% de toda a energia elétrica consumida nos Estados Unidos da America (Energy Star - Save Energy at Home, 2010).

No Brasil, segundo o Ministério de Minas e Energia, o consumo de energia elétrica em 2008 chegou a 392.688 GWh. Sendo que apenas o setor residencial consumiu 24 % deste valor, como mostrado na figura 1 (Empresa de Pesquisa Energética, 2010).

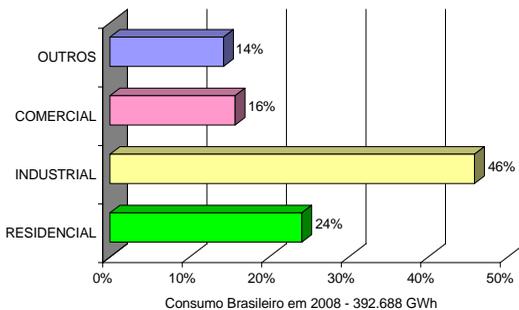


Figura 1 – Consumo de energia elétrica brasileiro em 2008, (Empresa de Pesquisa Energética, 2010).

Para garantir o fornecimento de energia elétrica sem colapso do sistema energético, diversos programas patrocinados pelos governos forçam as indústrias a buscarem soluções mais eficientes e inovadoras para seus produtos.

No Brasil o selo do Procel, Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica, tem o objetivo de promover a racionalização da produção e do consumo de energia elétrica para que se eliminem os desperdícios e se reduzam os custos e os investimentos setoriais (Procel, 2010).

Nos Estados Unidos o selo Energy Star é um programa conjunto da Agencia de Proteção Ambiental (EPA – *Environmental Protection Agency*) e do Departamento de Energia americano (DOE – *Department of Energy*) que auxilia o consumidor a economizar dinheiro e proteger o meio ambiente através de produtos energeticamente mais eficientes (Energy Star, 2010).

Alguns fatores que influenciam fortemente o consumo de energia estão relacionados a perdas por atrito e desgaste.

Considerando-se que a indústria de refrigeração representa um papel importante no consumo de energia elétrica global, qualquer ganho de eficiência, por menor que seja, representa uma grande contribuição na preservação do meio ambiente.

Para o presente trabalho estudou-se o efeito da utilização de lubrificantes sólidos, mais precisamente de revestimentos de DLC aplicado sobre um substrato de aço carbono de baixa dureza, como uma forma de reduzir as perdas por atrito e o desgaste de mancais em aplicações envolvendo gases refrigerantes.



## 2. CAPITULO I - REVISÃO BRIBLIOGRÁFICA

Para a execução deste trabalho, alguns aspectos importantes na utilização e fabricação de revestimentos precisaram se estudados.

Neste capítulo serão apresentados temas como: lubrificantes sólidos, revestimentos de DLC – *Diamond-like Carbon*, processos de fabricação de revestimentos de DLC e caracterização de revestimentos de DLC.

### 2.1 LUBRIFICANTES SÓLIDOS

Na maioria das aplicações tribológicas, são utilizados para combater o atrito e desgaste agentes, lubrificantes líquidos e/ou graxas. Entretanto, quando tais agentes são empregados em condições severas de aplicação, tais como: altas ou baixas temperaturas, baixa pressão (vácuo), pressões extremas de contato, etc., a utilização de lubrificantes sólidos podem representar uma melhor escolha.

Em alguns casos, a combinação de lubrificantes sólidos e líquidos pode trazer benefícios devido à sinergia de propriedades que cada lubrificante pode promover nas superfícies em contato.

Alguns materiais sólidos apresentam baixas tensões de cisalhamento e quando aplicados em superfícies em deslizamento podem reduzir o atrito e o desgaste. Tais materiais apresentam propriedades físicas, químicas, mecânicas e estruturais das mais variadas (Donnet e Erdemir, 2004).

A tabela 2 apresenta uma lista de materiais sólidos com propriedades auto-lubrificantes (Modern Tribology Handbook, 2001).

**Tabela 2 – Lista de lubrificantes sólidos**

| <b>Materiais Sólidos com Capacidade Auto Lubrificante.</b> |                  |                               |
|--|------------------|-------------------------------|
| <b>Classificação</b>                                       | <b>Exemplos</b>  | <b>Coefficiente de Atrito</b> |
| 1. Sólidos lamelares                                       | MoS <sub>2</sub> | 0,002-0,25                    |
|  | WS <sub>2</sub>  | 0,01-0,20                     |
|  | HBN              | 0,15-0,70                     |
|  | Grafite          | 0,07-0,50                     |
|  | Grafite Fluorado | 0,05-0,15                     |

|   |   |            |
|---|---|------------|
|   | H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>  | 0,02-0,20  |
|   | GaSe, GaS, SnSe   | 0,15-0,25  |
| 2. Metais moles   | Ag  | 0,20- 0,35 |
|   | Pb  | 0,15-0,20  |
|   | Au  | 0,20-0,30  |
|   | In  | 0,15-0,25  |
|   | Sn  | 0,20       |
| 3. Óxidos mistos  | CuO-Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,30-0,10  |
|   | CuO-MoO <sub>3</sub>  | 0,35-0,20  |
|   | PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,20-0,10  |
|   | CoO-MoO <sub>3</sub>  | 0,47-0,20  |
|   | Cs <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>  | 0,18       |
|   | NiO-MoO <sub>3</sub>  | 0,30-0,20  |
|   | Cs <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>  | 0,10       |
| 4. Óxidos Simples   | B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 0,15-0,60  |
|   | Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,20       |
|   | MoO <sub>3</sub>  | 0,20       |
|   | TiO <sub>2</sub>  | 0,10       |
|   | ZnO   | 0,10-0,60  |
| 5. Haletos e Sulfetos Alcalinos Metais Terrosos sólidos a base de Carbono | CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>3</sub> , SeF <sub>2</sub>                                | 0,20-0,40  |
|   | CaSO <sub>4</sub> , BsSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub>                             | 0,15-0,20  |
|   | Diamante  | 0,20-1,00  |
|   | DLC – Diamond-like Carbon (filmes de Carbono com propriedades similares ao Diamante). | 0,003-0,50 |
|   | Carbono vítreo  | 0,15       |
|   | Nanotubos de carbonos   | --         |
|   | Fulerenos   | 0,15       |
|   | Compósitos Carbobo-Carbono e Carbono-Grafite  | 0,05-0,30  |
| 6. Materiais orgânicos, polímeros   | Estearato de Zinco  | 0,10-0,20  |
|   | Ceras   | 0,20-0,40  |
|   | Sabões  | 0,15-0,25  |
|   | PTFE - Politetrafluoretileno  | 0,04-0,15  |
| 7. Sólidos ou filmes finos (>50 um)                                       | Compósitos de Metal-polímero, a matriz cerâmica                                       | 0,05-0,40  |

|                          |   |           |
|--------------------------|---|-----------|
| 8. Filmes finos (<50 um) | Filmes de Cromo com incorporação de Ni e PTFE, Grafite, B <sub>2</sub> C, etc.,         | 0,10-0,50 |
|                          | Revestimentos nanocompósitos ou multicamadas contendo MoS <sub>2</sub> , Ti, DLC, etc., | 0,05-0,15 |

Nos últimos 50 anos, a utilização de materiais lubrificantes sólidos e de revestimentos tem um importante papel em muitas áreas da engenharia.

Recentes progressos no entendimento dos mecanismos de lubrificação, seja no emprego de lubrificação tradicional ou de revestimentos, permitem novas alternativas de produtos e processos.

Segundo Erdermir (Erdermir, 2001), o desenvolvimento de revestimentos avançados com baixo atrito e alta resistência ao desgaste tornou-se uma forte fonte de atividade em pesquisas tribológicas, passando a ser chamado de “engenharia de superfície”.

Para atender as necessidades de sistemas tribológicos cada vez mais complexos, uma gama muito grande de revestimentos vem sendo pesquisada e desenvolvida de modo a garantir a demanda multifuncional de sistemas mecânicos mais avançados.

## 2.2 REVESTIMENTOS DE DLC – DIAMOND-LIKE CARBON

Na última década, a busca por revestimentos com caráter lubrificante a base de Carbono vem despontando como uma importante solução para a redução do atrito e desgaste de máquinas e equipamentos.

Avanços recentes na tecnologia de revestimentos já permitem a deposição de filmes com propriedades que não poderiam ser alcançados a pouco mais de uma década (Donnet e Erdemir, 2004), (Holmberg et al., 1999).

Exemplos disto são os revestimentos multicamadas, nanocompostos e nanoestruturados, gradientes e metaestáveis com extremas propriedades mecânicas e químicas.

O carbono é reconhecido como um elemento único que oferece diversos tipos de estruturas em função de suas ligações químicas, assim como: fulerenos, nano tubos, filmes bi e tridimensionais entre outros, usados por diversos componentes e aplicações (Erdemir, 2004).

A figura 2 mostra um exemplo de duas diferentes estruturas de Carbono que, em função de suas estruturas, apresentam diferenças significativas nas propriedades físico-químicas.

O Grafite é uma estrutura de carbono lamelar muito utilizado como lubrificante sólido. Devido às baixas energias de ligação, forças de Van der Waals, o escorregamento dos planos cristalográficos permite reduzir o atrito de sistemas tribológicos. Por sua vez, o Diamante apresenta uma estrutura tridimensional em que cada átomo de Carbono está quimicamente ligado a outros quatro átomos de Carbono. O resultado é uma estrutura cristalina com altas energias de ligação que conferem o Diamante altas durezas e resistência ao desgaste.

Embora estes compostos apresentem basicamente os mesmos elementos constituintes, suas propriedades e aplicações são completamente diferentes.

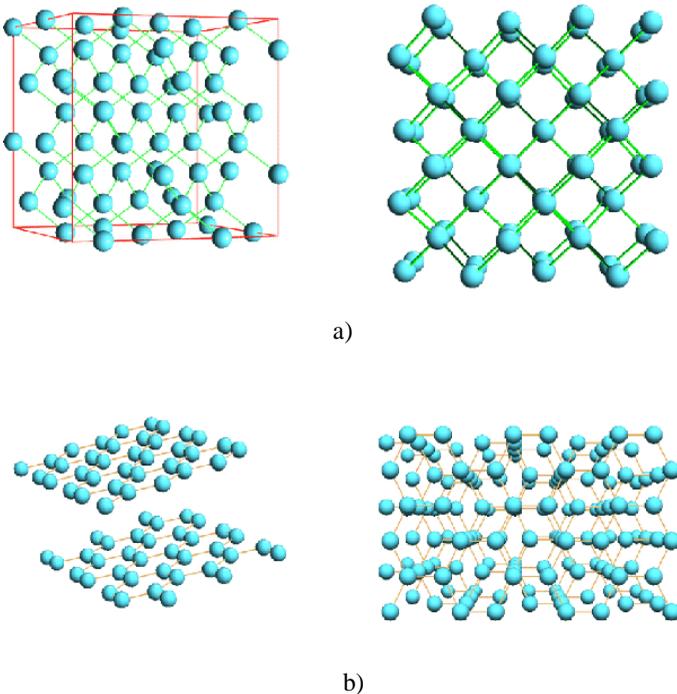


Figura 2 – Estruturas cristalinas de Carbono: a) Diamante; b) Grafite.

Os revestimentos a base de carbono, também denominados DLC, são hoje oferecidos em escala industrial e vêm sendo utilizados para reduzir o atrito e desgaste, mesmo sob condições de aplicação a seco (Erdemir, 2004).

A capacidade do Carbono em formar compostos diferentes está ligada aos tipos de ligações híbridas  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  que este elemento pode fazer (Robertson, 2001).

Na configuração  $sp^3$ , os quatro elétrons da camada de valência de um átomo de carbono tendem a formarem ligações tetraédricas fortes, como ocorrem nos diamantes e em filmes de DLC.

Nos grafites, ocorre a configuração  $sp^2$ , onde três dos quatro elétrons da camada de valência formam ligações trigonais em um plano (Robertson, 2001).

A figura 3 apresenta os tipos de ligações do carbono.

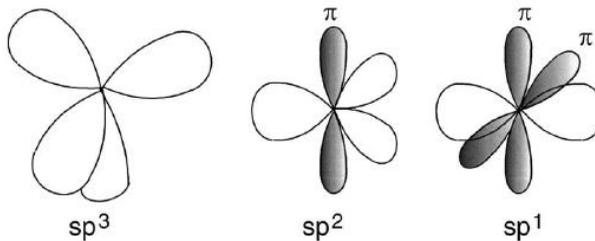


Figura 3 – Representação de ligações  $Sp^3$ ,  $Sp^2$  e  $Sp^1$ .

Os revestimentos a base de Carbono variam muito em suas propriedades de acordo com a proporção de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$ . Da mesma forma, a presença de Hidrogênio e de elementos de liga apresenta papel fundamental nas propriedades destes revestimentos.

O comportamento tribológico de filmes de carbono depende ainda das características químicas e estruturais obtidas através de diferentes técnicas de deposição do revestimento (Erdemir, 2004).

Um diagrama de fases ternário foi proposto por Robertson (Robertson, 1998) onde os filmes de DLC estão dispostos de acordo com o teor de hidrogênio e a relação de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , como mostra a figura 4.

O aumento da porção de ligações híbridas  $sp^3$  confere aos revestimentos de DLC características similares as do Diamante (ligações híbridas  $sp^3 > 85\%$ ). Estes revestimentos são denominados Carbono amorfo tetragonal ou ta-C.

Por sua vez, o aumento da porção de ligações híbridas  $sp^2$  confere ao revestimento características similares ao Grafite, e é denominado de Carbono amorfo ou a-C.

A incorporação de teores variados de Hidrogênio (Hidrogenação) no revestimento permite a variação de estruturas químicas e facilita a fabricação do revestimento. Tais revestimentos são mais comuns e denominados de Carbono amorfo hidrogenado ou Carbono tetragonal amorfo hidrogenado, a-C:H ou ta-C:H respectivamente (Erdemir, 2004, Robertson, 2002).

Os filmes não hidrogenados possuem teores de Hidrogênio menores que 1%. Por sua vez, os filmes hidrogenados podem apresentar até 50% de Hidrogênio (Grill, 1999).

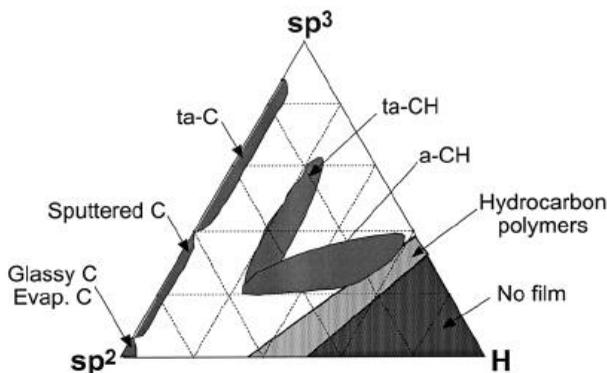


Figura 4 – Diagrama de fases ternário proposto por Robertson, J., 1998.

A figura 5 apresenta a estrutura química de um revestimento de DLC do tipo a-C:H.

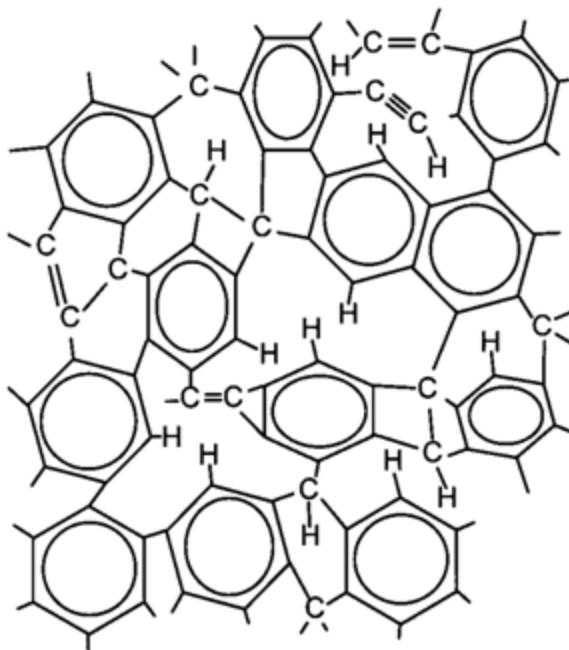


Figura 5 – Estrutura química do DLC, (Diamond-Like Carbon, 2010).

Robertson (Robertson, 2002) definiu o DLC como “uma forma metaestável de carbono amorfo com significantes proporções de ligações  $sp^3$ ”.

Em síntese, os revestimentos de DLC são filmes finos que podem variar muito em estruturas e composições. A estrutura do filme e suas propriedades também são determinadas pelo teor de hidrogênio e pela relação de ligações híbridas  $sp^2$  e  $sp^3$  que compõem suas estruturas. (Muratore e Voevodin, 1999), (Silva et. al., 1998).

Donnet (Donnet, 1998) propôs a modificação de algumas propriedades do DLC pela adição de elementos de liga como: B, Si, Cr, F, W e N, e outros metais.

Uma apresentação gráfica de diferentes tipos de DLC's e suas utilizações são demonstradas na figura 6, proposto pelo instituto Fraunhofer – IST (Institut für Schicht- und Oberflächentechnik) Instituto de revestimento de superfície e tecnologia.

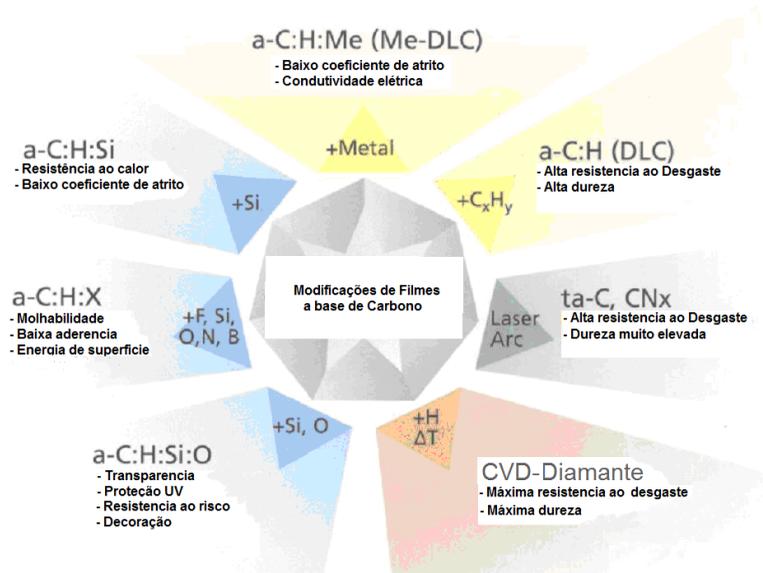


Figura 6 – Aplicações de DLC em função de suas estruturas e composições químicas. Instituto Fraunhofer – IST .

Segundo Edermir (Erdemir, 2004) a adição de Si ao DLC pode melhorar as propriedades de atrito e desgaste e tornar estes filmes altamente insensíveis a mudanças de umidade e temperatura. A adição de Cr e/ou W ao DLC aumenta a resistência à adesão sob condições de escorregamento lubrificado. Já os filmes de DLC contendo nitrogênio são atualmente utilizados em aplicações envolvendo discos rígidos de computadores, do inglês HDD - hard disk drive.

Todos os processos de deposição de DLC ocorrem em situações de não equilíbrio e caracterizam-se pela interação de espécimes energéticas de carbono com a superfície do substrato formando o filme, (Donnet e Erdemir, 2004).

### 2.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE DLC

Os revestimentos de DLC são possíveis de serem fabricados por diversos métodos de fabricação.

O método de fabricação pode ser definido considerando-se as necessidades de utilização do revestimento, sendo via laboratorial ou produção industrial (Robertson, 2002).

A deposição de revestimentos de DLC pode ser realizada por diversos métodos a baixas temperaturas e altas taxas de deposição utilizando-se processos de deposição química de fase vapor assistida por plasma (PACVD – *Plasma Assisted Vapor Deposition*), deposição por feixe de íons (IBD – *Ion-beam Deposition*), descarga DC (*Direct Current Discharge*) ou RF – Rádio Frequência, pulverização catódica – *Sputtering*, evaporação por feixe de elétrons – *Ion Plating*, e métodos de arco catódico (Liu, Erdemir e Meletis, 1996).

Todavia, a deposição de revestimentos tribológicos e lubrificantes sólidos podem requerer temperaturas de deposição que variam desde a temperatura ambiente até mais de 1000<sup>0</sup>C. Em alguns destes métodos as altas temperaturas de deposição podem causar transições indesejadas de fases, amolecimento do substrato e mudanças de forma (Donnet e Erdemir, 2004).

O processo de revestimento por CVD, deposição química de fase vapor, é uma tecnologia largamente utilizada pela indústria de revestimento devido à versatilidade de deposição de uma grande variedade de elementos e compostos com alto grau de pureza e perfeição.

Uma variação deste processo também conhecida por PACVD – (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) deposição química de fase vapor assistida por plasma, é uma das técnicas mais importantes usadas para deposição de filmes finos possibilitando uma grande variedade de materiais cristalinos e amorfos (Bunshah, 2001).

Nos corpos de prova deste estudo serão utilizados revestimentos de DLC aplicados por PACVD seguindo parâmetros e especificações comerciais. A opção de se utilizar este processo de deposição foi considerada com base no baixo custo para obtenção das amostras, estabilidade dimensional e agilidade de obtenção do revestimento junto ao fornecedor.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE DLC

Existem muitas técnicas para se caracterizar filmes de carbono como os revestimentos de Diamante e de DLC. Algumas técnicas são destrutivas e outras não-destrutivas.

A caracterização dos revestimentos pode apresentar aspectos físico-químicos, como: composição química, distribuição de fases, densidade, condutividade térmica, concentrações de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , teor de hidrogênio e presença de elementos de liga (Ferrari, 2008).

A caracterização mecânica permite conhecer propriedades importantes dos revestimentos de carbono como: dureza, módulo de elasticidade, tensões residuais, entre outros (Lemoine, 2008; Pauleau, 2008; Fontaine et al., 2008).

Dentre as técnicas de caracterização físico-químicas comumente usadas podem-se citar: Difração de Raio-X, Microscopia de Transmissão de Elétrons (TEM), Espectroscopia de perda de Energia de Energia de Elétrons (EELS) e Espectroscopia Raman (Ferrari, 2008).

A espectroscopia Raman em especial permite uma avaliação da maioria das propriedades do DLC de uma forma indireta. Assim, o item 2.5.1 será dedicado para a apresentação desta técnica. Outras técnicas pouco usuais nestes revestimentos também podem fornecer resultados importantes para a caracterização de DLC's.

Dentre as técnicas destrutivas de caracterização, algumas são muito utilizadas, como: Ensaio de Riscamento (*Scratch Test*) para determinar a adesividade do revestimento ao substrato; Ensaio de medição de calota esférica – *Calotest*, para medir a espessura do revestimento; Ensaio de inspeção metalografica da seção transversal, também para determinação da espessura do revestimento e identificação de fases presentes.

Algumas destas técnicas de caracterização destrutivas também serão abordadas de forma indireta no item 3 por permitirem a caracterização de espessura e rugosidade dos revestimentos.

#### **2.4.1 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman vem sendo usada extensivamente para detectar a estrutura de filmes de carbono e de diamante (Ferrari, 2008). Visto que esta técnica representa um eficiente método de caracterização não destrutiva de filmes de DLC (Casiraghi et al, 2005).

Os espectros Raman são sensíveis à perturbação da simetria de translação, como ocorre em pequenos cristais e, como tal, é particularmente útil na análise de desordem e formação de cristalitos em materiais DLC.

As variáveis que levam a alterações nos espectros são: o percentual de hidrogênio (%H); a razão entre ID/IG, onde ID é a intensidade do pico D (Desordem) e IG é a intensidade do pico G

(Grafite); a posição do pico G (pos-G) e a largura à meia altura da curva G (FWHM) (Scharf e Singer, 2002).

A figura 7 apresenta um espectro Raman onde são apresentadas as influências das ligações  $sp^3$  no deslocamento da banda G. Também é possível identificar a variação de desordem das cadeias através da intensidade do pico na banda D.

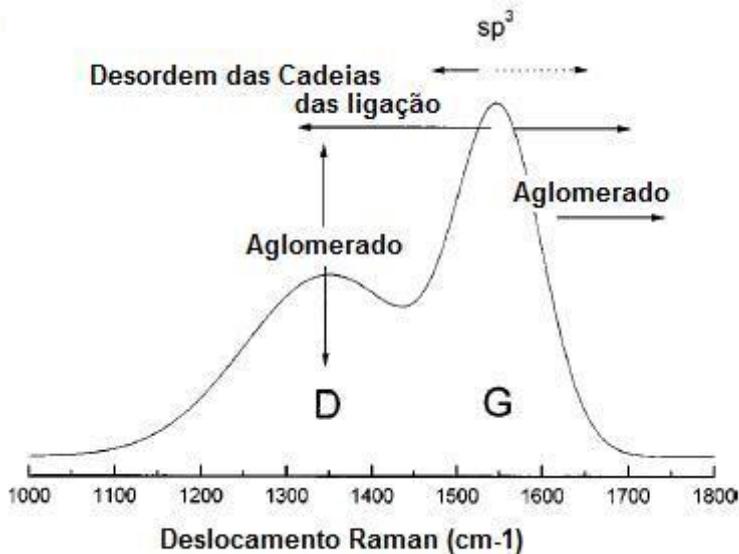


Figura 7 – Espectro Raman, (Ferrari e Robertson, 2005).

Casiraghi et al (Casiraghi et al, 2005) mostraram em seus estudos que os revestimentos de DLC apresentam centralização da banda D em torno de  $1360\text{ cm}^{-1}$  e G em torno de  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Tais incidências funcionam como uma identidade do DLC e permitem identificar aspectos importantes do revestimento, como: a relação das intensidades ID/IG; alterações estruturais decorrentes da degradação do revestimento, etc.,.

A correlação do percentual de hidrogênio no filme de DLC proposta por Casiraghi et al (Casiraghi et al, 2005) é baseada na inclinação da linha de base do espectro Raman, que aparece devido à fotoluminescência do hidrogênio utilizando o laser de 514nm. A equação de correlação do percentual de Hidrogênio é dada por:

$$H(\text{at}\%) = 21,7 + \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad \text{eq. [ 1 ]}$$

Onde  $m$  é a inclinação (coeficiente angular de uma reta) do espectro entre  $1050$  e  $1800 \text{ cm}^{-1}$ .

Os revestimentos de carbono podem apresentar diversos defeitos em sua estrutura, assim como sofrer alterações devido a fenômenos triboquímicos.

Ferrari e Robertson (Ferrari e Robertson, 2000) concluíram em seus estudos que o espectro Raman do DLC depende de fatores como:

- (1) Aglomerações de fase  $sp^2$ ,
- (2) desordem das ligações,
- (3) presença de anéis ou cadeias  $sp^2$ , e
- (4) relação  $sp^2/sp^3$ .

Estes autores desconsideraram o efeito do hidrogênio e concluíram que a forma do espectro é afetada por estes fatores em um efeito chamado de “Trajetória de Amorfização”, que ocorre em três etapas indo do Grafite para o ta-C (ou Diamante) como apresentado na figura 8.

No esquema proposto por Ferrari e Robertson (Ferrari e Robertson, 2000) verificam-se a transição do carbono em função da posição G e da relação ID/IG.

Os estágios mencionados são apresentados a seguir:

- (1) Grafite → Grafite nanocristalino (nc-G),
- (2) Grafite nanocristalino (nc-G) → Carbono amorfo (a-C), e
- (3) Carbono amorfo (a-C) → Carbono tetragonal amorfo (ta-C)

O esquema da figura 8 sugere ainda que as mudanças no espectro Raman não sejam coordenadas pelo aumento de  $sp^3$ , mas sim pela evolução de aglomerados  $sp^2$ .

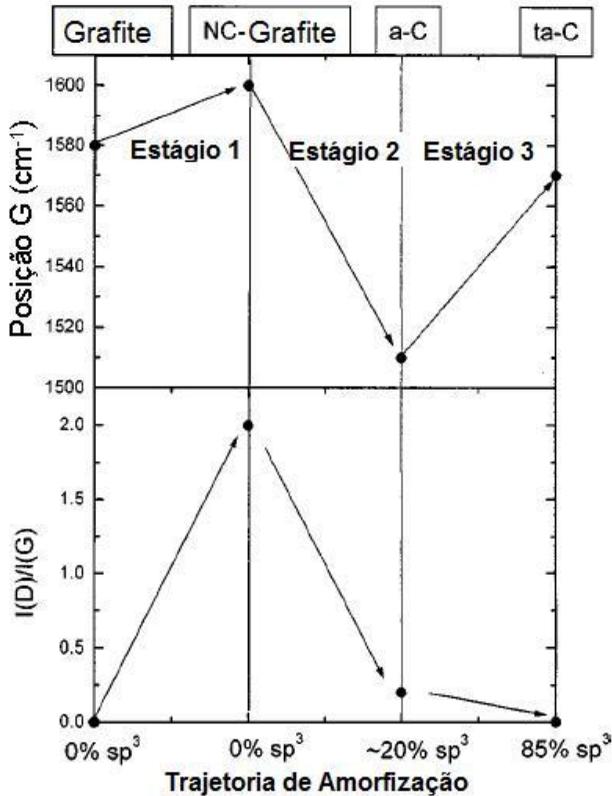


Figura 8 – Trajetória de Amorfização, (Ferrari e Robertson, 2000).

## 2.4.2 Tribologia de Filmes de Diamante

Segundo Bowden e Young (Bowden e Young, 1951) os baixos valores de coeficiente de atrito dos diamantes se devem a sua natureza fortemente inerte ou muito passiva nas interfaces de contato em deslizamento.

Especificamente foi proposto que o baixo coeficiente de atrito dos diamantes estava associado com a falta de forças adesivas entre as

superfícies do diamante e a do contato. Gases adsorvidos da atmosfera, como Hidrogênio, Oxigênio e moléculas de água, poderiam atacar e passivar as ligações incompletas de Carbono na superfície dos diamantes e então levar a redução de adesão e/ou atrito. Esta hipótese de mecanismo de baixo atrito dos diamantes persistiu por um longo tempo.

Estudos mais recentes confirmaram que o coeficiente de atrito de diamantes contra diamantes exposto a atmosfera de ar aberto está entre de 0,02 e 0,05. O chamado “atrito super baixo” ocorre porque quando todos os átomos de carbono estejam totalmente passivados, a superfície fica quimicamente muito inerte, causando uma interação muito pequena com o material do contracorpo durante o deslizamento (Erdemir, 2004).

De forma contrária, quando testado em ultra alto vácuo, o coeficiente de atrito do diamante aumenta até uma ordem de grandeza comparado com resultados obtidos em atmosfera ambiente (Miyoshi et al, 1993).

Hayward e Field (Hayward e Field, 1987), Miyoshi et al (Miyoshi et al, 1993), Dugger, Peebles e Pope (Dugger, Peebles e Pope, 1992) e Chandrasekar e Bhushan (Chandrasekar e Bhushan, 1992) confirmaram que quando testados em ambientes ultra-limpos e ultra-secos, ou seja, alto vácuo ou em altas temperaturas ambientes, as superfícies do diamante em deslizamento exibem altos atrito e desgaste, principalmente porque os contaminantes da superfície são dissociados ou removidos mecanicamente e conseqüentemente não estão disponíveis para passivar as ligações sigma incompletas das superfícies.

Conhecendo o papel crítico que as ligações incompletas desempenham no atrito, alguns pesquisadores como Miyake et al (Miyake et al, 1995), Smentkowski et al (Smentkowski et al, 1996 e 1997) e Molian, Janvrin e Molian (Molian, Janvrin e Molian, 1993) desenvolveram meios mais efetivos para passivar os filmes de Carbono, como por exemplo, átomos de Flúor, e então atingir coeficiente de atrito e desgaste extremamente baixos.

Dugger, Peebles e Pope (Dugger, Peebles e Pope, 1992) mostraram que quando os gases adsorvidos na superfície do diamante são removidos das interfaces em contato, por aquecimento, o coeficiente de atrito aumenta rapidamente, as ligações incompletas da superfície são reativadas e permitem formar ligações de forte adesão com os átomos da superfície do material de contracorpo.

Inversamente, se a superfície de diamante é exposta a contaminantes gasosos ou contra ar aberto, o coeficiente de atrito cai, porque ocorre repassivação das ligações incompletas da superfície.

Li et al (Li et al, 2006) comprovaram em seus estudos que o coeficiente de atrito e o comportamento de desgaste de filmes de DLC estão fortemente relacionados com as interações químicas entre o filme e moléculas de oxigênio, corroborando os resultados de outros autores.

Em síntese, os revestimentos de carbono vêm sendo utilizados industrialmente e academicamente como uma forma de reduzir as perdas por atrito e desgaste. Normalmente, fornecedores industriais disponibilizam uma gama enorme de revestimentos, composições e técnicas de deposição. Entretanto, é uma prática comum aplicar revestimentos de DLC em substratos duros de modo a eliminar o efeito comumente chamado de “Casca de Ovo”. Tal efeito ocorre em função das diferenças entre as propriedades do revestimento, muito duro, e do substrato, muito mole. Assim, a aplicação de DLC em substratos moles apresenta-se como uma alternativa pouco explorada, e em muitos casos inviabiliza algumas aplicações industriais.

Soluções tribológicas envolvendo revestimentos duros e substratos moles, normalmente, tentem a não apresentarem resultados adequados às especificações de durabilidade de máquinas e equipamentos.

Geralmente, a solução ideal tende a utilizar um substrato mais duro possível, de modo a facilitar o atendimento dos objetivos (redução de desgaste e atrito) com a utilização de revestimentos duros.

O presente trabalho se propõe a estudar o comportamento de revestimentos de DLC aplicado sobre substratos moles, normalmente utilizados na indústria de refrigeração e identificar a influencia da utilização de atmosferas de gases refrigerantes no comportamento tribológico do revestimento. Para minimizar o efeito das diferenças de dureza dos materiais será utilizando uma estrutura multifuncional, com um revestimento intermediário de Nitreto de Cromo (CrN) entre o substrato e o DLC.



### 3. CAPITULO II – METODOLOGIA.

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na caracterização dos materiais a serem estudados, assim como os métodos de caracterização empregados.

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

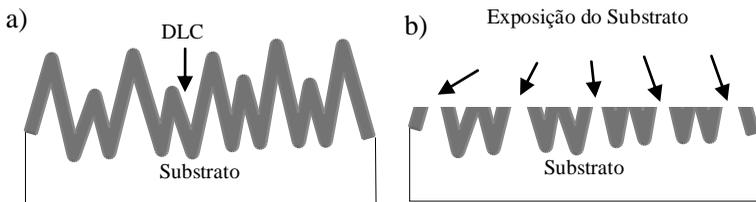
##### 3.1.1 Substrato

Considerando-se que o contato entre as superfícies a serem estudadas (DLC x Contra corpo) ocorre no pico das asperezas, em revestimentos duros aplicados em superfícies rugosas geralmente verifica-se desgaste prematuro do revestimento, pelo efeito da concentração de tensões no pico das asperezas.

A figura 9 apresenta um esquema do efeito da rugosidade no comportamento tribológico de revestimentos de DLC.

Em superfícies rugosas os bandos das asperezas são removidos pelo contato promovido contra o contracorpo levando a remoção do revestimento deixando exposto o substrato, e eliminando o efeito autolubrificante do revestimento. Em contrapartida, quando o revestimento de DLC é aplicado a superfícies menos rugosas, ocorre um aumento da área aparente de contato entre o revestimento e contracorpo, reduzindo as tensões de contato e promovendo uma distribuição das cargas sem a presença de desgaste prematuro do revestimento.

Rugosidade elevada



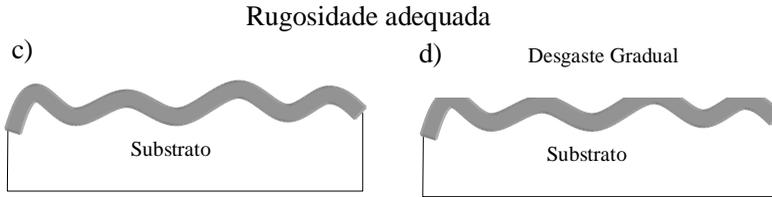


Figura 9 – Ilustração do efeito da rugosidade no desgaste do revestimento.

a) Rugosidade elevada, estado inicial. b) Rugosidade elevada, apresentando desgaste prematuro devido a contato no topo das asperezas e exposição do substrato. c) Rugosidade adequada, estado inicial. d) Rugosidade adequada, apresentando desgaste gradual devido à maior área efetiva de contato sem exposição do substrato.

Como substrato para os corpos de prova foram utilizados discos de aço SAE 1020 retificados com rugosidade média superficial ( $S_a$ ) de  $\leq 0,3 \mu\text{m}$  e posteriormente lapidados para obtenção de rugosidade  $S_a \leq 0,1 \mu\text{m}$ . Os parâmetros de rugosidades aplicados foram obtidos são comumente utilizados em processos de fabricação de componentes mecânicos para compressores herméticos. Assim, optou-se por manter tais parâmetros de maneira a utilizar corpos de prova mais próximos da realidade de fabricação de componentes finais para compressores.

A rugosidade foi medida através de interferometria óptica e estabelecida em comum acordo com o fornecedor do revestimento de DLC de modo a garantir uma melhor adesividade do filme junto ao substrato e evitar desgaste prematuro do revestimento.

A geometria dos corpos de prova foi estabelecida com base no dispositivo de fixação do tribometro, seguindo as dimensões apresentadas na figura 10.

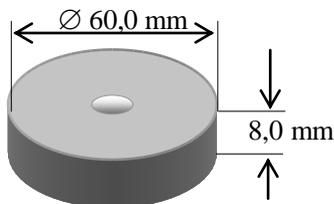


Figura 10 – Ilustração esquemática do corpo de Prova.

### 3.1.2 Revestimentos de DLC

Considerando as aplicações tribológicas e materiais envolvidos a serem estudados no presente trabalho, optou-se pela utilização de uma combinação entre dois revestimentos, DLC + CrN.

Esta configuração apresenta um revestimento multifuncional que combina o baixo coeficiente de atrito do DLC com o aumento da resistência a pressão de contato do CrN. A figura 11 apresenta um esquema do revestimento com suas respectivas funções.

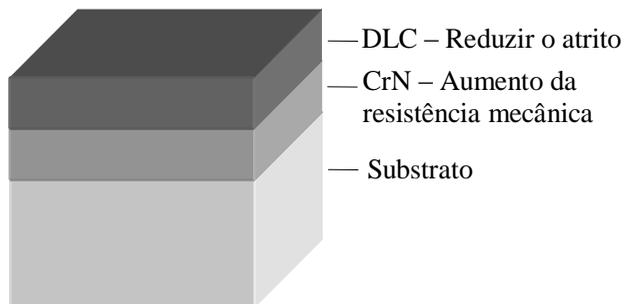


Figura 11 – Representação esquemática do revestimento multifuncional.

As espessuras do revestimento foram estabelecidas em comum acordo com o fornecedor do revestimento. Para o revestimento de DLC foi especificado uma espessura de  $\geq 1,0 \mu\text{m}$ . Para o revestimento de CrN foi especificado uma espessura de  $\geq 3,0 \mu\text{m}$ .

As amostras foram revestidas em um único lote de tratamento, de modo a evitar variações de deposição, composição química e estruturas que pudessem interferir nos resultados tribológicos.

O revestimento de DLC foi depositado em um fornecedor comercial seguindo seus próprios parâmetros de deposição bem como especificações de composição do filme. Entretanto, o revestimento de DLC utilizado neste estudo é do tipo a-C:H com incorporação de Silício.

Este revestimento foi depositado por um processo de PACVD (Deposição química de fase vapor assistido por plasma) devido a facilidade de obtenção do revestimento e reconhecidas qualidades de cobertura deste processo.

O revestimento de suporte mecânico, CrN, foi depositado previamente ao DLC através de um processo de PVD (Deposição física de fase vapor) seguindo os parâmetros do mesmo fornecedor de revestimentos.

Todos os parâmetros de deposição (temperaturas, pressões, concentrações de gases e tempos de deposição) foram ajustados e controlados pelo fornecedor sem o acesso a estes parâmetros devido à propriedade intelectual do mesmo.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1. Caracterização Físico-química

#### 3.2.1.1 Caracterização Tribológica

Foram realizados ensaios tribológicos utilizando um microtribometro UMT – 1 fabricado pela CETR (*Center for Tribology Co.*) instalado junto ao laboratório de materiais da empresa Whirpool S.A. – Unidade de Compressores Embraco. O equipamento permite a realização de ensaios de desgaste por deslizamento linear de movimento recíproco em uma geometria de contato do tipo esfera-plano.

Na parte superior do equipamento uma esfera é engastada de forma a não permitir o movimento de rolamento da mesma sobre as amostras. Tanto a frequência quanto o deslocamento linear sobre a amostra podem ser controlados durante o ensaio de modo a facilitar a realização de diferentes tipos de experimentos.

Todos os dados dos ensaios são coletados simultaneamente e armazenados para posteriores tratamentos e análise gráfica.

Um esquema da geometria de contato utilizado na caracterização tribológica é apresentado na figura 12.

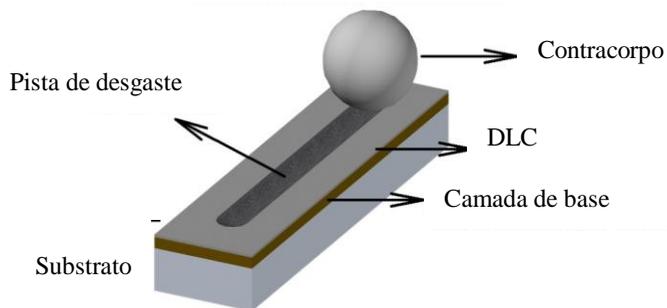


Figura 12 – Representação esquemática da geometria de contato dos ensaios tribológicos.

Neste equipamento foram realizados dois tipos de ensaios;

- a) Ensaios de durabilidade
- b) Ensaios de taxa de desgaste

Nos ensaios de durabilidade foram identificadas as cargas máximas para o desgaste total do revestimento de DLC, identificados pelo aumento do coeficiente de atrito acima de valores 0,2 e resistência de contato  $\leq 50$  kOhm. Ou seja, momento de transição entre o revestimento de DLC e revestimento de suporte mecânico de CrN.

Este ensaio segue a metodologia proposta por De Mello e Binder (De Mello e Binder, 2006) que prevê a aplicação de cargas constantes e incrementais em intervalos de tempos previamente definidos, permitindo-se identificar a durabilidade de diferentes tipos de revestimentos em função de uma “Carga Normal Crítica”.

Através desta metodologia é possível identificar o momento exato de transição entre o revestimento de DLC e substrato, através da medição do coeficiente de atrito que apresenta uma elevação dos valores a níveis muito maiores que o coeficiente de atrito do DLC (normalmente

entre 0,003 a 0,5). Esta elevação indica que o contato entre corpo e contra corpo deixa de ser estabelecido entre o revestimento de DLC (corpo) e o contra corpo para ser estabelecido entre o revestimento de suporte mecânico e/ou pelo substrato e contra corpo. Como o coeficiente de atrito destes materiais é geralmente maior que do DLC o coeficiente de atrito sobe repentinamente e permanece em patamares mais elevados que para o regime de trabalho com o DLC.

A figura 13 apresenta um gráfico com a metodologia do ensaio de durabilidade.

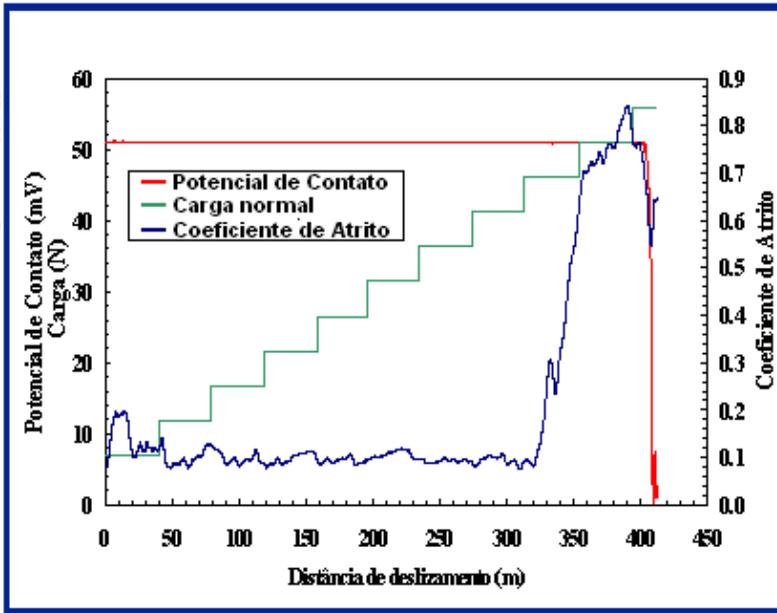


Figura 13 – Ensaio de durabilidade proposto por De Mello e Binder, 2006.

Adicionalmente, também é monitorado a resistência de contato ou o potencial de contato, kOhm ou mV, respectivamente. Este parâmetro é meramente indicativo e pode variar de acordo com a composição química do revestimento de DLC, estrutura do revestimento e disposição de revestimentos intermediários e condutividade elétrica dos mesmos.

Em casos de experimentos com revestimentos isolantes elétricos, a resistência de contato cai abruptamente com a remoção total do revestimento. Em algumas situações, a resistência de contato apresenta redução gradual em estágios iniciais de ensaio, devido às naturezas físico-químicas do revestimento em análise.

Como linha de corte dos ensaios de durabilidade estabeleceu-se a combinação de dois parâmetros:

- coeficiente de atrito  $\geq 0,2$ ;
- resistência de contato  $\leq 50$  kOhm.

Estes parâmetros foram ajustados de acordo com as características do micro-tribometro UMT – 1, utilizado nestes experimentos e visam a acompanhar a evolução dos experimentos do modo a interrompê-los automaticamente quando ambos são atingidos.

Outros parâmetros de ensaio também foram ajustados para a execução de todos os ensaios tribológicos. São estes:

- Deslocamento sobre a amostra: 5 mm
- Frequência: 2 Hz
- Pelo menos 3 ensaios com resultados repetitivos para cada condição atmosférica;
- Uma superfície de DLC e do contra corpo virgem a cada ensaio;
- Limpeza das superfícies a serem ensaiadas (corpo e contra corpo) em banho de ultra-som com solvente Hexano por 5 minutos.
- Temperatura ambiente:  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- Umidade relativa: 50%.

Foram realizados experimentos em duas condições atmosféricas para os ensaios finais, como seguem:

- Atmosfera de gás refrigerante HC600a
- Atmosfera de gás refrigerante HFC134a

Entretanto, foram realizados ensaios preliminares com os mesmos parâmetros descritos acima, porém em atmosfera de ar ambiente (umidade relativa de aproximadamente 50%), que são apresentados no item 4.2.

As cargas normais utilizadas para todos os ensaios de durabilidade (preliminares e finais) foram aplicadas em 26 estágios de 15 minutos cada, apresentadas na tabela 3. Sendo a carga inicial de 10,8 N e a final de 60,8 N, aplicadas automaticamente pelo tribometro e registradas a uma frequência de 0,1 Hz.

**Tabela 3 – Cargas normais dos ensaios de durabilidade**

| <b>Estágios</b> | <b>Carga Normal [ N ]</b> | <b>Tempo [ min. ]</b> |
|-----------------|---------------------------|-----------------------|
| Estagio – 1     | 10,8                      | 15                    |
| Estagio – 2     | 12,8                      | 15                    |
| Estagio – 3     | 14,8                      | 15                    |
| Estagio – 4     | 16,8                      | 15                    |
| Estagio – 5     | 18,8                      | 15                    |
| Estagio – 6     | 20,8                      | 15                    |
| Estagio – 7     | 22,8                      | 15                    |
| Estagio – 8     | 24,8                      | 15                    |
| Estagio – 9     | 26,8                      | 15                    |
| Estagio – 10    | 28,8                      | 15                    |
| Estagio – 11    | 30,8                      | 15                    |
| Estagio – 12    | 32,8                      | 15                    |
| Estagio – 13    | 34,8                      | 15                    |
| Estagio – 14    | 36,8                      | 15                    |
| Estagio – 15    | 38,8                      | 15                    |
| Estagio – 16    | 40,8                      | 15                    |
| Estagio – 17    | 42,8                      | 15                    |
| Estagio – 18    | 44,8                      | 15                    |
| Estagio – 19    | 46,8                      | 15                    |
| Estagio – 20    | 48,8                      | 15                    |
| Estagio – 21    | 50,8                      | 15                    |
| Estagio – 22    | 52,8                      | 15                    |
| Estagio – 23    | 54,8                      | 15                    |
| Estagio – 24    | 56,8                      | 15                    |
| Estagio – 25    | 58,8                      | 15                    |
| Estagio – 26    | 60,8                      | 15                    |

Para a determinação da taxa de desgaste foram realizados ensaios tribológicos com duração de 1 hora e aplicação de carga normal constante de 10,8 N.

Nestes ensaios os objetivos são provocar um desgaste gradual do DLC, estabelecer o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste do revestimento nas diferentes atmosferas.

Para permitir a utilização de gases refrigerantes, um sistema de enclausuramento da atmosfera foi desenvolvido de forma a minimizar a

contaminação da atmosfera onde os ensaios são realizados. Este sistema consiste em uma câmara confeccionada em látex flexível que permite o ajuste adequado aos suportes do tribômetro sem interferir nas cargas aplicadas, como apresentado esquematicamente na figura 14.

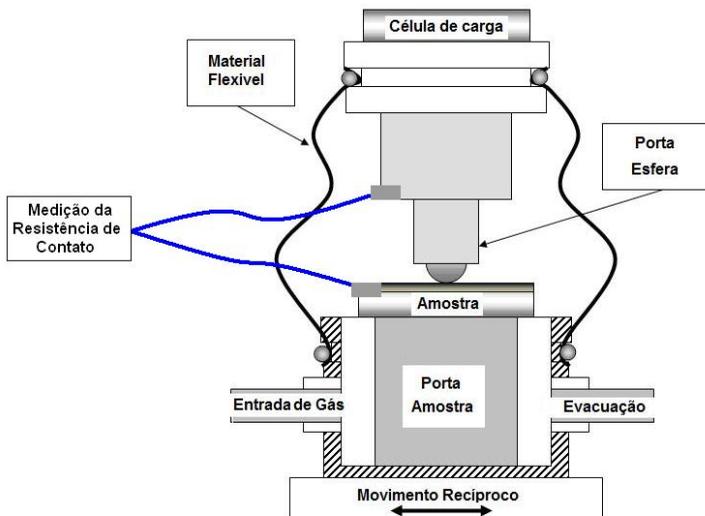


Figura 14 – Representação esquemática da câmara de controle de gases.

Para a execução dos ensaios com gases refrigerantes um procedimento de lavagem atmosférica foi desenvolvido de modo a eliminar contaminações na atmosfera de ensaio, uma vez que a câmara não apresenta hermeticidade suficiente para se realizar um vácuo adequado.

Este procedimento consiste em ligar uma bomba de vácuo na linha de evacuação da câmara e intercalando-se fluxos de gases refrigerantes para arrastar e expurgar impurezas de dentro da mesma. Após a evacuação, a câmara é insuflada com o respectivo gás refrigerante e mantida com pressão positiva durante todo o ensaio. Devido a falta de hermeticidade da câmara, que não permite manter a pressão interna constante, o controle da pressão interna é realizado através de um rotâmetro. Este rotâmetro, por sua vez, mantém o fluxo gasoso evitando novas contaminações por infiltração de umidade da atmosfera.

Um esquema do sistema de evacuação da câmara é apresentado na figura 15.

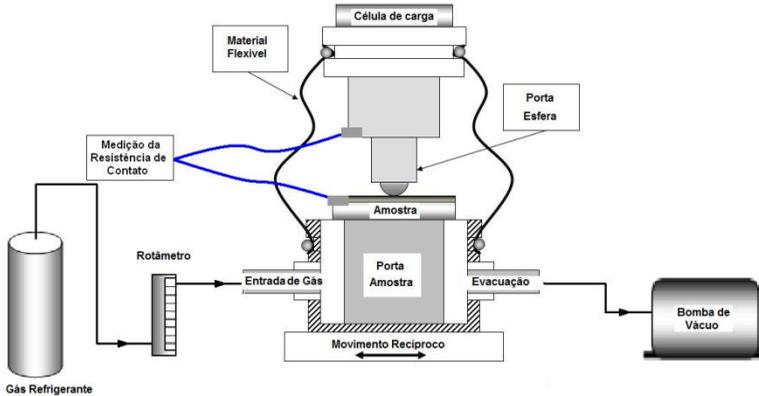


Figura 15 – Ilustração esquemática do sistema de evacuação e alimentação de gases refrigerantes.

Durante a realização dos ensaios tribológicos preliminares, foram necessárias algumas mudanças de material e diâmetro do contra corpo. Estas mudanças foram realizadas para adequar os parâmetros de ensaio e evitar o desgaste prematuro do DLC em função de aplicação de carga elevada.

De modo a garantir a mesma severidade em cada ensaio e permitir a comparação entre diferentes materiais e diâmetros das esferas, a pressão de contato máxima  $P_o$  foi calculada segundo Hertz, conforme a equação 2.

$$P_o = \frac{1}{\pi} \left( \frac{6WEr^2}{R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{eq. [ 2 ]}$$

Onde:

Po = Pressão de contato

W = Carga normal

E' = Modulo de elasticidade dos materiais

R = Raio do contracorpo

### 3.2.1.2. Taxa de desgaste

A taxa de desgaste dos corpos de prova foi calculada considerando-se a equação proposta de Taube e Bewilogua (Taube e Bewilogua, 2001 APUD Holmberg e Matthews, 1994), onde a medida de desgaste do sistema pode ser determinada pela porção volumétrica do desgaste do revestimento seguindo-se a equação 3:

$$w = \frac{V}{s \cdot F_n} \left[ \frac{10^{-6} \text{ mm}^3}{\text{m} \cdot \text{N}} \right] \quad \text{eq. [3]}$$

Onde:

w = Taxa de desgaste

V = Volume de desgaste do revestimento ou do contracorpo;

s = Distância de escorregamento

F<sub>n</sub> = Carga normal

Para o estabelecimento do volume desgastado as amostras foram analisadas via interferometria óptica, utilizando-se um interferômetro Wyko - NT1100. O cálculo volumétrico foi realizado através do software Vision<sup>®</sup> acoplado ao interferômetro, onde a imagem da topografia da superfície das pistas de desgaste foi obtida.

Como o interferômetro varre toda a superfície da amostras desde o pico mais elevado até o vale mais profundo, uma imagem tridimensional da pista de desgaste é gerada. Esta imagem por sua vez, permite a integração do volume desgastado.

A figura 16a apresenta um exemplo de uma imagem topográfica em 3D de uma pista de desgaste. No centro desta imagem identifica-se a pista de desgaste formada após o ensaio tribológico. Na figura 16b é apresentado um perfil 2D da seção transversal da pista indicada na figura 16a.

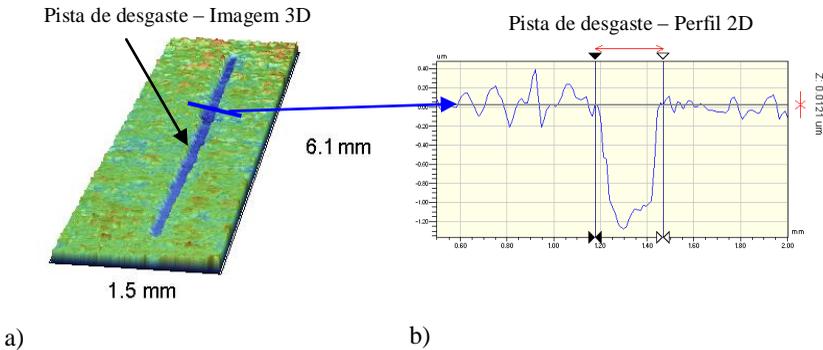


Figura 16 – Imagem de uma topografia de superfície.

a) Pista de desgaste obtida por interferometria óptica;

b) Representação gráfica da secção transversal da pista de desgaste.

Como contra corpos para os ensaios tribológicos, foram utilizados esferas de WC/Co e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como apresentados na tabela 4. As esferas de WC/Co foram utilizadas somente nos ensaios preliminares, pois era esperado que a utilização de um contra corpo de maior dureza apresentasse menor taxa de desgaste. Posterior, verificou-se que a dureza do material desta esfera provocou desgaste acentuado do DLC, inviabilizando a continuidade dos ensaios. Os resultados serão apresentados no item 4.2.

**Tabela 4 – Contra corpo utilizados nos ensaios tribológicos**

| Material                | Raio C.Corpo (mm) |
|-------------------------|-------------------|
| WC/Co                   | 2,000             |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ | 2,381             |

A taxa de desgaste do contra corpo foi calculada medindo-se o diâmetro da calota esférica provocada pelo desgaste do contra corpo. Foram realizadas um média aritmética de 2 medidas transversais da marca de desgaste em cada esfera utilizada como contra corpo. Estas médias, uma para cada ensaio, foram utilizadas para uma média geral dos ensaios em cada atmosfera para minimizar erros de medição e de cálculos matemáticos.

Para permitir esta medição foi assumido o nivelamento da superfície da esfera após os ensaios de desgaste.

Os cálculos para obtenção do volume da calota esférica foram realizados seguindo a norma ASTM G99-95 - *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*.

As figuras 17a à 17d apresentam esquematicamente, o método utilizado para obtenção de cada medição da seção transversal da calota esférica, e posterior método de tratamento das imagens obtidas em cada medição, considerando-se as equações 4, 5 e 6.

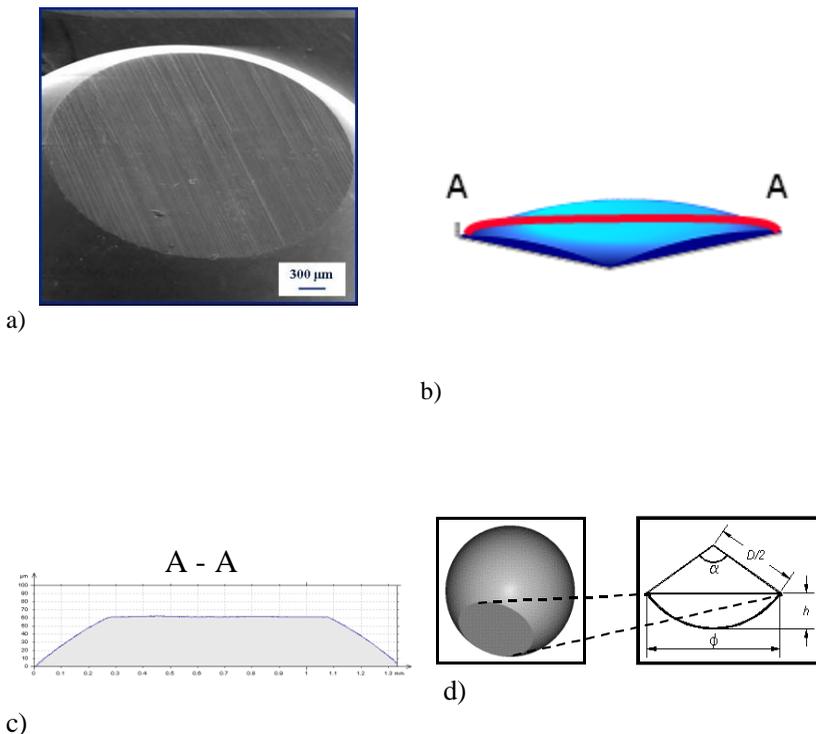


Figura 17 – Volume da Esfera.

a) Imagem da calota esférica; b) Imagem 3D da calota esférica; c) representação gráfica da calota esférica; d) parâmetros de medição da calota esférica.

$$Vol = \left(\frac{\pi \cdot h}{6}\right) \cdot \left[\frac{3}{4} \phi^2 + h^2\right] \quad \text{Eq. 4}$$

$$h = \frac{\phi}{2} \operatorname{tg} \left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad \text{Eq. 5}$$

$$\alpha = 2 \cdot a \cdot \text{sen} \left( \frac{\phi^2}{D} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

onde:

$\emptyset$  = diâmetro da marca do desgaste,  
 h = altura da calota esférica  
 D = diâmetro da esfera.

### 3.2.1.3. Caracterização Metalográfica

As amostras foram preparadas por metalografia da secção transversal e observadas via microscópio óptico ZEISS Axioskop para medição da espessura do revestimento de DLC, segundo a norma ASTM B487 - 85(2007).

Para permitir a visualização microscópica dos revestimentos, as amostras foram previamente envolvidas em uma lâmina de cobre de espessura de 0,1 mm e posteriormente embutidas com resina epóxi para preparação metalografica Durofast® - Struers.

Este procedimento foi necessário para evitar a fragmentação do revestimento durante as etapas preparação metalografica.

Após embutimento, as amostras foram lixadas e polidas em uma seqüência de lixas de Carbetto de Silício com granulometria 100, 200, 400, 600 e 1000. O polimento foi realizado utilizando-se solução aquosa de diamante em suspensão Dia-Pro® - Struers de 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Foram realizadas medições em três seções uma amostra do lote utilizado nos ensaios tribológicos, uma vez que a medição da secção transversal é um processo de análise destrutivo e a medição de todas as amostras inviabilizaria a utilização das mesmas no tribômetro.

### 3.2.1.4. Caracterização Topográfica

A caracterização topográfica dos corpos de prova foi realizada via interferometria de luz branca em um interferômetro WYKO – NT1100 instalado junto ao laboratório de materiais da Whirlpool SA – Unidade de compressores Embraco. Utilizou-se o software Vision® 4.2 que acoplado ao interferômetro, permitiu tanto a obtenção das imagens quanto o tratamento dos dados e também o estabelecimento do volume desgastado nas amostras após os ensaios tribológicos.

As amostras foram caracterizadas antes do revestimento com DLC para garantir o atendimento dos requisitos de rugosidade e

acabamento superficial e após o revestimento de DLC, para identificar possíveis alterações superficiais após o revestimento das mesmas.

Após cada ensaio de durabilidade, as pistas de desgaste foram analisadas via interferometria para identificar possíveis danos nas interfaces de contato, como: fragmentação do revestimento, deformação plástica do substrato e/ou deposição de tribocamadas.

Para a determinação do volume desgastado, foram medidas todas as pistas de desgaste dos ensaios tribológicos de taxa de desgaste. O volume total desgastado foi calculado como, sendo a porção de material removida dentro da pista de desgaste para todos os ensaios. Os dados foram coletados e uma média aritmética de no mínimo três ensaios foi realizada para cada atmosfera. A taxa de desgaste foi considerada como sendo o valor médio do volume desgastado função do tempo de execução do ensaio e da carga normal aplicada, como descrito no item 3.2.1.2 - Taxa de desgaste.

#### 3.2.1.5. Caracterização Superficial

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura – MEV marca Phillips XL30 instalado junto ao laboratório de materiais da empresa Whirlpool S.A. – Unidade de Compressores Embraco e do microscópio eletrônico de varredura - MEV marca Jeol JSM-6390LV instalado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC para as caracterizações de superfície dos corpos de prova e contra corpos utilizados antes e após ensaios tribológicos realizados.

Foram realizadas análises visuais das superfícies das amostras para identificar imperfeições e defeitos antes dos ensaios tribológicos, bem como, da seção transversal de uma fratura da amostra. Com esta análise foi possível identificar aspectos estruturais dos revestimentos, de CrN (revestimento de suporte mecânico) e de DLC.

As caracterizações químicas via EDS foram realizadas utilizando-se uma microsonda Noran de 1,33 keV de resolução.

Para as análises químicas das pistas de desgaste, as amostras foram isoladas em papel com inibidor volátil de Oxidação, Papel VCI – *Volatile Corrosion inhibitor*.

Todas as pistas de desgaste foram analisadas para identificação de degradações e deposições de tribocamadas. Sendo que, amostras alterações químicas significativas foram selecionadas para a realização de mapeamento químico elementar nas pistas de desgaste.

Os contra corpos foram analisados após a realização dos ensaios tribológicos, de modo a identificar a formação de resíduos e deposição de tribocamadas.

### 3.2.1.6. Espectroscopia Raman

Nestes experimentos foi utilizado um instrumento Renishaw InVia com laser de íon de  $\text{Ar}^+$ , fonte monocromática de 514 nm e aumentos de 5x e 20x instalado junto ao LabMat – Laboratório de Materiais do departamento de Ciência e Engenharia dos Materiais da UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina.

Todas as pistas de desgaste das amostras e contra corpos utilizados nos ensaios tribológicos foram analisadas via espectroscopia Raman para identificar alterações e degradações no DLC, bem como transferência do revestimento para o contra corpo.

## 4. CAPITULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

Os corpos de prova foram caracterizados via metalografia da seção transversal, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura – MEV.

A figura 18 apresenta uma imagem da seção transversal do corpo de prova onde verifica-se o substrato e os revestimentos de Nitreto de Cromo (CrN) e DLC.

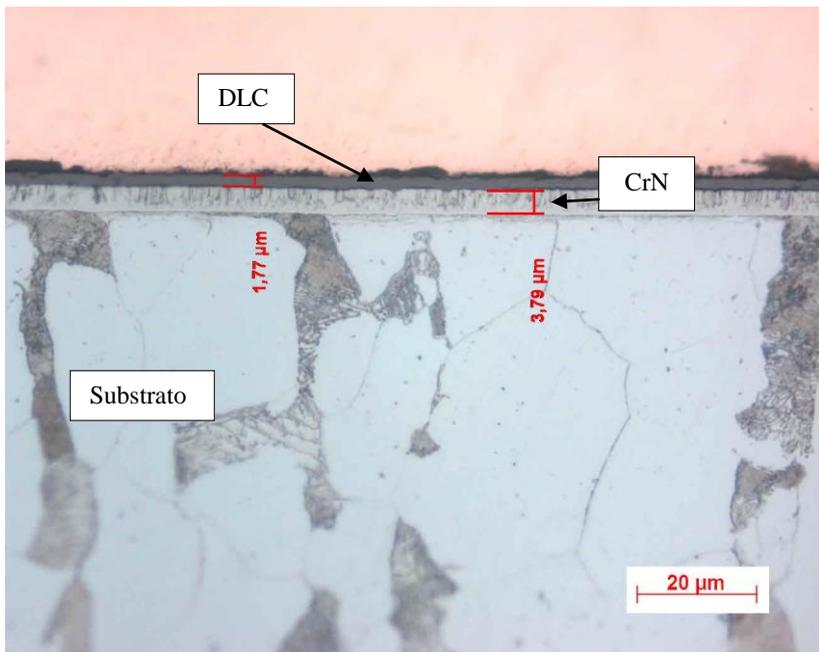


Figura 18 – Imagem da seção transversal da amostra obtida por microscopia óptica.

Verifica-se que o DLC apresenta-se uniformemente distribuído sobre o revestimento de Nitreto de Cromo, que por sua vez recobre todo o substrato. Esta imagem foi adquirida por microscopia óptica com aumento de 1000x, após preparação metalografica e ataque químico por imersão em reagente Nital 2%.

A figura 19 apresenta uma fratura da seção transversal do corpo de prova que expõe os revestimentos de CrN e DLC obtidos por MEV.

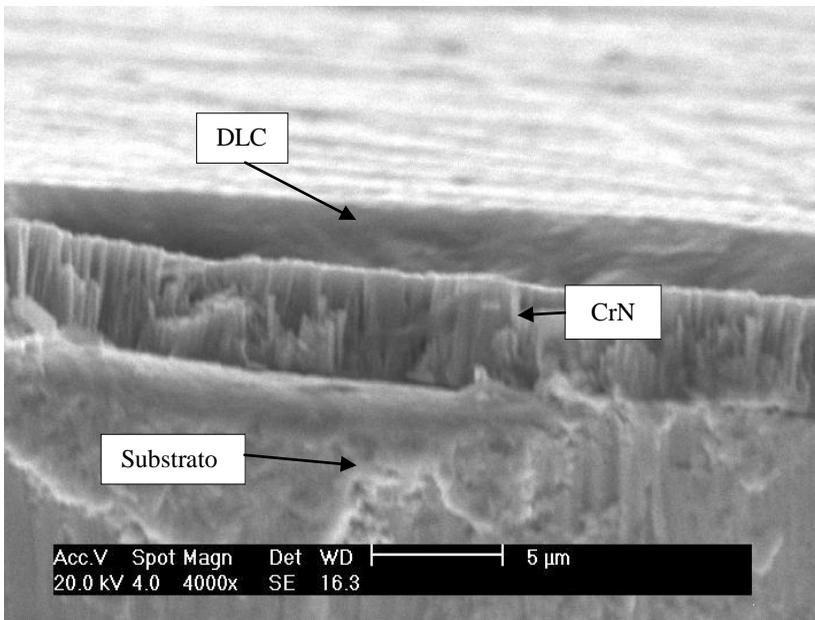


Figura 19 – Imagem da seção transversal da amostra obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Na avaliação via MEV das amostras verifica-se a natureza colunar do revestimento de Nitreto de Cromo depositado sobre o substrato e o revestimento de DLC com aspecto mais denso, sem a presença de colunas.

#### 4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Sabidamente a configuração dos ensaios, bem como das atmosferas desempenham papel fundamental sobre os resultados tribológicos.

Para satisfazer a comparação entre as diferentes atmosferas utilizadas neste estudo, alguns ensaios preliminares foram realizados de maneira a estabelecer uma condição padrão de severidade. Assim, alguns ensaios foram realizados nas três atmosferas propostas para este estudo: ar, HC600a e HFC134a.

Estes ensaios foram utilizados como referência para os ensaios finais apresentados no item 5.

### 4.2.1 Ensaios em Ar Ambiente

Como ponto de partida para os estudos tribológicos foi realizado ensaios em atmosfera ambiente, ou seja, sem a presença de gases refrigerantes.

Os ensaios tribológicos de durabilidade foram realizados com carga normal incremental em estágios de 15 minutos de duração, como apresentado na tabela 3 do item 3.2.1.1.

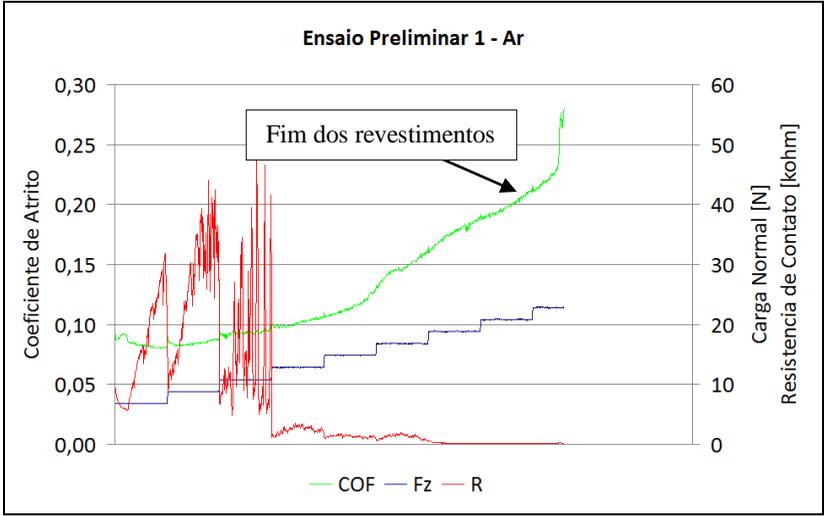
Como contra corpo foi utilizada uma esfera de WC/Co, gerando uma pressão de contato inicial de 3,27 GPa.

O coeficiente de atrito destes ensaios foi monitorado de maneira a identificar a transição do contato entre o revestimento e substrato. Assim, sempre que este parâmetro ultrapassou 0,2 e a resistência de contato menor que 50 kOhm, os ensaios foram interrompidos e foi realizada uma caracterização microscópica da pista e do contra corpo para analisar os danos causados pelo desgaste.

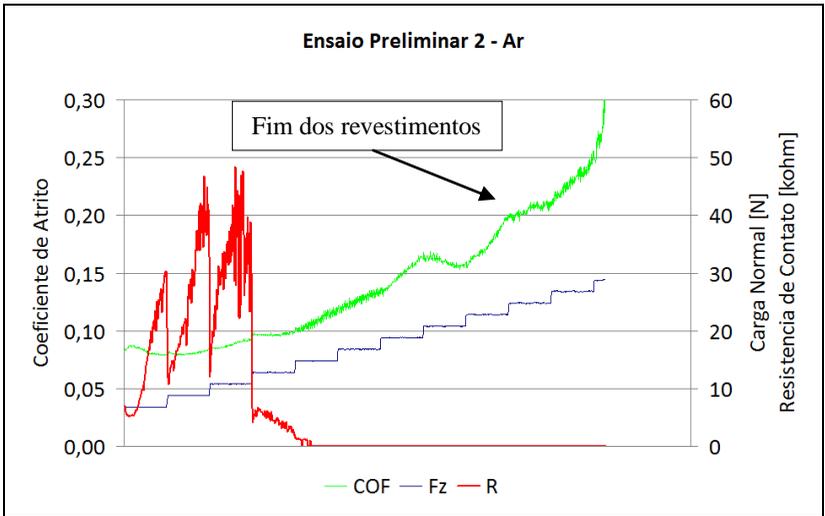
Além do coeficiente de atrito foi acompanhado o comportamento da resistência de contato de forma simultânea para certificar-se que o revestimento foi totalmente removido pelo desgaste. A medição da resistência de contato entre revestimento e contra corpo apresentou-se como um parâmetro útil para identificar alterações nas interfaces de contato, como degradação do DLC e formação de tribocamada.

Foram realizadas três réplicas do ensaio de durabilidade ao ar para uma mesma amostra, apresentados nas figuras 20a à 20c.

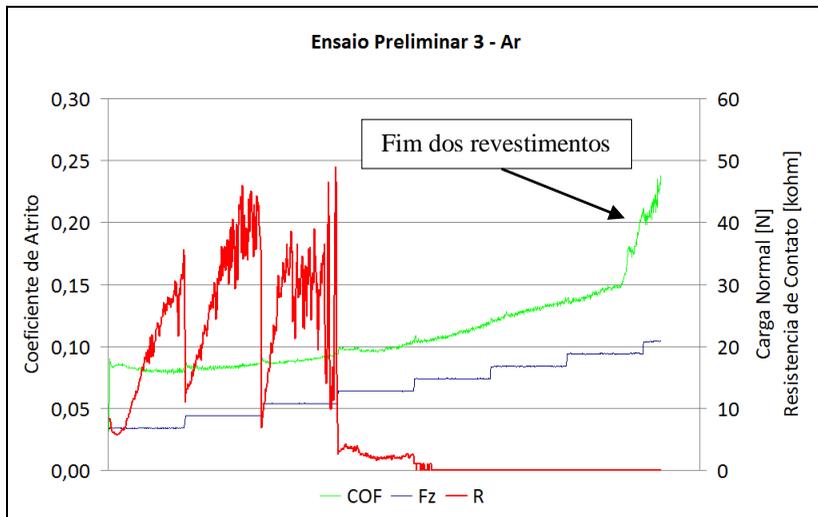
Os três ensaios apresentaram comportamento tribológico similar com coeficiente de atrito ligeiramente inferior a 0,10 até o terceiro estágio de aplicação de carga. A partir do quarto estágio o coeficiente de atrito apresenta aumento gradual até o momento de rompimento dos revestimentos (DLC+CrN) que ocorre entre os estágios 8 e 10, como indicado nas figuras.



a)



b)



c)

Figura 20 – Ensaio de durabilidade preliminar ao ar.

a) Ensaio preliminar 1; b) Ensaio preliminar 2; c) Ensaio preliminar 3.

A resistência de contato das três réplicas destes ensaios apresentou exatamente o mesmo comportamento, com períodos de aumento ao longo de cada um dos três estágios de aplicação de carga e queda repentina no momento de alteração da carga.

Em todos os ensaios a resistência de contato foi reduzida a zero a partir da terceira carga. Este efeito se deve provavelmente a eliminação da tribocamada em estágio inicial de formação que apresenta diferente resistência de contato. Quando do aumento da carga normal a níveis superiores às forças de adesão da mesma sobre o substrato, esta é removida.

Para entender o comportamento do coeficiente de atrito nestas condições atmosféricas foram realizados dois ensaios com carga normal constante de 10,8 N. Um dos ensaios foi realizado com 1 hora de duração e outro com 3 horas de duração.

Além da determinação do coeficiente de atrito, o objetivo destes ensaios foi o de identificar qual o tempo necessário para a determinação da taxa de desgaste. Em outras palavras, o objetivo era identificar se o revestimento apresentava desgaste gradual com uma hora de duração, ou se seria necessário realizar ensaios com maior duração (3 horas).

Os resultados destes ensaios são apresentados nas figuras 21 e 22.

O coeficiente de atrito em ambos os testes apresentaram valores entre 0,14 e 0,16 mantendo-se constante com relação ao tempo de teste. O tempo de ensaio também não interferiu no coeficiente de atrito, porém de modo a evitar que o revestimento de CrN (revestimento de base) cause interferência no estabelecimento da taxa de desgaste do DLC, optou-se por fixar o tempo de teste em 1 hora para os ensaios finais com as atmosferas de gases refrigerantes.

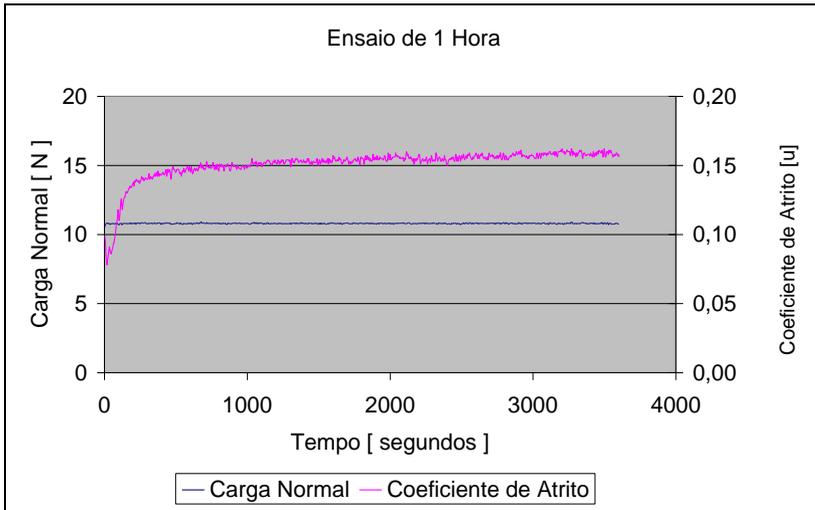


Figura 21 – Resultado do ensaio de desgaste preliminar ao ar (1hora).

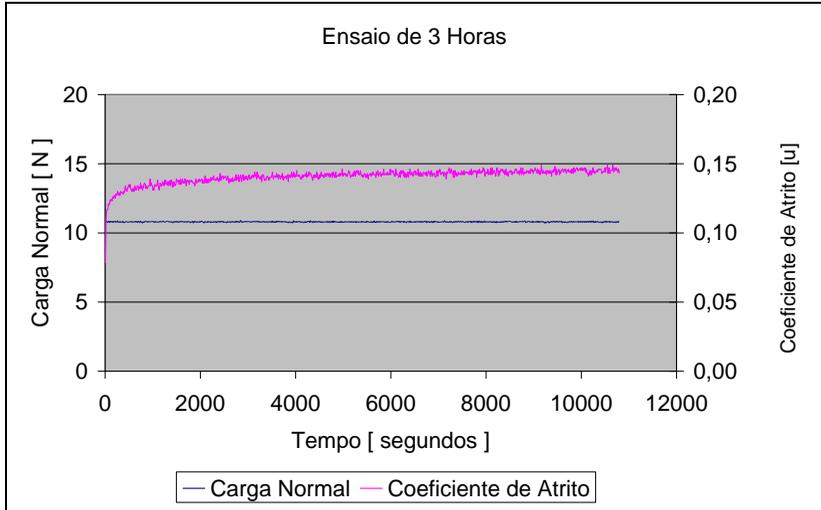


Figura 22 – Resultado do ensaio de desgaste preliminar ao ar (3hora).

Após estes ensaios, tanto corpo quanto contra corpo, foram analisados via microscopia eletrônica de varredura. A análise visual destas partes indicou a formação de uma tribocamada espessa sobre a pista de desgaste e forte deposição de resíduos sobre o contra corpo, como apresentado nas figuras 23 e 24.

A análise química via EDS da pista de desgaste, apresentada na figura 25, revelou dentre os elementos normais do material do corpo e contra corpo, forte formação de tribocamada rica em Oxigênio. A presença de Oxigênio na tribocamada indica reação triboquímica na interface de contato entre o corpo, contra corpo e a atmosfera de teste.

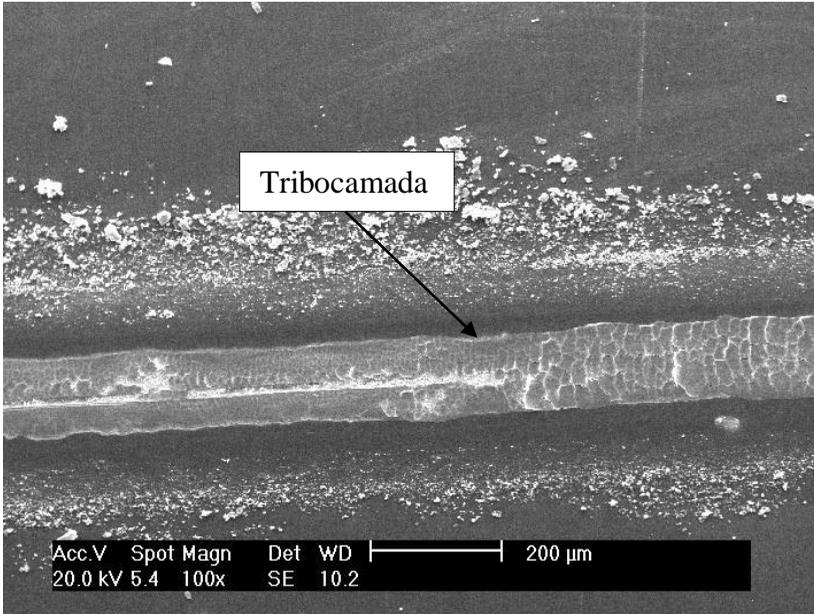


Figura 23 – Imagem adquirida por MEV da pista de desgaste formada no corpo de prova. Ensaio preliminar ao Ar.

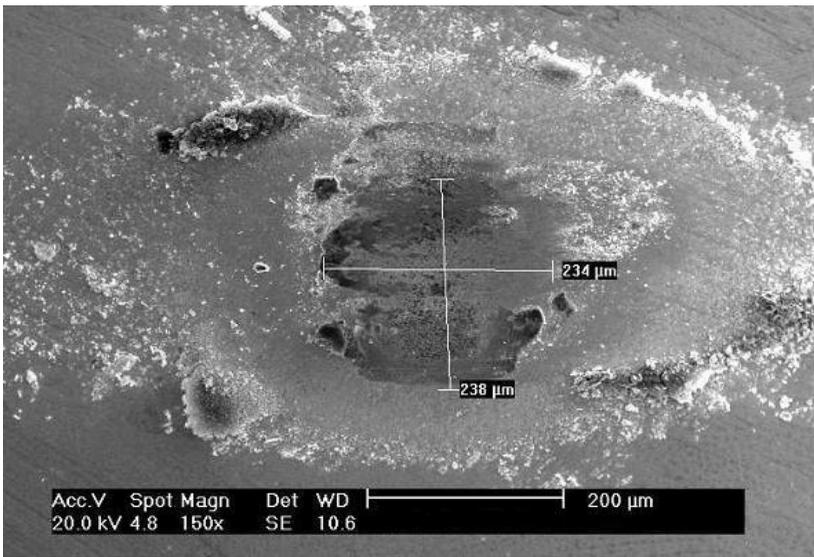


Figura 24 – Imagem adquirida por MEV do contra corpo. Ensaio preliminar ao Ar.

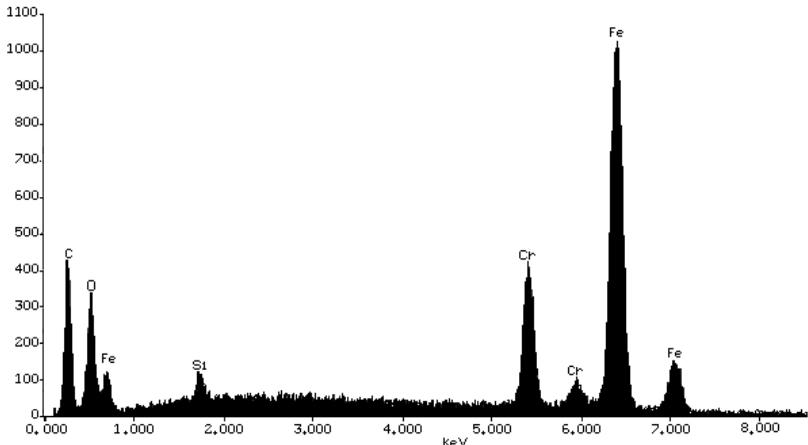


Figura 25 – Análise via EDS da tribocamada. Ensaio preliminar ao Ar.

Esta análise explica os fatos ocorridos nos ensaio de durabilidade. Comparando-se o comportamento da resistência de contato dos três ensaios de durabilidade e a análise da tribocamada, pode-se concluir que as flutuações verificadas nas três primeiras cargas de cada ensaio são reflexos da formação e remoção da tribocamada durante a mudança de carga. A partir do quarto estágio a carga normal passou a exercer uma pressão muito maior sobre a interface evitando que ocorressem novas formações de tribocamada de forma grosseira. A resistência de contato passou então a ser próxima de zero, como verificado nos gráficos da figura 20.

O coeficiente de atrito nos três primeiros estágios destes ensaios, muito provavelmente, é um resultado das propriedades tribológicas da tribocamada e contra corpo e não mais entre revestimento e contra corpo.

Esta constatação é baseada no fato de que após o terceiro estágio, todas as amostras dos ensaios de durabilidade apresentaram coeficiente de atrito crescente a partir de 0,10. A ausência de um estágio constante do coeficiente de atrito nos ensaios de durabilidade pode ser associada a presença de oxigênio e a degradação contínua do revestimento, uma vez que nos ensaios de desgaste com carga normal constante os valores de coeficientes de atrito apresentaram-se constantes e muito similares entre si.

Baseado nestes resultados, propõe-se a realização de testes com gás refrigerante HFC134a para eliminar o efeito do Oxigênio no comportamento tribológico do DLC.

Para a realização destes ensaios será utilizado a câmara de gases, especialmente desenvolvida, para simulação das atmosferas de gases refrigerantes.

Os resultados serão apresentados a seguir no item 4.4.2.

#### **4.2.2 Ensaios Preliminares com HFC134a**

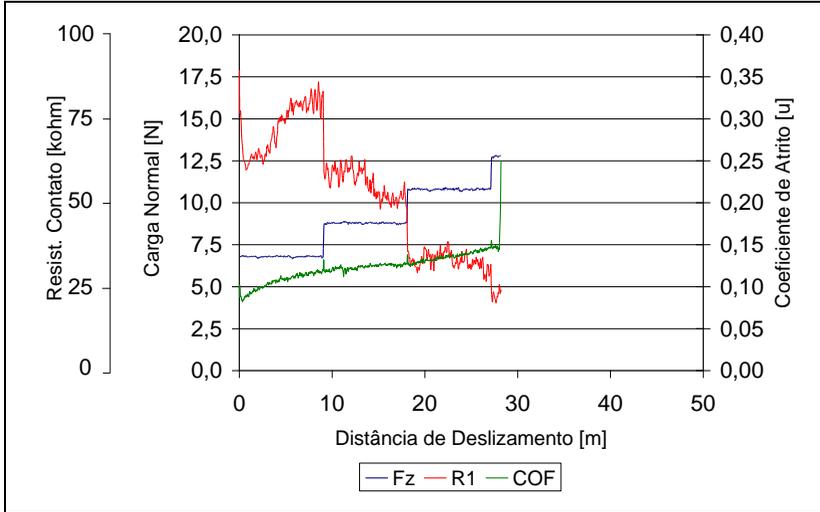
Os ensaios preliminares em atmosfera de gás refrigerante HFC134a foram realizados na câmara de gases desenvolvida para este fim.

Como contra corpo utilizou-se uma esfera de WC/Co, gerando uma pressão de contato inicial de 3,27 GPa, igual aos ensaios realizados ao ar.

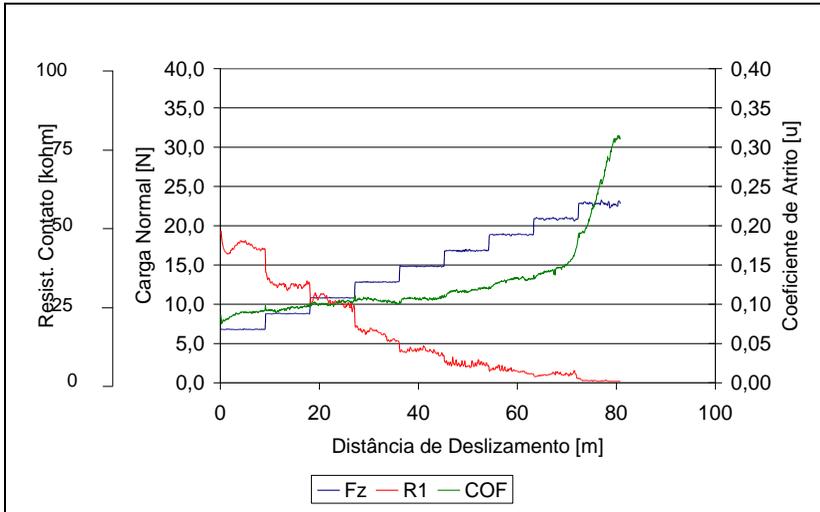
Os resultados de tribológicos destes ensaios são apresentados na figura 26. Nestes resultados, verifica-se certa dispersão na durabilidade das amostras, uma vez que os ensaios são interrompidos quando ocorre o rompimento do revestimento de DLC (verificado pelo aumento do coeficiente de atrito acima de 0,2 e resistência de contato  $\leq 50$  kOhm). A durabilidade é calculada em função da carga normal crítica para rompimento dos revestimentos e da distancia de deslizamento.

Em todas as amostras o coeficiente de atrito apresentou valores muito próximos no começo, tendo uma evolução de valores entre 0,08 e 0,15 entre as cargas normais de 6,8 a 24,8N. Somente no ensaio 1 (figura 26a) o teste foi interrompido durante a aplicação do quarto estágio de carga (12,8N) quando o coeficiente de atrito subiu abruptamente acima de 0,20, indicando remoção dos revestimentos.

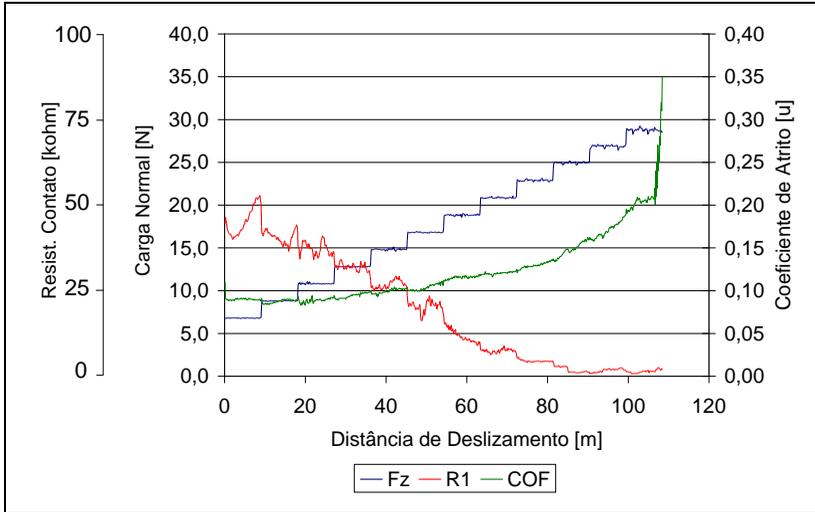
Os ensaios 2 e 3 (figuras 26b e 26c) apresentaram durabilidade maior, terminando os testes com as cargas normais de 22,8 N e 27,8N respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 26 – Resultados tribológicos dos ensaios de durabilidade com gás refrigerante HFC134a.

a) Ensaio preliminar 1; b) Ensaio preliminar 2; c) Ensaio preliminar 3.

Devido à grande dispersão dos resultados, novos testes foram executados considerando as mesmas condições de teste. Entretanto, os novos resultados continuaram a apresentar grande dispersão e instabilidades do coeficiente de atrito, possivelmente devido a contaminações das superfícies antes do ensaio e foram descartados na avaliação geral.

Assim, optou-se por considerar apenas os ensaio 2 e 3 (figuras 26b e 26c) para estimar a carga normal crítica de durabilidade.

Inicialmente foi definido como regra, utilizar aproximadamente 70% da carga crítica dos ensaios de durabilidade, na execução dos ensaios de taxa de desgaste.

Uma nova carga crítica foi estabelecida com os valores de durabilidade das amostras testadas com gás refrigerante HFC134a, seguindo os mesmos parâmetros descritos no item dos ensaios de durabilidade apresentado no item 3.2.1.1.

Assim para os ensaios de taxa de desgaste foram utilizados 18,8 N de carga normal (~70% de 26,3 N) aplicados constantemente e com duração de 1 hora.

A figura 27 apresenta os resultados tribológicos dos ensaios realizados para o estabelecimento da taxa de desgaste com gás refrigerante HFC134a.

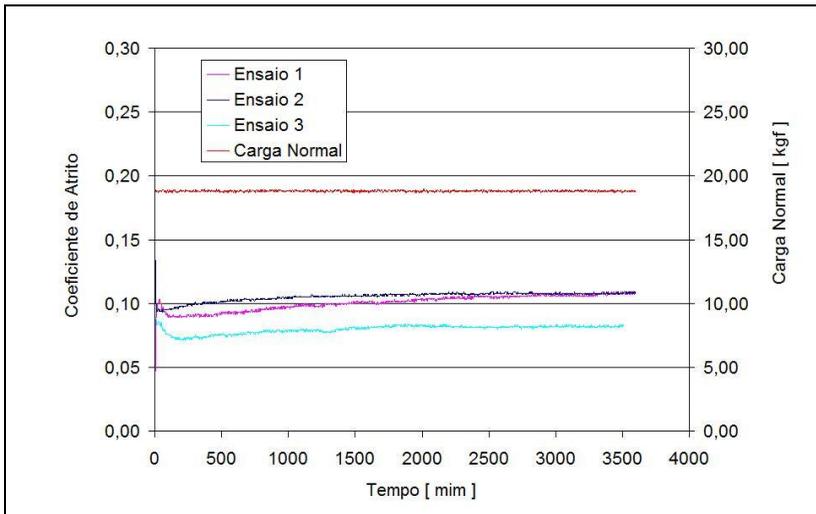


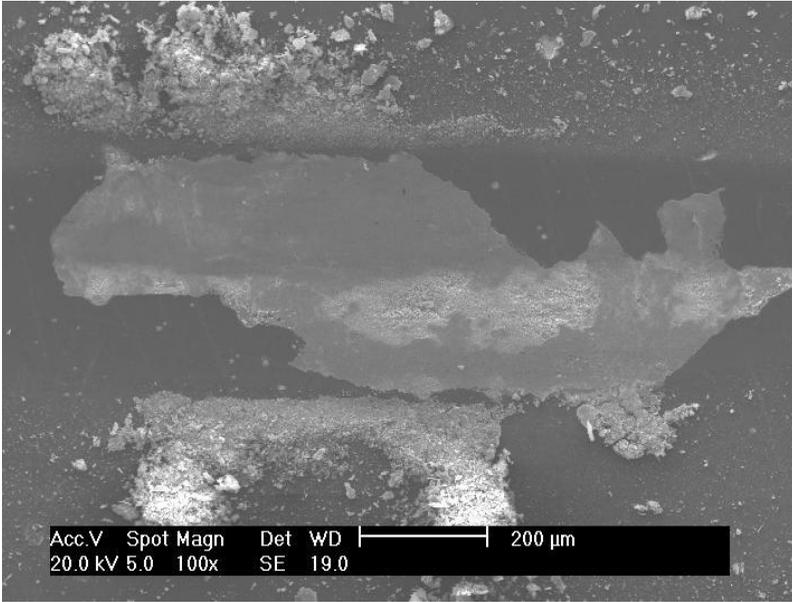
Figura 27 – Resultados tribológicos dos ensaios de desgaste com gás refrigerante HFC134a. Carga normal de 18,8 N, duração de 1 hora.

Como pode ser verificado, o coeficiente de atrito médio em regime estável para estes ensaios foi de 0,10, similar aos valores verificados nos ensaios de durabilidade.

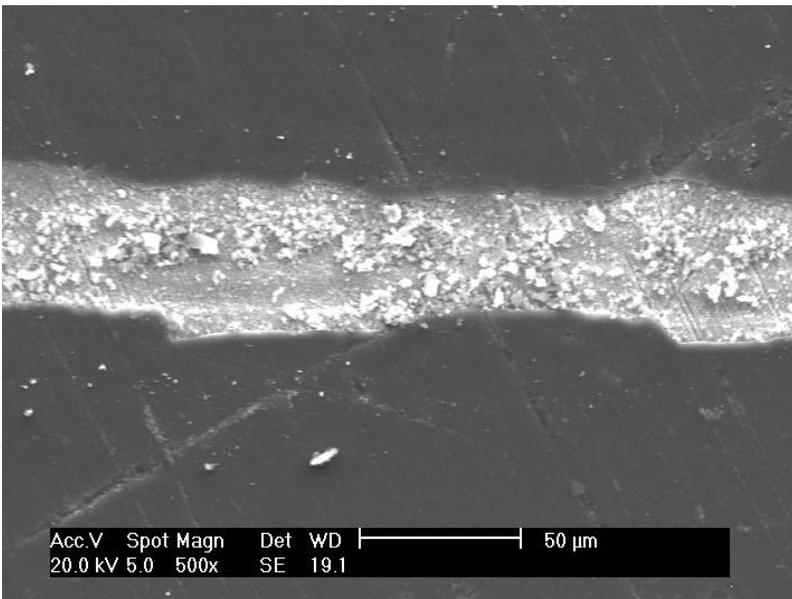
As pistas de desgaste destes ensaios foram analisadas via MEV com a finalidade de identificar o mecanismo de desgaste.

A seqüência de figuras 28a à 28d apresenta regiões da pista de desgaste destes ensaios onde verifica-se a presença de trincas radiais, seguidas de deslocamentos do DLC e deposição de resíduos de desgaste.

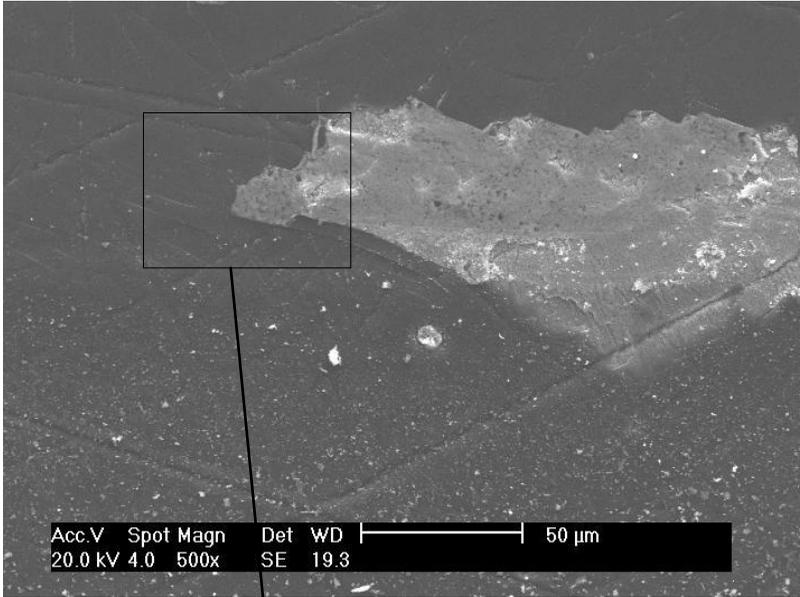
A deformação plástica do substrato, em função de diferenças de propriedades mecânicas entre o substrato e o revestimento, provoca uma geração de partículas duras (fragmentos do revestimento) que sofrem encruamento contínuo e sucessivo tornando-se partículas abrasivas que provocam o desgaste prematuro do revestimento, (Holmberg e Matthews, 2001; Holmberg, Matthews e Ronkainen, 1998).



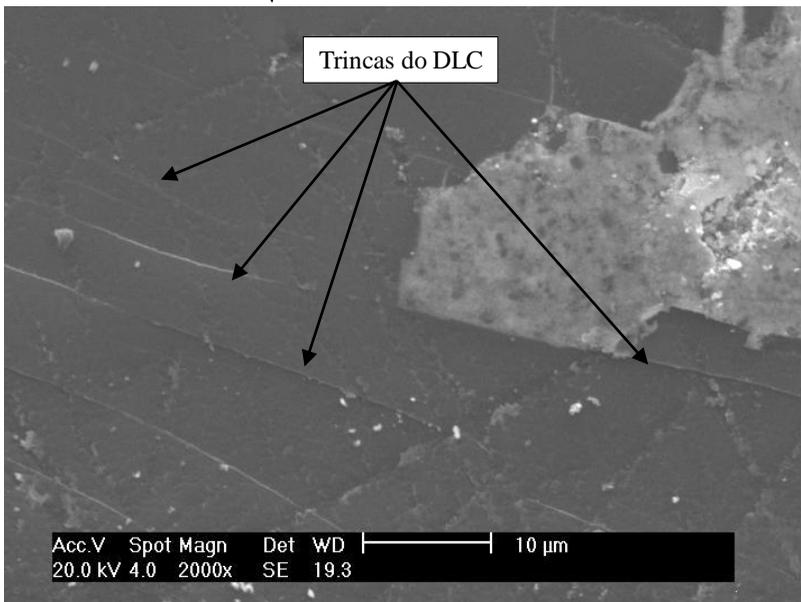
a)



b)



c)



d)

Figura 28 – Análise via MEV da pista de desgaste dos ensaios preliminares com carga normal de 18,8 N x HFC134a.

a) Resíduos de desgaste nas bordas da pista e deposição central; b) Região com deslocamento do DLC e deposição de resíduos de desgaste; c) Trincas do DLC nas interfaces com a região deslocada; d) Ampliação evidenciando trincas do DLC.

Para muitos substratos moles o efeito de indentação é considerável, ocorrendo sulcamento e trincas dentro da área de contato devido à deformação plástica, como apresentado na figura 29, (Holmberg e Matthews, 2001).

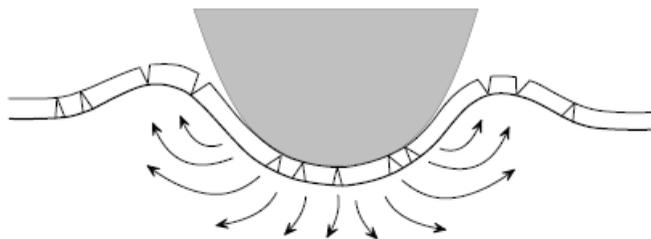


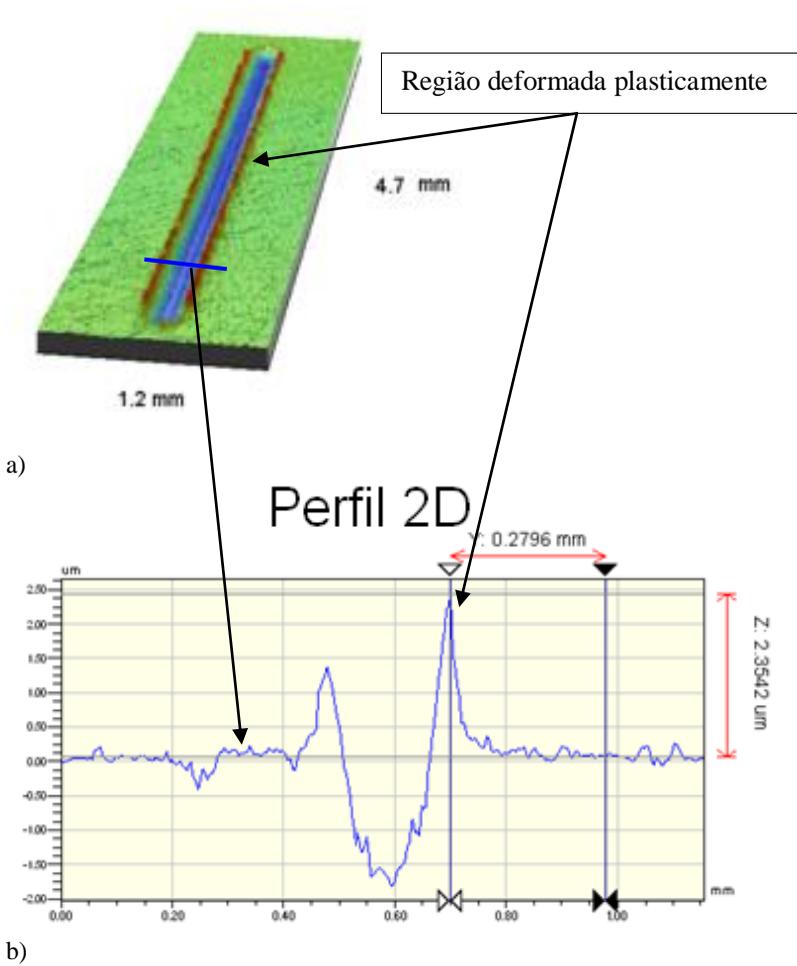
Figura 29 – Efeito de Indentação do substrato e trincas no revestimento. (Holmberg e Matthews, 2001).

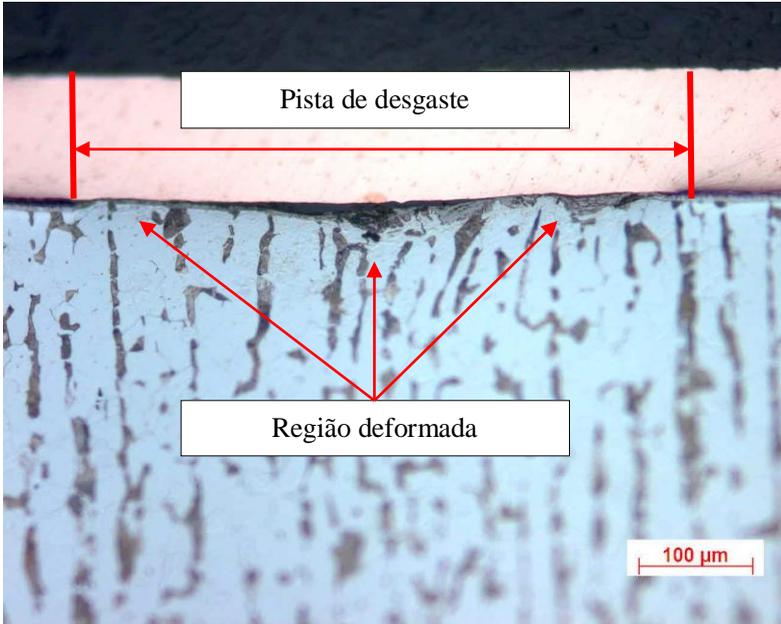
Segundo Holmberg, Matthews e Ronkainen (Holmberg, Matthews e Ronkainen, 1998) a utilização de revestimentos multicamadas ou multifuncionais oferecem a possibilidade de atingir as propriedades desejadas ao projeto da superfície, aumentando a adesão do revestimento/substrato, ampliando a capacidades de carga, reduzindo as tensões de superfície e aumentando a resistência a propagação de trincas. Inúmeras configurações multicamadas podem ser obtidas de acordo com as especificações e necessidades de projeto.

A configuração multifuncional (CrN + DLC) utilizada já havia sido estabelecida de maneira a prever este efeito. Entretanto, as cargas excessivas de contato proporcionaram o trincamento e desgaste prematuro reportado.

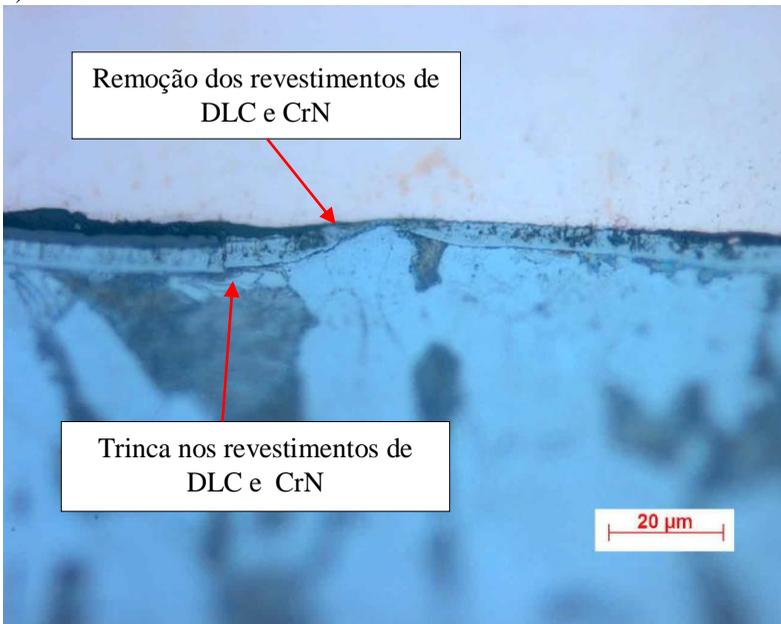
A análise topográfica das pistas via interferometria e microscopia óptica confirmou a deformação excessiva do substrato, como mostram as figuras 30a, 30b e 30c.

Tal deformação plástica inviabilizou o estabelecimento da taxa de desgaste do revestimento devido à fragilização do mesmo. Este efeito altera o mecanismo de desgaste e acelera a remoção dos revestimentos.





c)



d)

Figura 30 – Topografia da pista de ensaio tribológico preliminar com carga normal de 18,8 N e gás refrigerante HFC134a.

a) Imagem 3D; b) Perfil transversal da pista; c) Seção transversal da pista de desgaste; d) Detalhe dos defeitos causados nos revestimentos pela deformação plástica do substrato.

Através da visualização da seção transversal da pista de desgaste pode-se verificar tanto a deformação plástica do substrato, como indicado na figura 30c, quanto trincas dos revestimentos de DLC e CrN com conseqüente remoção do mesmo.

A fim de minimizar o efeito “casca de ovo” observado nestes ensaios, constatou-se a necessidade de reduzir a severidade dos mesmos.

Considerando as propriedades e geometrias dos corpos e contracorpos, foi realizado um estudo da pressão de contato para as opções disponíveis de contracorpo. A tabela 5 apresenta as pressões de contato calculadas para cada uma das esferas disponíveis com as respectivas cargas normais propostas.

**Tabela 5 – Estudo da pressão de contato.**

| <b>Material</b>                    | <b>Raio C.Corpo (mm)</b> | <b>Carga Normal (N)</b> | <b>Modulo de Elasticidade E' (GPa)</b> | <b>Coefficiente de Poison (GPa)</b> | <b>Tensão de Hertz Po (GPa)</b> |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------|
| <b>WC/Co</b>                       | 2,000                    | 18,8                    | 680                                    | 0,22                                | 3,27                            |
| <b>WC/Co</b>                       | 2,000                    | 10,8                    | 680                                    | 0,22                                | 2,72                            |
| <b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b> | 2,381                    | 18,8                    | 310                                    | 0,23                                | 3,20                            |
| <b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b> | 2,381                    | 10,8                    | 310                                    | 0,23                                | 2,01                            |

Como os resultados calculados mostram, a substituição da esfera utilizada como contracorpo e a utilização de carga normal menor geram uma pressão de contato menor, passando de 3,27 GPa para 2,01 GPa.

Novos ensaios foram então realizados com a carga normal de 10,8 N e esfera de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de modo a evitar o desgaste prematuro do revestimento e permitir o estabelecimento da taxa de desgaste do mesmo. O resultado de dois ensaios nesta configuração é apresentado na figura 31.

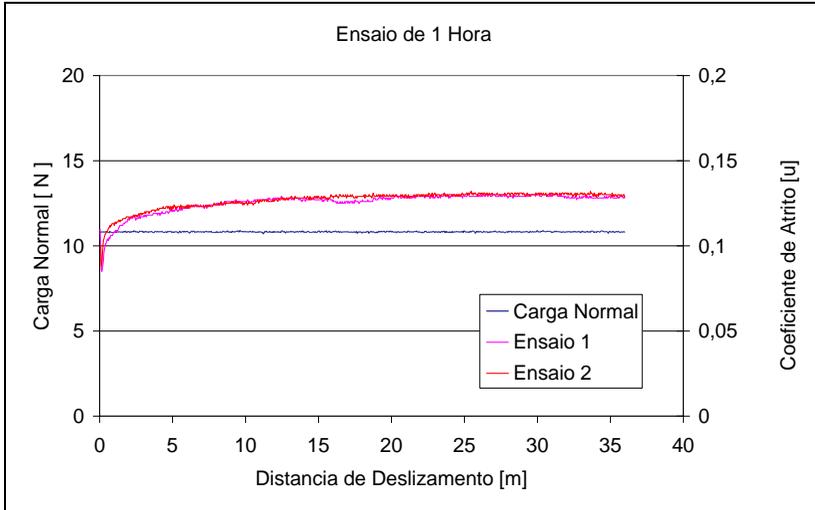
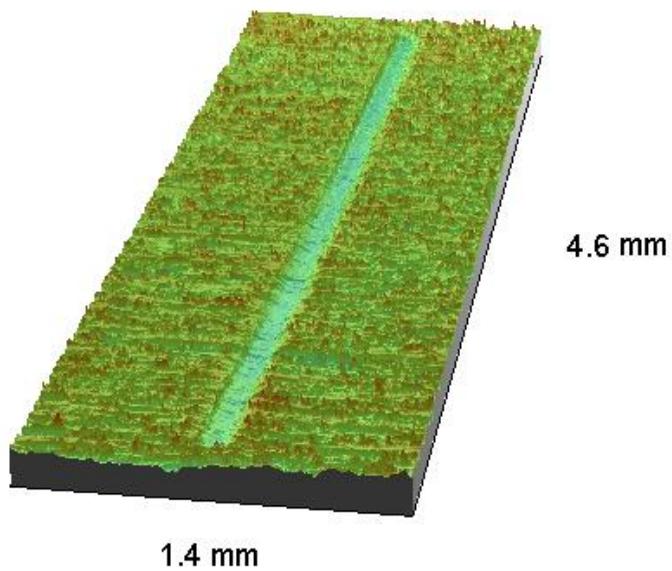


Figura 31 – Resultados tribológicos dos ensaios de desgaste com gás refrigerante HFC134a. Carga normal de 10,8 N e duração de 1 hora.

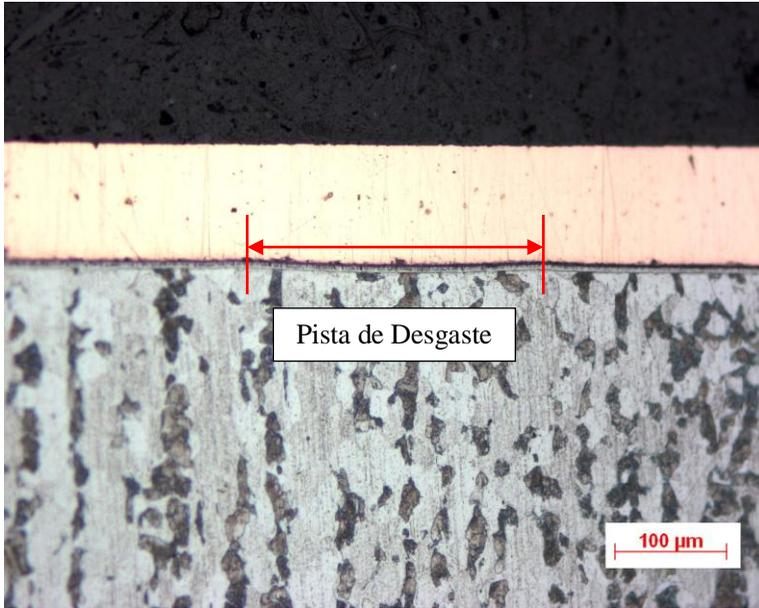
A análise das pistas deste ensaio é apresentada nas figuras 32a e 32b, onde verifica-se a ausência de saliências devido a deformação do substrato em função da redução da pressão de contato. A visualização da seção transversal da pista por caracterização metalografica, figura 32c, confirma a ausência de trincas e deslocamento dos revestimentos de CrN e DLC, bem como de deformação plástica devido a aplicação de carga excessiva sobre o material do corpo..



a)



b)



c)

Figura 32 – Topografia de superfície, ensaio preliminar de 1 hora.

a) Topografia da marca de desgaste com esfera de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e carga normal de 10,8 N x HFC134a; b) Perfil transversal da pista; c) Visualização da seção transversal da pista de desgaste por inspeção metalografica.

A análise via MEV das pistas de desgaste destes ensaios apresenta desgaste superficial do DLC sem deformação plástica do substrato e conseqüentemente sem trincas e deslocamento do revestimento. Verifica-se ainda, formação de uma tribocamada que cobre os vales (riscos de usinagem), preservando-os na superfície. Na figura 33 é apresentada a marca de desgaste formada no corpo de prova, onde se evidencia a formação da tribocamada (marcas escuras sobre a pista) e preservação dos riscos de usinagem.

Na figura 34 é apresentada a formação da tribocamada com maior aumento, onde se verifica a preservação de DLC dentro do risco de usinagem e apenas desgaste suave nas asperezas fora do risco.

O desgaste suave e progressivo do DLC era esperado de forma a garantir a determinação da taxa de desgaste do revestimento sem a interferência do substrato (efeito casca de ovo).

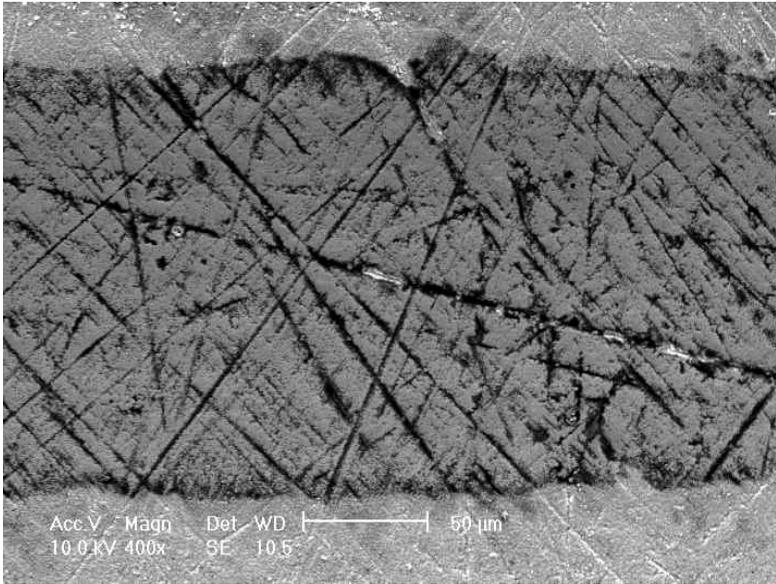


Figura 33 – Pista de desgaste dos ensaios preliminares com pressão de contato de 2,01 GPa.

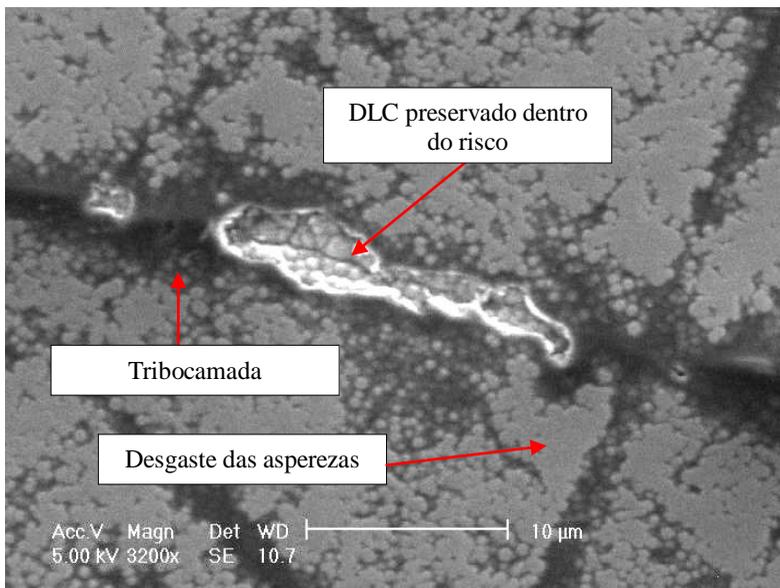


Figura 34 – Detalhes do desgaste do DLC.

Considerando estes ensaios onde o desgaste do DLC se apresentou muito suave e concentrado no topo das asperezas, optou-se por alterar o tempo de duração dos ensaios finais para 3 horas ao invés de 1 hora. O objetivo desta alteração foi de propiciar o tempo necessário para que o DLC sofra desgaste possível de ser medido, permitir a determinação da taxa de desgaste do DLC e evitar influências da dureza do substrato no mecanismo de desgaste.

## 5. CAPITULO IV – ENSAIOS FINAIS

### 5.1. Ensaio tribológicos

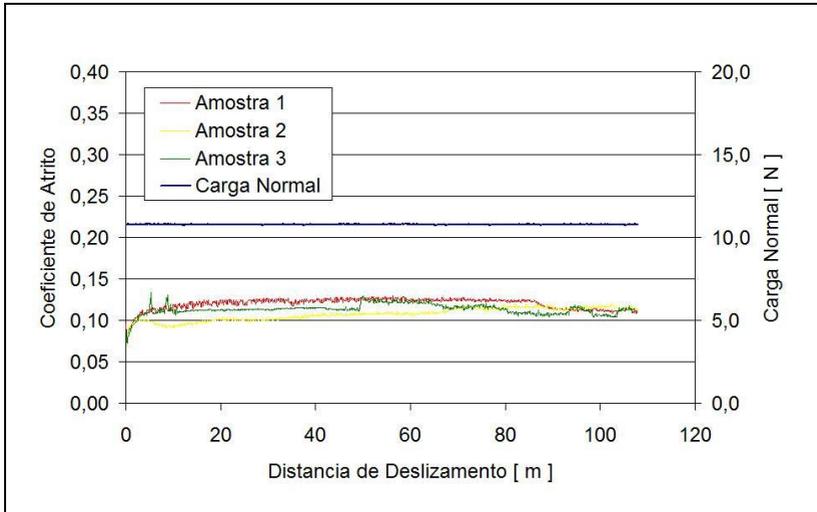
A tabela 6 apresenta um resumo dos resultados tribológicos obtidos tanto nos ensaios de durabilidade, quanto nos ensaio para determinação da taxa de desgaste.

**Tabela 6 – Resultados tribológicos**

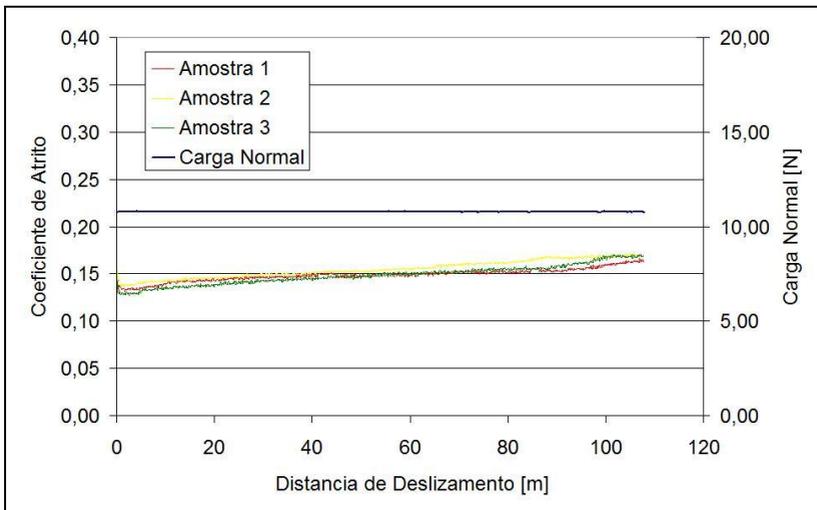
| Resultados   |               | HFC134a | HC600a |
|--|---------------|---------|--------|
| <b>Coefficiente de Atrito*</b>   | Média         | 0,15    | 0,11   |
|  | Desvio Padrão | 0,00    | 0,01   |
| <b>Durabilidade (N.m) 10<sup>+4</sup></b>                                      | Média         | 1,40    | 1,00   |
|  | Desvio Padrão | 0,00    | 0,12   |
| <b>Taxa desgaste Corpo (mm<sup>3</sup>.N.m<sup>-1</sup>) 10<sup>-1</sup></b>   | Média         | 1,09    | 1,59   |
|  | Desvio Padrão | 0,15    | 0,31   |
| <b>Taxa desgaste C.Corpo (mm<sup>3</sup>.N.m<sup>-1</sup>) 10<sup>-4</sup></b> | Média         | 1,84    | 24,21  |
|  | Desvio Padrão | 0,00    | 0,01   |

\* Coeficiente de atrito estabelecido nos ensaios de taxa de desgaste com carga normal constante.

As amostras dos testes tribológicos realizados com gás refrigerante HC600a apresentam menor coeficiente de atrito do que nos testes com o gás refrigerante HFC134a, figura 35. Muito embora as diferenças numéricas sejam pequenas, comparativamente o coeficiente de atrito médio obtido com o gás refrigerante HFC134a foi 36% maior que nos testes com gás HC600a.



a)



b)

Figura 35 – Resultados de coeficiente de atrito.  
a) Ensaios com HC600a. b) Ensaios com HFC134a.

A figura 36 mostra o coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento no testes de durabilidade com gás refrigerante HC600a. Nota-se queda no coeficiente de atrito após o oitavo estágio de aplicação de carga (24,8 N), possivelmente devido à fragilização do revestimento (efeito “Casca de Ovo”) e desgaste prematuro do mesmo. Com gás HFC134a este comportamento aparece menos pronunciado no estágio 19 (46,8 N) em uma das réplicas realizadas com este gás refrigerante.

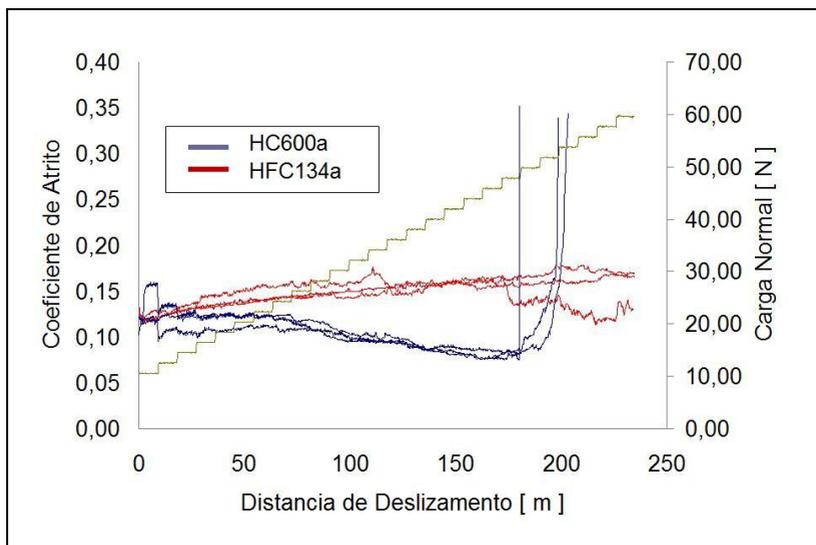


Figura 36 – Resultados dos ensaios tribológicos de durabilidade. Comparativo entre HFC134a x HC600a.

Nos ensaios de durabilidade os resultados em atmosfera de gás HFC134a, as amostras apresentaram durabilidade de aproximadamente 40% maior em comparação com gás HC600a, como apresentado na figura 37. Não foi possível identificar a dispersão para os resultados com HFC134a devido ao fato de que todos os ensaios com este gás refrigerante terem sido interrompidos ao final do programa do tribômetro, sem a remoção total dos revestimentos, DLC+CrN.

Diferentemente dos resultados com gás refrigerante HFC134a, os testes com gás HC600a foram interrompidos devido a desgaste dos revestimentos de DLC e CrN, cujos limitadores estipulados foram o coeficiente de atrito menor ou igual a 0,2.

Devido a limitações do fundo de escala da célula de carga do tribômetro, não foi possível realizar experimentos com maiores cargas, impossibilitando o estabelecimento real da durabilidade para este gás refrigerante.

A taxa de desgaste do corpo e contra corpo representa o volume desgastado de ambas as partes em função do tempo de ensaio. Nestes testes foi considerada carga normal de 10,8 N.

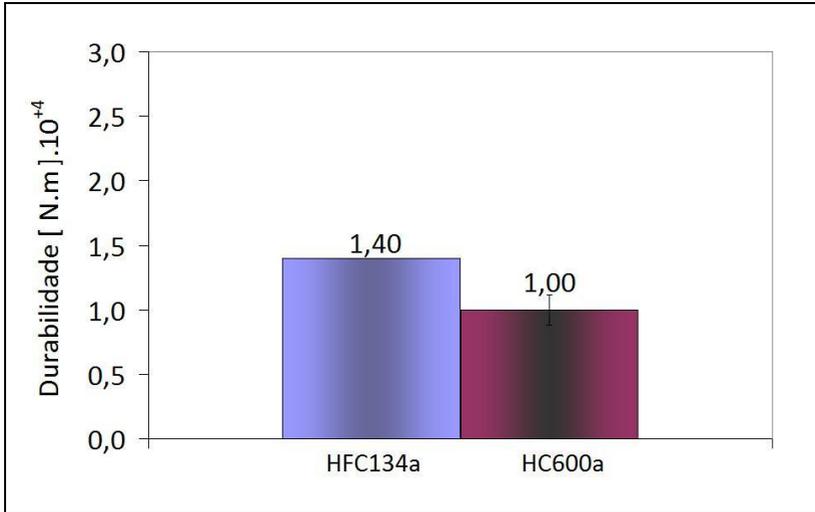
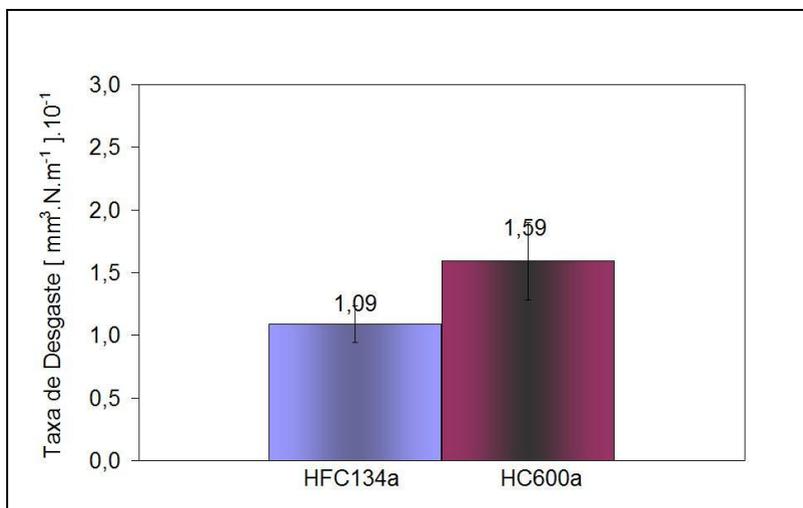


Figura 37 – Comparativo de durabilidade HC134a x HC600a.

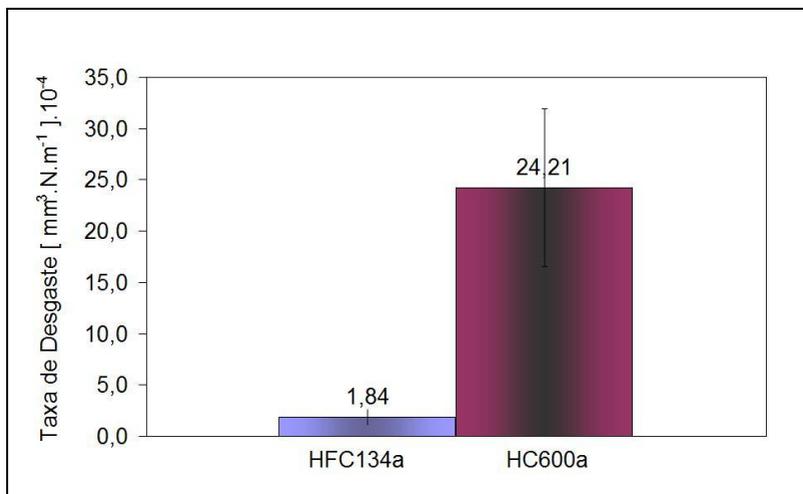
A figura 38 apresenta graficamente as diferenças encontradas em cada ensaio para corpo e contra corpo.

Verificou-se que a taxa de desgaste do DLC para os ensaios com HC600a é aproximadamente 45% maior que nos ensaios com HFC134a.

Da mesma forma verificou-se desgaste muito maior nos contra corpos com diferenças maiores que 1 ordem de grandeza para os ensaios com HC600a.



a)



b)

Figura 38 – Taxa de desgaste corpo e contracorpo.

a) Taxa de desgaste do DLC - HFC134a x HC600a; b) Taxa de desgaste do contra corpo - HFC134a x HC600a.

## 5.2. Caracterização química via espectroscopia Raman.

Os corpos de prova, pistas de desgaste, assim como contra corpos utilizados em cada ensaio tribológico, foram caracterizados via espectroscopia Raman com o propósito de identificar variações em função de reações triboquímicas entre o revestimento de DLC, material do contra corpo e atmosfera dos ensaios.

Nos testes com gás refrigerante HFC134a, a análise via espectroscopia Raman apresentou bandas característicos de DLC sem alterações significativas nas pistas dos ensaios, conforme figura 39.

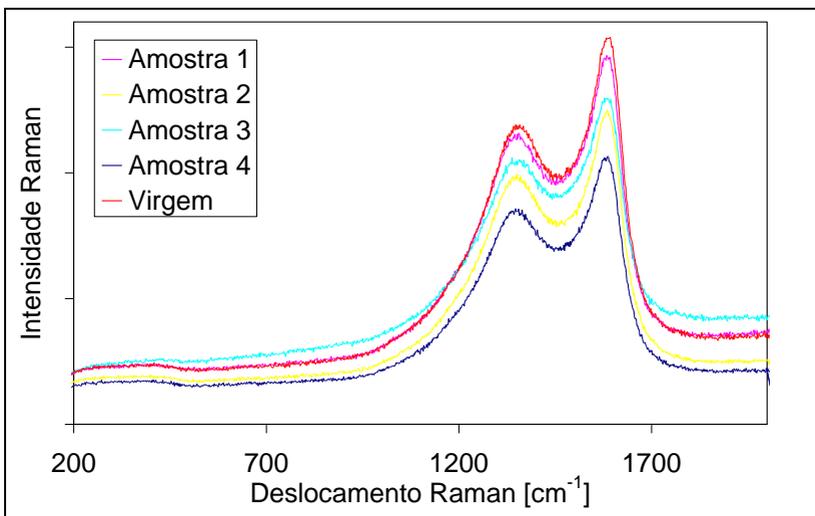


Figura 39 – Resultados de análises por espectroscopia Raman das amostras após teste tribológicos de desgaste com gás HFC134a.

Nos contra corpos verificaram-se picos bem definidas entre 200 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , como indicado na figura 40. Tais picos foram identificados como sendo a formação de óxidos na interface de contato do contra corpo, (Ouyang e Hiraoka, 1995 e 1997), (Oh, Cook e Townsend, 1998).

Nestes espectros não se verifica a presença das bandas D e G característicos de revestimentos a base de carbono indicando ausência de transferência de DLC para a superfície dos contra corpos.

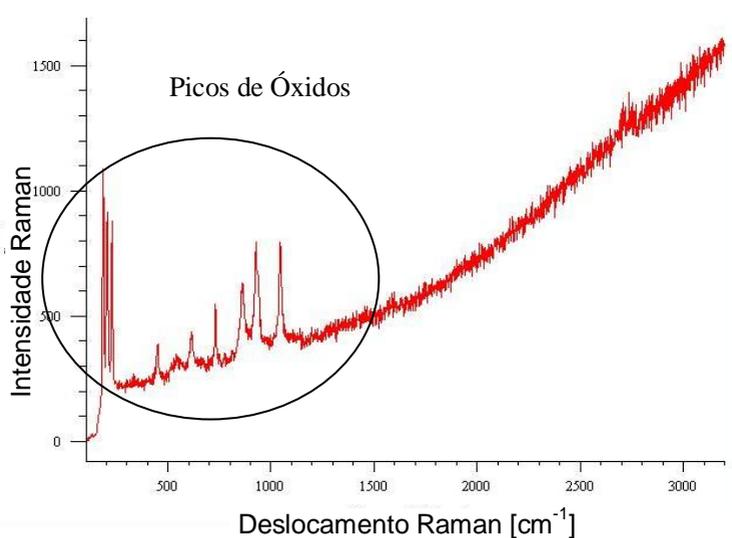


Figure 40 – Espectro Raman do contra corpo com gás refrigerante HFC134a.

Nos ensaios com gás refrigerante HC600a verificaram-se as bandas D e G nos corpos e contra corpos, como mostrado nas figuras 41 e 42. Nestes ensaios nenhuma formação de óxidos foi verificada via espectroscopia Raman.

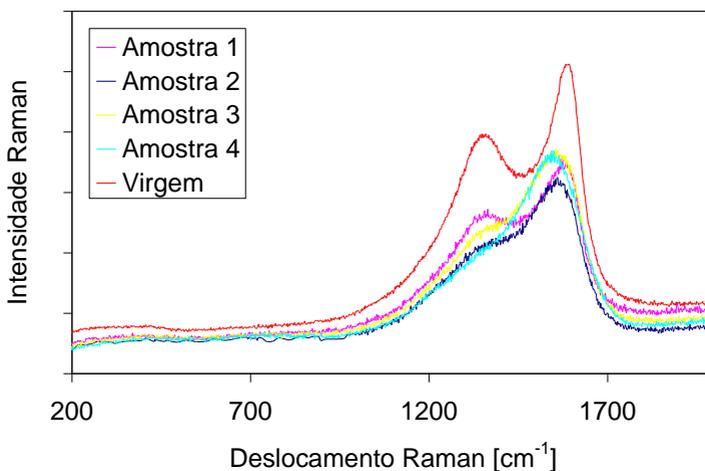


Figura 41 – Espectroscopia Raman das pistas desgastadas com gás refrigerante HC600a.

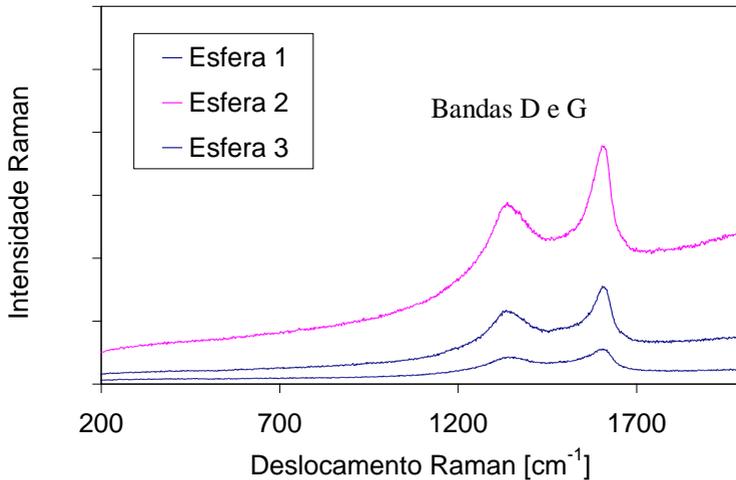


Figura 42 – Espectroscopia Raman do contra corpo com gás refrigerante HC600a.

O comparativo da influencia dos gases refrigerantes HC600a e HFC134a obtido via espectroscopia Raman é apresentado na tabela 7, onde parâmetros como: Posição da banda G; Posição da banda D; Relação ID/IG, concentração de Hidrogênio e Largura a Meia Altura da posição G – FWHM (G) são apresentadas.

**Tabela 7 – Comparação da influencia dos gases refrigerantes HFC134a e HC600a obtido por espectroscopia Raman**

| Ensaio             | Posição D | Posição G | ID/IG | %H | FWHM (G) |
|--------------------|-----------|-----------|-------|----|----------|
| Amostra Virgem     | 1371      | 1581      | 0,91  | 37 | 100,9    |
| Ensaio 1 – HFC134a | 1363      | 1578      | 0,88  | 35 | 104,3    |
| Ensaio 2 – HFC134a | 1361      | 1579      | 0,92  | 31 | 104,3    |
| Ensaio 3 – HFC134a | 1366      | 1578      | 0,95  | 36 | 104,9    |
| Ensaio 4 – HFC134a | 1365      | 1578      | 0,98  | 28 | 107,2    |
| Ensaio 1 – HC600a  | 1347      | 1541      | 0,36  | 27 | 172,5    |
| Ensaio 2 – HC600a  | 1360      | 1587      | 0,37  | 22 | 160,7    |
| Ensaio 3 – HC600a  | 1355      | 1594      | 0,40  | 24 | 151,1    |
| Ensaio 4 – HC600a  | 1365      | 1543      | 0,41  | 32 | 161,0    |

Os resultados obtidos nas pistas dos ensaios com gás refrigerante HFC134a e HC600a não apresentaram diferenças significativas quanto à posição das bandas D e G em relação ao revestimento virgem.

Porém, a relação ID/IG sofreu variação apreciável nos resultados com gás refrigerante HC600a, bem como a FWHM (G) indicando provável interação do revestimento com elementos de decomposição deste gás refrigerante,

Embora a relação ID/IG possa medir o tamanho da fase  $sp^2$  organizada em anéis, a largura à meia altura FWHM (G) é mais sensível a desordem estrutural. A redução de FWHM da banda G indica redução no número de defeitos nas ligações. Assim, maiores valores de FWHM (G) indicam um maior comprimento e ângulo das ligações de desordem e, conseqüentemente, maior porção da fase  $sp^3$  e maior distância da banda (Paul et al, 2008), (Cui ET al, 2010).

Nos testes com HFC134a a preservação dos valores de ID/IG em relação ao revestimento virgem de DLC permite dizer que não ocorreu alteração significativa do revestimento após os ensaios tribológicos. Ou mesmo que a degradação do DLC foi muito pequena, talvez em função de uma tribocamada muito mais estável que no teste com HC600a.

A tribocamada formada nos ensaios com HFC134a, provavelmente, bloqueou a transferência de DLC para o contra corpo, que apresentou apenas formação de óxidos, protegendo o revestimento contra degradações e reações triboquímicas.

O coeficiente de atrito obtido pelo contato tribológico estabelecido entre tribocamada e contra corpo apresentou valores mais elevado, com expressivo aumento da durabilidade e taxas de desgaste muito menores tanto para o DLC quanto para o contra corpo.

Nos ensaios com HC600a verificou-se alteração do DLC com diferenças significativas da relação ID/IG e FWHM (G), indicando maior concentração da fase contendo Grafite. Estes resultados explicam o menor coeficiente de atrito e a transferência de DLC para os contra corpos, corroborando os estudos realizados por De Mello et al, 2009 (De Mello et al, 2009).

A formação da tribocamada alterou fortemente a taxa de desgaste do revestimento e do contra corpo.

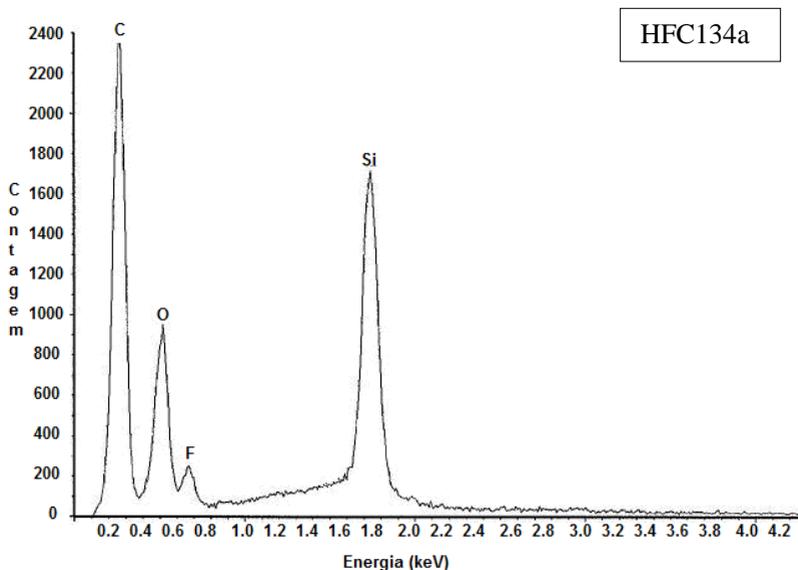
### 5.3. Caracterização química via EDS

Os espectros de análise química via EDS apresentados nas figuras 43a e 43b apresentam vestígios de oxigênio nas pistas de desgaste de ambos os ensaios.

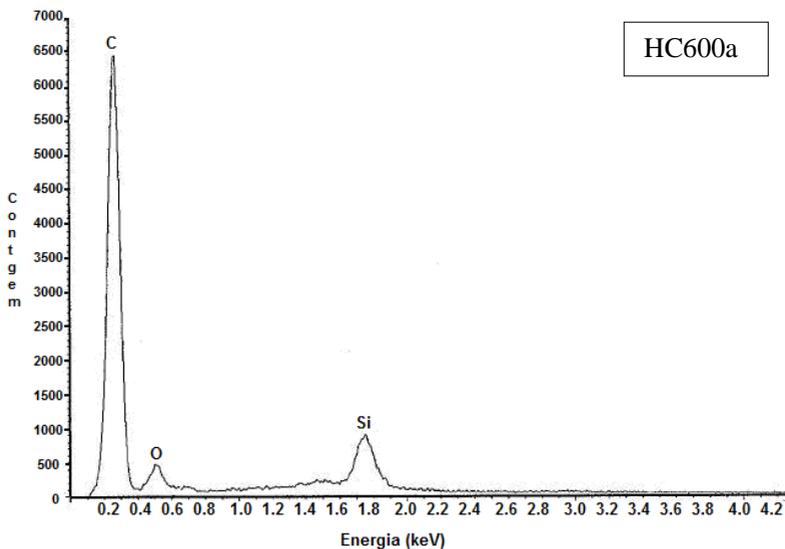
Nas pistas dos ensaios com HFC134a verificou-se a presença de Flúor, Silício e Oxigênio. Já nas pistas dos ensaios com HC600a verificou-se os elementos Carbono, Silício e Oxigênio.

A presença de Oxigênio em ambos os ensaios provavelmente se deve a contaminação da câmara de ensaio com ar atmosférico, devido à falta de hermeticidade da mesma, ou ainda devido a Oxigênio adsorvido nas superfícies em contato e paredes da câmara de testes, que reagiu durante os ensaios tribológicos.

Kim et al, 2001 afirmam em seus estudos que a presença de moléculas de água adsorvidas nas superfícies funcionam como uma barreira física às propriedades de atrito do DLC, (Kim et al, 2001). Da mesma forma as taxas de desgaste e atrito são fortemente afetadas na presença de umidade (Liu et al, 1997), (Jiang et al, 2003).



a)

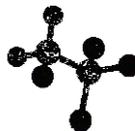
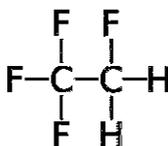


b)

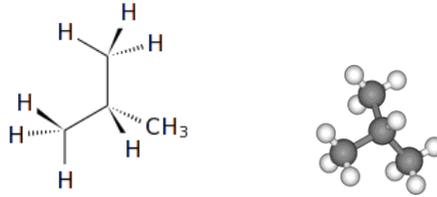
Figura 43 – Análise química via EDS.

a) Espectro EDS da pista dos testes com gás refrigerante HFC134a; b) Espectro EDS da pista dos testes com gás refrigerante HC600a.

Nos testes com gás refrigerante HFC134a, a presença de Flúor se deve a decomposição do gás refrigerante que contém este elemento em sua composição. A figura 44 apresenta a estrutura química e molecular dos gases refrigerantes HFC134a e HC600a.



a)



b)

Figura 44 – Estrutura química e molecular dos gases refrigerantes.

a) HFC134a; b) HC600a.

Para confirmar a presença de Oxigênio e Flúor das pistas de desgaste foi efetuado um mapeamento químico elemental por EDS das pistas de ambos os ensaios.

As figuras 45 e 46 apresentam o mapeamento realizado dentro das pistas de desgaste.

Para os testes com HFC134a foram analisados os elementos Flúor, Silício e Oxigênio de modo a identificar a presença destes elementos. Para os testes com HC600a foram analisados apenas os elementos Carbono, Silício e Oxigênio, uma vez que a presença de Flúor está associada à decomposição do gás refrigerante HFC134a.

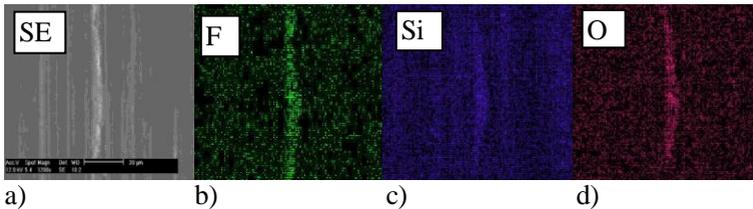


Figura 45 – Mapeamento químico elemental via EDS dos testes com gás refrigerante HFC134a.

a) Elétrons secundários; b) Flúor; c) Silício; d) Oxigênio.

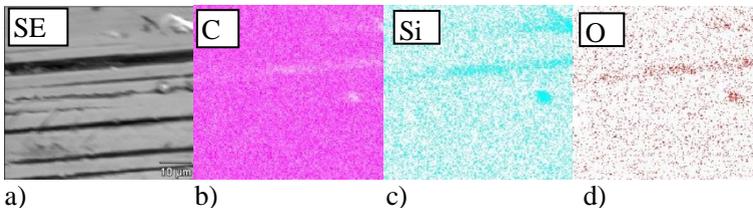


Figura 46 – Mapeamento químico elemental via EDS dos testes com gás refrigerante HC600a.

a) Elétrons secundários; b) Carbono; c) Silício; d) Oxigênio.

Verificou-se na pista dos testes com HFC134a a presença de Flúor e Oxigênio, provenientes da atmosfera dos ensaios e Silício presente no contracorpo.

Nos testes com gás refrigerante HC600a foram identificados apenas Silício e Oxigênio.

Autores como Miyake et al (1995), Smentkowski et al (1996), Yates, Chen e Goddard (1996 e 1997) e Janvrin e Molian (1993) afirmam que a adição de átomos de Flúor no DLC reduz o atrito devido ao efeito de passivação das ligações incompletas do DLC (Miyake et al, 1995), Smentkowski et al, 1996 e 1997), (Yates, Chen e Goddard, 1996 e 1997), Janvrin e Molian (1993). Entretanto, o coeficiente de atrito dos ensaios com HFC134a apresentaram resultados contrários e valores superiores aos ensaios com HC600a.

Propõe-se que a presença de compostos a base de Flúor na composição da tribocamada tem um papel fundamental no comportamento do revestimento e do contracorpo, formando uma barreira efetiva anti-desgaste de ambas as partes envolvidas no contato e bloqueando a degradação do DLC e reduzindo o desgaste no contracorpo. Entretanto, o coeficiente de atrito apresentou um aumento significativo na presença de compostos fluorados.

Considerando-se a correlação entre o coeficiente de atrito x consumo de energia elétrica, a utilização de gás refrigerante HFC134a apresenta-se menos atrativa que o gás refrigerante HC600a.



## 6. CAPITULO V – CONCLUSÃO

### 6.1 CONCLUSÃO

O comportamento tribológico do revestimento multifuncional e do contracorpo foi fortemente afetado pelas atmosferas utilizadas nos ensaios tribológicos.

As amostras testadas com gás refrigerante HC600a apresentaram coeficiente de atrito 36% menor que os ensaios com HFC134a.

A durabilidade do revestimento das amostras testadas com gás refrigerante HFC134a apresentou resultados 40% maior que com gás refrigerante HC600a.

A taxa de desgaste do DLC das amostras com gás refrigerante HFC134a apresentou valores 45% menor que nos ensaios com gás refrigerante HC600a. Nos contra corpos, as amostras dos ensaios com gás refrigerante HFC134a apresentaram taxa de desgaste uma ordem de grandeza menor que nas amostras testadas com HC600a.

Nas amostras dos ensaios com gás refrigerante HFC134a verificaram-se formações de tribocamadas protetoras nas pistas de desgaste, associadas à presença de Flúor. Esta tribocamada, contendo compostos fluorados, bloqueou a degradação do revestimento de DLC e impediu a formação de reações triboquímicas que provocam o desgaste.

As análises via espectroscopia Raman dos contra corpos apresentaram transferência de DLC apenas nos ensaios com HC600a.

As análises via EDS apresentaram a presença de Flúor na tribocamada. O Flúor contido na estrutura química do gás refrigerante HFC134a desempenhou um papel importante na formação da tribocamada, melhorando a durabilidade e o desgaste do par tribológico.

Finalmente, os resultados apresentados levantam um questionamento quanto à utilização de cada um dos gases refrigerantes estudados:

Em aplicações voltadas a melhoria da eficiência energética, onde é esperado baixo coeficiente de atrito sem a preocupação com a durabilidade do revestimento, a utilização de DLC + HC600a é aconselhada. Por outro lado, quando o objetivo é durabilidade e pode-se abrir mão da eficiência, a configuração de DLC + HFC134a apresenta-se como a mais adequada.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as sugestões para trabalhos futuros, citam-se:

A realização de estudos considerando outras técnicas de caracterização que permitam identificar outros aspectos da formação, degradação e reatividade da tribocamada;

Avaliação da composição química da tribocamada formada sobre revestimentos de DLC nos testes com gás refrigerante HFC134a e HC600a;

Avaliação estrutural da tribocamada de modo a identificar o grau de amorfização ou de cristalinidade da mesma nestas condições de aplicação;

Levantamento da estabilidade da tribocamada formada sobre revestimentos de DLC na presença de gases refrigerantes HFC134a e HC600a indicando a existência de decomposição ou renovação da tribocamada;

Avaliação de outros gases refrigerantes e atmosferas no comportamento tribológico de revestimentos de DLC ampliando as alternativas de aplicação destes revestimentos em aplicações voltadas a indústria de refrigeração.

**REFERÊNCIAS**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B487 - 85(2007). Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of a Cross Section**, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G99 - 05(2010). Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**, 2010.

BHUSHAN, B. **Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques**. Modern Tribology. CRC Press LLC, p. 44-114, 2001.

BHUSHAN, B.; SUBRAMANIAN, V.V.; MALSHE, A.; GUPTA, B.K.; RUAN, J. **Tribological properties of polished diamond films**, *Journal of Applied Physics*, volume 74, p. 4178-4185, 1993.

BOWDEN, F. P.; YOUNG, J. E. **Friction of Diamond, Graphite, and Carbon and the Influence of Surface Films**. Royal Society of London, p. 444-455, 1951.

BULL, S. J.; RICKERBY, D. S. **Characterization of Hard Coatings**. Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, p. 181-228, 2001.

BUNSHAH, R. F. **Handbook of Hard Coatings**. Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC. Chapter. 2, p. 60-61, 2001.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons**. *Physical Review*, B 72, 2005.

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

CHANDRASEKA, S.; BHUSHAN, B. **The role of environment in the friction of diamond for magnetic recording head applications**, *Wear*, 153, p. 79-89, 1992.

CHOI, W. S.; PARK, M.; HONG, B. **An examination of trace surface on diamond-like carbon film after ball-on disk measurement.** Thin Solid Films, v. 515, p. 7560–7565, 2007.

CUI, W.G.; LAI, Q.B.; ZHANG, L.; WANG, F.M. **Quantitative measurements of  $sp^3$  content in DLC films with Raman spectroscopy.** Surface & Coatings Technology, Elsevier, 2010.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. **A Methodology to Determine Surface Durability in Multifunctional Coatings Applied to Soft Substrates.** Tribology International, v. 39, p. 769-773. 2006.

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

**Diamond-like Carbon.** Disponível em: <<http://www.diameterltd.co.uk/DLC.htm>>. Acessado em: 28/09/2010.

DONNET, C. **Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review.** Surface and Coatings Technology, p. 180 -186, 1998.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant Coatings.** Surface and Coatings Technology, 180 –181, p. 76–84, 2004.

DONNET, C; ERDEMIR, A. **Solid lubricant coatings: recent developments and future trends.** Tribology letters, Volume 17, p. 389-397,. 2004

DOS SANTOS, A. P. M. **Desenvolvimento e Aplicação de Processos com Plasmas de Alta Densidade para a Deposição de Filmes de Carbono.** 2005. 231f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo. 2005

DUGGER, D.; PEEBLES, E.; POPE, L.E. **Counterface material and ambient atmosphere: role in the tribological performance of diamond films**, in **Surface Science Investigations in Tribology, Experimental Approaches**, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 72-102, 1992.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Consumo Nacional de Energia Elétrica por Classe**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>. Acessado em: 17/09/2010.

Energy Star. **Save Energy at Home**. Disponível em: <<http://www.energystar.gov/>>. Acessado em: 17/09/2010.

ERDEMIR, A. **Design criteria for super lubricity in carbon films and related microstructures**. Tribology International, Volume 37, p. 577-583. 2004.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. **Tribology of Diamond, Diamond-Like Carbon, and Related Films**. Modern tribology Handbook, ch. 24, p. 819-856, 2001.

ERYILMAZ, O.L.; ERDEMIR, A. **TOF-SIMS and XPS characterization of diamond-like carbon films after tests in inert and oxidizing environments**. Wear, 265, p. 244–254, 2008.

FERRARI, A. C. **Non-destructive characterization of carbon films**. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications. Springer, p. 25-82, 2008.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 61, p, 14095-14107, 2000.

FONTAINE, J. DONNET, C. ERDEMIR, A. **Fundamentals of the tribology of DLC Coatings**. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications. Springer, p. 139-154, 2008.

FONTAINE, J.; DONNET, C.; GRILL, A.; LEMOGNE, T. **Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films**. Surface and Coatings Technology, 146 –147, p. 286–291, 2001.

GADELMAWLA, E.S.; KOURA, M. M.; MAKSOU, T. M. A.; ELEWA, I. M, SOLIMAN, H. H. **Roughness Parameters**, Journal of Materials Processing Technology, volume 123, p. 133-145, 2002.

GRILL, A. **Diamond-like carbon: state of the art**. Diamond and Related Materials, v. 8, p. 428–434, 1999.

HARRIS, S. J.; WEINER, A. M.; MENG, W. J. **Tribology of metal-containing diamond-like carbon coatings**. Wear, p. 208–217, 1997.

HAYWARD, I.P; FIELD, J.E. **Friction and wear of diamond**. International Conference On Tribology, 50 Years on, International Mechanical Engineering, C159/87, p. 205-209, 1987.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A; RONKAINEN, H. **Coatings tribology-contact mechanisms and surface design**. Tribology International, Vol. 31, p. 107–120, 1998.

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

HOLMBERG. K.; MATTHEWS, A. **Modern Tribology Handbook**. CRC Press LLC. Chapter 23, p. 775-818, 2001.

IMBENI, V.; MARTINI, C.; LANZONI, E.; POLI, G.; HUTCHINGS, I. M. **Tribological behavior of multi-layered PVD nitride coatings**. Wear, 251, p. 997–1002, 2001.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Fourth Assessment Report. Plenary XXVII**. Valencia – Spain, 2007.

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

JIANG J.; ZHANG, S.; ARNELL, R.D. **The effect of relative humidity on wear of a diamond-like carbon coating**. Surface and Coatings Technology, v. 167, p. 221–225, 2003.

KALIN, M.; ROMAN E.; VIŽINTIN J.; **The effect of temperature**

**on the tribological mechanisms and reactivity of hydrogenated, amorphous diamond-like carbon coatings under oil-lubricated conditions.** Thin Solid Films, p. 515. 2007.

KIM, H.I.; LINCE, J.R.; ERYILMAZ, O.L.; ERDEMIR, A. **Environmental effects on the friction of hydrogenated DLC films.** Tribology Letters, Vol. 21, No. 1, p. 53-58, 2006.

LI, H.; XU, T.; WANG, C.; CHEN, J.; ZHOU, H.; LIU, H. **Humidity dependence on the friction and wear behavior of diamond-like carbon film in air and nitrogen environments.** Diamond & Related Materials, 15, p.1585–1592, 2006

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E.I. **A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films.** Surface and Coatings Technology, v. 82, p. 48-56, 1996.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E.I. **Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings.** Department of Energy's (DOE) Information Bridge: DOE Scientific and Technical Information. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 1997.

MCNEIL, M. A.; LETSCHERT, V. E.; DU CAN, S. R. **Global Potential of Energy Efficiency Standards and Labeling Programs.** Lawrence Berkeley National Laboratory, Environmental Energy Technologies Division, 2008.

MIYAKE, S. **Tribological improvements of polished chemically vapor-deposited diamond film by fluorination.** Applied Physics Letters, v. 65, p. 1109-1111, 1994.

MIYAKE, S.; MIYAMOTO, T.; KANEKO, R.; MIYAZAKI, T. **Macro- and micro-tribological properties of polished CVD diamond films and trial processing diamond.** IEICE Transactions, E78, p.180-185, 1995.

MIYAKE, S.; WATANABE, S.; MURAKAWA, M.; KANEKO, R.; MIYAMOTO, T. **Tribological study of cubic boron nitride film.** Thin Solid Films, v. 212, p. 262-266, 1992.

MIYOSHI, K.; WU, R.L.C.; GARSCADDEN, A.; BARNES, P.N.; JACKSON, H.E. **Friction and wear of plasma-deposited diamond films**. Journal of Applied Physics, p. 74, 4446-4450, 1993.

MOCELLIN, F. **Desenvolvimento de tecnologia para brunimento de cilindros de blocos de motores em ferro fundido vermicular**. 2007. 264f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Santa Catarina. Engenharia Mecânica. 2007

MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK: **Solid Tribological Materials**, CRC Press LLC, 2001. Capítulo 3 e 24.

MOLIAN, P.A.; JANVRIN, B.; MOLIAN, A.M. **Laser chemical vapor deposition of fluorinated diamond thin films for solid lubrication**, Wear, v. 165, p. 133-140, 1993.

MURATORE, C.; VOEVODIN, A.A. **Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments**. Annual Review in Materials. 2009.

NASA. **Friction and Wear Properties of Selected Solid Lubricating Films: Case Studies**. Solid Lubrication Fundamentals And Applications, chapter 6, p. 107:249. 2000.

OH S. J.; COOK D.C.; TOWNSEND H.E. **Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel**. Hyperfine Interactions Journal, V. 112, p. 59-66, 1998.

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

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

OUYANG, M.; HIRAOKA, H. **Preparation and characterization of iron oxide films by the excimer laser ablation of poly (ferric**

**methacrylate**). Materials Science and Engineering B34. p. 188-191, 1995.

OUYANG, M.; HIRAOKA, H. **Structure and magnetic properties of iron oxide films deposited by excimer laser ablation of a metal-containing polymer**. Materials Research Bulletin. Vol. 32. No.8. p. 1099 - 1107.1997.

PAUL, R.; DAS, S. N.; DALUI, S.; GAYEN, R. N.; ROY, R. K.; BHAR, R.; PAL, A. K. **Synthesis of DLC films with different sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratios and their hydrophobic behaviour**. Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing Ltd, 2008.

PAULEAU, Y. **Residual Stresses in DLC films and Adhesion to Various Substrates**. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications. Springer, p. 102-136, 2008.

PROCEL. **Selo PROCEL**. Disponível em: <<http://www.eletronbras.com/elb/procel/main.asp>>. Acessado em: 17/09/2010.

ROBERTSON, J. **Diamond-like Amorphous Carbon**. Materials Science and Engineering, R 37, p.129-281, 2002.

RONKAINEN, H.; HOLMBERG, K. **Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings**. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, p. 155-200, 2008.

SCHARF, T.W.; SINGER, I.L. **Thickness of diamond-like carbon coatings quantified with Raman spectroscopy**. Thin Solid Films 440. p. 138–144, 2003.

SILVA, S. R. P.; ROBERTSON, J.; MILNE, W. I.; AMARATUNGA, G. A. J. **Deposition mechanism of diamond-like carbon, in Amorphous Carbon: State of the Art**. World Scientific Publishing, Singapore, p. 32-45, 1998.

SINGH, V. **Synthesis, structure, and tribological behavior of nanocomposite DLC based thin films**. 2004. 149f. Dissertation for Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and

Mechanical College, Louisiana, 2004.

SMENTKOWSKI, V.S.; YATES, J.T., Jr. **Fluoroalkyl iodide photodecomposition on diamond (100) — An efficient route to the fluorination of diamond surfaces**, Materials Research Society. Symposia. 416, p. 293-298, 1996.

SMENTKOWSKI, V.S.; YATES, J.T., Jr.; CHEN, X.; GODDARD, W.A. **Effect of fluorination of diamond**. Surface Science, volume 370, p. 209-231, 1997.

STATUTI, R.P.C.C.; RADII, P.A.; SANTOS, L.V.; TRAVAIROLDI; V.J.. **A tribological study of the hybrid lubrication of DLC films with oil and water**. Wear 267 p. 1208–1213. 2009.

TAUBE, K.; BEWILOGUA, K. **Thin Films: Tribology**. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, p. 9286-9293, 2001.

UNEP - United Nations Environment Programme. **The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer**. Ozone Secretariat United Nations Environment Programme. New York: United Nations; 1987.

UNFCCC. **Kyoto protocol to the United Nations Frame Convention of Climate Change**. New York: United Nations. 1997.

Wear Control Handbook. **Wear Volume Equations**, Appendix 1. American Society of Mechanical Engineers, p. 449-457. 1980.