

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

Diego Berti Salvaro

**AValiação TRIBOLÓGICA DE DLC EM REGIME DE  
LUBRIFICAÇÃO MISTA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello

Coorientador: Dr. Cristiano Binder

Florianópolis  
2015

Salvaro, Diego

AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE DLC EM REGIME DE LUBRIFICAÇÃO MISTA / Diego Salvaro ; orientador, Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello ; coorientador, Dr. Cristiano Binder. - Florianópolis, SC, 2015.

97 p.

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

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ciência e Engenharia de Materiais. 3. Diamond-like Carbon. 4. Tribologia. 5. Lubrificação Mista. I. Biasoli de Mello, Prof. Dr. José Daniel. II. Binder, Dr. Cristiano. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.





Aos meus pais Vânio, Miriam e  
demais familiares  
a minha futura esposa Lilian  
aos amigos e colegas

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a meus pais pela educação propiciada e apoio incondicional. Na mesma linha, agradeço os demais familiares e especialmente o meu grande amor Lilian, que foi companheira, amiga e afetuosa em todos os momentos que precisei, fator essencial para realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello pelo excelente trabalho de orientação, as experiências trocadas e principalmente pela sensibilidade durante a construção do conhecimento. Agradeço ao Dr Cristiano Binder pela exemplar co-orientação do trabalho e confiança depositada no enfrentamento do desafio. Quero agradecer também o Prof.Dr. Aloísio Nelmo Klein por possibilitar a realização desse trabalho e por ser um grande entusiasta da ciência no Brasil. Além de agradecer gostaria de expressar minha admiração pelo exemplo de liderança dos senhores supracitados.

A empresa Whirpool S/A - Unidade Embraco Compressores e Soluções em Refrigeração agradeço imensamente por fomentar a realização deste trabalho bem como o ensino e pesquisa de alto nível no Brasil.

Um agradecimento especial aos alunos de iniciação científica Gabriel Borges e Vitor Loss por todo apoio conferido para o sucesso deste trabalho.

Agradeço os amigos Renan Giacomelli e Pedro Soprano pelo enriquecedor convívio durante todo o período de realização.do trabalho.

Aproveito para agradecer o LabMat e pessoas como Ita, Fred, Anderson, Felipe Darabas, Ricardo, Shioga, Clarisse, Gisele, Neves, Rafaela, Kaline, Nilda, Gui Pereira, Gustavo Paz, Thiago e todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento das atividades no laboratório. Agradeço o Prof. Dr. João Rodrigues Neto, um amigo que muito contribuiu nas discussões geradas durante o trabalho.

Agradeço aos amigos de longa data Marcelo Salvador, Daniel Salvador, Daniel Auras, Felipe Uliano que propiciaram momentos de descontração e reflexão. A servidora Lúcia Maria Loch Goes e o Prof. Dr. Sergio Peters por acreditarem no meu desenvolvimento.

Um homem morre quando acredita que não há mais  
o que aprender.

(Autoria própria)

## RESUMO

A lubrificação fluida é um ramo da tribologia bastante desenvolvido devido às inúmeras aplicações nos mais diferentes segmentos industriais. O regime de lubrificação limite é responsável por significativa parcela de perdas por atrito e desgaste em sistemas lubrificados. Por esse motivo, os óleos lubrificantes possuem aditivos em suas formulações para que os mesmos reajam com as superfícies em contato e movimento relativo para gerar tribofilmes antidesgaste na região do contato. Os aditivos possuem em sua composição química elementos como fósforo e enxofre que em grandes concentrações podem trazer danos à saúde humana e ao meio ambiente. Consequentemente, legislações cada vez mais severas pressionam para redução, ou até mesmo eliminação desses aditivos nos lubrificantes. Os DLC são revestimentos a base de carbono amorfo que possuem além de alta dureza e estabilidade eletroquímica, propriedades autolubrificantes. Portanto, os DLC possuem grande potencial para redução dos aditivos nos óleos, principalmente em regimes de lubrificação limite. Diversos estudos já foram conduzidos nesse sentido, contudo, a grande maioria deles utiliza óleos e aditivos da indústria automotiva de elevada viscosidade. É exatamente nesse ponto que o presente trabalho exerce grande avanço, pois avaliou o desempenho tribológico do DLC (a-C:H) em um cenário típico da indústria de compressores herméticos para refrigeração, ou seja, com lubrificante de baixa viscosidade ( $4,2\text{mm}^2/\text{s}$  a  $40^\circ\text{C}$ ). Para atingir os objetivos foram realizados testes com a configuração cilindro-plano (contato em linha), onde um cilindro desliza (movimento alternativo) sem rolar sobre uma superfície plana durante tempo e força normal pré-determinados. Os testes foram realizados a seco e repetidos com a presença do óleo. Foram

analisadas as marcas de desgaste via microscopia óptica e eletrônica, interferometria óptica de luz branca, espectroscopia Raman e espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados mostraram que o comportamento tribológico dos pares testados a seco são governados por tribocamadas, que por sua vez são formadas por partículas de desgaste oxidadas sujeitas a ação do contato. Além disso, foi encontrado carbono na forma de grafite nessas tribocamadas. A presença do óleo reduz o coeficiente de atrito dos pares testados e o aditivo BTP reage com as superfícies metálicas para formar tribocamadas antidesgaste. Mecanismos dúcteis atuam no desgaste do ferro fundido enquanto que no DLC ocorre degradação por mecanismo frágil. A sinergia entre tribocamadas provenientes da reação do aditivo com superfícies metálicas e a possível grafitização do DLC governam o desempenho tribológico dos pares envolvendo DLC e ferro fundido cinzento.

## ABSTRACT

Liquid lubrication is a well-established technological branch due to several applications in different industrial segments. Boundary regime lubrication is responsible for a significant amount of frictional losses and wear in lubricated systems. For this reason, lubricating oils are usually formulated with different types of additives in order to form protective antiwear tribofilms on the real contact regions. Additives are composed of elements like phosphorus and sulfur that might be hazardous to human health and the environment when added in high concentrations. Therefore, severe regulations demand the reduction or even removal of such additives from lubricants. Diamond-like carbons (DLC) are a family of coatings containing high amounts of amorphous carbon that possess high hardness, chemical stability and self-lubricating properties. For this reason, DLCs have great potential in reducing the usage of additives in oils, especially in boundary lubrication regimes. Many studies have been conducted in this matter. However, these are mainly focused on automotive industry additives and oils with high viscosity. The main contribution of the present study is exactly on this point, since the hydrogenated DLC (a-C:H) in a typical hermetic compressors for refrigeration scenario was evaluated, with low viscosity oils ( $\sim 4.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ ). The pair chosen was a cylinder vs plane, where the cylinder slides in a reciprocating movement without rolling on a plane surface during a constant time and normal load pre-determined. Dry and lubricated tests were conducted with the same configurations. Wear scars were analyzed using optical and electronic microscopy, white light interferometry, Raman spectroscopy and EDS. The results show that the

tribological behavior of tested pairs under dry conditions are governed by tribolayers, generated by oxidized debris submitted to contact conditions. Furthermore, graphitic carbon was found in these tribolayers. Under lubricated conditions, the coefficient of friction (COF) is reduced and the BTP additive reacts with metallic surfaces in order to form antiwear tribolayers. Ductile mechanisms act in wear of cast iron while DLC wear occurs due fragile mechanisms. The synergy between tribolayers originated from reactions of the additive and metallic surfaces and DLC graphitization during friction determine the tribological behavior of pairs involving DLC and gray cast iron.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Registro do transporte de um colosso Egípcio de 1880 a.C. Em destaque o escravo que despeja um fluido (provavelmente água) para facilitar a movimentação da estátua. .... | 7  |
| Figura 2: Desenho de uma carroça com rodas de superfície ondulada datada de 1338 d.C. ....  | 8  |
| Figura 3: Diagrama Stribeck com os principais regimes de lubrificação fluida.   | 11 |
| Figura 4: Modelo demonstrativo de mecanismos de falha pela deformação do substrato macio (aço) recoberto com DLC. ....  | 14 |
| Figura 5: Diagrama de fases ternário para ligações em ligas de carbono amorfo. ....   | 15 |
| Figura 6: Espectro Raman típico dos DLC. ....   | 17 |
| Figura 7: Diagrama Stribeck (A) aço-aço (B) DLC-DLC.....  | 20 |
| Figura 8: Diagrama Stribeck dos pares DLC/DLC para baixas velocidades. ...  | 21 |
| Figura 9: Foto do processo de lixamento/polimento das hastes de ferro fundido cinzento.....   | 25 |
| Figura 10: Esquema da montagem do reator a plasma para nitretação e deposição do DLC. ....  | 27 |
| Figura 11: Configuração dos pares tribológicos testados a seco e com óleo. ...  | 28 |
| Figura 12: Montagem do par tribológico no tribômetro AMTI. ....   | 29 |
| Figura 13: Diagrama demonstrativo dos parâmetros para medição dos volumes desgastados nos cilindros (A) vista frontal (B) vista lateral.....  | 33 |
| Figura 14: Microestrutura do ferro fundido cinzento perlítico.....  | 35 |
| Figura 15: Dureza do ferro fundido cinzento perlítico e da matriz ferrosa. ....   | 36 |
| Figura 16: Seção transversal do ferro fundido cinzento revestido. (A) detalhamento do revestimento (B) descontinuidades no DLC .....  | 36 |
| Figura 17: Projeção axonométrica das superfícies de ferro fundido cinzento (A) Somente polidas (B) Nitretada e revestida com DLC.....   | 38 |
| Figura 18: Espectro Raman do revestimento DLC. ....   | 38 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 19: (A) Coeficiente de atrito (B) resistência elétrica do contato típicos dos testes a seco. ....  | 40 |
| Figura 20: Coeficiente de atrito e resistência de contato dos testes a seco *Fonte: Autoria própria. ....   | 41 |
| Figura 21: Taxas de desgaste dos testes a seco. ....  | 42 |
| Figura 22: Coeficientes de atrito e taxas de desgaste dos testes a seco. ....   | 43 |
| Figura 23: Imagens de MEV típicas das marcas de desgaste dos testes a seco. (A) e (B) cilindro do par DLC-DLC (C) e (D) plano do par DLC-FoFo. ....                                       | 44 |
| Figura 24: Tribocamadas típicas encontradas sobre os DLC testados a seco. (A) Cilindro (B) Plano (linha tracejada indica o limite entre a pista de desgaste e o DLC fora do contato)..... | 45 |
| Figura 25: Espectro de EDS típico das tribocamadas nos ensaios a seco. ....   | 46 |
| Figura 26: Espectros Raman das tribocamadas dos testes a seco. ....   | 47 |
| Figura 27: Detalhamento das características de uma região deslocada do DLC nos testes a seco. ....  | 48 |
| Figura 28: Coeficiente de atrito (A) e resistência elétrica do contato (B) típicos dos testes lubrificados. ....  | 49 |
| Figura 29: Coeficiente de atrito e resistência de contato dos testes lubrificados .....   | 50 |
| Figura 30: Taxas de desgaste dos testes lubrificados. ....  | 51 |
| Figura 31: Características típicas das superfícies dos testes lubrificados. (A) FoFo (B) DLC.....   | 52 |
| Figura 32: Topografia de superfície típica da pista de desgaste no plano dos testes em óleo (A) FoFo (B) DLC .....  | 53 |
| Figura 33: Perfil das pistas de desgaste no plano dos testes em óleo (A) FoFo (B) DLC.....  | 54 |
| Figura 34: Marcas de desgaste no cilindro (A) FoFo (B) DLC .....  | 55 |
| Figura 35: Espectro de EDS típico das marcas de desgaste nas superfícies de FoFo testados em óleo. ....   | 56 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 36: Espectros de EDS típicos da marca de desgaste nos DLC testados em óleo. ....                                  | 57 |
| Figura 37: Espectros de EDS típicos da marca de desgaste do DLC testado em óleo. ....                                    | 58 |
| Figura 38: Índice $I_D/I_G$ dos DLC que sofreram ação do contato nos testes lubrificados. ....                           | 59 |
| Figura 39: Comparativo entre o coeficiente de atrito (COF) e taxa de desgaste (W) dos testes a seco e lubrificados. .... | 59 |
| Figura 40: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste do par FoFo-FoFo nos testes a seco e em óleo. ....                   | 61 |
| Figura 41: Imagens de tribocamadas encontradas nos pares FoFo-FoFo testados em óleo. (A) cilindro (B) plano. ....        | 62 |
| Figura 42: Espectros de EDS típicos das tribocamadas do par FoFo-FoFo testados em óleo. (A) Cilindro (B) Plano. ....     | 63 |
| Figura 43: Taxa de desgaste dos pares FoFo-DLC e DLC-FoFo testados a seco e em óleo. ....                                | 64 |
| Figura 44: Taxas de desgaste do cilindro e do plano dos pares FoFo-DLC e DLC-FoFo testados em óleo. ....                 | 65 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Viscosidade dos óleos.....                             | 19 |
| Tabela 2: Pares tribológicos avaliados.....                      | 27 |
| Tabela 3: Parâmetros dos ensaios tribológicos. ....              | 30 |
| Tabela 4: Composição química do óleo lubrificante. ....          | 30 |
| Tabela 5: Propriedades físico-químicas do óleo lubrificante..... | 31 |
| Tabela 6: Pressão de contato dos pares testados. ....            | 39 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|                  |  |
|------------------|--|
| LL               | Lubrificação limite                            |
| LM               | Lubrificação mista                             |
| LEH              | Lubrificação elastohidrodinâmica               |
| LH               | Lubrificação hidrodinâmica                     |
| DLC              | Carbono tipo-diamante                          |
| PAO              | Óleo poli alfa olefina                         |
| ZDDP             | Dialquilditiofosfato de zinco                  |
| MoDTC            | Ditiocarbamato de molibdênio                   |
| h                | Altura   |
| Zn               | Zinco  |
| S                | Enxofre  |
| Mo               | Molibdênio                                     |
| MoS <sub>2</sub> | Bissulfeto de molibdênio                       |
| Ø                | Diâmetro                                       |
| 3D               | Três dimensões                                 |
| Ar               | Argônio  |
| MEV              | Microscopia eletrônica de varredura            |
| EDS              | Espectroscopia de energia dispersiva           |
| SE               | Elétrons secundários                           |
| BSE              | Elétrons retroespalhados                       |
| LCME             | Laboratório Central de Microscopia Eletrônica. |
| CAS              | Serviço de resumos de química                  |
| FoFo             | Ferro fundido cinzento                         |
| P                | Fósforo  |
| Si               | Silício  |
| COF              | Coefficiente de atrito                         |
| W                | Taxa de desgaste                               |



## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| Resumo .....                                   | ix        |
| Abstract .....                                 | xi        |
| Lista de figuras .....                         | xiii      |
| Lista de tabelas .....                         | xvi       |
| Lista de símbolos e abreviaturas .....         | xvii      |
| 1 Introdução .....                             | 3         |
| 1.1 Objetivo Geral .....                       | 6         |
| 1.2 Objetivos Específicos .....                | 6         |
| 2 Revisão Bibliográfica .....                  | 7         |
| 2.1 Tribologia .....                           | 7         |
| 2.2 Lubrificação Fluida.....                   | 9         |
| 2.3 Revestimentos Resistentes ao Desgaste..... | 12        |
| <b>2.3.1 Diamond-like Carbon (DLC) .....</b>   | <b>14</b> |
| 2.4 DLC sob Lubrificação Fluida .....          | 17        |
| 2.5 Caracterização Tribológica.....            | 22        |
| 3 Procedimento experimental.....               | 24        |
| 3.1 Materiais .....                            | 24        |
| <b>3.1.1 Preparação das amostras.....</b>      | <b>24</b> |
| <b>3.1.2 Revestimento.....</b>                 | <b>26</b> |
| 3.2 Testes tribológicos.....                   | 27        |
| 3.3 Caracterizações.....                       | 31        |
| <b>3.3.1 MEV e EDS.....</b>                    | <b>31</b> |
| <b>3.3.2 Espectroscopia Raman .....</b>        | <b>32</b> |

|              |                                       |           |
|--------------|---------------------------------------|-----------|
| <b>3.3.3</b> | <b>Microscópio Ótico.....</b>         | <b>32</b> |
| <b>3.3.4</b> | <b>Interferometria .....</b>          | <b>33</b> |
| 4            | Resultados e discussões .....         | 35        |
| 4.1          | Material .....                        | 35        |
| 4.2          | Revestimento.....                     | 36        |
| 4.3          | Tribologia.....                       | 39        |
| <b>4.3.1</b> | <b>A seco .....</b>                   | <b>39</b> |
| <b>4.3.2</b> | <b>Lubrificados com óleo .....</b>    | <b>49</b> |
| 5            | Conclusões .....                      | 66        |
| 6            | Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 68        |
|              | Referências Bibliográficas .....      | 69        |

# 1 INTRODUÇÃO

O movimento de uma superfície sólida sobre outra é fundamentalmente importante para o funcionamento de muitos mecanismos, sejam eles artificiais ou naturais (HUTCHINGS, 1992). A ciência que estuda a interação de superfícies em contato e movimento relativo e suas práticas associadas é a tribologia, em outras palavras, estuda fenômenos relacionados ao atrito, lubrificação e desgaste. A tribologia está associada a marcos importantes do desenvolvimento humano, como a invenção de roda e os primeiros sistemas lubrificados com gordura animal e água. Apesar dos estudos nessa área já serem desenvolvidos há muito tempo, somente em 1966 a palavra tribologia foi utilizada pela primeira vez. Ela fez parte do relatório apresentado pelo governo Britânico que indicava uma perda financeira de aproximadamente 4% do PIB somente por não conhecimento de boas práticas em tribologia. Esse documento ficou famosamente conhecido como relatório Jost (BANNISTER, 1996) (GNECCO; MEYER, 2007).

A lubrificação é uma área de estudo da tribologia que consiste na introdução ou formação de elemento interfacial de baixa tensão de cisalhamento para redução do atrito e desgaste (DORINSON; LUDEMA, 1985). Na lubrificação fluida a viscosidade do fluido é o fator mais fundamental, pois ela determina a capacidade do lubrificante de manter duas superfícies separadas sob determinada configuração de velocidade relativa e carga (TIPEI, 1962) (BASSANI; PICCIGALLO, 1992). Os regimes de lubrificação são caracterizados principalmente pelo coeficiente de atrito e a espessura do filme de lubrificante, são eles: o regime de lubrificação hidrodinâmica, onde as

superfícies estão completamente separadas hidrodinamicamente pelo lubrificante, o regime elastohidrodinâmico, onde o filme de lubrificante é menos espesso, de modo que o mesmo transmite deformações elásticas entre as superfícies e o regime de lubrificação limite, onde a espessura do filme de lubrificante é reduzida a ponto de haver contato entre as superfícies. Existe ainda o regime de lubrificação mista, que se caracteriza pela coexistência dos regimes elastohidrodinâmico e limite. (BANNISTER, 1996) (HAMROCK et al., 2004) (TORBACKE et al., 2014).

Na formulação dos fluidos lubrificantes são incorporados aditivos que reagem com as superfícies sob lubrificação limite para gerar compostos de baixa tensão de cisalhamento na área real de contato e melhorar o desempenho do par tribológico (DORINSON; LUDEMA, 1985) (PODGORNIK et al., 2003) (TOPOLOVEC-MIKLOZIC et al., 2008). Entretanto, esses aditivos são desenvolvidos para atuar entre superfícies metálicas ou óxidos de ferro, em outras palavras, a interação dos aditivos com superfícies sem essas características ainda não é bem compreendida (DONNET; ERDEMIR, 2008) (NEVILLE et al., 2007).

Os revestimentos a base de carbono amorfo tipo diamante (DLC), do inglês *diamond like carbono*, possuem ligações do tipo  $sp^3$  que lhes conferem propriedades típicas do diamante como alta dureza e elevada inércia química, e ligações do tipo  $sp^2$ , que atribuem aos DLC propriedades de lubrificação sólida típicas da grafita (ROBERTSON, 2002). Isso faz com que os DLC possuam grande potencial para aplicações onde se deseje obter baixo coeficiente de atrito e resistência ao desgaste. Os autores Haque et al. (HAQUE et al., 2010), Kalin e Vizintin

(KALIN; VIZINTIN, 2010), Kalin e Velkavrh (KALIN; VELKAVRH, 2013), Barros-Bouchet et al. (BARROS-BOUCHET et al., 2005) e Vergudusamy et al. (VENGUDUSAMY et al., 2011) afirmam que alguns DLC interagem com os aditivos ZDDP e MoDTC, típicos da indústria automotiva, para gerar tribofilmes protetores sob lubrificação limite. Entretanto, segundo Neville et al. (NEVILLE et al., 2007), os resultados da interação dos DLC com aditivos frequentemente divergem, sendo que os maiores desafios e também oportunidades estão em aumentar a sinergia entre o aditivo e o tribopar específico.

O foco deste trabalho está na avaliação tribológica do revestimento DLC hidrogenado (a:C-H) em regime de lubrificação mista. Para isso o DLC foi aplicado sobre ferro fundido cinzento nitretado e o lubrificante utilizado foi um óleo tipicamente utilizado na indústria de compressores para refrigeração (LAB 240). Esse óleo possui baixa viscosidade ( $\sim 4,2 \text{ mm}^2/\text{s}$  a  $40^\circ\text{C}$ ) quando comparado com os lubrificantes da indústria automotiva e, além disso, possui em sua formulação 2% em massa do aditivo butilado trifênil fosfato.

Foram testados quatro pares tribológicos com geometria cilindro sobre plano e deslizamento alternado. Todos os testes foram realizados a seco e com a presença de lubrificante. As marcas de desgaste foram analisadas via interferometria óptica, microscopia óptica e eletrônica, espectroscopia de energia dispersiva e Raman. Os resultados mostraram que o desempenho tribológico dos pares está associado à natureza e topografia das superfícies, bem como a interação das mesmas com o aditivo do óleo.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar o desempenho tribológico do DLC hidrogenado (a:C-H) em regime de lubrificação mista.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Medir o coeficiente de atrito dos pares DLC-ferro fundido cinzento e DLC-DLC a seco e em regime de lubrificação mista.
- Medir a taxa de desgaste dos pares DLC-ferro fundido cinzento e DLC-DLC a seco e em regime de lubrificação mista.
- Determinar a ocorrência de interações triboquímicas entre o DLC e os aditivos do óleo lubrificante em regime de lubrificação mista.
- Determinar os mecanismos de desgaste atuantes no corpo e contracorpo dos pares DLC-ferro fundido cinzento e DLC-DLC a seco e em regime de lubrificação mista.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TRIBOLOGIA

Tribologia é a ciência que estuda a interação de superfícies em contato e movimento relativo e suas práticas associadas (JOST, 1966). Ela está fortemente presente na história da humanidade de maneira que grandes marcos do desenvolvimento do homem estão associados a tribologia. Só para citar alguns, temos a invenção da roda e os primeiros sistemas lubrificados, que utilizavam gordura animal e água como lubrificantes. A Figura 1 mostra o registro da movimentação de um colosso Egípcio onde 172 escravos trabalham para puxar a estátua de 60kN, enquanto um deles derrama um fluido (provavelmente água) logo na frente do trenó que desliza sobre uma superfície de madeira. Provavelmente esse é o mais antigo registro de um sistema tribológico sob lubrificação fluida existente. A Figura 2 é mais recente, mas não menos interessante, datada de 1338 d.C. Ela mostra uma carroça de carga prestes a subir uma ladeira e percebe-se que as rodas apresentam a superfície serrilhada para evitar deslizamento.

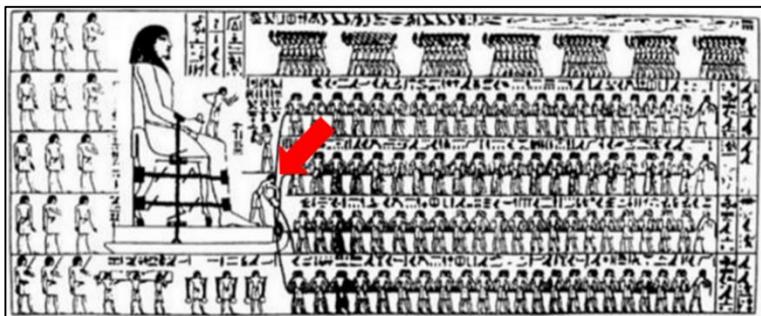


Figura 1: Registro do transporte de um colosso Egípcio de 1880 a.C. Em destaque o escravo que despeja um fluido (provavelmente água) para facilitar a movimentação da estátua.

\*Fonte (BHUSHAN, 2013)



Figura 2: Desenho de uma carroça com rodas de superfície ondulada datada de 1338 d.C.

\*Fonte (BHUSHAN, 2013)

Por séculos não houve uma divisão específica da ciência que tratasse dos fenômenos envolvendo atrito, lubrificação e desgaste. Entretanto, nas últimas décadas, a tribologia se destaca como um ramo da ciência de altíssima relevância econômica e ambiental, principalmente após a publicação do relatório Jost em 1966. Segundo Bhushan (BHUSHAN, 2013), estima-se que as perdas por desconhecimento de boas práticas tribológicas sejam em torno de 4% do produto interno bruto de países industrializados, no Brasil, 200 bilhões de reais por ano. Ele ainda afirma que o retorno econômico de pesquisas em tribologia é de aproximadamente 50 vezes o valor do custo.

Tradicionalmente tribologia é abordada como uma disciplina dos cursos de engenharia mecânica. Entretanto, sistemas mecânicos, eletromecânicos e biomecânicos vêm exigindo melhores desempenhos em condições de operações cada vez mais severas, juntamente com

fatores ambientais. Portanto, conhecimentos da física, química, metalurgia, biologia, engenharia e outros, são fundamentais para o estudo de contatos tribológicos, fazendo da tribologia uma ciência essencialmente multidisciplinar (MIYOSHI, 2001). É importante lembrar que tribologia não se restringe ao estudo de sistemas e aparatos complexos. Nosso cotidiano é repleto de sistemas tribológicos que vão desde atos muito simples como cortar um alimento, caminhar e escovar os dentes até a utilização de próteses.

## 2.2 LUBRIFICAÇÃO FLUIDA

A lubrificação consiste na adição de um elemento interfacial entre superfícies que estão em movimento relativo de forma a reduzir o atrito e o desgaste, portanto, a baixa tensão de cisalhamento é uma característica comum a todos os lubrificantes fluidos e sólidos. Em se tratando de óleos lubrificantes, a grande maioria é proveniente do refino de petróleo bruto (MORTIE; ORSZULIK, 2012), contudo, existem os sintéticos que são utilizados em condições onde óleos minerais seriam inadequados, como por exemplo, em muito baixas ou altíssimas temperaturas (RUDNICK, 2013). Tipicamente esses lubrificantes são ésteres orgânicos capazes de prover lubrificação em uma grande faixa de temperaturas, mas possuem um custo muito maior que óleos minerais. A viscosidade é a propriedade mais importante a ser observada em um lubrificante fluido, pois ela indica a capacidade do lubrificante de manter relativamente separadas superfícies em movimento relativo, mesmo sob elevadas cargas. Viscosidade é definida como a resistência ao fluxo de um fluido deformado por forças cisalhantes (TIPEI, 1962) (BASSANI; PICCIGALLO, 1992) (MORTIE; ORSZULIK, 2012).(TORBACKE et al., 2014).

Segundo a teoria clássica de Reynolds para lubrificação, maiores viscosidades provêm filmes de lubrificante mais espessos entre as superfícies em movimento relativo, enquanto que menores viscosidades levam a filmes mais delgados. Como pode ser observado na Figura 3, esses parâmetros caracterizam os regimes de lubrificação, que por sua vez têm influência direta no atrito e desgaste dos tribosistemas. No regime de lubrificação hidrodinâmica (LH) o filme é espesso e as superfícies estão completamente separadas, de modo que toda a carga é suportada pela pressão gerada hidrodinamicamente sobre o fluido e portanto não ocorre desgaste. Em regime elastohidrodinâmico (LEH), a espessura do filme é da mesma ordem de grandeza da rugosidade das superfícies envolvidas, isso faz com que deformações elásticas sejam transferidas entre elas. No regime de lubrificação limite (LL) a espessura da película de lubrificante é menor que a própria rugosidade das superfícies, portanto, ocorre contato entre asperidades da rugosidade que, nesse caso, impõem deformações elasto-plásticas à superfície. No regime de LL o desgaste é mais severo. Na transição entre o regime de lubrificação limite e o elastohidrodinâmico está o regime de lubrificação mista (LM), ou seja, nessa configuração áreas da superfície bem lubrificadas (LEH) e regiões em contato direto (LL) coexistem, dessa maneira, as duas contribuem para o atrito e desgaste (BANNISTER, 1996) (HAMROCK et al., 2004) (DAVIM, 2011).

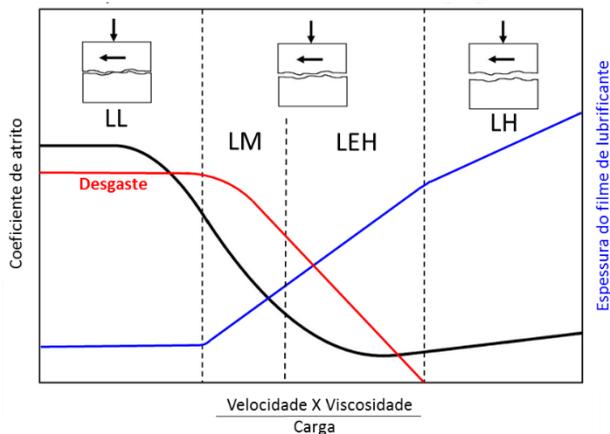


Figura 3: Diagrama Stribeck com os principais regimes de lubrificação fluida.  
 \*Fonte: Adaptado de (YAZAWA et al., 2014).

Em lubrificação mista uma parte da carga aplicada sobre o sistema é suportada pelas asperidades mais elevadas das superfícies que estão em contato (LL), enquanto que o restante é suportado pela componente hidrodinâmica da lubrificação (LEH). Nos mancais com deslizamento alternado ocorre inevitavelmente lubrificação mista, pois nos pontos de inversão do movimento prevalece a lubrificação limite devido a baixa velocidade relativa entre as superfícies. À medida que o movimento se afasta dos extremos, prevalece a lubrificação elastohidrodinâmica e por vezes hidrodinâmica. Nos instantes iniciais do acionamento de mancais de deslizamento também ocorrem efeitos semelhantes ao descritos acima, gerando elevado atrito e desgaste. Tais situações são bastante comuns em engrenagens, rolamentos e sistemas biela manivela. (GUANGTENG; SPIKES, 1997) (CZICHOS, 2009).

De modo geral os óleos lubrificantes possuem aditivos em sua formulação para melhora de desempenho em aplicações específicas. Os

aditivos classificados como antidesgaste e extrema pressão são substâncias que reagem com as superfícies sob lubrificação limite e geram compostos de fácil cisalhamento na área real de contato (DORINSON; LUDEMA, 1985) (PODGORNIK et al., 2003) (TOPOLOVEC-MIKLOZIC et al., 2008). A gênese desses compostos acontece fundamentalmente sob temperaturas que são atingidas nas regiões que sofrem grandes taxas de deformação plástica, como exemplo, no contato entre asperezas da rugosidade sob LL. Portanto, o fenômeno acontece em regiões extremamente pontuais, onde a energia fornecida pelo processo de deformação é suficiente para que ocorra adsorção química ou física de elementos dos aditivos nas superfícies. Isso evidencia que, em regime de LL, o amaciamento da rugosidade ocorre simultaneamente à formação dos filmes protetores antidesgaste, o que resulta na redução do atrito e desgaste (TOTTEN et al., 2003).

Ésteres de fosfato são utilizados como aditivo antidesgaste e anti-chamas desde 1920. A alta solvência dos ésteres de fosfato pode ser vantajosa à medida que os torna compatível com os aditivos mais comuns para óleos lubrificantes. Portanto, a presença desses ésteres ajuda a solubilizar outros aditivos. O produto da reação entre as superfícies e os ésteres de fosfato sob LL são filmes finos de fosfatos de ferro e/ou fosfetos, que cisalham funcionando como material de sacrifício para proteção das superfícies subjacentes.(MORTIE; ORSZULIK, 2012).

### 2.3 REVESTIMENTOS RESISTENTES AO DESGASTE

Revestimentos para melhoria de desempenho tribológico são aplicados em superfícies que necessitam de propriedades especiais contra

desgaste, portanto, as propriedades do revestimento são diferentes das encontradas no substrato. Do ponto de vista econômico, revestimentos resistentes ao desgaste apresentam grande potencial, porque além de melhorar o desempenho tribológico podem ser aplicados em substratos de baixo custo.

Contudo, segundo Holmberg e Mathews (HOLMBERG; MATHEWS, 1994), a funcionalidade de um revestimento está diretamente ligada às propriedades do material do substrato e características tribológicas do revestimento. Dentre as principais estão a relação de dureza entre substrato e revestimento, espessura do revestimento, rugosidade superficial do material de base e abrasivos presentes no contato.

No contexto tribológico, frequentemente são aplicados revestimentos mais duros sobre substratos mais macios, no entanto, as propriedades mecânicas do material de base precisam ser suficientes para prover suporte ao revestimento. Isso por que, dependendo do nível das deformações elasto-plásticas impostas ao substrato, mecanismos de degradação são ativados no revestimento, como propagação de trincas e delaminação (Figura 4) (MELETIS et al., 1995).

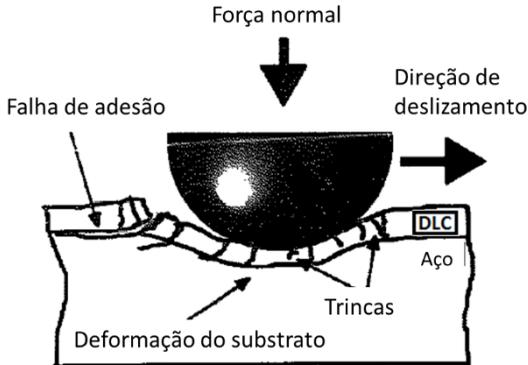


Figura 4: Modelo demonstrativo de mecanismos de falha pela deformação do substrato macio (aço) recoberto com DLC.

\*Fonte: Adaptado de (VOEVODIN et al., 1997).

A nitretação é um tratamento que gera uma camada difusiva de compostos e eleva as propriedades mecânicas na superfície de ligas ferrosas (BHUSHAN, 2000). Segundo Meletis et al. (MELETIS et al., 1995), em processos a plasma onde a aplicação de revestimento DLC é precedida por nitretação, o revestimento apresenta desempenho tribológico superior.

### 2.3.1 Diamond-like Carbon (DLC)

O DLC é um revestimento a base de carbono amorfo com certo percentual de hidrogênio, suas ligações químicas do tipo  $sp^3$  conferem ao revestimento algumas propriedades interessantes do diamante como alta dureza, grande inércia química e eletroquímica. Na configuração  $sp^2$  os átomos de carbono possuem fortes ligações  $\sigma$  na direção planar formando lamelas, no entanto, essas lamelas são ligadas fracamente entre si por forças de Van der Waals. Isso confere propriedades autolubrificantes a certos DLC (ROBERTSON, 2002).

O diagrama ternário apresentado na Figura 5 mostra as diferentes famílias de DLC que podem ser produzidas pelos processos de deposição à base de hidrocarbonetos. Um desses processos baseia-se na utilização de plasma para ionizar os gases de hidrocarbonetos e os íons de carbono são acelerados em direção à superfície do material a ser recoberto. Dessa forma o filme de DLC é gradualmente originado, possibilitando uma interface de transição suave e regular com o substrato, eliminando problemas com transições bruscas.

O Laboratório de Materiais da UFSC (LabMat) desenvolveu um método para obtenção de DLC chamado CHI®. No processo, o DLC é gerado através do controle de parâmetros do reator a plasma como composição da atmosfera, pressão e temperatura. Em casos onde os substratos são macios, a aplicação do DLC é precedida de nitretação para elevar as propriedades mecânicas do substrato e fornecer suporte ao revestimento. Além disso, uma intercâmara rica em silício é aplicada para melhorar a adesão química do DLC com o substrato.

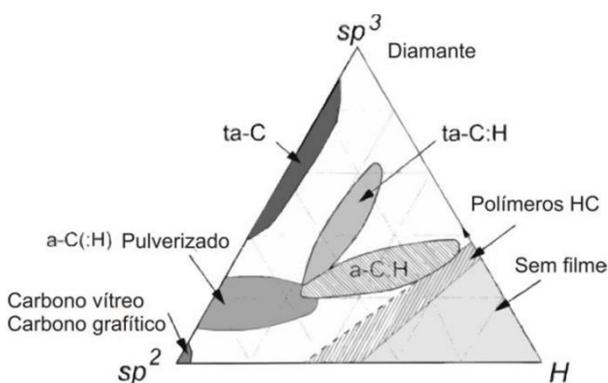


Figura 5: Diagrama de fases ternário para ligações em ligas de carbono amorfo.

\*Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002).

Como já relatado por Liu et al. (LIU et al., 1997), Donnet e Erdemir (DONNET; ERDEMIR, 2008) e de Mello et al. (de MELLO, et al., 2009), os DLC apresentam comportamentos tribológicos distintos em diferentes atmosferas, ou seja, apesar da elevada inércia química típica dos DLC, o meio exerce forte influência principalmente sob o processo de grafitação do revestimento. Por exemplo, em ambientes com elevada umidade a grafitação do DLC é desacelerada, o que prejudica seu desempenho tribológico.

O processo de grafitação é o principal mecanismo de lubrificação dos DLC, ele é caracterizado pelo aumento da razão entre ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  na matriz amorfa. O fenômeno corre em temperaturas em torno de  $400^\circ\text{C}$ , que podem ser atingidas no contato entre asperidades da rugosidade em movimento relativo (HEIMBERG et al., 2001) (HAQUE et al., 2009). A grafitação pode ser identificada através de análises do espectro Raman típico dos DLC (Figura 6), pois segundo Sánchez-Lopez et al. (SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003), Ferrari e Robertson (FERRARI; ROBERTSON, 2000), o aumento da intensidade da banda D e o deslocamento da banda G para frequências mais elevadas, indicam a ocorrência de grafitação. Masripan *et al.* (MASRIPAN et al., 2013) e Lubwama *et al.* (LUBWAMA et al., 2013) relatam que o aumento do quociente entre as intensidades da banda D e G ( $I_D/I_G$ ) também é um indicativo da ocorrência de grafitação do DLC

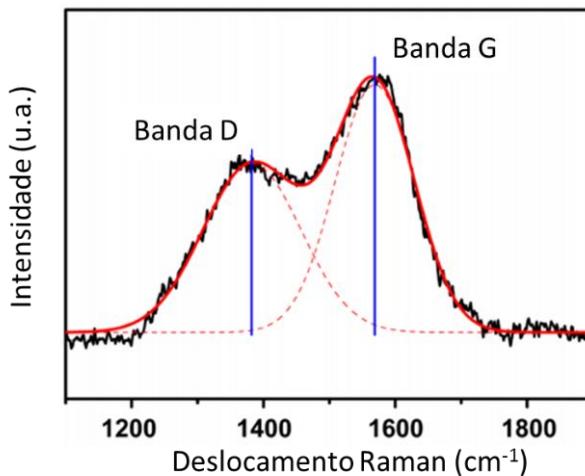


Figura 6: Espectro Raman típico dos DLC.  
 \*Fonte: Adaptado de (RIBEIRO et al., 2015)

## 2.4 DLC SOB LUBRIFICAÇÃO FLUIDA

Os *Diamond-Like Carbon* (DLC) estão se tornando amplamente utilizados como revestimento de superfícies para componentes de máquinas em sistemas lubrificados, tais como motores a combustão (CHUL CHA; ERDEMIR, 2015). Na prática, os revestimentos DLC normalmente são usados em combinação com um contracorpo formado por uma liga ferrosa sem revestimento (TOPOLOVEC-MIKLOZIC et al., 2008). Isso ocorre por que a ação dos aditivos tem papel preponderante na redução do atrito e desgaste ao gerar tribofilmes na área real de contato das superfícies metálicas. Ou seja, a presença do revestimento no corpo e contracorpo do par tribológico altera totalmente as propriedades químicas das superfícies, inibindo a funcionalização dos aditivos (DONNET; ERDEMIR, 2008). Contudo, em casos de contato entre asperidades das superfícies, propriedades autolubrificantes do DLC não permitem a

elevação do coeficiente de atrito (ERDEMIR et al., 1994) (RONKAINEN et al., 1998).

Como relatado por Donnet e Erdemir (DONNET; ERDEMIR, 2008), alguns DLC hidrogenados (a-C:H) podem reagir diretamente com os aditivos zinco ditiiofosfato (ZDDP) e o molibdênio ditiocarbamato (MoDTC), dois dos aditivos mais comuns em lubrificantes da indústria automotiva. O produto da reação entre o revestimento e esses aditivos forma estruturas lamelares de baixa tensão de cisalhamento no contato, o que melhora o desempenho tribológico de pares DLC/DLC.

Entretanto, Neville et al. (NEVILLE et al., 2007) reforça que, até o momento, os óleos e seu aditivos são formulados para aplicações em superfícies ferrosas, e que os trabalhos publicados sobre a interação do DLC com esses lubrificantes divergem significativamente. Como exemplo, Kano e Yasuda (KANO; YASUDA, 2004) mostraram a não formação de tribofilmes estáveis sobre DLC quanto testado com aditivos de óleos automotivos, enquanto Barros-Bouchet et al. (BARROS-BOUCHET et al., 2005) e Miyake et al. (MIYAKE et al., 2004) mostraram a formação de tribofilmes sob lubrificação limite.

Os aditivos ZDDP e o MoDTC possuem fósforo (P) e enxofre (S) em sua formulação e devido a problemas ambientais e de saúde humana, legislações cada vez mais severas pressionam pela redução (ou até eliminação) dos níveis de P e S nos lubrificantes (NEVILLE et al., 2007).

Segundo Zhiqiang *et al.* (ZHIQIANG et al., 2013), o óleo poli alfa olefina (PAO) combinado com os aditivos ZDDP e MoDTC é o lubrificante mais utilizado em contatos com DLC. Rudnik

(RUDNICK, 2009), Kalin e Vizintin (KALIN; VIŽINTIN, 2010) relatam que o mecanismo de formação de tribofilmes antidesgaste a partir do ZDDP está diretamente relacionado com a temperatura e a extensão da superfície de contato. Inicialmente o ZDDP é adsorvido na superfície metálica em baixa temperatura e com o aumento da mesma, reações catalíticas geram a decomposição do ZDDP em bissulfeto de dialquilditiofosfatos adsorvidos na superfície metálica. Continuamente esses produtos da degradação térmica vão sendo gerados de forma lamelar na área real de contato, dando origem a um filme antidesgaste. O MoDTC é um aditivo a base de molibdênio (Mo) e enxofre (S) normalmente empregado com o ZDDP. Quando um sistema é lubrificado com esse produto, a interação entre as superfícies gera decomposição do aditivo em óxidos e sulfetos de molibdênio. O bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), que é um lubrificante sólido, adere às superfícies e diminui o atrito (PAWLAK, 2003).

Como já mencionado anteriormente, a viscosidade é uma propriedade fundamental dos óleos lubrificantes. Em um estudo realizado por Kalin e Velkavrt (KALIN; VELKAVRH, 2013) foi comparado o comportamento de contatos aço/aço e DLC/DLC em testes com movimento recíproco e lubrificados com óleo (PAO) de diferentes viscosidades. Os óleos foram nomeados em ordem crescente de viscosidade conforme a Tabela 1

| Óleo  | Viscosidade a 40°C (mm <sup>2</sup> /s) |
|-------|---|
| PAO 4 | 18                                      |
| PAO 6 | 30                                      |
| PAO 8 | 48                                      |

Tabela 1: Viscosidade dos óleos.  
\*Fonte: (KALIN; VELKAVRH, 2013)

Os diagramas Stribeck do contato aço/aço apresentaram uma forma convencional (Figura 7A), enquanto que para contato DLC/DLC a forma da curva é bastante diferente do diagrama de Stribeck clássico (Figura 7B), principalmente no regime de lubrificação limite. Ou seja, para baixos valores de velocidade o coeficiente de atrito é menor. Outro resultado não convencional é que para contatos mais severos (baixas velocidades) o menor coeficiente de atrito é alcançado com o óleo de menor viscosidade (PAO 4) e não o PAO 8 como esperado.

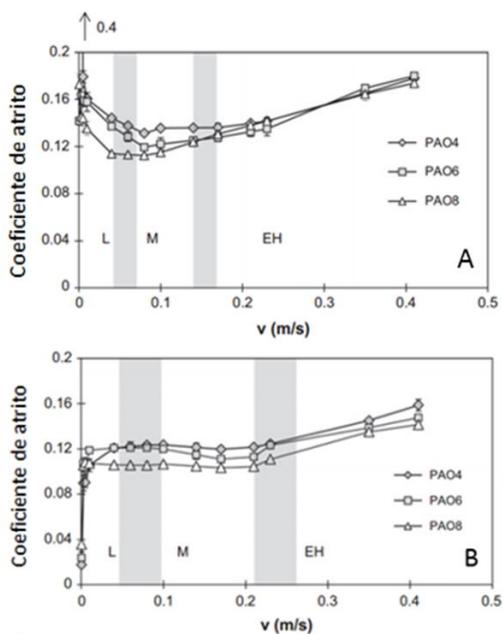


Figura 7: Diagrama Stribeck (A) aço-aço (B) DLC-DLC

\*Fonte: (KALIN; VELKAVRH, 2013)

A Figura 8 mostra com mais detalhes o diagrama da Figura 7B para baixos valores de velocidade juntamente com os resultados dos testes sem lubrificante. Claramente se observa que para menores valores de

viscosidade, ou seja, mais próximo da condição de não-lubricado, menor é o coeficiente de atrito. Em valores de velocidade acima de 0,01m/s se atinge o regime de lubrificação mista e ocorre uma inversão de comportamento, isto é, para maiores valores de viscosidade tem-se melhor desempenho.

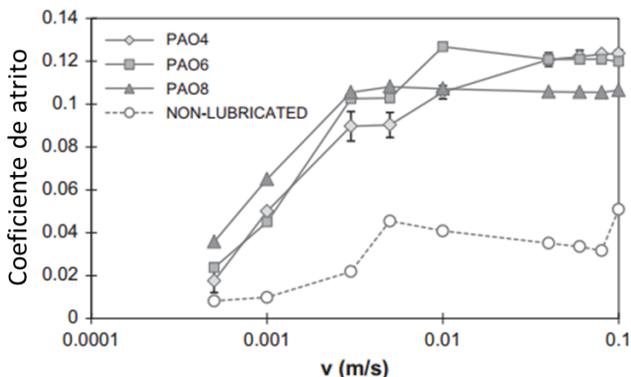


Figura 8: Diagrama Stribeck dos pares DLC/DLC para baixas velocidades.  
\*Fonte: (KALIN; VELKAVRH, 2013)

Portanto, conforme Kalin e Velkavrh (KALIN; VELKAVRH, 2013) tal inversão de comportamento implica que a forma do diagrama Stribeck não depende somente das condições intrínsecas do contato como carga, viscosidade, velocidade e rugosidade, mas também dos tipos de materiais envolvidos.

Grande parte trabalhos publicados até o momento sobre o desempenho tribológico de DLC em lubrificação fluida diz respeito a óleos da indústria automotiva, que possuem viscosidade relativamente elevada quando comparados aos óleos típicos da indústria de compressores para refrigeração. É exatamente nesse ponto que nasce a motivação do presente trabalho, que estudou o comportamento

tribológico do DLC (a-C:H) sob lubrificação fluida utilizando o óleo linear alquilbenzeno ISO 5 aditivado com 2% em massa de butilado trifetil fosfato (BTP), largamente utilizado na indústria de compressores herméticos.

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

Para entender quais mudanças na interface têm papel determinante no comportamento do atrito e desgaste de um par tribológico, é preciso fazer uso de uma série de ferramentas de análise que vão desde a escala microscópica até contatos pontuais na rugosidade. Entre essas técnicas estão: microscopia óptica, microscopia eletrônica, espectroscopia Raman, espectroscopia de energia dispersiva, interferometria óptica e resistividade elétrica do contato. Existem ainda técnicas mais avançadas como espectroscopia de elétrons Auger, difração de raio-x, espectroscopia fotoelétrica de raio-x, espectroscopia de massa de ions secundários, entre outras (TOTTEN; LIANG, 2004) (CHUNG, 2011).

Partículas de desgaste que interagem com a atmosfera são deformadas, misturadas, trituradas, cominuídas e prensadas pela ação do contato e dão origem a tribocamadas que governam o comportamento do par tribológico (BISWAS, 2000). Essas tribocamadas se localizam na área real de contato, além de apresentarem dimensões reduzidas e descontinuidades, o que dificulta sua caracterização. Justamente nesse sentido um trabalho realizado por Barbosa et al. (BARBOSA et al., 2015) desenvolveu uma metodologia para caracterização de tribocamadas através de análises de espectroscopia Raman e espectroscopia de emissão

óptica por descarga luminescente (GDOES) do inglês: *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 MATERIAIS**

Neste trabalho foi utilizado um ferro fundido cinzento perlítico fornecido pela empresa Whirpool S/A – Unidade Embraco Compressores e Soluções em Refrigeração, de modo que o processo de fundição e usinagem dos lingotes foram feitos na própria empresa. As peças chegaram ao Labmat com dois dimensionamentos diferentes:

- a) Cilindros de  $\varnothing = 28\text{mm}$  e  $h = 15\text{mm}$  com acabamento superficial de retificação ( $R_a = 0,3\mu\text{m}$ ) nas faces paralelas.
- b) Hastes cilíndricas de  $\varnothing = 8\text{mm}$  e  $h = 100\text{mm}$  com acabamento superficial de retificação ( $R_a = 0,3\mu\text{m}$ ) na superfície cilíndrica.

As faces paralelas das do tipo (a) foram retificadas em grupos de cinquenta peças com uma retificadora plana tangencial, enquanto que as do tipo (b) as superfícies cilíndricas foram retificadas uma a uma em retificadora cilíndrica.

##### **3.1.1 Preparação das amostras**

Para diminuir a rugosidade superficial das amostras, as faces planas dos cilindros ( $\varnothing=28\text{mm}$  e  $h=15\text{mm}$ ) foram lixadas com lixa 1200 mesh utilizando água como lubrificante. Na sequência foram polidas utilizando pano de polimento da marca Buehler modelo microcloth, pasta de alumina com tamanho médio de abrasivo  $0,3\mu\text{m}$  e álcool comum. Todo esse processo de lixar e polir foi realizado em lixadeira manual da marca Arotec, modelo Aropol 2V com rotação de 600rpm. Para as hastes ( $\varnothing=8\text{mm}$   $h=100\text{mm}$ ) o lixamento e polimento foi feito em uma furadeira de bancada. As hastes foram presas no mandril que ao girar (600rpm)

possibilitou lixar e polir as peças conforme a Figura 9. Uma pisseta foi empregada para aplicar água ao lixamento e álcool ao polimento. Depois de polidas, todas as peças (hastes e cilindros) foram limpas em banho ultrassônico com álcool absoluto por dez minutos e secas em fluxo de ar quente.



Figura 9: Foto do processo de lixamento/polimento das hastes de ferro fundido cinzento.

\*Fonte: Autoria própria.

Antes do processamento a plasma foram feitas medições de dureza (Brinell) e microdureza (Vickers) para avaliar a dureza do material e também da matriz do ferro fundido. Para dureza Brinell foi utilizado o durômetro da marca Emcotest modelo M4C/R G3, indentedor esférico de aço AISI 52100 diâmetro 2,5mm e força normal de 306,56N. Para microdureza Vickers foi utilizado o microdurômetro da marca Leco modelo LM 100AT e força normal de 0,25N. Foram repetidas cinco indentações em três amostras diferentes, totalizando quinze medições

para cada método. As indentações foram feitas em posições aleatórias das peças, respeitando a distância mínima entre indentações de três vezes o diâmetro/diagonal da indentação.

### **3.1.2 Revestimento**

Com objetivo de formar os pares tribológicos de interesse algumas peças precisaram passar pelo processo de nitretação e deposição do revestimento DLC. Tal processo foi feito em ciclo único no reator industrial a plasma do LabMat. Na Figura 10 está representada a montagem feita dentro da câmara de vácuo do reator. Dezesete cilindros ( $\phi=28\text{mm}$  e  $h=15\text{mm}$ ) foram inseridos em anéis para evitar efeitos de borda nas amostras e também para que o revestimento fosse depositado nas duas faces planas simultaneamente. Ainda sobre o cátodo foram montadas verticalmente três hastes ( $\phi=8\text{mm}$  e  $h=100\text{mm}$ ), que após o ciclo, foram cortadas em pequenos cilindros de  $\phi=8\text{mm}$  e  $h=4\text{mm}$ . Para essa operação foi usada a cortadeira automática da marca Buehler, modelo Isomet 4000 e disco de diamante. A rotação empregada no disco foi de 4000rpm e taxa de corte de 1,2mm/min. Uma haste somente lixada e polida também foi cortada em pequenos cilindros de  $\phi=8\text{mm}$  e  $h=4\text{mm}$  para formar os pares tribológicos de interesse.

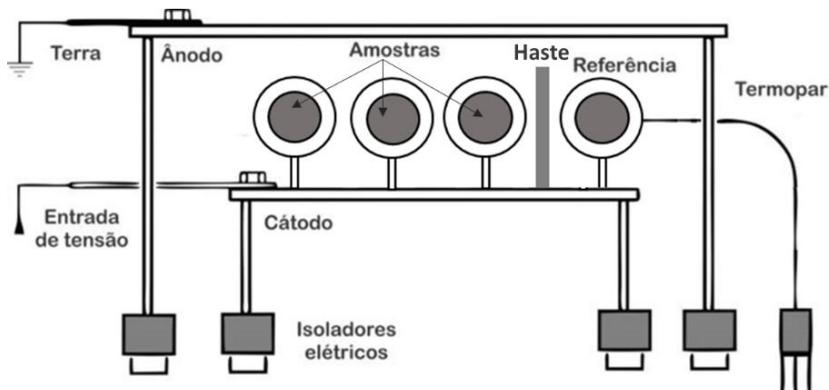


Figura 10: Esquema da montagem do reator a plasma para nitretação e deposição do DLC.

\*Fonte: Adaptado de (SHIOGA, 2013)

### 3.2 TESTES TRIBOLÓGICOS

Os pares tribológicos testados a seco e com lubrificante estão descritos na Tabela 2. Com a finalidade de distribuir a pressão de contato por uma linha, a geometria escolhida foi do tipo cilindro plano. Trata-se de uma configuração onde um cilindro é pressionado contra uma superfície plana e desliza sem rolar, conforme apresentado na Figura 11.

| Cilindro      | Plano         |
|---------------|---------------|
| Ferro fundido | Ferro fundido |
| DLC           | Ferro fundido |
| Ferro fundido | DLC           |
| DLC           | DLC           |

Tabela 2: Pares tribológicos avaliados.

\*Fonte: Autoria própria.

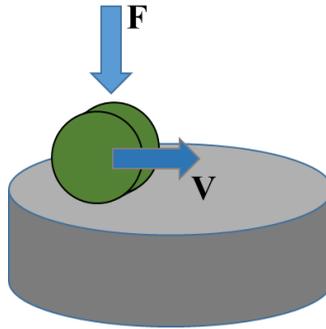


Figura 11: Configuração dos pares tribológicos testados a seco e com óleo.  
 \*Fonte: (BARBOSA, 2014).

Os testes tribológicos foram realizados em um tribômetro originado da parceria entre o LabMat e a empresa AMTI. Ele possui uma câmara hermética que possibilita o controle rígido de parâmetros da atmosfera do par tribológico, ou seja, pressão, temperatura e nível de contaminação.

Através da Equação 1 foram calculadas as pressões de contato de Hertz para cada par tribológico testado, onde  $F$  é a força normal e  $l$  a altura do cilindro.

$$P_{max} = \frac{2F}{\pi bl} \quad (1)$$

O parâmetro  $b$  é dado pela Equação 2, onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson dos materiais,  $E$  o módulo elástico e  $d$  o diâmetro do cilindro e do plano. Para a superfície do plana foi utilizado  $d_2 = \infty$ .

$$b = \sqrt{\frac{2F (1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2}{\pi l \left( \frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right)}} \quad (2)$$

Os pares foram montados de forma que o plano permaneceu fixo sobre a célula de carga que mede os esforços, enquanto que o cilindro realiza o movimento alternativo (Figura 12). Através do software que acompanha o equipamento foram monitorados e adquiridos os valores de força normal, coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato durante todo ensaio. A taxa de aquisição de dados utilizada foi de cem pontos por segundo.

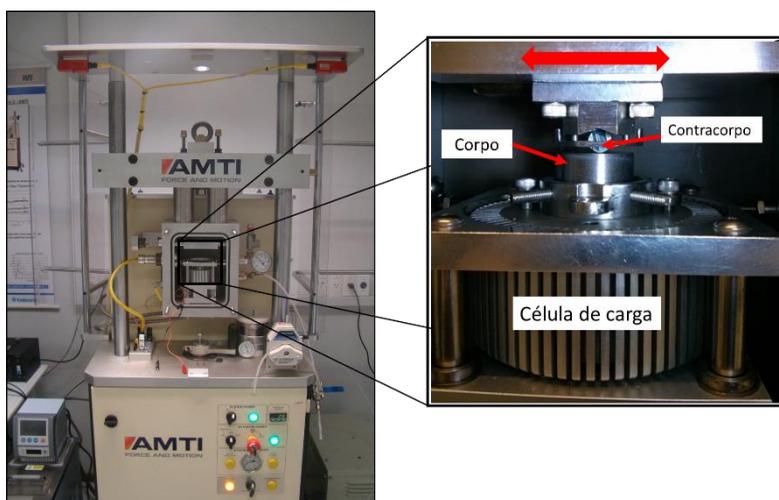


Figura 12: Montagem do par tribológico no tribômetro AMTI.

\*Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros utilizados nos experimentos tribológicos estão descritos na Tabela 3. Para cada par testado foram realizados cinco ensaios a seco (sem óleo) e posteriormente os testes foram repetidos com a presença do lubrificante. Nos testes lubrificados, antes mesmo das superfícies entrarem em contato, 1ml de óleo foi colocado com uma seringa sobre a superfície plana.

| <b>Parâmetro</b>        | <b>Valor</b> |
|-------------------------|--------------|
| Força normal            | 80N          |
| Frequência do movimento | 2Hz          |
| Deslocamento            | 10mm         |
| Duração                 | 1h           |

Tabela 3: Parâmetros dos ensaios tribológicos.

\*Fonte: Autoria própria.

O lubrificante utilizado nos ensaios foi o óleo LAB 240, composto de: óleo linear alquilbenzeno ISO 5 com  $2\% \pm 0,5\%$  em massa do aditivo antidesgaste (butilado trifetil fosfato = BTP). A composição química e propriedades físico-químicas do lubrificante estão listadas nas Tabela 4 e Tabela 5 respectivamente. Ao final, as peças foram limpas em banho ultrassônico com acetona por dez minutos e secas com fluxo de ar quente.

| <b>Fórmula molecular</b>    | <b>Quantidade</b> | <b>Número CAS</b> |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| $C_6H_5C_nH_{2n-1}$ n=10÷13 | > 95%             | 67774-74-7        |
| $C_{22}H_{23}O_4P$          | < 1%              | 56803-37-3        |
| $C_{26}H_{31}O_4P$          | < 0,5%            | 65652-41-7        |
| $C_{30}H_{39}O_4P$          | < 0,5%            | 78-33-1           |
| $C_{18}H_{15}O_4P$          | < 1%              | 115-86-6          |

Tabela 4: Composição química do óleo lubrificante.

\*Fonte: Folha de dados do fabricante do óleo (Innovatti – Ind. e Com. de Ésteres Sintéticos Ltda.)

| <b>Propriedades</b>                 | <b>Especificação</b>                             | <b>Método</b> | <b>Lote: BL037-0440</b>                          |
|-------------------------------------|--|---------------|--|
| Aparência                           | Líquido Incolor, (livre de contaminação visível) | Visual        | Líquido Incolor, (livre de contaminação visível) |
| Cor                                 | máx. 1,0   | ASTM D-1500   | <0.5   |
|                                     | máx. 10  | Hazen         | ***  |
| Densidade a 20°C, g/cm <sup>3</sup> | 0.845 – 0.870                                    | ASTM D-1298   | 0.860  |

|  |  |             |       |
|--|--|-------------|-------|
| Viscosidade a 40°C, cSt                                | 4.10 – 4.80  | ASTM D-445  | 4.23  |
| Viscosidade a 100°C, cSt                               | 1.25 – 1.60  | ASTM D-445  | 1.33  |
| Teste de Miscibilidade, HC-600a, °C                    | máx. -50   | DIN 51351   | -70   |
| Ponto de Fluidez, °C                                   | máx. -50   | ASTM D-97   | ***   |
| Ponto de Fulgor, °C                                    | min. 135   | ASTM D-92   | 139   |
| Ponto de Combustão, °C                                 | min. 145   | ASTM D-92   | 148   |
| Número de Acidez, TAN mgKOH/g                          | máx. 0,03  | ASTM D-974  | 0.009 |
| Rigidez Dielétrica, kV                                 | min. 30  | ASTM D-877  | 60    |
| Teor de Umidade, ppm                                   | máx. 100   | ASTM D-4928 | 40    |
|  |  | ASTM E-1064 |       |
| Teor de Aditivo Antidesgaste (BTP), % massa            | 1.55 – 2.45  | FTIR / GC   | 1.67  |
| Teor de Aditivo Antidesgaste (P), % massa              | 0.131 – 0.208                                      | ICP         | 0.14  |
| Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)                 | Alquilbenzeno linear + Aditivo de Éster de Fosfato | FTIR        | OK    |
| Cromatografia gasosa / Espectrometria de massa (CG/MS) | Alquilbenzeno linear + Aditivo BTP                 | GC/MS       | OK    |

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do óleo lubrificante.

\*Fonte: Folha de dados do fabricante do óleo (Innovatti – Ind. e Com. de Ésteres Sintéticos Ltda.)

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.3.1 MEV e EDS

Todas as marcas de desgaste foram analisadas por MEV no equipamento da marca JEOL modelo JSM-6390LV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O equipamento foi utilizado para observar detalhes da morfologia

superficial das amostras e identificar mecanismos de desgaste. O MEV também foi utilizado para identificar diferenças de composição química em regiões dentro e fora das marcas de desgaste, em especial, para detectar a formação de tribocamadas. Através de espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram feitas análises químicas com objetivo de identificar os elementos presentes nas tribocamadas.

### **3.3.2 Espectroscopia Raman**

A Espectroscopia Raman foi empregada para complementar a análise química das tribocamadas. A técnica também foi utilizada para caracterizar o revestimento DLC quanto à natureza de suas ligações químicas e percentual de hidrogênio. Para quantificação desse percentual foi utilizada a metodologia desenvolvida por Casiraghi et al. (CASIRAGHI et al., 2005). A partir dos espectros Raman dos DLC nas marcas de desgaste foram medidas as intensidades das bandas D e G e calculados os índices  $I_D/I_G$  do revestimento. Foram obtidos também espectros das tribocamadas a fim de identificar elementos que fazem parte de sua gênese. O equipamento utilizado é da marca Renishaw InVia com laser de íon de Ar+, fonte monocromática de 514 nm e aumento de 500x.

### **3.3.3 Microscópio Óptico**

As marcas de desgaste nos cilindros foram fotografadas com microscópio óptico em ampliação de 200x. Cada uma foi medida em cinco pontos diferentes conforme o exemplo da Figura 13, onde os valores  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$  e  $a_5$  são os resultados das medições. A média aritmética desses valores é o parâmetro “c” da Equação 3 e como  $R$  é o raio do cilindro, foi possível determinar o valor de  $\Theta$  em radianos.

$$\arcsen\{(c/2)/R\}=\theta/2 \quad (3)$$

Sendo  $l$  a altura do cilindro, foi utilizada a Equação 4 para determinar os volumes desgastados nos cilindros.

$$V = \left\{ \frac{R^2}{2} (\theta - \sin \theta) \right\} xl \quad (4)$$

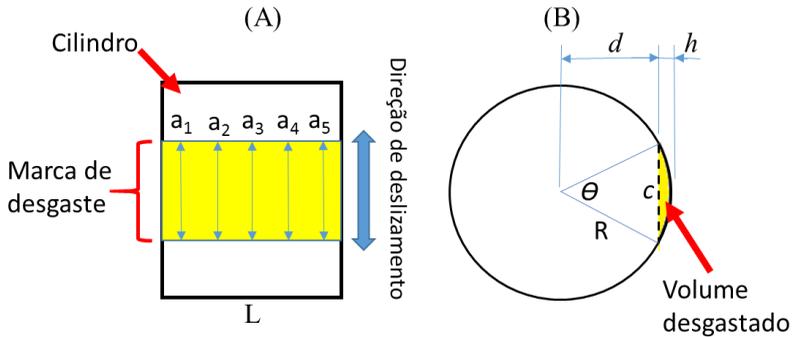


Figura 13: Diagrama demonstrativo dos parâmetros para medição dos volumes desgastados nos cilindros (A) vista frontal (B) vista lateral.

\*Fonte: Autoria própria.

### 3.3.4 Interferometria

As marcas de desgaste nos cilindros e planos foram analisadas no interferômetro de luz branca da marca Zygo modelo Newview7300. Nele foram feitas as aquisições dos dados de topografia. A ferramenta *stitch* (agrupamento) foi empregada para realizar a interpolação de uma sequência de aquisições e formar um único mapa topográfico. Isso possibilitou representar a topografia de superfície de seções extensas das pistas de desgaste. O tratamento dos dados foi feito no software de análise de topografia, MountainsMap 7. Foram observadas as características topográficas das marcas de desgaste para todas as configurações testadas.

Nas representações topográficas foi aplicada a ferramenta de nivelamento que retira a inclinação e um filtro gaussiano com *cut-off* de 0,08mm para extrair a ondulação, o objetivo foi separar a ondulação da rugosidade.

Foram extraídos os perfis médios das pistas de desgaste nos planos e através deles, foram quantificados os volumes desgastados. A ferramenta “volume de um buraco” foi aplicada nas marcas de desgaste dos cilindros com revestimento, essa ação foi realizada para quantificar os volumes desgastados devido ao deslocamento DLC. Portanto, o volume total desgastado nos cilindros revestidos foram obtidos pela soma dos valores medidos por interferometria mais os valores geometricamente calculados pela Equação 4.

Foram determinadas as taxas de desgaste do cilindro, do plano e do par tribológico, sendo que no último ela é obtida pela soma da taxa de desgaste do cilindro mais a do plano.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MATERIAL

A Figura 14 mostra a microestrutura do ferro fundido cinzento perlítico utilizado nesse trabalho. As grafitas têm forma lamelar e se classificam conforme a norma ASTM A247 como do tipo A e tamanho 4.

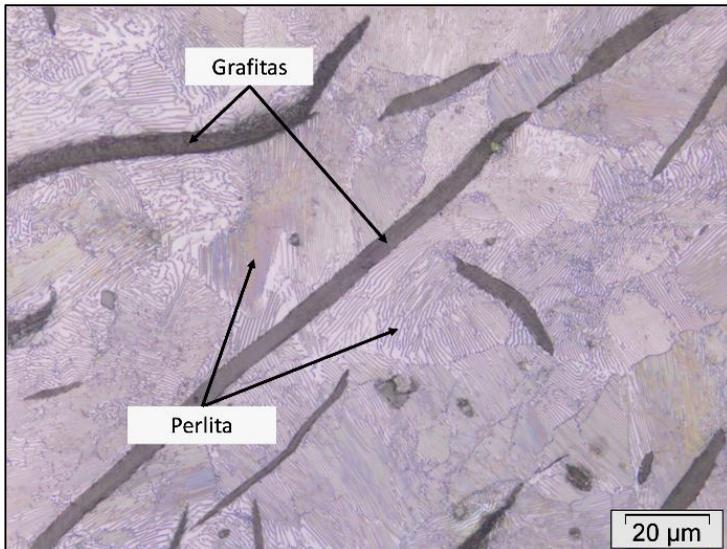


Figura 14: Microestrutura do ferro fundido cinzento perlítico.

\*Fonte: Autoria própria.

A dureza do ferro fundido foi medida pelo método Brinell e a dureza da matriz ferrosa através de microindentações Vickers. Os resultados de dureza Brinell foram convertidos para Vickers para efeitos de comparação dos resultados, que estão na Figura 15.

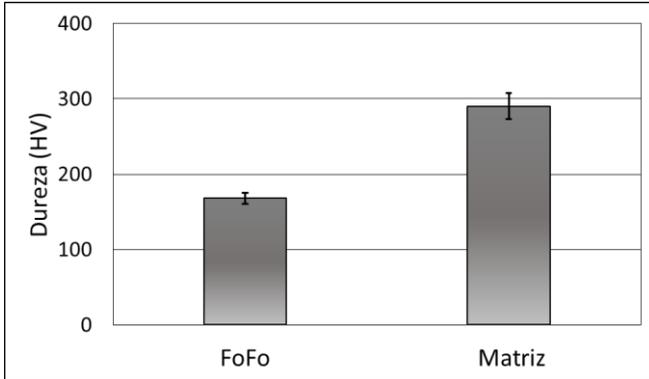


Figura 15: Dureza do ferro fundido cinzento perlítico e da matriz ferrosa.  
\*Fonte: Autoria própria.

## 4.2 REVESTIMENTO

Os ciclos para aplicação do revestimento ocorreram de forma estável. Na Figura 16 é possível observar o perfil das camadas de compostos e DLC, sendo que em (A) a espessura do DLC ficou em torno de  $2,5\mu\text{m}$  e em (B) as setas indicam que a presença de grafitas na superfície geram descontinuidades no revestimento.

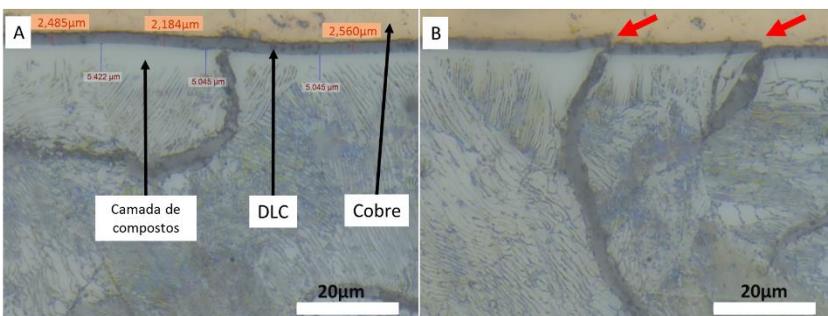


Figura 16: Seção transversal do ferro fundido cinzento revestido.  
(A) detalhamento do revestimento (B) descontinuidades no DLC  
\*Fonte: Autoria própria.

Segundo Baranowska (BARANOWSKA, 1998) e Rolinski (ROLIŃSKI et al., 2009), essas elevações na superfície ocorrem porque as grafitas funcionam como uma barreira para difusão do nitrogênio durante a nitretação. Ou seja, dependendo da posição da grafita em relação a superfície da amostra, a camada de nitretos apresenta significativos gradientes de formação de fase  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . A consequência são tensões residuais extremamente elevadas na camada de compostos, que induzem uma “expansão” da matriz e conseqüentemente a formação das elevações observadas. Além disso, o coeficiente de expansão térmica da camada nitretada é menor que o da matriz do ferro fundido o que também contribui para formação das protuberâncias (ROLIŃSKI et al., 2007) (ROLIŃSKI et al., 2009) (GIACOMELLI, 2015 trabalho em curso).

Na Figura 17 estão representadas as projeções axonométricas das superfícies que formam os pares tribológicos testados. Confirmando as observações feitas nas seções transversais, as superfícies com DLC apresentam elevações (protuberâncias) oriundas do processo nitretação (Figura 17B). Já as superfícies que foram somente polidas (Figura 17A) apresentam vales nas regiões das grafitas, isto porque a ação dos abrasivos durante o polimento remove parte das grafitas expostas na superfície. As rugosidades das superfícies com e sem revestimento são significativamente diferentes, isso explica a diferença nas escalas de cores em exatamente uma ordem de grandeza. A rugosidade média quadrática ( $S_q$ ) da superfície polida é de  $0,09\mu\text{m}$  e da superfície com DLC  $0,63\mu\text{m}$ .

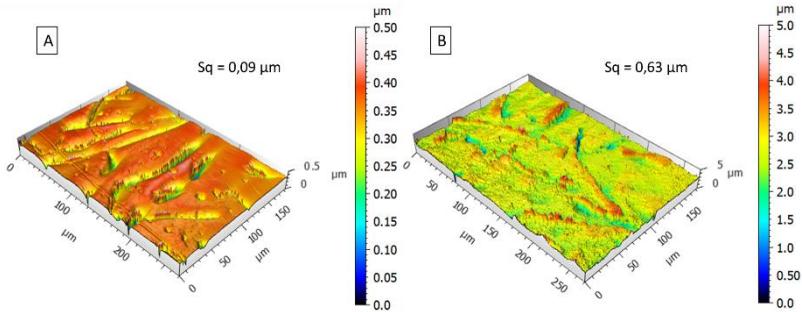


Figura 17: Projeção axonométrica das superfícies de ferro fundido cinzento  
 (A) Somente polidas (B) Nitretada e revestida com DLC.

\*Fonte: Autoria própria.

A Figura 18 mostra o espectro Raman típico do DLC (a:C-H). As bandas D e G estão posicionadas em  $1390 \pm 3$  e  $1564 \pm 4$   $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Estes valores estão de acordo com Ogwu et al. (OGWU et al., 1999), Ferrari (FERRARI, 2002) e Kalin et al. (KALIN et al., 2007). O revestimento apresentou um índice  $I_D/I_G$  de 0,61 e percentual atômico de hidrogênio de  $40,5 \pm 0,6$ . Conforme Casiraghi et al. (CASIRAGHI et al., 2005) para esse percentual o revestimento é classificado como DLC “soft” de baixa densidade.

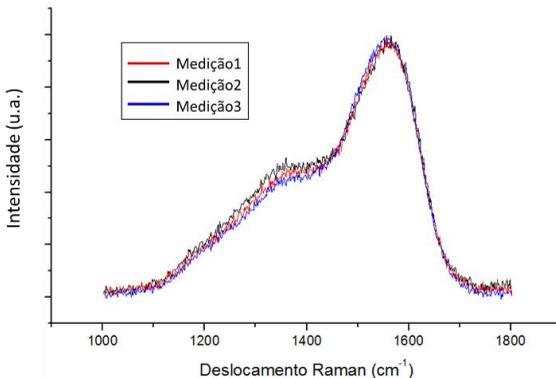


Figura 18: Espectro Raman do revestimento DLC.

\*Fonte: Autoria própria.

### 4.3 TRIBOLOGIA

#### 4.3.1 A seco

Para simplificar a leitura daqui por diante os pares tribológicos terão a nomenclatura da seguinte forma, FoFo-FoFo, FoFo-DLC, DLC-FoFo e DLC-DLC, isto é, o nome que precede o hífen se refere a superfície do cilindro, enquanto que o nome após o hífen se refere a superfície do plano no par tribológico.

As pressões de contato para cada par tribológico testado estão na Tabela 6. Os resultados mostram que a pressão de contato é crescente do par FoFo-FoFo para o par DLC-DLC.

| Par tribológico | Pressão de contato (GPa) |
|-----------------|--------------------------|
| FoFo-FoFo       | 1,60                     |
| FoFo-DLC        | 1,69                     |
| DLC-FoFo        | 1,71                     |
| DLC-DLC         | 1,83                     |

Tabela 6: Pressão de contato dos pares testados.

\*Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19A o gráfico mostra o comportamento típico dos coeficientes de atrito dos testes a seco. Eles passam inicialmente por um estágio transiente onde provavelmente ocorre amaciamento das superfícies e formação de detritos. Isso ocorreu até aproximadamente 60 metros de deslizamento e após esse estágio, os coeficientes de atrito atingiram um patamar mais estável, indicando que as condições do contato já estão bem estabelecidas, o que caracteriza o regime permanente. As Figura 19B apresenta o comportamento típico das resistências do contato dos testes a seco. É possível observar que as

resistências também passam inicialmente por um período transiente até entrar em um regime mais estável.

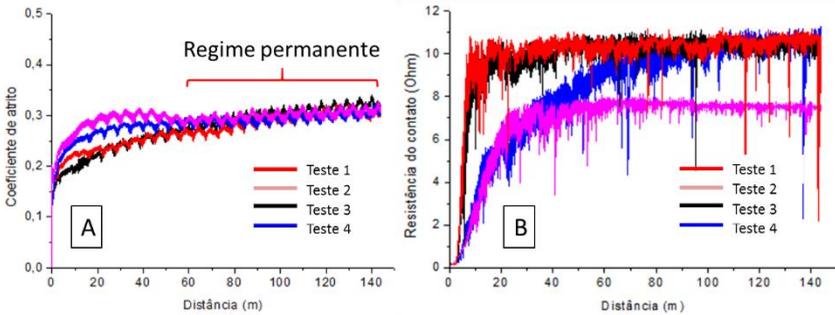


Figura 19: (A) Coeficiente de atrito (B) resistência elétrica do contato típicos dos testes a seco.

\*Fonte: Autoria própria.

A média dos coeficientes de atrito bem como das resistências de contato foram calculadas a partir de dados colhidos durante o regime permanente. A Figura 20 sumariza os resultados dos testes tribológicos a seco e a análise de variância aplicada aos dados mostrou que as médias dos coeficientes de atrito são estatisticamente diferentes entre si. No gráfico é possível observar que os pares FoFo-FoFo e DLC-FoFo apresentaram os menores coeficientes de atrito ( $\sim 0,23$ ), enquanto que os pares FoFo-DLC e DLC-DLC, apresentaram os maiores valores ( $\sim 0,31$ ). Isso indica que a presença do DLC no plano eleva o coeficiente de atrito independentemente do material do cilindro e que a superfície de ferro fundido no plano reduz o coeficiente de atrito independente do material do cilindro.

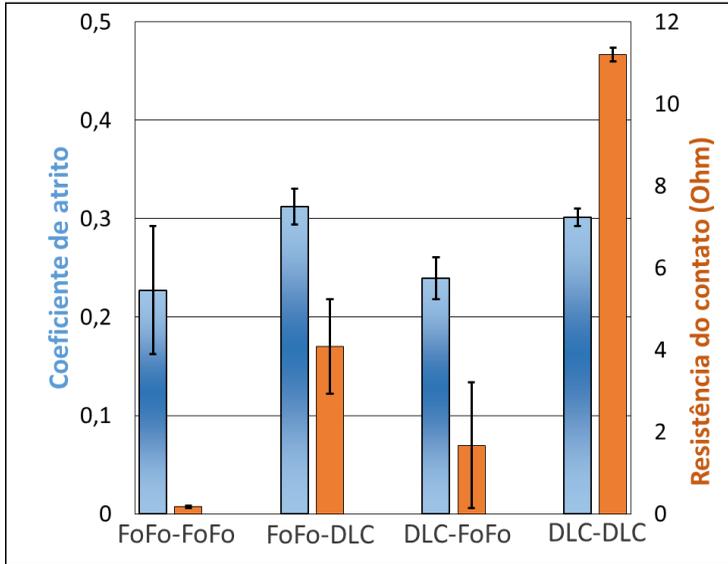


Figura 20: Coeficiente de atrito e resistência de contato dos testes a seco  
 \*Fonte: Autoria própria.

Os pares com menor coeficiente de atrito (FoFo no plano) também apresentaram a menor resistência elétrica do contato, em especial o par FoFo-FoFo, onde o valor ficou próximo de zero durante todos os testes. Nos pares com maior coeficiente de atrito (DLC no plano) as resistências do contato também foram maiores, com destaque para o par DLC-DLC que se mostrou eletricamente isolado para todos os testes. Entre os pares dissimilares (FoFo-DLC e DLC-FoFo), a resistência de contato apresentou valores intermediários com grande dispersão, esse comportamento pode estar associado ao desgaste do DLC por mecanismo frágil (desplacamento) e/ou a formação de tribocamadas.

Na Figura 21 estão mostradas as taxas de desgaste do cilindro, do plano e do par tribológico para cada sistema testado a seco.

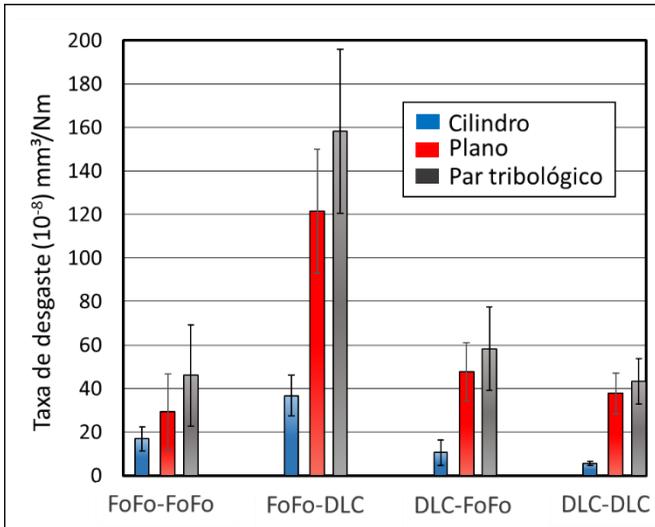


Figura 21: Taxas de desgaste dos testes a seco.  
\*Fonte: Autoria própria.

É possível observar que o desgaste nos planos é maior que nos cilindros. Entretanto, ocorre uma relação direta entre as taxas de desgaste do cilindro e do plano, ou seja, quando aumenta o desgaste no plano aumenta o desgaste no cilindro e vice e versa. Para o cilindro de FoFo a presença do DLC no plano reduz significativamente a resistência ao desgaste do par, enquanto que para o cilindro com DLC a presença do DLC no plano melhora a resistência ao desgaste.

A Figura 22 é um comparativo entre os valores absolutos de coeficientes de atrito e taxas de desgaste dos testes a seco. Nela se observa um aumento do coeficiente de atrito juntamente com aumento na taxa de desgaste do par, exceto para o par DLC-DLC, que apresentou a menor taxa de desgaste para um maior coeficiente de atrito.

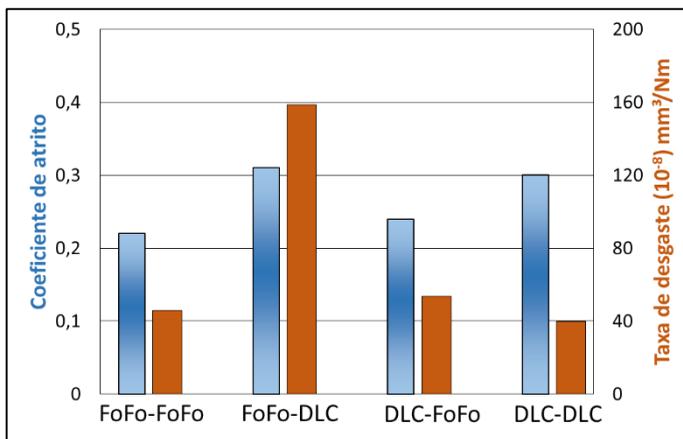


Figura 22: Coeficientes de atrito e taxas de desgaste dos testes a seco.  
 \*Fonte: Autorial própria.

A Figura 23 mostra imagens de MEV típicas das marcas de desgaste dos testes a seco, que revelam a significativa presença de tribocamadas tanto nas superfícies do DLC quanto do FoFo. Na superfície do DLC observaram-se regiões onde o revestimento apresentou deslocamento, característico de mecanismo frágil, enquanto que no ferro fundido pode-se observar sulcos e/ou riscos na direção do deslizamento característicos de mecanismos de degradação dútil, em outras palavras, abrasão. Isso indica que o desgaste nas superfícies com DLC é governado por mecanismo frágil e nas superfícies de FoFo por mecanismos dúteis. Esse resultado explica a alta taxa de desgaste dos planos com DLC em relação aos cilindros dos pares FoFo-DLC e DLC-DLC a seco (Figura 21)

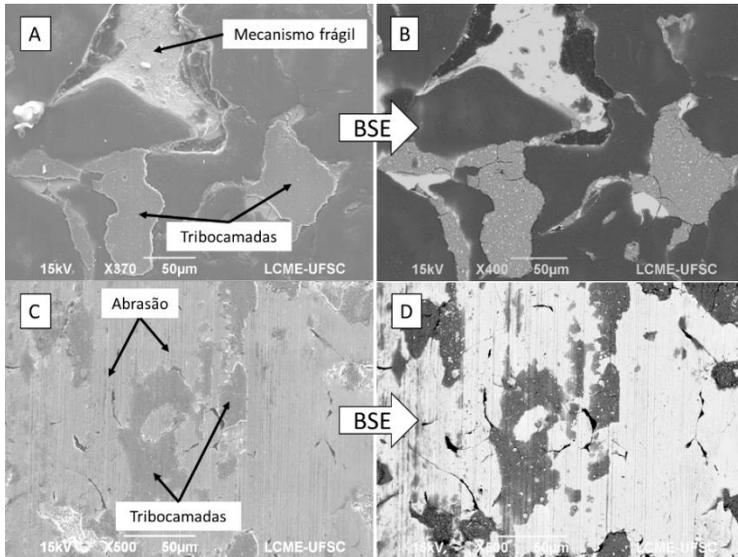


Figura 23: Imagens de MEV típicas das marcas de desgaste dos testes a seco. (A) e (B) cilindro do par DLC-DLC (C) e (D) plano do par DLC-FoFo. \*Fonte: Autoria própria.

O desgaste devido ao deslocamento nos cilindros com DLC não é tão evidenciado, pois nesse caso a região de contato é uma linha e o mecanismo de degradação ocorre somente nessa região, enquanto que no plano o mecanismo se distribui por uma área significativamente maior. Além disso, o cilindro sempre está em contato e, portanto, o processo de amaciamento da rugosidade é mais acelerado, fazendo com que a pressão de contato se distribua melhor pela superfície.

Conforme Bayer (BAYER, 2004), Aizawa et al. (AIZAWA et al., 2005), Barbosa et al. (BARBOSA, 2014), Salvaro et al. (SALVARO et al., 2014) e Biswas (BISWAS, 2000), tribocamadas podem ser formadas pela aglomeração de partículas de desgaste que são oxidadas, cominuídas e misturadas sob grandes tensões locais nos contatos. Segundo Olofsson et al. (OLOFSSON et al., 2011), a topografia de

superfície dos revestimentos tem papel chave no ancoramento de detritos de desgaste e por consequência na nucleação de tribofilmes. Tal fenômeno pode ser observado nas tribocamadas que se formam exatamente nas protuberâncias presentes nas superfícies do DLC, Figura 24B. Fora da pista de desgaste (à esquerda da linha tracejada) é possível observar as elevações geradas na superfície pelo processo de nitretação. Na imagem da Figura 24A observam-se regiões onde o revestimento apresentou falha por mecanismo frágil, que também contribuem para aglomeração de detritos e nucleação de tribocamadas nos testes a seco.

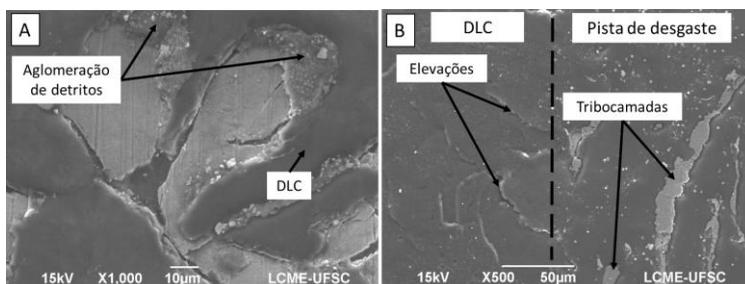


Figura 24: Tribocamadas típicas encontradas sobre os DLC testados a seco. (A) Cilindro (B) Plano (linha tracejada indica o limite entre a pista de desgaste e o DLC fora do contato).

\*Fonte: Autoria própria.

A Figura 25 mostra os espectros de EDS típicos das tribocamadas dos testes a seco. As análises evidenciam a presença de oxigênio, confirmando que partículas oxidadas no contato participam da gênese das tribocamadas. Além disso, na micrografia da Figura 25 são avistadas trincas que indicam a degradação dos tribofilmes ao longo do tempo. Nesse processo novas partículas de desgaste entram no contato e podem participar da gênese de novas tribocamadas e assim sucessivamente.

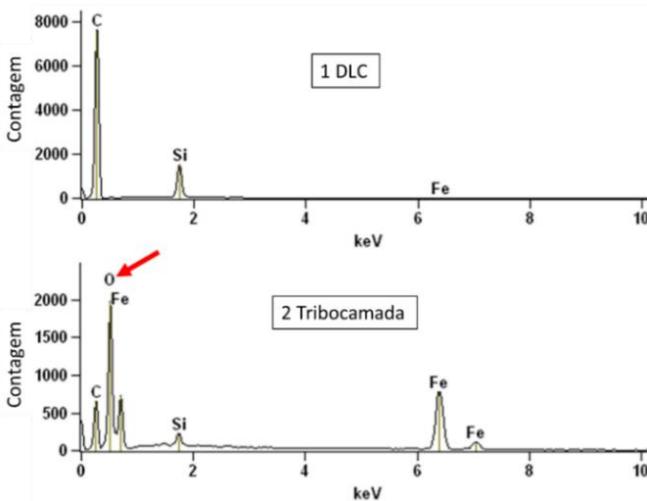
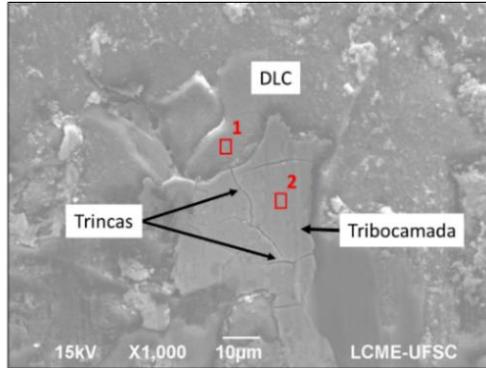


Figura 25: Espectro de EDS típico das tribocamadas nos ensaios a seco.

\*Fonte: Autoria própria.

Os espectros Raman das tribocamadas dos testes a seco estão mostrados na Figura 26. Todos eles se apresentaram semelhantes entre si, com duas bandas típicas do grafite. Esse resultado explica que o carbono detectado no espectro 2 da Figura 25 pode ser proveniente de grafite nas tribocamadas.

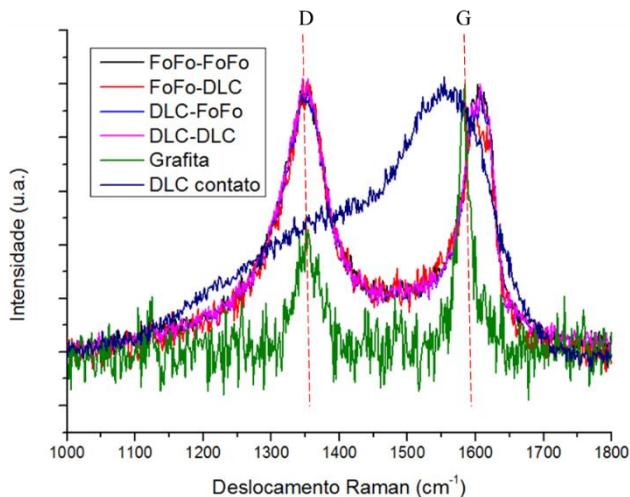


Figura 26: Espectros Raman das tribocamadas dos testes a seco.  
\*Fonte: Autoria própria.

A fonte desse grafite pode estar associada ao desgaste do FoFo, pois o mesmo apresenta veios de grafite expostos na superfície que são cisalhados pela ação do contato. Contudo, nas tribocamadas do par DLC-DLC, que não tem grafitas expostas na superfície, os espectros também apresentaram as bandas típicas do grafite. Esse resultado pode ser explicado porque quando ocorre deslocamento do DLC, grafitas do material de base são expostas na superfície, como mostra a Figura 27. Outro fenômeno ligado ao deslocamento é a inserção de partículas de DLC no contato, de modo que as mesmas sofrem ação do contato e podem sofrer grafitização. Tal fenômeno também pode contribuir para detecção de grafite nas tribocamadas dos pares com DLC. Observa-se ainda na Figura 26 que a banda G dos espectros das tribocamadas está deslocado para direita. Esse resultado indica que o grafite presente nessas tribocamadas apresenta uma estrutura diferente do grafite encontrado na

grafita do ferro fundido. Isso pode estar associado as tensões impostas pelo contato sobre as partículas de desgaste.

Já a curva denominada “DLC contato” da Figura 26 refere-se ao espectro típico do revestimento que sofreu ação do contato e que, mesmo após o ensaio, se apresenta bem aderido ao substrato. Ou seja, é o espectro do DLC que fez parte da área real de contato. O resultado indica que não há evidências do processo de grafitação desse DLC nos testes a seco. Ou seja, os espectros Raman do DLC bruto e dos que sofreram ação do contato não apresentaram diferenças significativas.

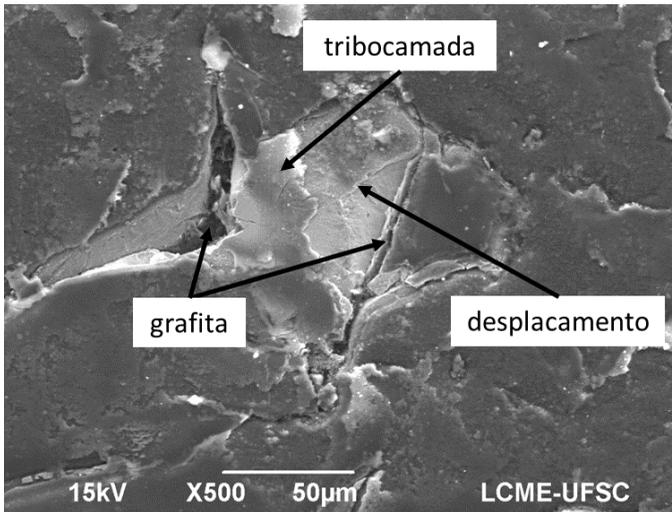


Figura 27: Detalhamento das características de uma região deslocada do DLC nos testes a seco.

\*Fonte: Autoria própria.

O par com melhor resistência ao desgaste dos testes a seco foi o DLC-DLC, portanto, o revestimento age no sentido de proteger as superfícies contra o desgaste. Enquanto que o alto atrito apresentado por esse par pode estar associado às elevadas rugosidades superficiais do

cilindro e do plano ( $Sq = 0,63$ ). As protuberâncias presentes nas superfícies do DLC são significativamente acentuadas, elevando substancialmente a pressão de contato sobre elas. Fenômenos de adesão também podem contribuir para o alto coeficiente de atrito do par DLC-DLC, haja visto que as superfícies são da mesma natureza e, portanto, podem apresentar afinidade química.

### 4.3.2 Lubrificados com óleo

Na Figura 28A o gráfico mostra o comportamento típico dos coeficientes de atrito dos testes lubrificados. Assim como a seco, eles passam inicialmente por um estágio transiente, entretanto, isso ocorreu até aproximadamente 15 metros de deslizamento. Após esse estágio os coeficientes de atrito alcançam o regime permanente. A Figura 28B apresenta o comportamento típico das resistências elétricas do contato dos testes lubrificados. É possível observar que elas também passam por um período transiente até entrar em um regime mais estável.

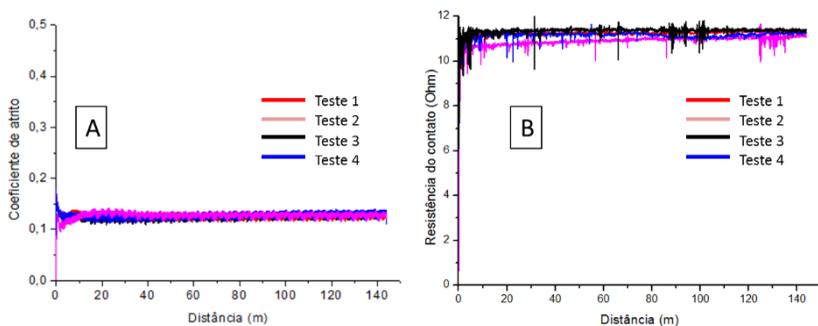


Figura 28: Coeficiente de atrito (A) e resistência elétrica do contato (B) típicos dos testes lubrificados.

\*Fonte: Autoria própria.

Os coeficientes de atrito e resistências elétricas do contato dos testes com lubrificante estão apresentados na Figura 29. Apesar das médias dos coeficientes de atrito se mostrarem muito próximas, a análise de variância aplicada aos dados mostra que elas são estatisticamente diferentes. O gráfico revela que todos os pares envolvendo DLC apresentaram uma resistência elétrica do contato elevada, enquanto que no par FoFo-FoFo a resistência permaneceu praticamente zero devido ao contato metal-metal.

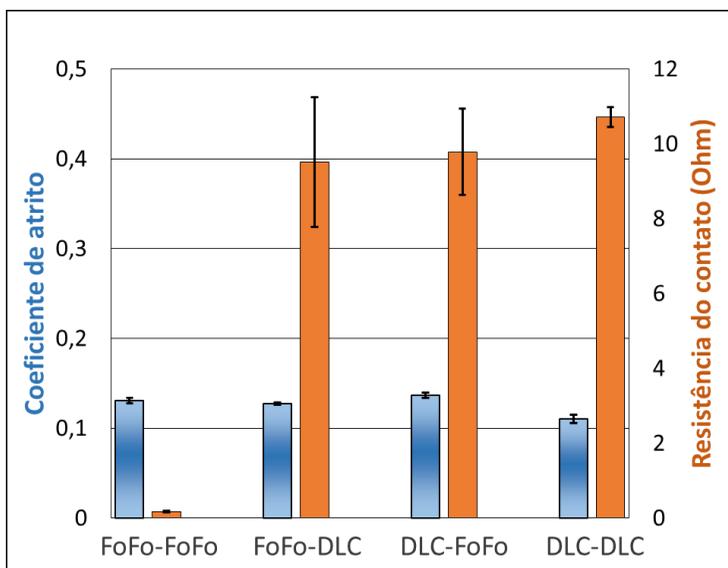


Figura 29: Coeficiente de atrito e resistência de contato dos testes lubrificados  
\*Fonte: Autoria própria.

O par DLC-DLC apresentou um coeficiente de atrito levemente menor que os outros pares (~0,11). Entretanto, a Figura 30, que apresenta as taxas de desgaste dos testes lubrificados, mostra que o par tribológico DLC-DLC possui o pior desempenho quando o quesito é a resistência ao

desgaste. Ou seja, o par com menor coeficiente de atrito apresentou o maior desgaste.

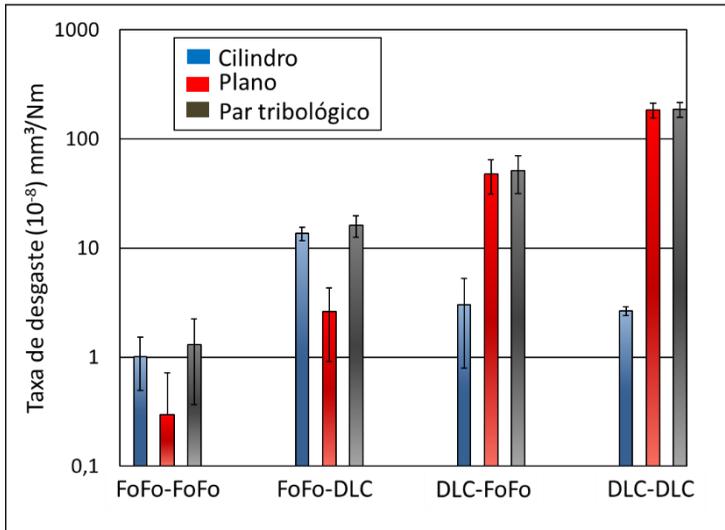


Figura 30: Taxas de desgaste dos testes lubrificadas.

\*Fonte: Autoria própria.

Ainda na Figura 30 se observa que os pares com DLC tiveram um desgaste maior em relação ao par FoFo-FoFo, em especial os pares com DLC no cilindro (DLC-FoFo e DLC-DLC), que apresentaram um desgaste significativamente mais elevado no plano. Novamente isso pode estar ligado com mecanismos de desgaste diferentes no cilindro e no plano, como explicado no item anterior.

A Figura 31 mostra as superfícies típicas do FoFo e do DLC testados com óleo. Nela se observa a ausência das tribocamadas típicas dos testes a seco. Entretanto, as superfícies de FoFo exibiram algumas tribocamadas e sulcos na direção do deslizamento característicos de abrasão (Figura 31A). No DLC aparecem regiões do contato que sofreram

um alisamento da rugosidade e regiões onde o revestimento sofreu desgaste por deslocamento (mecanismo frágil) (Figura 31B).

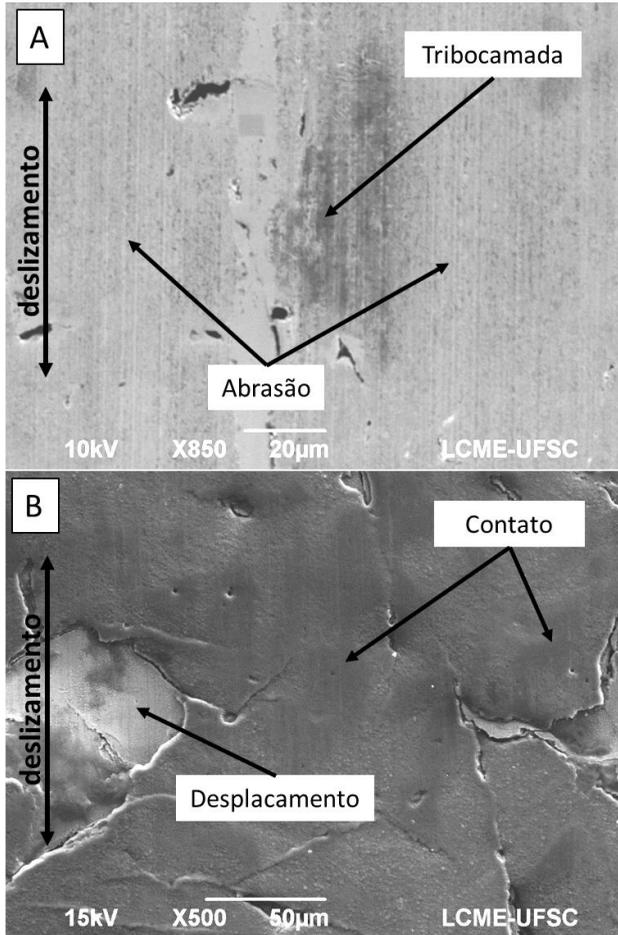


Figura 31: Características típicas das superfícies dos testes lubrificadas.

(A) FoFo (B) DLC.

\*Fonte: Autoria própria.

As topografias de superfície típicas das pistas de desgaste nos planos testados em óleo estão mostradas na Figura 32. Nela se observam os sulcos e/ou riscos de abrasão na marca de desgaste do FoFo (Figura

32A), enquanto que na superfície do DLC a ação do contato remove os picos mais elevados da topografia (Figura 32B).

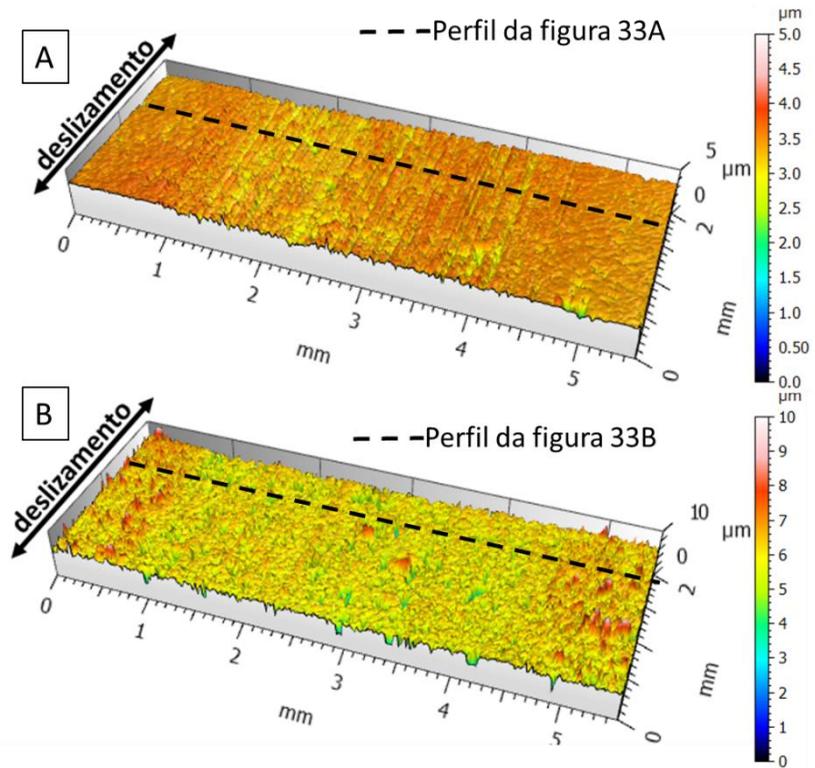


Figura 32: Topografia de superfície típica da pista de desgaste no plano dos testes em óleo (A) FoFo (B) DLC

\*Fonte: Autoria própria.

Essas duas características ficam mais evidentes ao analisar os perfis das pistas de desgaste na Figura 33. Claramente se observam os sulcos do desgaste abrasivo no FoFo e a redução dos picos na rugosidade da pista de desgaste do DLC.

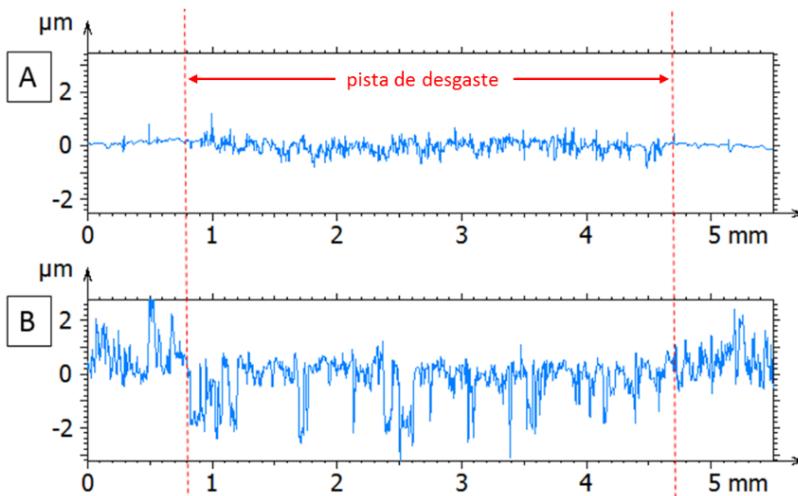


Figura 33: Perfil das pistas de desgaste no plano dos testes em óleo (A) FoFo  
(B) DLC

\*Fonte: Autoria própria.

Na Figura 33B observa-se ainda a predominância de vales na pista de desgaste, esses vales apresentam uma profundidade média semelhante a espessura do DLC ( $\sim 2,5\mu\text{m}$ ), ou seja, eles representam regiões onde o DLC sofreu deslocamento. Os resultados mostram que assim como nos testes a seco, ocorre o predomínio de mecanismo de degradação dútil no FoFo e mecanismo frágil no DLC. Lembrando novamente que a superfície do DLC apresenta protuberâncias acentuadas ( $S_q=0,63$ ) e que portanto, o contato ocorre em regiões bem pontuais da rugosidade. Essa característica faz com que as protuberâncias funcionem como concentradores de tensão induzindo à fragilização do revestimento.

A Figura 34 mostra a topografia de superfície típicas das marcas de desgaste nos cilindros com superfície de FoFo e DLC. Sobre o FoFo (Figura 34A) se observa novamente os sulcos bem evidenciados característicos de abrasão. Na superfície do DLC (Figura 34B) as setas

indicam algumas regiões onde o revestimento sofreu degradação por mecanismo frágil, semelhante ao observado nos planos.

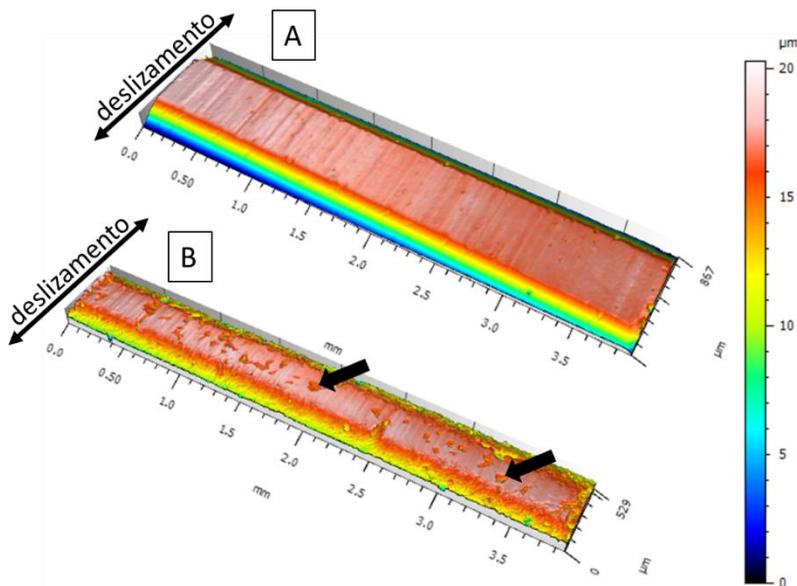


Figura 34: Marcas de desgaste no cilindro (A) FoFo (B) DLC  
\*Fonte: Autoria própria.

A Figura 35 apresenta uma análise química nas tribocamadas encontradas sobre as superfícies de FoFo típicas dos testes lubrificadas. O espectro exibe a presença do elemento fósforo (P), indicando que as tribocamadas são oriundas da interação do aditivo do óleo com a superfície metálica.

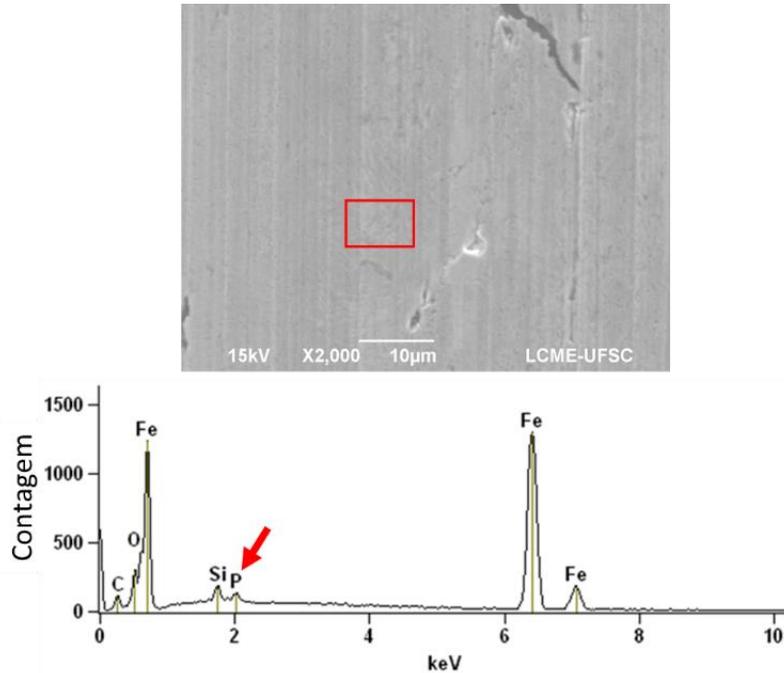


Figura 35: Espectro de EDS típico das marcas de desgaste nas superfícies de FoFo testados em óleo.  
\*Fonte: Autoria própria.

Até mesmo nos pares dissimilares (FoFo-DLC e DLC-FoFo) essas tribocamadas se formaram, ou seja, a presença do DLC não inibiu a formação dos tribofilmes na superfície do ferro fundido. As mesmas análises químicas foram feitas nas superfícies do DLC e os resultados estão mostrados na Figura 36. Eles apontam a ausência do elemento fósforo, tanto no DLC que sofreu ação do contato (alisamento), quanto naquele que não participou do contato. Aliás, os espectros se apresentaram característicos do DLC nas duas situações.

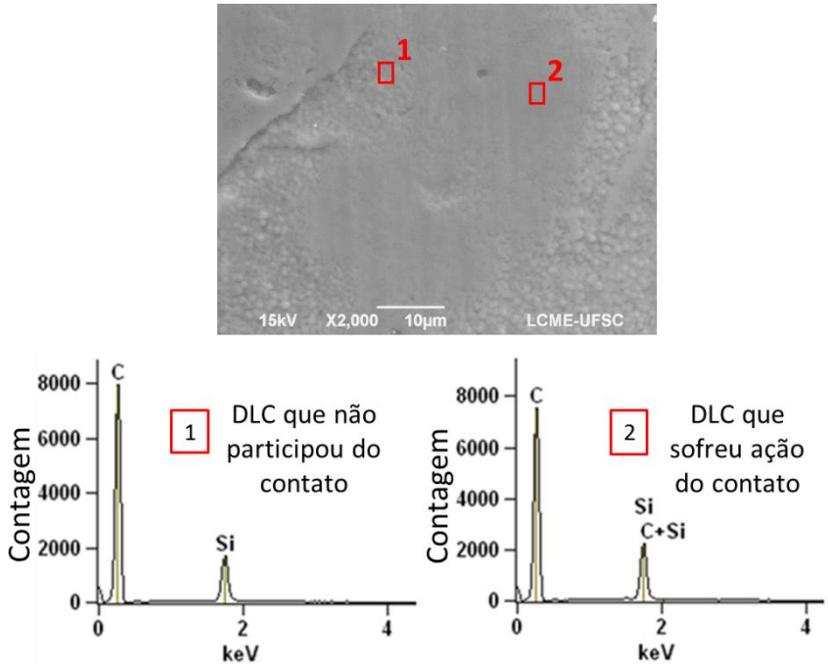


Figura 36: Espectros de EDS típicos da marca de desgaste nos DLC testados em óleo.

\*Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 mostra novamente uma análise química feita na superfície do DLC testado em óleo (região 2) e uma análise realizada na região onde o revestimento sofreu deslocamento (região 1). Outra vez o espectro confirma a ausência do elemento fósforo na superfície do DLC. Já no espectro da região 1 aparece o elemento nitrogênio, característico da camada de compostos que provê suporte mecânico ao DLC.

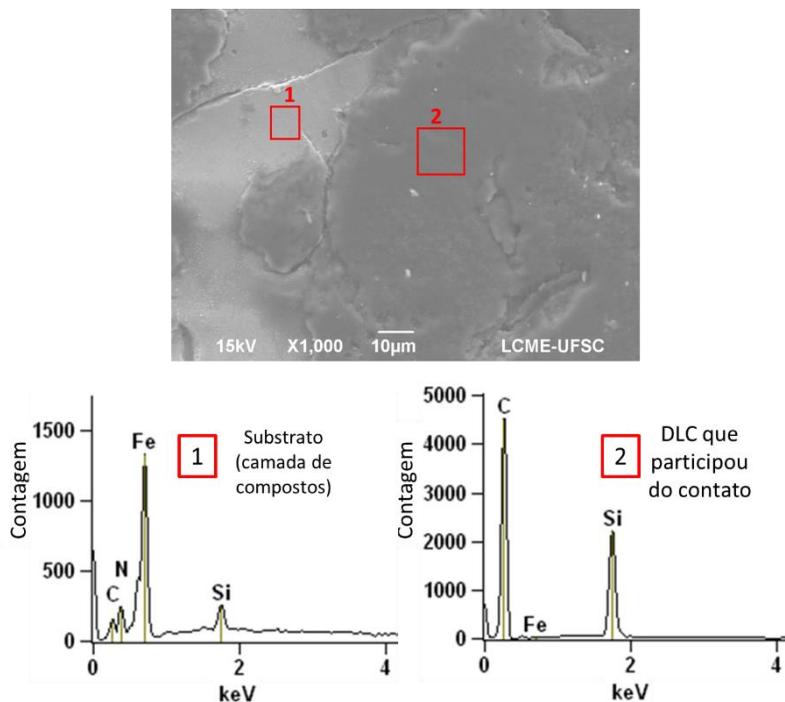


Figura 37: Espectros de EDS típicos da marca de desgaste do DLC testado em óleo.

\*Fonte: Autoria própria.

Na Figura 38 estão os valores de  $I_D/I_G$  calculados a partir dos espectros Raman dos DLC que sofreram ação do contato nos testes lubrificadas. Conforme Masripan *et al.* (MASRIPAN *et al.*, 2013) e Lubwama *et al.* (LUBWAMA *et al.*, 2013) o aumento da relação  $I_D/I_G$  aponta a ocorrência de grafitização do DLC. O gráfico mostra um leve aumento nos valores de  $I_D/I_G$  para todos os DLC testados, indicando uma possível ocorrência do fenômeno nos DLC testados em óleo.

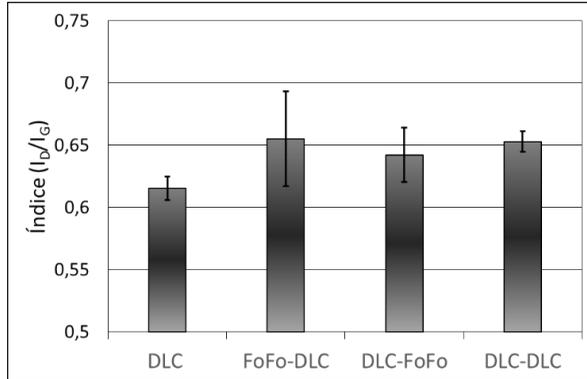


Figura 38: Índice  $I_D/I_G$  dos DLC que sofreram ação do contato nos testes lubrificados.

\*Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 mostra um comparativo entre os valores absolutos de coeficientes de atrito (COF) e as taxas de desgaste (W) dos pares testados a seco e em óleo.

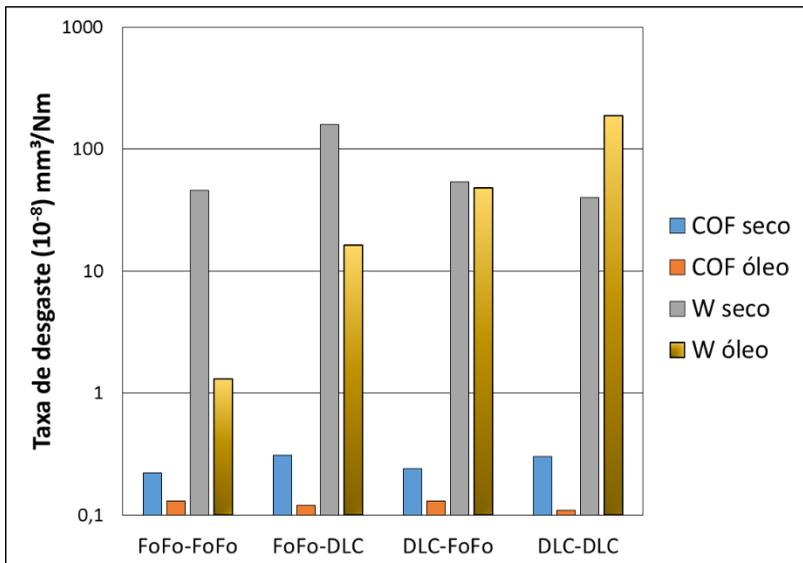


Figura 39: Comparativo entre o coeficiente de atrito (COF) e taxa de desgaste (W) dos testes a seco e lubrificados.

\*Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram que o óleo provê maior lubricidade a todas condições testadas, pois os coeficientes de atrito diminuiram significativamente para valores abaixo de 0,13.

Os dados mostram ainda que na comparação entre os testes a seco e lubrificados, a presença do DLC no plano reduz em torno de 60% o coeficiente de atrito independente do material do cilindro, enquanto que os pares com FoFo no plano reduz por volta de 50% independente do material do cilindro. As taxas de desgaste dos pares com FoFo no cilindro (FoFo-FoFo e FoFo-DLC) exibiram uma redução significativa nos testes em óleo. Já o par DLC-FoFo apresentou equivalência entre as taxas de desgaste a seco e em óleo, enquanto que o par DLC-DLC mostrou um aumento bastante significativo quando testado em óleo.

Observa-se que, nos testes com óleo há uma tendência de aumento da taxa de desgaste do par com ao aumento da pressão de contato (Tabela 6). Entretanto, a severidade do contato não depende somente a pressão de contato, ela também é função das topografias de superfície e da presença ou não de tribocamadas.

O par com maior ganho de desempenho tribológico quando testado em óleo é o FoFo-FoFo. A Figura 40 mostra o coeficiente de atrito e taxa de desgaste do par para as duas condições e claramente se observa um significativo aumento na resistência ao desgaste e redução do atrito.

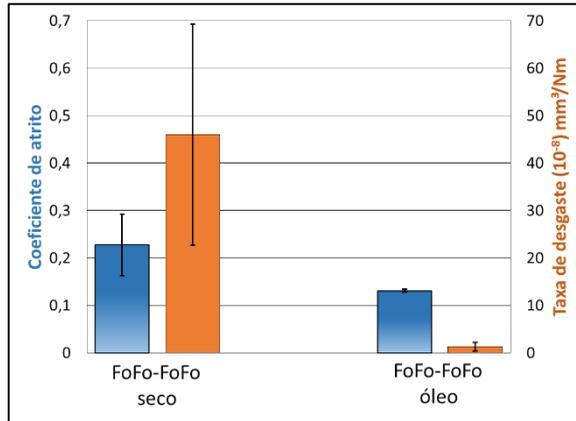


Figura 40: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste do par FoFo-FoFo nos testes a seco e em óleo.

\*Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 mostra as marcas de desgaste no cilindro e no plano do par FoFo-FoFo. Nas duas superfícies é possível observar a presença de tribocamadas típicas da interação entre o aditivo do óleo e as superfícies metálicas. Observa-se ainda que essas tribocamadas são mais evidenciadas no cilindro (Figura 41A), justamente a superfície que sempre está em contato durante os testes. Além disso, a menor severidade do contato no par FoFo-FoFo pode ter papel chave na gênese dessas tribocamadas, uma vez fornece condições para formação e estabilização das mesmas.

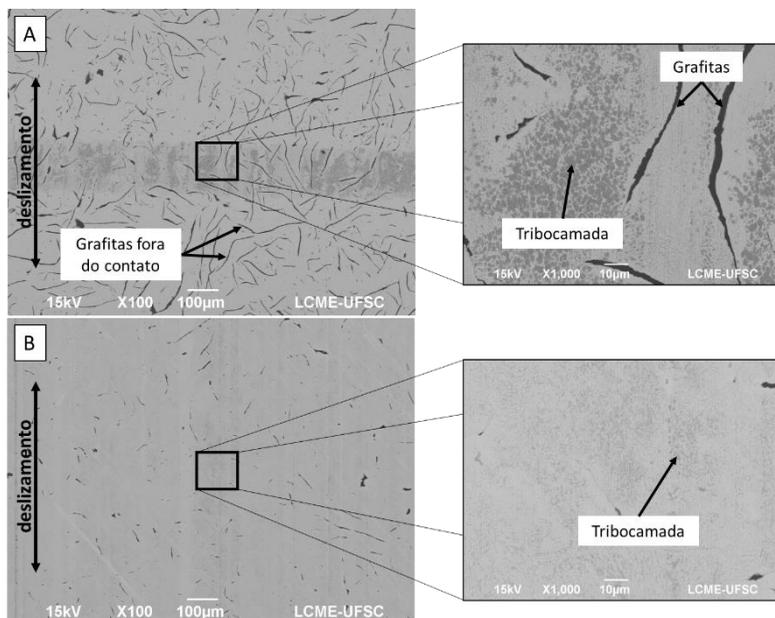


Figura 41: Imagens de tribocamadas encontradas nos pares FoFo-FoFo testados em óleo. (A) cilindro (B) plano.

\*Fonte: Autoria própria.

Ainda na Figura 41, observa-se que no cilindro as grafitas estão expostas na superfície do material e que elas pouco diferem das grafitas fora da marca de desgaste. Já no plano elas estão mais “fechadas” devido a deformações plásticas geradas pelo contato. Tal resultado indica que as tribocamadas evoluem juntamente com as condições do contato e que tribofilmes mais evidenciados promovem melhor resistência ao desgaste.

A Figura 42 mostra os espectros de EDS típicos das tribocamadas no cilindro e no plano do par FoFo-FoFo testado em óleo. O resultado confirma a presença do elemento fósforo vindo do aditivo BTP. Adicionalmente se observa a presença marcante do oxigênio nas tribocamadas, indicando que esses tribofilmes se originam não só da interação entre as superfícies metálicas e o aditivo do óleo, mas também

de processos de oxidação. O óleo possui um teor de umidade de aproximadamente 40 ppm (Tabela 5) e os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente. Portanto, essas são duas prováveis fontes de oxigênio para ocorrência de oxidação.

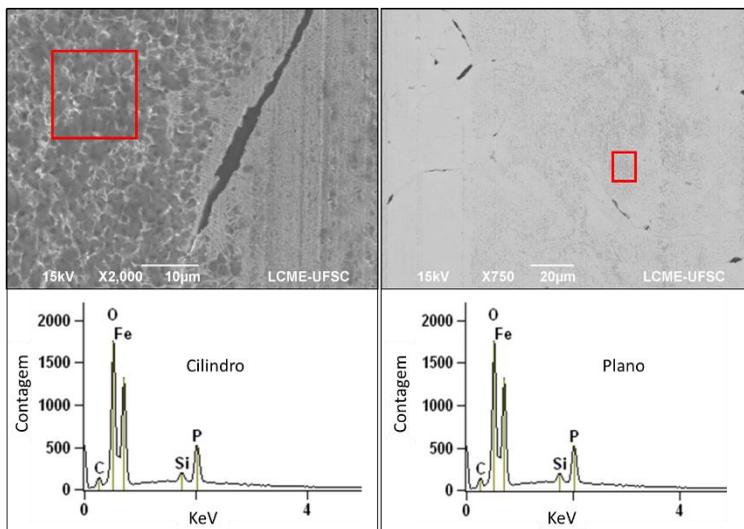


Figura 42: Espectros de EDS típicos das tribocamadas do par FoFo-FoFo testados em óleo. (A) Cilindro (B) Plano.

\*Fonte: Autoria própria.

Apesar de o par FoFo-FoFo ter apresentado uma excelente melhora no desempenho tribológico em óleo, é importante considerar que, nesse caso, as superfícies do cilindro e do plano têm acabamento superficial de polimento ( $S_q=0,09\mu\text{m}$ ) e a pressão de contato é a menor entre os pares testados (1,60 GPa). Além disso, os mecanismos de desgaste que atuaram no cilindro e no plano do par FoFo-FoFo são mecanismos dúteis, bem menos severos que o mecanismo frágil de degradação que atua no DLC. Além disso, o óleo utilizado nos testes é formulado para trabalhar entre superfícies metálicas.

A Figura 43 apresenta as taxas de desgaste dos pares dissimilares (FoFo-DLC e DLC-FoFo) testados a seco e em óleo. E como já mencionado anteriormente, o par FoFo-DLC aumentou significativamente a resistência ao desgaste quando testado em óleo.

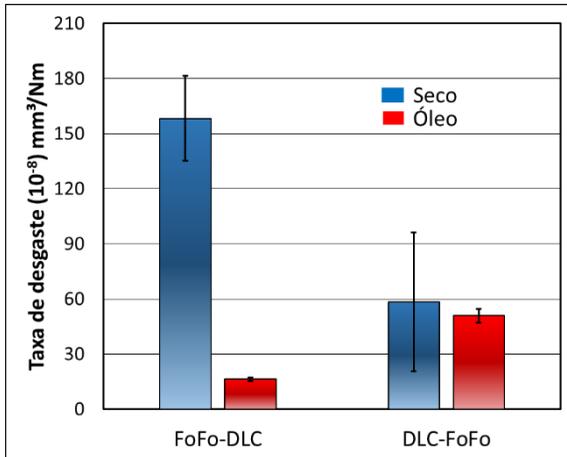


Figura 43: Taxa de desgaste dos pares FoFo-DLC e DLC-FoFo testados a seco e em óleo.

\*Fonte: Autoria própria.

O resultado pode ser melhor interpretado observando as taxas de desgaste separadamente no cilindro e no plano dos pares dissimilares testados em óleo, Figura 44. O gráfico indica que o FoFo sempre é mais desgastado frente ao DLC, entretanto, no par FoFo-DLC o desgaste é mais equilibrado entre o cilindro e o plano. Isso pode estar associado à formação de tribocamadas mais bem estabelecidas na superfície do cilindro de ferro fundido, semelhante ao que ocorre no par FoFo-FoFo, juntamente com o processo de grafitização do DLC no plano (Figura 38). Esses dois fenômenos atuam de forma sinérgica para incrementar a resistência ao desgaste do par FoFo-DLC. Já no par DLC-FoFo, a severidade do contato não permite a formação e estabilização de

tribocamadas a partir do aditivo BTP na superfície do FoFo. Isso faz com que o desgaste no plano seja duas ordens de grandeza maior que no cilindro com DLC.

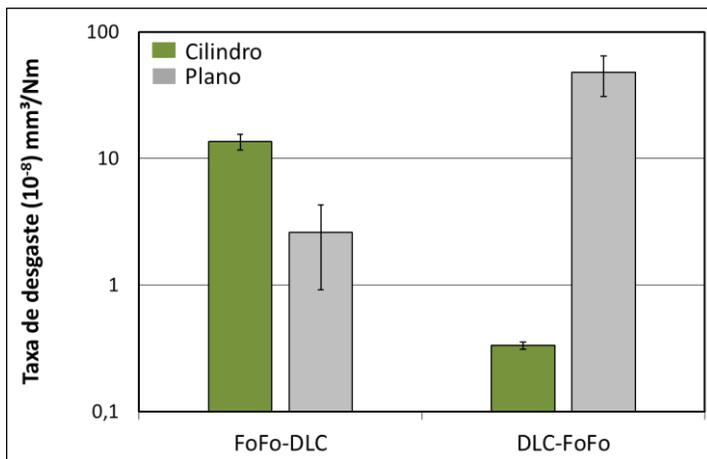


Figura 44: Taxas de desgaste do cilindro e do plano dos pares FoFo-DLC e DLC-FoFo testados em óleo.

\*Fonte: Autoria própria.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e análises pode-se concluir que:

- O processo de nitretação altera significativamente a topografia de superfície do ferro fundido cinzento, gerando protuberâncias bastante acentuadas que são “copiadas” pelo revestimento DLC. Esse processo eleva o parâmetro topográfico  $S_q$  de  $0,09\mu\text{m}$  (superfície de FoFo polida) para  $0,63\mu\text{m}$  (superfície do DLC). A presença dessas protuberâncias na superfície do DLC leva a grandes pressões de contato localizadas que induzem o deslocamento do revestimento.
- Nos testes a seco, o comportamento tribológico é governado por tribocamadas formadas sobre as superfícies do FoFo e do DLC. Essas tribocamadas são formadas por partículas de desgaste oxidadas e grafite. O grafite pode ser oriundo do desgaste do FoFo, do deslocamento do DLC que expõe grafitas do material de base na superfície ou da grafitação de partículas de desgaste de DLC que sofrem ação do contato. As protuberâncias e regiões deslocadas do DLC têm papel chave na nucleação das tribocamadas, pois promovem o acúmulo de partículas de desgaste no contato.
- Tanto nos testes a seco como nos lubrificados, o desgaste nas superfícies de FoFo é governado por mecanismos dúteis de abrasão, enquanto que no DLC ocorre majoritariamente degradação por mecanismo frágil (deslocamento).
- O óleo LAB 240 reduz o coeficiente de atrito de todos os pares testados, entretanto, as taxas de desgaste são governadas pela

severidade do contato, que depende da pressão do contato, das topografias de superfície e da presença ou não de tribocamadas.

- O aditivo BTP presente no óleo reage com as superfícies de FoFo para gerar tribocamadas protetoras antidesgaste, entretanto, o mesmo não acontece na superfície do DLC. Quanto mais evidenciadas, mais proteção antidesgaste essas tribocamadas provêm a superfície de FoFo.
- Os DLC que participaram do contato nos testes em óleo apresentam um aumento do índice  $I_D/I_G$ , indicando a possível ocorrência do fenômeno de grafitização.
- O par com FoFo no plano e cilindro obteve o melhor desempenho tribológico quando testado em óleo. Dentre os pares com DLC, o par FoFo-DLC também apresentou uma melhora significativa quanto testado em óleo. Isso se deve à formação de tribocamadas bem evidenciadas na superfície do ferro fundido, provenientes da interação com o aditivo BTP e a possível grafitização do DLC, que agem de forma sinérgica para redução do atrito e desgaste.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Identificar a fonte do grafite presente nas tribocamadas dos testes a seco.
- Desenvolver um estudo para melhora das propriedades mecânicas do material de base sem gerar as protuberâncias na superfície, ou seja, identificar possíveis substitutos para a nitretação no processo de revestimento de ferro fundido cinzento.
- Realizar os testes em diferentes atmosferas para avaliar a influência desse fator no desempenho tribológico e a formação de tribocamadas. Em especial atmosferas contendo flúor, que em outros trabalhos, já mostraram exercer significativa influência no comportamento tribológico do DLC (a:C-H).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIZAWA, T.; MITSUO, A.; YAMAMOTO, S.; SUMITOMO, T.; MURAISHI, S. Self-lubrication mechanism via the in situ formed lubricious oxide tribofilm. **Wear**, v. 259, p. 708–718, 2005.

BANNISTER, K. E. **Lubrication for Industry**. first edit ed.1996.

BARANOWSKA, J. Surface quality of grey cast irons in the context of nitriding and oxygen-sulphur nitriding. , v. 101, n. 1, p. 271–275, 1998.

BARBOSA, M. .; HAMMES, G.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; MELLO, J. D. B. DE. Physicochemical characterisation of tribolayers by micro-Raman and GDOES analyses. **Tribology International**, v. 81, p. 223–230, 2015. Elsevier.

BARBOSA, M. V. **Metodologia de Caracterização Físico-Química de Tribocamada**, 2014.

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

BASSANI, R.; PICCIGALLO, B. **Hydrostatic Lubrication**. Elsevier, 1992.

BAYER, R. G. **Mechanical Wear Fundamentals and Testing**. second ed.CRC Press, 2004.

BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook**. CRC Press, 2000.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. Second ed.2013.

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

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

CHUL CHA, S.; ERDEMIR, A. **Coating Technology for Vehicle Applications**. Springer, 2015.

CHUNG, Y.-W. **Micro- and Nanoscale Phenomena in Tribology**. 2011.

CZICHOS, H. **Tribology: a systems approach to the science and technology of friction, lubrication, and wear**. Elsevier, 2009.

DAVIM, J. P. **Tribology for Engineers: A Practical Guide**. Cambridge, 2011.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. Springer, 2008.

DORINSON, A.; LUDEMA, K. C. **Mechanics and Chemistry in Lubrication**. Elsevier, 1985.

ERDEMIR, A.; NICHOLS, F. A.; PAN, X. Z.; WEI, R.; WILBUR, P. Friction and wear performance of ion-beam-deposited diamond-like carbon films on steel substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 3, n. 1993, p. 119–125, 1994.

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

FERRARI, A. C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1053–1061, 2002.

GIACOMELLI, R. O. **Avaliação das Propriedades de Revestimentos Multicamadas de DLC em Ferros Fundidos**, 2015.

GNECCO, E.; MEYER, E. **Fundamentals of Friction and Wear**. Springer, 2007.

GUANGTENG, G.; SPIKES, H. A. An Experimental Study of Film Thickness in the Mixed Lubrication Regime. , p. 159–166, 1997.

HAMROCK, B. J.; SCHMID, S. R.; JACOBSON, B. O. **Fundamentals of Fluid Film Lubrication**. CRC Press, 2004.

HAQUE, T.; MORINA, A.; NEVILLE, A. Influence of friction modifier and antiwear additives on the tribological performance of a non-hydrogenated DLC coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 4001–4011, 2010.

HAQUE, T.; MORINA, A.; NEVILLE, A.; KAPADIA, R.; ARROWSMITH, S. Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions. **Wear**, v. 266, n. 1-2, p. 147–157, 2009.

HEIMBERG, J. A.; WAHL, K. J.; SINGER, I. L.; ERDEMIR, A. Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 2001, p. 2449–2451, 2001.

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

HUTCHINGS, I. M. **Tribology Friction and Wear of Engineering Materials**. 1992.

JOST, P. **Jost Report**. London, 1966.

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**, v. 515, p. 3644–3652, 2007.

KALIN, M.; VELKAVRH, I. Non-conventional inverse-Stribeck-curve behaviour and other characteristics of DLC coatings in all lubrication regimes. **Wear**, v. 297, n. 1-2, p. 911–918, 2013. Elsevier.

KALIN, M.; VIŽINTIN, J. Real contact temperatures as the criteria for the reactivity of diamond-like-carbon coatings with oil additives. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 2029–2036, 2010.

KANO, M.; YASUDA, Y. The Effect of ZDDP and MoDTC Additives in Engine Oil on the Friction Properties of DLC-Coated and Steel Cam Followers. **Lubrication Science**, 2004.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I. Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 463–468, 1997.

LUBWAMA, M.; CORCORAN, B.; RAJANI, K. V; et al. Raman analysis of DLC and Si-DLC films deposited on nitrile rubber. **Surface & Coatings Technology**, v. 232, p. 521–527, 2013. Elsevier B.V.

MASRIPAN, N. A. BIN; OHARA, K.; UMEHARA, N.; et al. Hardness effect of DLC on tribological properties for sliding bearing under boundary lubrication condition in additive-free mineral base oil. **Tribology International**, v. 65, p. 265–269, 2013. Elsevier.

MELETIS, E. I.; ERDEMIR, A.; FENSKE, G. R. Tribological characteristics of DLC films and duplex plasma nitriding/DLC coating treatments. **Surface and Coatings Technology**, v. 73, n. 1-2, p. 39–45, 1995. Elsevier Science S.A.

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

MIYAKE, S.; SAITO, T.; YASUDA, Y.; OKAMOTO, Y.; KANO, M. Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition. **Tribology International**, v. 37, p. 751–761, 2004.

MIYOSHI, K. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications**. 2001.

MORTIE, R. M.; ORSZULIK, S. T. **Chemistry and Technology of Lubricants**. Springer, 2012.

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

OGWU, A. A.; LAMBERTON, R. W.; MORLEY, S.; MAGUIRE, P.; MCLAUGHLIN, J. Characterization of thermally annealed diamond like carbon (DLC) and silicon modified DLC films by Raman spectroscopy. **Physica B: Condensed Matter**, v. 269, p. 335–344, 1999.

OLOFSSON, J.; GERTH, J.; NYBERG, H.; WIKLUND, U.; JACOBSON, S. On the influence from micro topography of PVD coatings on friction behaviour, material transfer and tribofilm formation. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p. 2046–2057, 2011. Elsevier B.V.

PAWLAK, Z. **Tribochemistry of Lubricating Oils**. Elsevier, 2003.

PODGORNIK, B.; JACOBSON, S.; HOGMARK, S. Influence of EP and AW additives on the tribological behaviour of hard low friction coatings. , v. 165, p. 168–175, 2003.

RIBEIRO, H.; CARDOSO, P.; FALCADE, T.; KUNST, S. R.; ALEGRE, P. Corrosion and Wear Resistance of Carbon Films Obtained by Electrodeposition on Ferritic Stainless Steel. , v. 18, n. 2, p. 292–297, 2015.

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

ROLIŃSKI, E.; KONIECZNY, A.; SHARP, G. Nature of surface changes in stamping tools of gray and ductile cast iron during gas and plasma nitrocarburizing. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, n. November, p. 1052–1059, 2009.

ROLINSKI, E.; KONIECZNY, A.; SHARP, G. Nitriding Mechanisms on Surface Roughness of Plasma and Gas nitrated/nitrocarburized gray cast iron. **Heat Treating Progress**, v. 7, n. April, p. 39–46, 2007.

RONKAINEN, H.; VARJUS, S.; HOLMBERG, K. Friction and wear properties in dry, water- and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts. **Wear**, v. 222, n. 2, p. 120–128, 1998.

RUDNICK, L. R. **Lubricant Additives: Chemistry and Applications**. second ed. CRC Press, 2009.

RUDNICK, L. R. **Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology**. second ed. CRC Press, 2013.

SALVARO, D. B.; BINDER, C.; BINDER, R.; et al. Genesis and stability of tribolayers in solid lubrication: case of pair dlc-stainless steel \*. **Second International Brazilian Conference on Tribology - TriBoBr-2014**, p. 1–11, 2014.

SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C.; ERDEMIR, A.; DONNET, C.; ROJAS, T. C. Friction-induced structural transformations of a diamondlike carbon coatings under various atmospheres. **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 444–450, 2003.

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

TIPEI, N. **Theory of Lubrication**. London, 1962.

TOPOLOVEC-MIKLOZIC, K.; LOCKWOOD, F.; SPIKES, H. Behaviour of boundary lubricating additives on DLC coatings. **Wear**, v. 265, n. 11-12, p. 1893–1901, 2008.

TORBACKE, M.; RUDOLPHI, Ñ. K.; ELISABET, K. **Lubricants: Introduction to Properties and Performance**. John Wiley & Sons, 2014.

TOTTEN, G. E.; LIANG, H. **Mechanical Tribology: Materials, Characterization, and Applications**. CRC Press, 2004.

TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J. **Fuels and Lubricants Handbook**. ASTM International, 2003.

VENGUDUSAMY, B.; GREEN, J. H.; LAMB, G. D.; SPIKES, H. A. Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts. **Tribology International**, v. 44, n. 2, p. 165–174, 2011. Elsevier.

VOEVODIN, A. A.; WALCK, S. D.; ZABINSKI, J. S. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads. **Wear**, v. 203-204, p. 516–527, 1997.

YAZAWA, S.; MINAMI, I.; PRAKASH, B. Reducing Friction and Wear of Tribological Systems through Hybrid Tribofilm Consisting of Coating and Lubricants. **Lubricants**, v. 2, n. 2, p. 90–112, 2014. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

ZHIQIANG, F.; JIAN, S.; CHENGBIAO, W.; et al. Tribological performance of DLC coatings deposited by ion beam deposition under dry friction and oil lubricated conditions. **Vacuum**, v. 94, p. 14–18, 2013. Elsevier Ltd.