

**GERALDO CANDIDO MAIA VICENTE**

**CARATERIZAÇÃO DE FILMES DLC COM POTENCIAL DE  
UTILIZAÇÃO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA**

**CURITIBA  
2005**

**GERALDO CANDIDO MAIA VICENTE**

**CARATERIZAÇÃO DE FILMES DLC COM POTENCIAL DE  
UTILIZAÇÃO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos José de Mesquita Siqueira

**CURITIBA  
2005**

## TERMO DE APROVAÇÃO

GERALDO CÂNDIDO MAIA VICENTE

### CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DLC COM POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes  
PG-MEC/UFPR

Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster  
UEPG

Prof. Dr. Ricardo Diego Torres  
PUC-PR

Prof. Dr. Carlos José de Mesquita Siqueira  
PG-MEC/UFPR  
Presidente

Curitiba, 01 de março de 2005

## AGRADECIMENTOS.

Gostaria de agradecer à minha esposa, Ana Paula, pelo companheirismo, apoio e inspiração.

Ao Professor Siqueira, que desde os tempos da Graduação tenho admirado e sobre tudo nesta etapa de minha formação, por ter me ajudado a vencer as dificuldades e terminar este trabalho.

À empresa Renault, na pessoa do Sr. Alain Pasgrimaud, pertencente à Direção de Matérias por sua contribuição intelectual.

Ao Sr. Ludovic Gouéré, Gerente do Setor de Engenharia de Produto onde trabalho, pelos recursos que ajudaram na conclusão dos ensaios, mas, principalmente por suas orientações, que têm me ajudado a evoluir profissionalmente e pessoalmente.

À empresa HEF, na pessoa do João Luiz Barreiro, por ter cedido o filme estudado.

À minha Mãe, a Sra. Ceny, que sempre teve como objetivo a formação dos seus filhos. A quem, juntamente à Ana Paula, dedico esta vitória.

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>III</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>V</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>VI</b>
<b>PALAVRAS CHAVES.....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VIII</b>
<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Perdas Mecânicas em motores de combustão interna.....</b>	<b>3</b>
<b>2. Tribologia do Motor.....</b>	<b>5</b>
2.1 Lubrificação por Filme Fluido.....	6
2.2 Lubrificação Limítrofe.....	6
2.3 Lubrificação Mista.....	6
2.4 Lubrificação Elasto-Hidrodinâmica.....	6
2.5 Qualidade da Superfície.....	7
2.6 Desgaste e Atrito nos Componentes do Motor.....	9
2.8 Estudo do Sistema trem de válvulas de motores de combustão interna.....	15
2.8.1 Atrito e desgaste.....	16
2.8.3 Descrição do Tribo-Sistema Came Balancim.....	22
2.8.3.1 Entradas.....	25
2.8.3.2 Saídas.....	26
2.8.3.3 Distúrbios.....	26
<b>3. Filmes DLC (Diamond Like Carbon).....</b>	<b>27</b>
3.1 Aspectos gerais.....	27
3.2 Técnicas de Deposição.....	28
3.2.2 Técnica CVD.....	28
3.2.3 Técnicas PACVD.....	30
3.3 Características dos Filmes DLC.....	31
3.3.1 Características Físico-químicas dos Filmes.....	32
3.3.1.1 Modificação de um filme com base em Carbono.....	35
3.3.1.2 Espectroscopia Raman.....	41
3.3.2 Espessura dos Filmes.....	42
3.3.3 Rugosidade superficial.....	44
3.3.4 Adesão.....	45
3.3.5 Propriedades Mecânicas.....	46
3.3.5.1 Módulo de Young.....	47
3.3.5.2 Dureza.....	49
3.4 Propriedade dos Filmes.....	51
3.2.1 Propriedades Tribológicas.....	51
3.4.1.1 Atrito e coeficiente de atrito.....	51
3.4.1.2 Resistência ao Desgaste.....	55

<b>CAPITULO III – METODOLOGIA.....</b>	<b>57</b>
<b>1. Materiais e Métodos.....</b>	<b>57</b>
1.1 Substrato.....	57
1.2 Filme e Condições de Deposição.....	57
<b>2. Caracterização.....</b>	<b>59</b>
2.1 Caracterização Físico Química.....	59
2.1.1 Técnicas de Análise por Feixe de Íons.....	59
2.1.2 Espectroscopia Raman.....	60
2.3 Nano-indentação.....	60
2.4 Propriedades Tribológicas.....	63
<b>CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>65</b>
<b>1. Propriedades do Filme.....</b>	<b>65</b>
<b>2. Espectroscopia Raman.....</b>	<b>67</b>
<b>3. Atrito.....</b>	<b>69</b>
<b>4. Desgaste.....</b>	<b>74</b>
<b>5. Discussão.....</b>	<b>76</b>
<b>CAPITULO V – CONCLUSÃO.....</b>	<b>80</b>
<b>CAPITULO VI – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS.

FIGURA 1. DISTRIBUIÇÃO TÍPICA DA ENERGIA EM UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA [1].	1
FIGURA 2. DISTRIBUIÇÃO DAS PERDAS MECÂNICAS PARA UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA [1].	3
FIGURA 3. DISTRIBUIÇÃO DA ENERGIA DO COMBUSTÍVEL DURANTE UM CICLO URBANO DE RODAGEM [1].	4
FIGURA 4. REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO [3].	7
FIGURA 5. VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO COM A RAZÃO DA ESPESURA DE FILME [1].	8
FIGURA 6. DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DOS QUATRO PRINCIPAIS MECANISMOS DE DESGASTE [6].	9
FIGURA 7. FORMAÇÕES DE JUNÇÕES POR ADESÃO [6].	10
FIGURA 8. INTERAÇÃO FÍSICA ENTRE AS PARTÍCULAS E AS SUPERFÍCIES DOS MATERIAIS [6].	11
FIGURA 9. EFEITO DA VELOCIDADE SOBRE OS COMPONENTES EM ATRITO DO MOTO [4].	13
FIGURA 10. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO OS REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO. ONDE $\mu$ É A VISCOSIDADE ABSOLUTA; U É A VELOCIDADE E P A UNIDADE DE CARGA [4].	14
FIGURA 11. TIPOS CONSTRUTIVOS DE BALANCINS E CAMES [5].	15
FIGURA 12. COEFICIENTE MÉDIO DE ATRITO EM RELAÇÃO A VELOCIDADE ANGULAR DA CAME [3].	17
FIGURA 13. TORQUE CAUSADO PELAS FORÇAS DE ATRITO PARA 444 E 1469 RPM [3].	18
FIGURA 14. VARIAÇÃO DA ESPESURA DE FILME LUBRIFICANTE EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DA CAME [3].	19
FIGURA 15. VELOCIDADE RADIAL E RAIOS DA CAME EM FUNÇÃO DO SEU ÂNGULO DE ROTAÇÃO [3].	20
FIGURA 16. RELAÇÃO DE ENTRADAS E SAÍDAS DE INFORMAÇÕES, QUE CARACTERIZAM UM TRIBO-SISTEMA [6].	22
FIGURA 17. SISTEMA DE CAME COM BALANCIM ROLETADO.	23
FIGURA 18. DETALHE DO CONTATO ENTRE A CAME E O TUCHO.	24
FIGURA 19. HIBRIDIZAÇÕES POSSÍVEIS PARA AS LIGAÇÕES DOS ÁTOMOS DE CARBONO [9].	27
FIGURA 20. DIAGRAMA DE FASES PARA O DLC [9].	28
FIGURA 21. PROCESSO CONVENCIONAL DE DEPOSIÇÃO CVD [10].	29
FIGURA 22. ESQUEMA DE REATOR PACVD ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS [11].	30
FIGURA 23. VARIAÇÃO DA FRAÇÃO DE $sp^3$ , DA % DE HIDROGÊNIO E DA DENSIDADE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE POLARIZAÇÃO [9].	33
FIGURA 24. DENSIDADE PARA UM A-C:H, PREPARADO POR DIVERSAS FONTES DE GASES VERSUS TENSÃO DE POLARIZAÇÃO [9].	34
FIGURA 25. CAPACIDADE DE CARREGAMENTO DE UM AÇO TRATADO COM TRATAMENTO DUPLEX: A) ESCORREGAMENTO E B) ROLAMENTO [13].	36
FIGURA 26. TAXA DE DESGASTE EM TESTE DE DESLIZAMENTO [13].	36
FIGURA 27. ESQUEMA FUNCIONAL DE UM REVESTIMENTO MULTICAMADAS COM EXEMPLO DE COMPOSIÇÃO [12].	38
FIGURA 28. CORTE TRANSVERSAL DE UM DEPÓSITO A-C:H COM CAMADA INTERMEDIÁRIA DE CR [15].	38
FIGURA 29. DIFERENTES TIPOS DE FILMES À BASE DE CARBONO [20].	40
FIGURA 30. RELAÇÃO ENTRE A MOBILIDADE DO PICO G, A FRAÇÃO ID/IG COM A PORCENTAGEM DE LIGAÇÕES $sp^3$ PRESENTES NO FILME [9].	41
FIGURA 31. FRATURA DE UM FILME DURO E FRÁGIL SOBRE UM SUBSTRATO MACIO [13].	42
FIGURA 32. INFLUÊNCIA DA ESPESURA DO REVESTIMENTO SOBRE A CARGA CRÍTICA [19].	43
FIGURA 33. INFLUÊNCIA DA DUREZA DO SUBSTRATO NA CARGA CRÍTICA. [19].	43

FIGURA 34. DISTRIBUIÇÃO DA PRESSÃO DE CONTATO PARA UMA SUPERFÍCIE LISA E OUTRA RUGOSA. [13].-----	44
FIGURA 35. VARIAÇÃO DO MÓDULO DE YOUNG COM TENSÃO DE POLARIZAÇÃO PARA UM A-C:H DEPOSITADO DO METANO [9].-----	47
FIGURA 36. VARIAÇÃO DO MÓDULO DE YOUNG COM A DENSIDADE [9].-----	48
FIGURA 37. VARIAÇÃO DA NANODUREZA PARA UM FILME TA-C PELA FRAÇÃO DE LIGAÇÕES SP <sup>3</sup> [9].-----	49
FIGURA 38. VARIAÇÃO DA NANODUREZA PARA UM FILME A-C:H VERSUS TENSÃO DE POLARIZAÇÃO – DEPOSIÇÕES REALIZADAS COM METANO E BENZENO[9].-----	50
FIGURA 39. VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO COM A UMIDADE RELATIVA [9].-----	52
FIGURA 40. PEÇA APÓS A DEPOSIÇÃO DO FILME DE DLC.-----	58
FIGURA 41. DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA NANOIDENTADOR [8]-----	61
FIGURA 42. (A) CURVA TÍPICA DE CARGA E DESCARGA PARA UM ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO E (B) DEFORMAÇÃO ELASTO-PLÁSTICA PADRÃO EM UMA AMOSTRA DURANTE E APÓS A INDENTAÇÃO [32]-----	62
FIGURA 43. TRIBÔMETRO DE DESLOCAMENTO RECÍPROCO CSM.-----	64
FIGURA 44. CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO OBTIDA PELA REAÇÃO NUCLEAR 1H(15B, $\gamma$ )12C A 6,4 MEV.-----	65
FIGURA 45. CURVAS DE NANO-DUREZA VERSUS PROFUNDIDADE DE INDENTAÇÃO.-----	66
FIGURA 46. ESPECTROSCOPIA RAMAN DE AMOSTRA DE FILME DLC DO TIPO A-C:H.-----	68
FIGURA 47. CURVAS DE ATRITO PARA ENSAIOS COM TUCHO REVESTIDO E NÃO. CICLOS TUCHO REVESTIDO: 125, 250, 500, 750 MIL E 1 MILHÃO. CICLOS TUCHO NÃO REVESTIDO: 125 MIL CICLOS.-----	69
FIGURA 48. POTÊNCIA PERDIDA EM ATRITO VERSUS REGIME DO MOTOR.-----	71
FIGURA 49. COEFICIENTES DE ATRITO DINÂMICOS. (A) 125 MIL CICLOS; (B) 250 MIL CICLOS.-----	72
FIGURA 50. COEFICIENTES DE ATRITO DINÂMICOS. (A) 500 MIL CICLOS; (B) 750 MIL CICLOS.-----	73
FIGURA 51. COEFICIENTE DE ATRITO DINÂMICOS PARA 1 MILHÃO DE CICLOS.-----	74
FIGURA 52. CURVA DE DESGASTE VERSUS NÚMERO DE CICLOS.-----	75
FIGURA 53. COEFICIENTES DE ATRITO OBTIDOS A 125 MIL, 250 MIL, 500 MIL E 750 MIL CICLOS.-----	76
FIGURA 54. FOTOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA REVESTIDA – OBSERVAÇÃO DE PONTOS DE COLORAÇÃO BRANCA E RISCOS PROVENIENTES DO ESTADO INICIAL DO SUBSTRATO.-----	78
FIGURA 55. FOTOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA REVESTIDA – OBSERVAÇÃO DE PONTOS DE COLORAÇÃO BRANCA E RISCOS PROVENIENTES DO ESTADO INICIAL DO SUBSTRATO (AUMENTO DE 1.000 VEZES).-----	78

## LISTA DE TABELAS.

TABELA 1. REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO DO MOTOR [3]. -----	8
TABELA 2. COMPOSIÇÃO TÍPICA DE MATÉRIAS PARA CONFECÇÃO DE CAMES, ROLETES E BALANCINS [7]. -----	24
TABELA 3. VALORES CARACTERÍSTICOS DE PRESSÃO DE HERTZ PARA EIXOS COMANDOS DE VÁLVULAS EM AÇO E FERRO FUNDIDO [7]. -----	25
TABELA 4. CLASSIFICAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE DLC EM FUNÇÃO DO TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA ( SP2/SP3) [12].-----	31
TABELA 5. CLASSIFICAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE DLC HIDROGENADOS EM FUNÇÃO DO TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA (SP2/SP3) [12].-----	31
TABELA 6. COMPARAÇÃO ENTE OS FILMES DE CARBONO AMORFO COM OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA, DIAMANTE, GRAFITE, POLIETILENO. RESUMO DAS PROPRIEDADES DO DIAMANTE E DO DLC [9].-----	32
TABELA 7. PROPRIEDADES MECÂNICAS DO DLC [12]. -----	46
TABELA 8. RELAÇÃO DE COEFICIENTE DE ATRITO PARA FILMES COM DIFERENTES: PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO, COMPOSIÇÕES, MÉTODO DE ENSAIO E AMBIENTE.-----	55
TABELA 9. PROPRIEDADES MECÂNICAS DO FILME ESTUDADO. -----	65
TABELA 10. VALORES DE DUREZA OBTIDOS NOS ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO. -----	66
TABELA 11. COEFICIENTES DE ATRITO AO FINAL DOS ENSAIOS. CICLOS TUCHO REVESTIDO: 125.000, 250.000, 500.000, 750.000 MIL E 1 MILHÃO. CICLOS TUCHO NÃO REVESTIDO: 125 MIL CICLOS.-----	70
TABELA 12. COEFICIENTES MÉDIOS DE ATRITO, DESVIO PADRÃO E QUANTIDADE DE PONTOS OBTIDOS A 125 MIL, 250 MIL, 500 MIL E 750 MIL CICLOS.-----	77

## RESUMO.

A questão energética é uma das mais debatidas e importantes do fim do século XX e início do XXI. Importante não só momentaneamente, mas sim para o futuro de todo um sistema no qual está baseada a economia e civilização moderna.

Trazendo esta realidade para o âmbito dos motores de combustão interna, a questão energética se traduz no aproveitamento do petróleo, ainda existente, e no aspecto ambiental com relação à poluição gerada como sub-produto de sua queima.

Aprofundando-se no sistema denominado motor, observa-se que há grandes perdas mecânicas provenientes do atrito entre as partes móveis.

Partindo deste contexto, onde as tendências dos novos projetos de motores de combustão interna são de otimizar o aproveitamento mecânico da máquina para poder obter um menor consumo de combustível e, em uma situação mais extrema, diminuição de cilindrada, o presente trabalho propõe um estudo que atue sobre as perdas mecânicas, mais especificamente sobre a diminuição do atrito.

O desenvolvimento de novos materiais para elementos de máquinas, que não só diminuam o atrito, mas também aumentem a resistência mecânica e ao desgaste têm recebido grande atenção. Sendo a técnica de revestimento de peças com filmes finos de Diamond-like Carbon (DLC) uma das mais promissoras.

O perímetro escolhido, juntamente com a empresa Renault S.A, foi o da utilização destes filmes em tuchos mecânicos de motor Diesel. A empresa HEF, tradicional fornecedora de filmes finos das mais diversas aplicações e composições, forneceu um revestimento que consistiu numa primeira camada de Si amorfo, também conhecido como a-Si:H (Si DLC), em uma segunda de DLC (a-C:H-Si) dopada com Si e numa última camada externa de DLC (a-C: H).

As caracterizações realizadas foram as seguintes:

- Identificação do teor de hidrogênio das amostras.
- Espectrometria Raman, para identificação da natureza do filme.
- Espessura e densidade do filme.
- Nano-indentação.
  - Curva dureza X Profundidade de Indentação.
  - Módulo de Young.

– Propriedades Tribológicas.

- Atrito.
- Desgaste.

As respostas mais importantes são as de coeficiente de atrito e de desgaste. Pois, na aplicação real, estas serão as responsáveis diretas pelo comportamento do componente revestido. Contudo, as outras características são as que dão origem à variação do comportamento do atrito e desgaste de filme para filme.

Foi encontrado um teor de hidrogênio de 21,90 %. A espectroscopia Raman revelou os picos D e G localizados a  $1333\text{ cm}^{-1}$  e  $1531\text{ cm}^{-1}$ , caracterizando o espectro típico para um filme DLC.

A espessura encontrada foi de  $0,72\text{ }\mu\text{m}$ , com densidade de  $1,80\text{ g/cm}^3$  e dureza variando entre 19 e 24 GPa, caracterizando o filme, segundo Robertson [9], como a-C:H duro. O coeficiente de atrito encontrado variou de 0,10 a 0,15 em condições de umidade relativa do ar de aproximadamente 60%, para uma carga de 10 N em deslizamento recíproco. Este valor quando comparado à literatura, revelou-se um baixo coeficiente de atrito para um filme DLC com 20% de hidrogênio na composição e condições semelhantes de ensaio e umidade ambiente.

## **PALAVRAS CHAVES.**

Atrito, Diamond Like Carbon, DLC, Desgaste, Motor de combustão interna, Tribologia.

## **ABSTRACT.**

Energy is one of the most discussed and important issues at the end of the twentieth century and beginning of the twenty-first century. Far away from being momentary, its importance is for the future of an entire system, on which is based the economy and modern civilization.

In the contest of internal combustion engines, the energy issue focus on the use of the remaining petroleum reserves and on the environmental aspect of the pollution generated as a by-product. Going deeper into an engine system, one can observe the great mechanical losses due to friction.

In that matter, new projects on internal combustion engines tends to optimize the mechanical performance to reduce fuel consumption even in a more extreme situation, for example downsizing. This study intends to act on the mechanical losses, more specifically on friction reduction.

Enormous attention has been given to the development of new machine element's materials that not only reduce friction, but also increase mechanical resistance as well. The most promising technique is the use of Diamond-Like Carbon (DLC) Thin Coating.

In cooperation with Renault, it was chosen the use of Diamond-Like Carbon (DLC) Thin Coating on Diesel engine's Lifters. As a partner, HEF Company, a traditional industry on Thin Coating business, supplied a sample consisting of a first layer of amorphous Si (also known as a-Si:H or Si DLC), a second layer of DLC (a-C:H-Si) doped with Si and an external layer of DLC (a-C: H).

The characterizations made on this sample were:

- Hydrogen Amount Identification.
- Raman Spectrometry, to identify the nature of the film.
- Thickness and density of the film.
- Nano-indentation.
- Graph Hardness X Depth of Indentation.
- Young's Coefficient.
- Tribology Properties.
- Friction Coefficient.

- Wear.
- Friction.

The most important answers are the friction and the wear coefficient. That is because, in real applications, they are directly responsible for the performance of the covered component. Nevertheless, the other characteristics are the ones that generate different behaviors of the friction and the wear of the film.

It was found a hydrogen concentration of 21,90%. The Raman Spectroscopy revealed the peaks D and G located at 1333 cm<sup>-1</sup> and 1531 cm<sup>-1</sup>, characterizing a typical DLC film spectrum.

It was found a thickness of 0,70μm, density of 1,80g/cm<sup>3</sup> and hardness between 19 and 24Gpa, classifying the film as a-C:H hard, according to Robertson. The friction coefficient found was from 0,10 to 0,15 in an ambience with around 60% air relative humidity, for a 10N load in reciprocal sliding. According to existing literature, this value represents a low friction coefficient for a DLC film with a 20% hydrogen.

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Se uma análise sobre o ambiente que nos circunda for realizada, perceber-se-á, que tudo se move ou emite luz ou ondas. Numa reflexão mais apurada, chegar-se-á a conclusão, que para mover o mundo que nos cerca, se faz necessário energia. E quando se fala em energia, recai-se em um dos maiores desafios para o futuro, a sua escassez.

Quando se trata de motores de combustão interna, a energia em questão está ligada à utilização de derivados de petróleo. O desafio, por sua vez, claro e simples, é diminuir o consumo de combustível, projetando motores cada vez mais compactos, que propiciem mesma potência e torque, ou atuando sobre as perdas térmicas ou mecânicas que diminuem o rendimento.

Por sua vez, atrelado à necessidade de se melhorar a eficiência da utilização das fontes de energia, está outro desafio: a luta pela conservação do meio ambiente e, neste caso específico, a diminuição das emissões de gases poluentes. Para se tratar um problema, nada mais é eficiente do que achar sua causa raiz. Neste caso, a análise pode começar pela distribuição da energia química do combustível no sistema, desde o momento onde é disponibilizada, na câmara de combustão, até sua transformação em energia mecânica. A Figura 1 ilustra como isto se dá no interior do motor [1].



Figura 1. Distribuição típica da energia em um motor de combustão interna [1].

Observa-se que cerca de 60% da energia é dissipada em calor, 15% em perdas mecânicas e somente 25% é fornecida ao virabrequim como potência.

Da constatação acima, aliada às novas políticas energéticas e ecológicas, houve novas orientações para os projetos de motores de combustão interna. De maneira geral podem ser expressas nas seguintes tendências:

- Menor consumo energético.
- Diminuição das emissões.
- Motores mais compactos, mas com iguais desempenhos ou até superiores.

Para responder a esta demanda, foi escolhida como área de estudos as perdas mecânicas, mais precisamente aquelas causadas por atrito. Num motor de combustão interna, o atrito é responsável por dissipação de energia em forma de calor, ruído e vibração.

Para elementos de máquinas, o desenvolvimento de novos materiais que reduzam o atrito e aumentem a resistência dos componentes têm recebido grande atenção. Dentre eles, o emprego de filmes DLC. O presente projeto visa contribuir com a caracterização de filmes DLC com potencial para aplicação em motores de combustão interna, evidenciando a influência dos diferentes parâmetros físico-químicos do filme sobre seu comportamento tribológico.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

### 1. Perdas Mecânicas em motores de combustão interna.

Sabe-se da literatura que 15% das perdas geradas em motores de combustão interna são por atrito. Para amenizar seus efeitos, a quantificação do atrito gerado em cada subsistema do motor deve ser identificada. A Figura 2 mostra como cada subsistema participa do total.

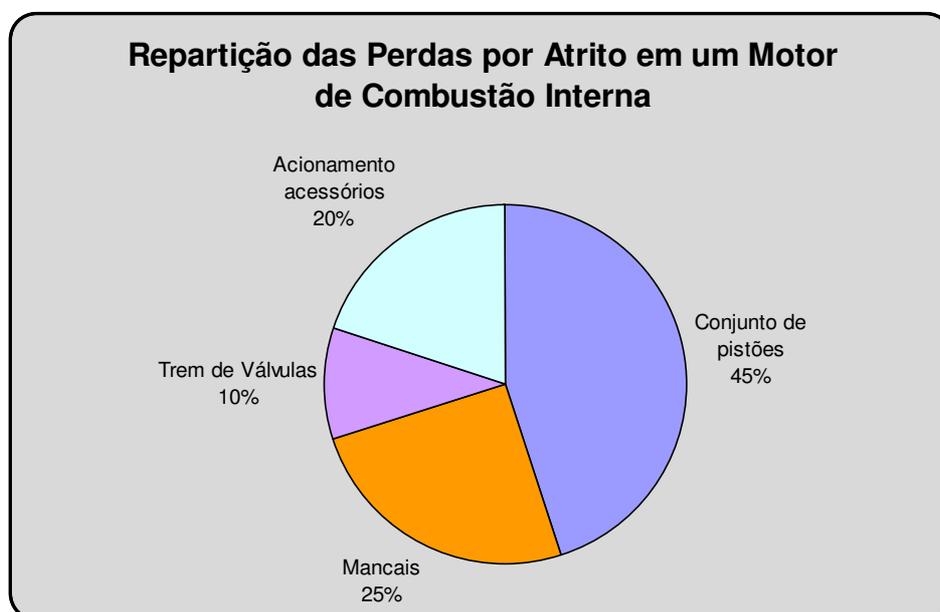


Figura 2. Distribuição das perdas mecânicas para um motor de combustão interna [1].

Observam-se três causas principais de perda de energia por atrito:

- O atrito do conjunto de pistões → 45%.
- O atrito devido aos mancais → 25%.
- O atrito devido ao trem de válvulas → 10%.
- Perdas devido ao acionamento dos acessórios → 20%.

Seguindo este mesmo raciocínio, a distribuição da energia do combustível durante um ciclo urbano de rodagem de um veículo pode ser analisada através da Figura 3.

Vê-se, que 12% da energia é perdida por atrito, 78% em perdas térmicas e 10% na rodagem.

Se correlacionado, o fator emissões, com o raciocínio antes apresentado, fica claro que atuando sobre as perdas mecânicas, tem-se uma melhor distribuição de energia. Passando parte da porcentagem antes nomeada atrito, a integrar a energia transformada em mecânica. Conseqüentemente, para se obter uma mesma parcela desta, necessitar-se-ia de uma menor quantidade de combustível. O que impacta diretamente no fator emissões.

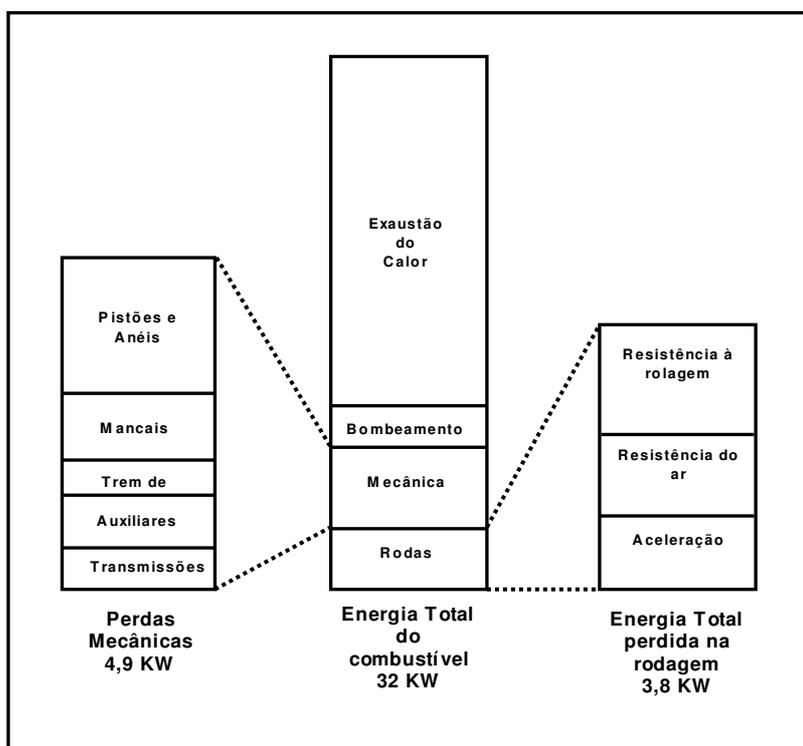


Figura 3. Distribuição da energia do combustível durante um ciclo urbano de rodagem [1].

## 2. Tribologia do Motor.

Partindo da necessidade crescente de reduzir e controlar o atrito, o desgaste e em aumentar a vida útil e a eficiência dos componentes do motor (cada vez menores e sujeitos maiores cargas), diversas mudanças de projetos foram realizadas. Sobretudo sobre a rigorosa seleção de materiais e técnicas apropriadas de lubrificação. Na última década, uma nova abordagem para o controle de atrito e desgaste vem sendo aceita. Com o emprego de tratamentos superficiais e a deposição de filmes finos com alta dureza, em particular, com a introdução de tecnologias com excelentes propriedades tribológicas, como o DLC [2].

O termo DLC é usado para nomear uma gama de filmes finos de carbono amorfo, que apresentam boa resistência ao desgaste, alta dureza e baixo coeficiente de atrito. Contudo, para que tal técnica seja utilizada, um estudo do sistema tribológico das principais peças móveis do motor e principais candidatas a serem revestidas deve ser realizado.

O desgaste pode ocorrer nas mais variadas situações, sendo cada uma peculiar ao sistema. Portanto, para se ter solução de um problema em especial deve-se primeiro conhecer sua natureza e ambiente. Ou seja, conhecer o sistema tribológico.

Por sistema tribológico entende-se a descrição estrutural e funcional dos componentes envolvidos. A descrição estrutural trata dos corpos em contato com o ambiente onde estão localizados e sua interface. Já, a descrição funcional relaciona as entradas e saídas do sistema como: informações sobre movimento, trabalho, entradas indesejáveis (vibrações, calor), saídas indesejáveis (ruídos, vibrações, partículas e calor, causados por desgaste). Portanto, entender o sistema tribológico é procurar ter o conhecimento de todas as variáveis que possam afetar os corpos em desgaste.

Nos tópicos seguintes serão apresentados os aspectos que caracterizam o sistema tribológico tais como: os regimes de lubrificação do motor e a influência da qualidade da superfície. Para em seguida, tratar dos mecanismos de desgaste apresentados pelos dois maiores subgrupos de peças, que trabalham com altas exigências em carga, atrito e temperatura, que são os sistemas de anéis/Pistões e trem de válvulas.

### **2.1 Lubrificação por Filme Fluido.**

Ocorre quando a espessura do filme é suficiente para impedir o contato entre os sólidos. Esta é a situação ideal, onde o comportamento do atrito é governado pelas propriedades físicas do lubrificante, sendo que as características das superfícies pouco influenciam.

### **2.2 Lubrificação Limítrofe.**

Se as superfícies dos sólidos não são separadas por um filme lubrificante, ocorre o contato direto entre elas. Este tipo de situação denomina-se contato a seco. A lubrificação limítrofe ocorre quando as características do atrito são regidas por propriedades dos sólidos e do lubrificante. Neste caso as propriedades físicas e químicas do filme de lubrificante influenciam nas características de contato.

### **2.3 Lubrificação Mista.**

Na lubrificação mista as características do contato são determinadas pela combinação da lubrificação por filme fluído e por fronteira. Essa importante condição de lubrificação ocorre em muitos elementos de máquinas, tais como mancais, anéis e saia de pistão.

### **2.4 Lubrificação Elasto-Hidrodinâmica.**

Ocorre na região onde originalmente atuava a lubrificação limítrofe. Devido às pressões as superfícies do material sofrem uma deformação elástica. Neste caso, a viscosidade do lubrificante aumenta devido às altas pressões de contato e isto ajuda na formação de um efetivo filme fluido.

A Figura 4 ilustra as dimensões típicas da superfície dos filmes para os regimes de lubrificação anteriormente mencionados.

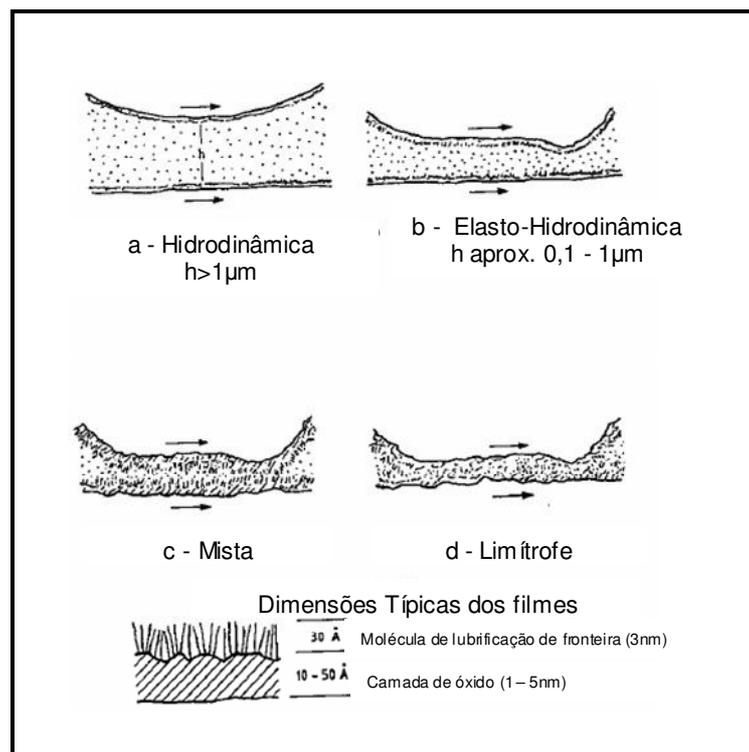


Figura 4. Regimes de Lubrificação [3].

## 2.5 Qualidade da Superfície.

A forma de lubrificação é determinada pelas propriedades do lubrificante, da carga, da velocidade, da temperatura, da geométrica ou posição das superfícies e pela qualidade desta.

A carga, a velocidade e a temperatura são parâmetros que podem ser fixados de várias maneiras. Mas, uma vez o lubrificante selecionado e a geometria determinada, o fator preponderante para se determinar o modo de lubrificação é a qualidade das superfícies envolvidas.

Um parâmetro importante para caracterizar o regime de lubrificação é a Razão de Espessura de Filme ( $\lambda$ ), que é definido como:

$$\text{Razão de espessura de filme } (\lambda) = \frac{\text{Espessura efetiva de filme}}{\text{Rugosidade Superficial}}$$

A Figura 5 ilustra a variação do coeficiente de atrito em função de razão da espessura do filme lubrificante para alguns componentes de motores. Como informação adicional, o regime de lubrificação destes, também é ilustrado.

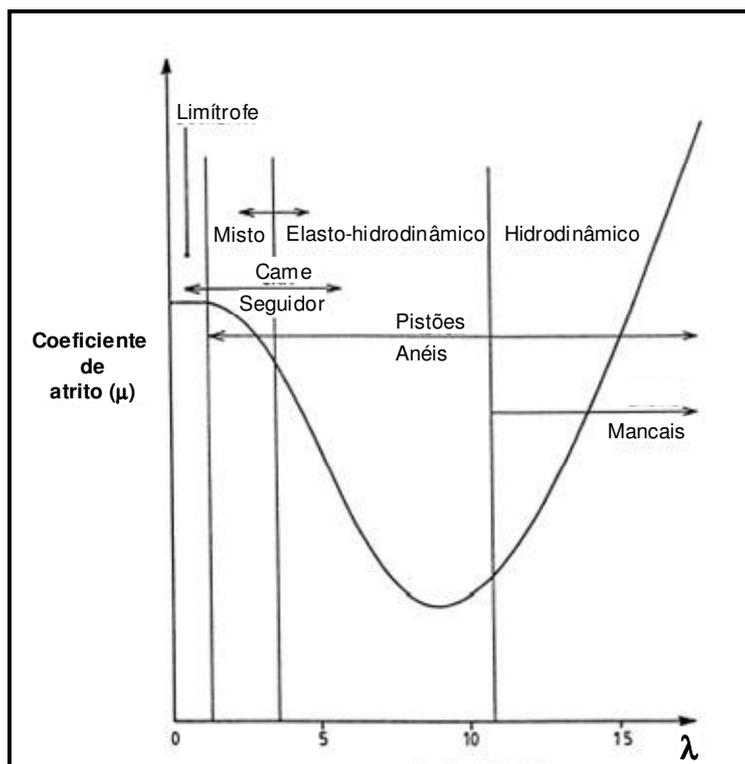


Figura 5. Variação do coeficiente de atrito com a razão da espessura de filme [1].

Os componentes que apresentam condições mais severas são as cames e seguidores, seguidos do conjunto de anéis e pistões. A Tabela 1 mostra a relação entre o regime de lubrificação  $\lambda$  e espessura do filme.

Tabela 1. Regimes de Lubrificação do Motor [3].

<b>Regime de lubrificação</b>	<b><math>\lambda</math></b>	<b>Espessura do filme</b>
Elasto-hidrodinâmico	4 – 5	0,1 $\mu$ m – 1 $\mu$ m
Filme fluído	10 - 100	1 $\mu$ m
Mista	1 – 5	0,05 $\mu$ m – 1 $\mu$ m
Lubrificação de fronteira	-	5nm – 10 nm
Mista	1 – 5	0,05 $\mu$ m – 1 $\mu$ m
Lubrificação de fronteira	-	5nm – 10 nm

## 2.6 Desgaste e Atrito nos Componentes do Motor.

Segundo Zum Gahr [6], o desgaste pode ocorrer com perda de material ou com danos à superfície dos corpos em contato. A norma DIM 50320 classifica os mecanismos de desgaste em: adesão, abrasão, fadiga de superfície e reação tribo-química. Conforme ilustrado na Figura 6. Estes mecanismos podem agir isoladamente ou em conjunto nos processos de desgaste.

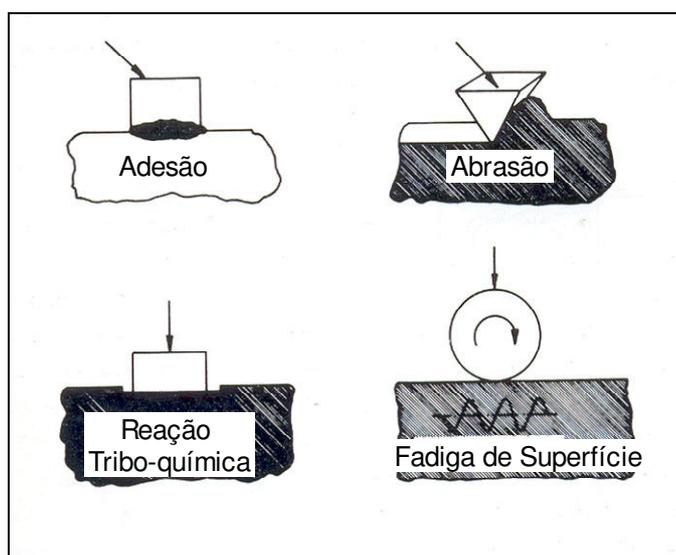


Figura 6. Descrição esquemática dos quatro principais mecanismos de desgaste [6].

### Adesão:

A adesão pode ocorrer quando há deslizamentos entre corpos. Altas pressões localizadas entre as asperezas provocam deformações elasto-plásticas, seguidas de adesão e conseqüente formação de micro-soldas localizadas. O movimento relativo entre as superfícies resulta na quebra destas, com possível transferência de material. A Figura 7 mostra diferentes maneiras de como as micro-soldas podem se localizar na interface. Se a quebra das junções ocorrer na interface: (a) não há perda de material, (b) haverá subtração de material somente do corpo A. Nos casos (c) e (d) haverá desprendimento em ambos os corpos, segundo a área achurada. Após o destacamento, o mecanismo de desgaste pode tornar-se do tipo abrasivo a três corpos.

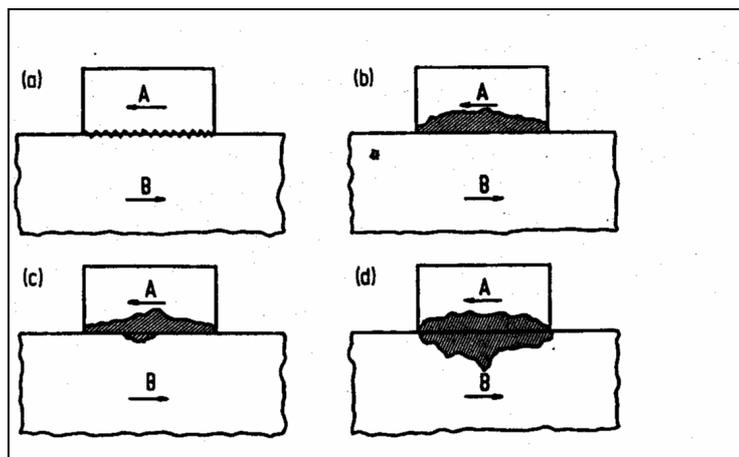


Figura 7. Formações de junções por adesão [6].

Os sistemas tribológicos sujeitos ao desgaste adesivo são:

- Cames e seguidores.
- Ferramentas de extrusão.
- Guias de deslizamento
- Engrenagens.
- Mancais e ferramentas de corte.

### **Abrasão:**

Desgaste abrasivo é a retirada de material, causada pela presença de partículas de elevada dureza, que se apresentam entre dois corpos em movimento relativo ou pela presença de protuberâncias duras em um dos corpos do par deslizante. Os sistemas tribológicos sujeitos ao desgaste abrasivo são:

- Condutos.
- Sistemas hidráulicos contaminados com partículas duras.
- Extrudoras.
- Ferramentais de sinterização.
- Superfícies em deslizamento com presença de asperidades ou com lubrificante contaminado por partículas.

O desgaste abrasivo pode ser classificado em desgaste a dois ou a três corpos [6]. No desgaste a dois corpos, as partículas abrasivas se movem livremente entre as superfícies em deslizamento. No desgaste a três corpos, a partícula age como elemento interfacial entre o corpo e o contra corpo e apresenta desgaste de duas a três vezes menores que o desgaste a dois corpos. A interação física entre as partículas e o corpo pode se dar, como visto na Figura 8, através de:

- Micro-sulcamento.
- Micro-corte.
- Micro-fadiga.
- Micro-trincamento.

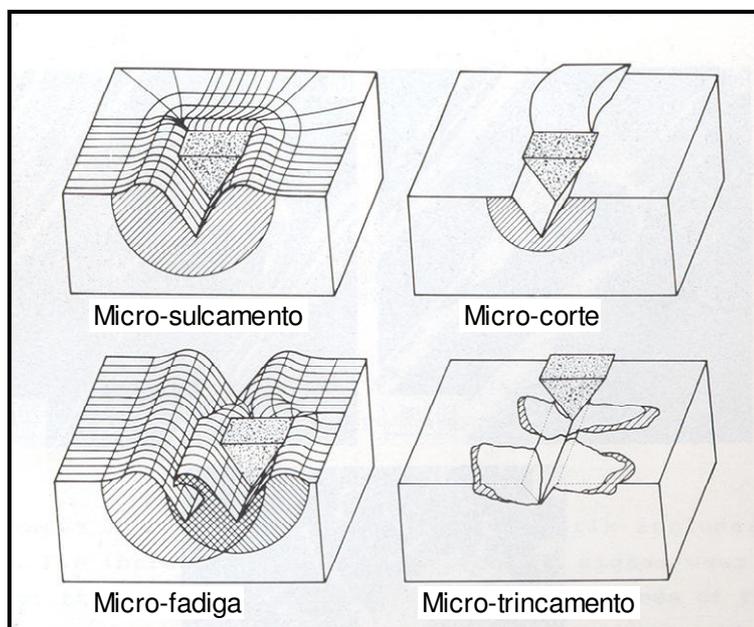


Figura 8. Interação física entre as partículas e as superfícies dos materiais [6].

No caso ideal, o micro-sulcamento devido a um passe da partícula não resulta em retirada de material.

Quando ocorre micro-corte puro, o volume de material retirado é igual ao volume da ranhura causada pela partícula.

A micro-fadiga é resultado de vários passes de partículas abrasivas nas vizinhanças de uma mesma ranhura e a perda de material é dada pela fadiga causada por sucessivas deformações plásticas e elásticas do material.

O micro-trincamento ocorre em corpos frágeis e a perda de material decorre da propagação de trincas devido à baixa resistência do material em deformar-se.

### **Fadiga Superficial:**

O desgaste causado por fadiga superficial pode ser caracterizado pela formação de trincas e descamação do material, é causado por carregamentos cíclicos [6]. Os sistemas tribológicos sujeitos à fadiga superficial são:

- Trilhos.
- Ferramentas de laminação.
- Engrenagens.
- Bombas envolvendo impacto de partículas ou cavitação.
- Cames e seguidores.

A fadiga dos materiais ocorre pela seqüência de deformação elasto-plástica, endurecimento, inicialização e propagação de trincas.

### **Desgaste por reação Tribo-Química:**

Caracteriza-se pela presença de movimento relativo com baixa amplitude e alta frequência entre os corpos em contato, reagindo com o ambiente. O processo de desgaste se apresenta com a contínua formação e remoção de camadas reativas entre as superfícies. O desgaste provém da remoção do metal e dos produtos das reações químicas [6]. Os sistemas tribológicos sujeitos ao desgaste por reações tribo-químicas são:

- Junções entre partes fixas de mancais de rolamento ou deslizamento.
- Rebites.
- Eixos montados por interferência.
- Rebites de correntes.
- Molas de suspensão.

Quando se fala em atrito e desgaste em peças de motores, os componentes mais sujeitos são os seguintes:

- Pistões e anéis.

- Válvulas de combustível.
- Bielas.
- Bomba de óleo.
- Sistema de acionamento da distribuição

A Figura 9 mostra a porcentagem de atrito dos componentes em função da velocidade desenvolvida. Nota-se que o atrito aumenta com o aumento da velocidade, para bielas e bombas, e o atrito diminuem para os pistões, anéis e trem de válvulas.

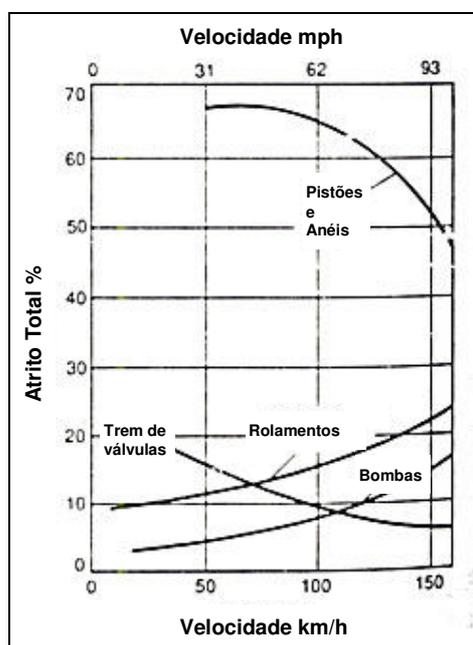


Figura 9. Efeito da velocidade sobre os componentes em atrito do moto [4].

Na prática, há uma grande dificuldade em se entender como acontece o atrito no motor. Sendo que o coeficiente de atrito pode variar de 0,2 para lubrificação de fronteira até 0,001 para lubrificação hidrodinâmica. A Figura 10 ilustra em que regime de lubrificação opera a maioria dos componentes em atrito.

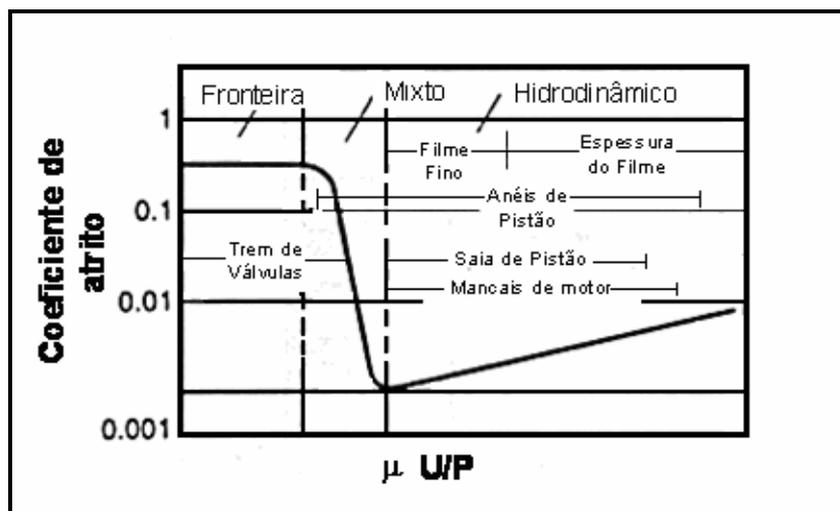


Figura 10. Diagrama esquemático mostrando os regimes de lubrificação. Onde  $\mu$  é a viscosidade absoluta;  $U$  é a velocidade e  $P$  a unidade de carga [4].

Os elementos críticos são os que compõem o trem de válvulas, os outros operam em áreas de lubrificação mista a hidro-dinâmica.

A viscosidade do óleo usado é muito importante, caso mal especificada pode favorecer um desgaste acelerado. A seguir são apresentadas algumas características que os lubrificantes devem ter para fins automotivos:

- Viscosidade correta: o óleo deve apresentar viscosidade compatível com as temperaturas de operação, objetivando uma eficiente distribuição através da superfície a lubrificar e para que se possa garantir uma espessura adequada de película.
- Estabilidade química elevada: o óleo deve ser estável a altas temperaturas, resistindo ao máximo à oxidação.
- Resistência de película adequada: necessária a fim de minimizar os efeitos de desgaste.

Os mecanismos mais comumente associados ao desgaste de motores incluem:

- Desgaste adesivo (cilindros e anéis).
- Desgaste abrasivo (comes).
- Desgaste adesivo severo (cilindros, anéis e comes).
- Fadiga superficial com aparecimento “*Pitting*” (topo de haste de válvula, tuchos, balancins).

## 2.8 Estudo do Sistema trem de válvulas de motores de combustão interna.

O estudo das mais variadas formas de projetos do conjunto da came e dos balancins pode levar ao conhecimento de qual é o mais adequado para cada aplicação do motor e como pode ser otimizado com relação ao atrito e ao desgaste num mesmo órgão. Pequenas ou grandes acelerações, facilidade de ajuste, rigidez do sistema, atrito e desgaste são parâmetros a serem avaliadas em uma engenharia de superfície. As variações de espessura do filme lubrificante, conforme o ângulo da came, podem mostrar onde esta é mais crítica. Podendo haver quebra do filme lubrificante e assim intenso desgaste. Também se pode medir o torque causado pelo atrito e ter-se então a idéia da energia perdida.

Os projetos mais comuns de cames e balancins podem ser vistos na Figura 11.

Denominação:

- 1 → Com balancim pivotado na extremidade.
- 2 → Com balancim pivotado ao centro.
- 3 → Com ação direta ou ataque direto.
- 4 → Pivotado com acionamento por vareta.

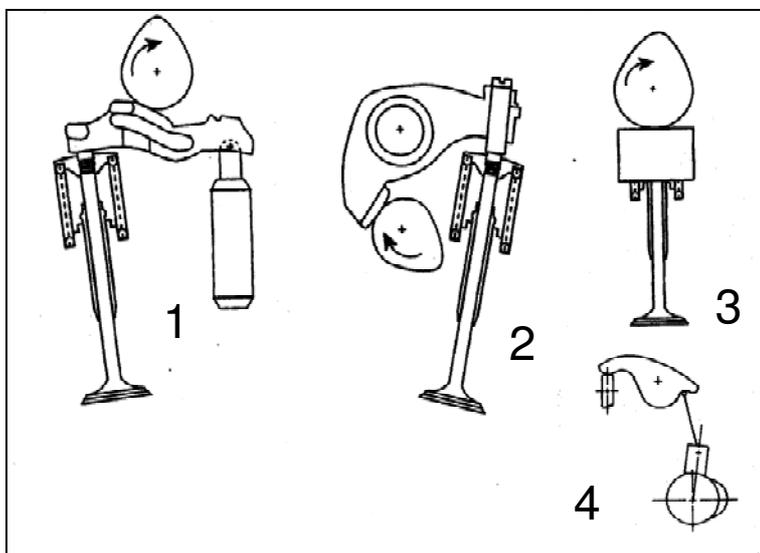


Figura 11. Tipos construtivos de balancins e cames [5].

Quando se faz o projeto do conjunto da came e do balancim várias considerações devem ser feitas: o deslocamento do conjunto, performance do motor, custo, facilidade de montagem, utilização do motor, etc.

A performance do motor pode ser consequência direta da eficiência com que o ar é admitido na câmara de combustão e de como é feita a exaustão dos gases provenientes da combustão. A curva de ascensão da válvula, o número de válvulas por cilindro e seu ângulo de inclinação, influenciam nas características antes citadas e a escolha do tipo de arranjo de came e balancim é baseada nestas condições. Ou ainda, se o motor precisar de respostas rápidas, com as válvulas fechando e abrindo com muita rapidez, isto implicaria em grandes acelerações e desacelerações do conjunto.

A seguir são apresentadas algumas vantagens e desvantagens de cada tipo construtivo:

**Com balancim pivotado (na extremidade e ao centro).**

- Para baixas acelerações.
- Suscetibilidade ao desgaste.
- Ajuste geralmente fácil.

**Com ação direta ou ataque direto.**

- Suporta grandes acelerações.
- Sistema rígido.
- Apresenta baixo atrito em boas condições de lubrificação.

**Sistema com acionamento por vareta.**

- Muito flexível.
- Admite baixas acelerações.
- Baixo desgaste.
- Fácil ajuste.

**2.8.1 Atrito e desgaste.**

O projeto de trens de válvulas é muito complexo, altas cargas estão presentes desde baixas até altas velocidades do motor. Para baixas velocidades a força primária é causada pelas molas das válvulas, em altas velocidades a principal componente é causada pelas forças de inércia.

Douson realizou um estudo [3] correlacionando atrito e perda de potência. Foram examinadas a influência da velocidade da came e sua temperatura. O modelo teórico foi desenvolvido com uma análise elasto-hidrodinâmica da linha de contato entre a came e o balancim. A Figura 12 mostra o coeficiente de atrito médio em um ciclo versus a velocidade angular da came, isto com conjunto a uma temperatura de 105 °C.

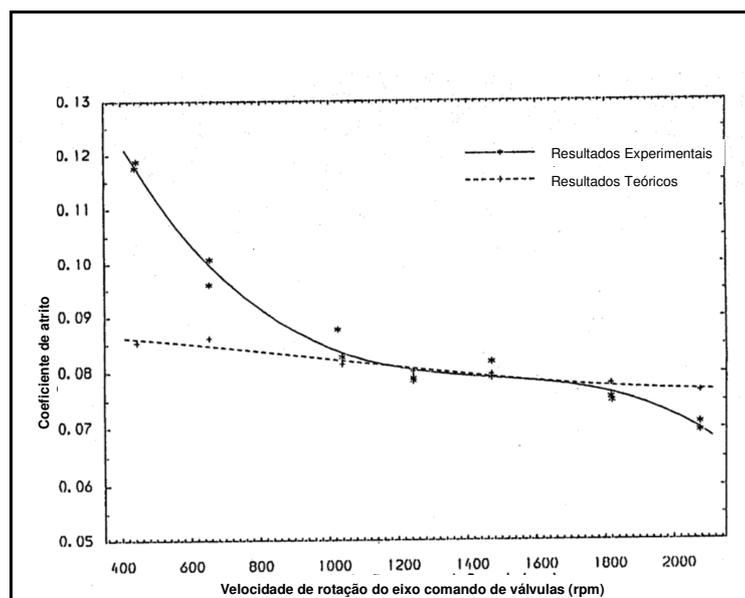


Figura 12. Coeficiente médio de atrito em relação a velocidade angular da came [3].

A grande diferença entre os resultados teóricos e os práticos pode ser explicada devido ao fato do modelo teórico ser calculado considerando que a lubrificação do sistema era mista. Entre 650 rpm e 2000 rpm foi calculado apenas 5% do atrito real. Também foi levantado o torque causado pelo atrito versus o ângulo da came, o resultado pode ser observado na Figura 13 para 444 rpm e 1469 rpm. A tendência da Figura 12 novamente se faz presente, pois um aumento da velocidade leva a uma diminuição do coeficiente de atrito. Mais uma vez há diferenças entre os resultados teóricos e os reais e pelas mesmas razões antes esplanadas.

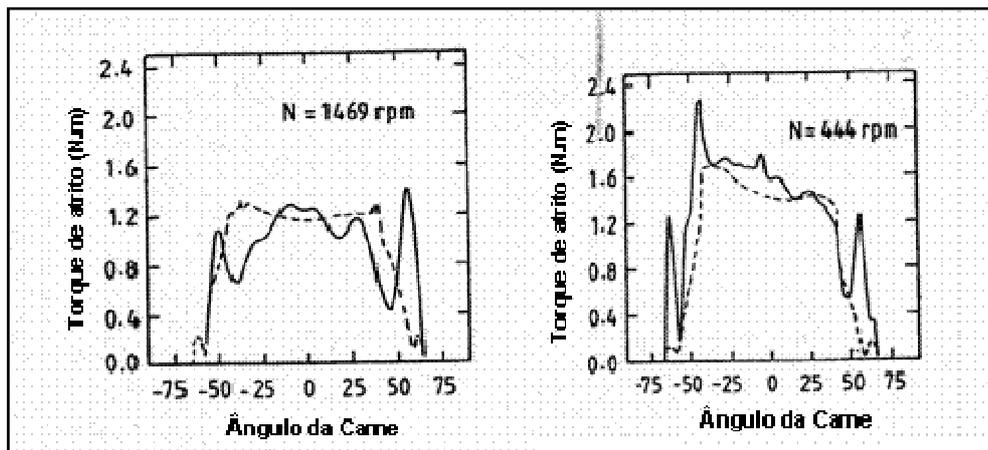


Figura 13. Torque causado pelas forças de atrito para 444 e 1469 rpm [3].

### Mecanismos de desgaste.

Os principais mecanismos de desgaste em questão são [3, 4, 5]:

- Adesão severa ou “Scuffing”.
- Fadiga superficial com formação de “Pitting”.

O brunimento é causado pelo atrito entre duas superfícies devido a processos de abrasivos e adesivos [4]. Ocorre no caso intermediário entre pitting e scuffing com a presença de alguma reação química envolvendo o lubrificante [3].

### 2.8.2 Lubrificação.

O principal tipo de lubrificação presente no trem de válvulas (incluindo cames e balancins) é o de fronteira [3, 4], conforme já mostrado na Figura 1. Se observada a variação da espessura do filme, conforma a Figura 14, informações importantes sobre o funcionamento do sistema podem ser colhidas.

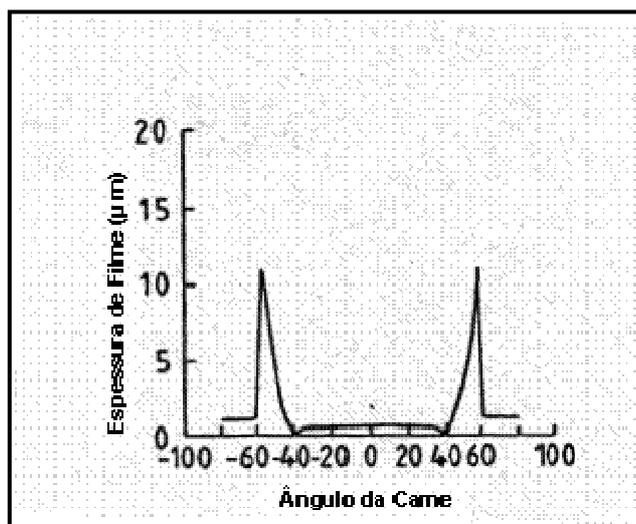


Figura 14. Variação da espessura de filme lubrificante em relação ao ângulo da came [3].

A interpretação desta variação durante o ciclo e a identificação dos fatores que a influenciam pode ser muito importante para o projeto. Por exemplo, pode-se chegar a uma solução de mudança da geometria de contato ou da área.

Dois parâmetros caracterizam a formação do filme sobre condições hidrodinâmicas e elasto-hidrodinâmicas [3]: a velocidade média relativa entre lubrificante e a superfície e o raio efetivo de curvatura no Contato. Os comportamentos destes dois parâmetros podem ser observados na Figura 15.

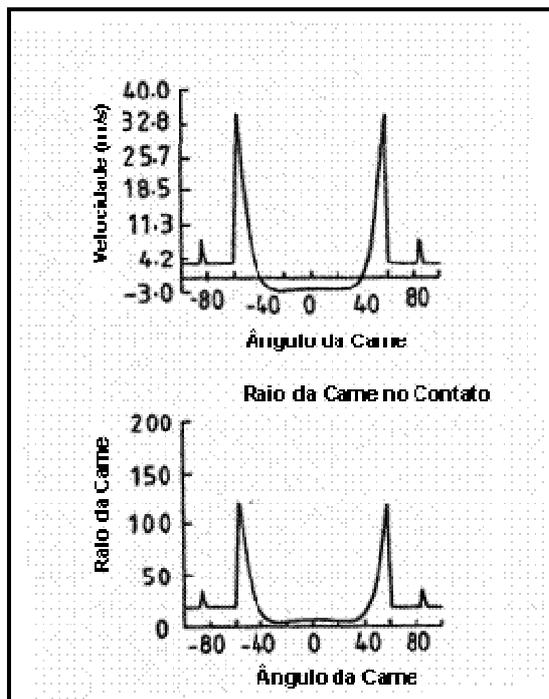


Figura 15. Velocidade radial e raio da came em função do seu ângulo de rotação [3].

Como se pode observar no flanco a velocidade e o raio de curvatura são maiores, isto garante uma boa espessura de filme lubrificante. Mas na ponta da came o raio é bem menor, isto aliado a uma menor velocidade produz uma menor espessura de filme lubrificante. O estudo destes fatores pode ser a base para que mudanças do projeto possam ser feitas, tais como o aumento do raio da ponta da came.

Uma breve conclusão dos projetos de trens de válvula e sua tribologia podem ser dadas abaixo:

- Quando se projeta um trem de válvulas, deve-se primeiro saber as condições de rotação, carga e aciclismo do motor.
- Os diferentes projetos apresentam características diferentes quanto ao atrito e ao desgaste.
- O desgaste pode ser diminuído com o uso de materiais mais duros ou que tenham sido endurecidos, quer por tratamentos térmicos, termo-químicos, ou revestidos. Este ponto é aspecto fundamental do presente trabalho.
- O trem de válvulas opera em regime de lubrificação de fronteira.

- Conhecendo-se a variação da espessura do filme lubrificante, pode-se prever onde este vai quebrar e os prováveis efeitos ou quais são as áreas alvo da engenharia de superfícies.

### 2.8.3 Descrição do Tribo-Sistema Came Balancim.

O sistema tribológico nada mais é que a relação entre dois, ou três corpos em contato com o ambiente que o cerca. Levando-se em conta, as temperaturas, pressões, forças e substâncias presentes e decorrentes do processo procura-se entender os fenômenos de desgastes que afeta o conjunto principal.

Pode ser descrito como uma relação de entradas e saídas, que podem ser na forma de movimento, trabalho, material e informação e entradas inconvenientes e perdas relacionadas com estas. Esta relação pode ser ilustrada através da Figura 16.

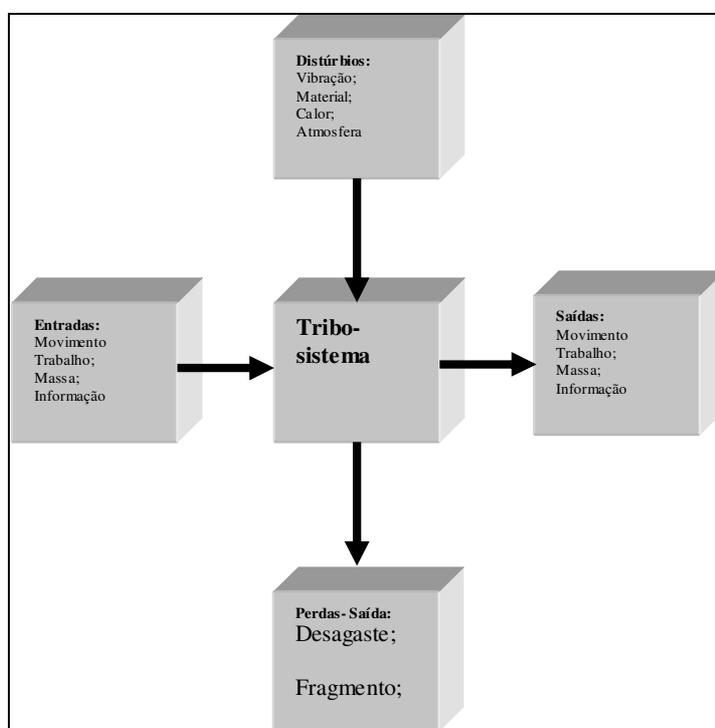


Figura 16. Relação de entradas e saídas de informações, que caracterizam um tribo-sistema [6].

O Tribo-sistema Balacim/Came, permite transformar o movimento rotativo da came em um movimento de translação da válvula. A Figura 17 trás a imagem de um motor com a tampa do cabeçote desmontada. Em evidência está o eixo comando, que é o responsável pela abertura e fechamento das válvulas.

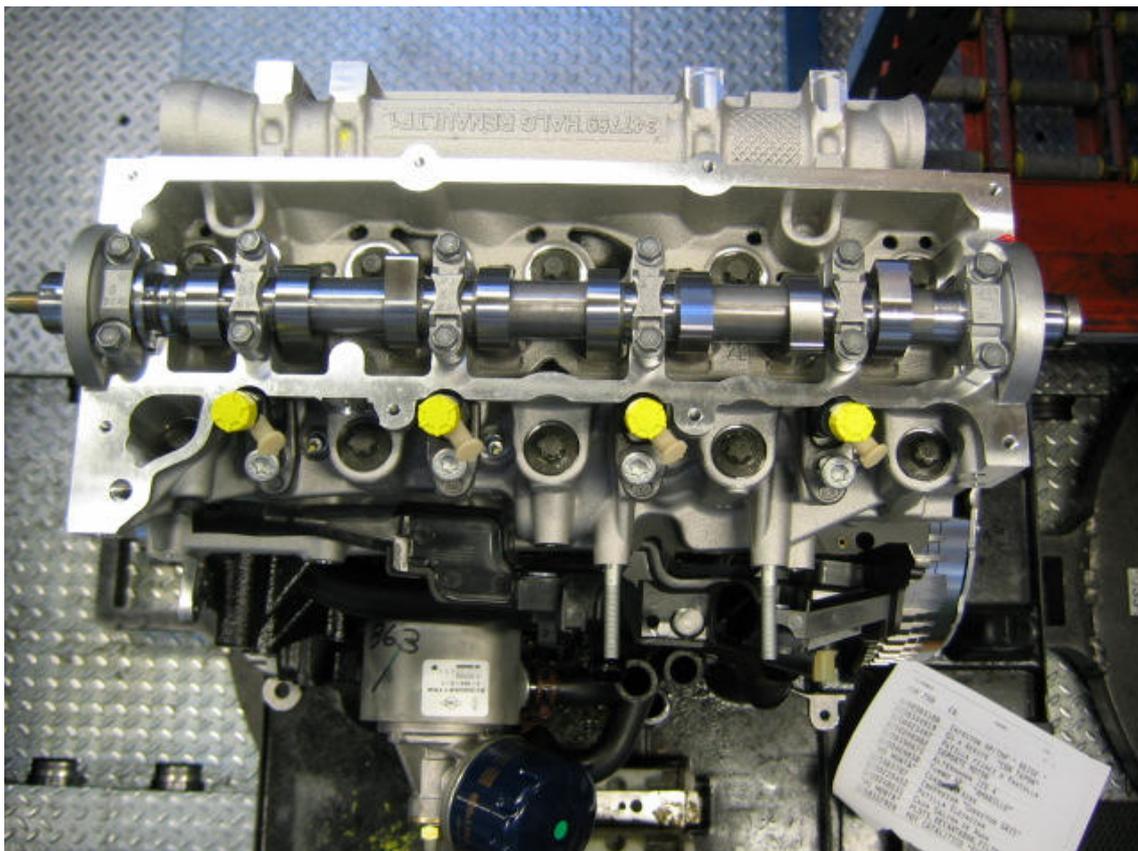


Figura 17. Sistema de came com balancim roletado.

De uma maneira geral o tribo-sistema, tanto para balancim roletado como para ataque direto é formado por quatro elementos:

- Corpo sólido → rolete;
- Contra corpo → came;
- Elemento interfacial → impurezas provenientes do circuito de óleo (metais);
- Meio: sujeitos ao banho de óleo de motor durante o funcionamento;

A Figura 18 trás o detalhe do contato entre a came e o tucho mecânico. Note-se, que as capas dos mancais do eixo de comando não estão montadas.

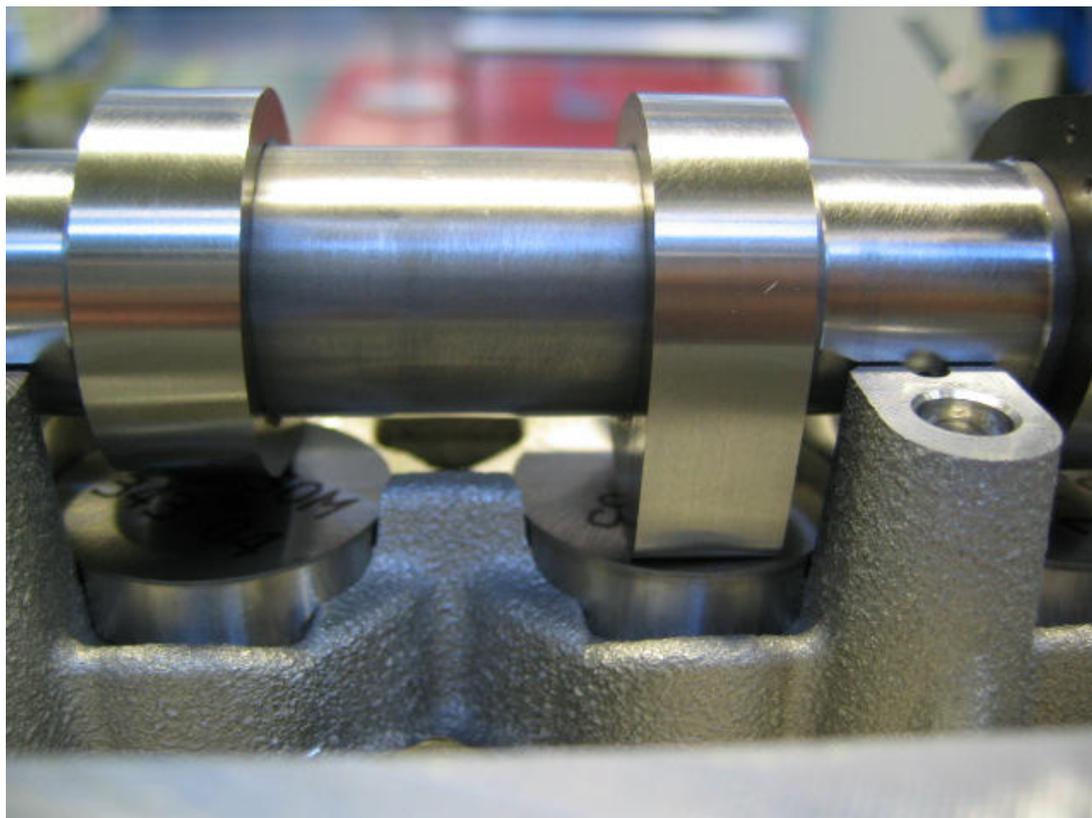


Figura 18. Detalhe do contato entre a came e o tucho.

A Tabela 2 mostra composições químicas típicas para os elementos que compõem a distribuição de um motor de combustão interna.

Tabela 2. Composição Típica de Matérias para confecção de cames, roletes e balancins [7].

Peça	Material	Dureza	Dureza	Tratamento Superficial
<b>Came</b>	C	0,65 - 0,75	6500 - 700 HV	Tempera em óleo + revenido
	Mn	0,80 - 1,20		
	S máx.	0,4		
	Al máx.	0,05		
	P máx.	0,035		
	Si máx.	0,02 - 0,04		
<b>Rolete do Balancim</b>	100 Cr6		58 HRC	Tempera e revenido.

### 2.8.3.1 Entradas.

#### Movimento.

Movimento rotativo do eixo comando, que varia segundo rotação do motor, de 350 a 3.000 rpm. Sendo o contato de rolamento entre os dois corpos sua forma de interação.

#### Trabalho.

A pressão que o sistema sofre é devido à força que a mola de válvula exerce para mantê-la fechada e varia de 190 N até 590 N quando está completamente aberta.

Um fator importante a ser considerados é a pressão de Hertz, que influencia sobre a escolha do material e sobre o tratamento superficial a ser utilizado.

Tabela 3. Valores característicos de pressão de Hertz para eixos comandos de válvulas em aço e ferro fundido [7].

<b>Pressão de Hertz Máxima para o contato em Rolamento</b>		<b>Gasolina</b>	<b>Diesel</b>
Eixo em ferro fundido	1.000 rpm	1010 MPa	-
	Rotação Máxima	965 MPa	-
Eixo em aço	1.000 rpm	1050 MPa	820 MPa
	Rotação Máxima	1076 MPa	750 MPa

#### Massa.

Analisando o sistema Came/balancim, evidencia-se que as duas massas estão em movimento e sujeitas às forças de inércia. A geometria de ambas é um compromisso com as leis de abertura das válvulas, contudo é mais usual tecer considerações sobre modificações de geometria e massa dos balancins, pois, funcionam apoiados sobre a válvula e o pivô hidráulico, resultando num sistema muito instável com relação às acelerações e as conseqüentes forças de inércia. É usual, que para o balancim procure-se a otimização de uma rigidez maior possível com a menor inércia possível. O sistema de ataque direto, usualmente utilizado em motores Diesel, possui uma maior rigidez intrínseca e garante um melhor funcionamento em grandes rotações.

**Informações.**

O sistema trabalha dentro do cabeçote e está sujeito a uma lubrificação constante de óleo motor. Nas partidas do veículo está lubrificado em menos de 3 segundos. A temperatura é próxima à temperatura ambiente.

**2.8.3.2. Saídas.**

Movimento de translação das válvulas.

**2.8.3.3. Distúrbios.**

Os distúrbios podem ser os seguintes:

- Falta de lubrificação: gerando um contato metal-metal, aumentando o atrito e conseqüentemente gerando calor.
- Mau posicionamento dos pivôs: gerando modificação dos esforços sobre o sistema.

### 3. Filmes DLC (Diamond Like Carbon).

#### 3.1 Aspectos gerais.

O carbono pode ser encontrado na natureza em diferentes formas alotrópicas, tais como: o grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos [8]. Pode ser encontrado também em formas amorfas como: o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o carbono amorfo [8].

DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo e pode apresentar hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  [9], como visto na Figura 19. Na configuração  $sp^3$ , o carbono forma quatro orbitais  $sp^3$ , para fazer fortes ligações  $\sigma$  com os átomos adjacentes. Na configuração  $sp^2$ , são formadas três orbitais  $sp^2$  para realizar as  $\sigma$ , e o quarto orbital forma uma ligação  $\pi$  como o átomo vizinho. Para a hibridização tipo  $sp^1$ , há duas ligações  $\sigma$  ao longo do eixo x e duas ligações  $\pi$ .

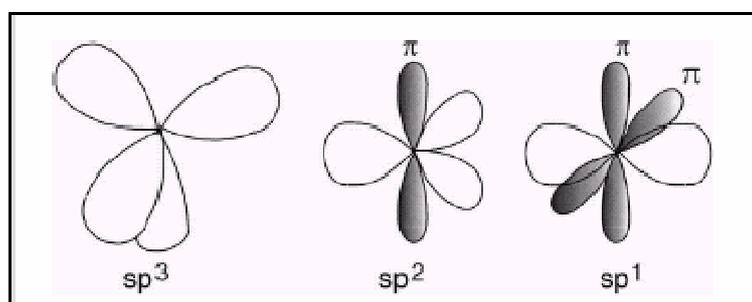


Figura 19. Hibridizações possíveis para as ligações dos átomos de carbono [9].

Os filmes DLC podem ser classificados em dois grupos:

- Amorfos hidrogenados (a-C:H).
  - Contêm menos de 50% de ligações  $sp^3$  com porcentagem de hidrogênio que varia entre 30 e 50.
- Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C).
  - Contém porcentagens de ligações  $sp^3$  que variam de 80 a 88%.

A Figura 20 representa o diagrama de ternário de fases para o DLC. Nos vértices encontram-se os pontos para 100% de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e para  $H_2$ . As concentrações de

estados  $sp^2$  e  $sp^3$  e de hidrogênio são responsáveis pela estrutura e as propriedades físico-químicas dos filmes DLC. Algumas regiões do diagrama definem grupos específicos de carbonos, tais como os carbonos amorfos formados por “sputtering”, os tetraédricos (ta-C), os grafíticos (a-C), assim como suas fases hidrogenadas, representadas pelo ta-C:H e a-C:H. Fazem-se presentes também as regiões de formação de carbono vítreo, de polímeros HC e a região na qual não há formação de filme.

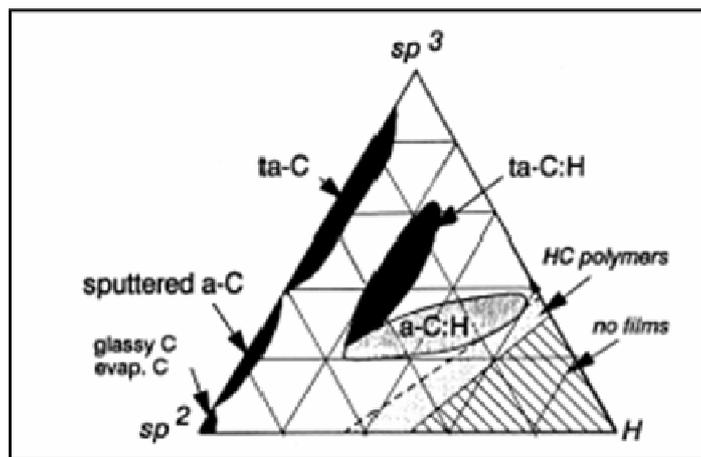


Figura 20. Diagrama de fases para o DLC [9].

## 3.2 Técnicas de Deposição.

### 3.3.2 Técnica CVD

A deposição Química na Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition) pode ser definida como um processo onde gases quimicamente reativos são transportados para a câmara de reação ativada termicamente (CVD convencional) ou por outros meios (CVD assistido por plasma ou CVD induzido a laser) nas vizinhanças do substrato que reage para formar um depósito sólido sobre este. A Figura 21 ilustra processo convencional de deposição CVD.

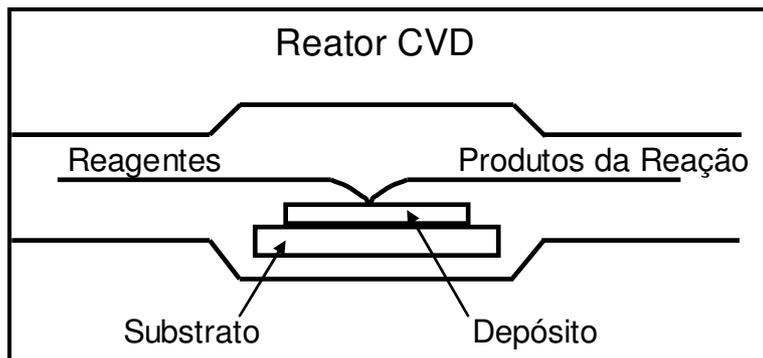


Figura 21. Processo convencional de deposição CVD [10].

No processo convencional os gases reativos são ativados termicamente na vizinhança do substrato aquecido e reagem na forma de um filme sobre o substrato. Esta técnica é referida com o processo CVD simples.

As reações podem ser classificadas como:

- Reações de decomposição térmica (pirolítica).
- Redutoras.
- Reações de deslocamento
- Reação de desproporcionalização.

Num processo CVD tem-se a seguinte seqüência de eventos:

- Difusão dos reativos na superfície do substrato.
- Adsorção dos reativos na superfície.
- Reação química
- Desabsorção dos produtos da superfície.
- Difusão dos produtos da superfície.

Observação:

A impossibilidade de se obter filmes DLC livres de hidrogênio por métodos CVD, esta no fato deste utilizar gases hidrocarbonetos.

### 3.2.3 Técnicas PACVD.

PACVD pode ser definido como um processo em que cada um dos constituintes da fase de vapor reage na forma de filme com a assistência de uma descarga elétrica. Neste processo as moléculas do gás de trabalho são dissociadas pelo impacto de uma descarga elétrica, formando espécies muito reativas que podem ser neutras, iônicas ou radicais. Estas espécies reagem no substrato de forma iônica ou por mecanismo de radicais livres na formação do filme. Os filmes podem depositados em temperaturas abaixo de 300°C.

Os processos CVD assistidos por plasma são os mais comumente utilizados. Numa câmara a vácuo as peças são depositadas sobre um suporte condutor, que faz o papel de cátodo. Um gás hidrocarboneto é introduzido dentro da câmara e submetido a descargas elétricas (rádio frequência, micro-ondas, corrente direta, etc). As descargas quebram as moléculas do gás que produz os átomos de carbono que se depositarão sobre a superfície das peças. O processo PACVD não é direcional e permite tratar superfícies complexas.

No caso dos DLCs, são usados como gases precursores para a deposição o  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e o  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

A Figura 22 mostra o esquema de um reator PACVD.

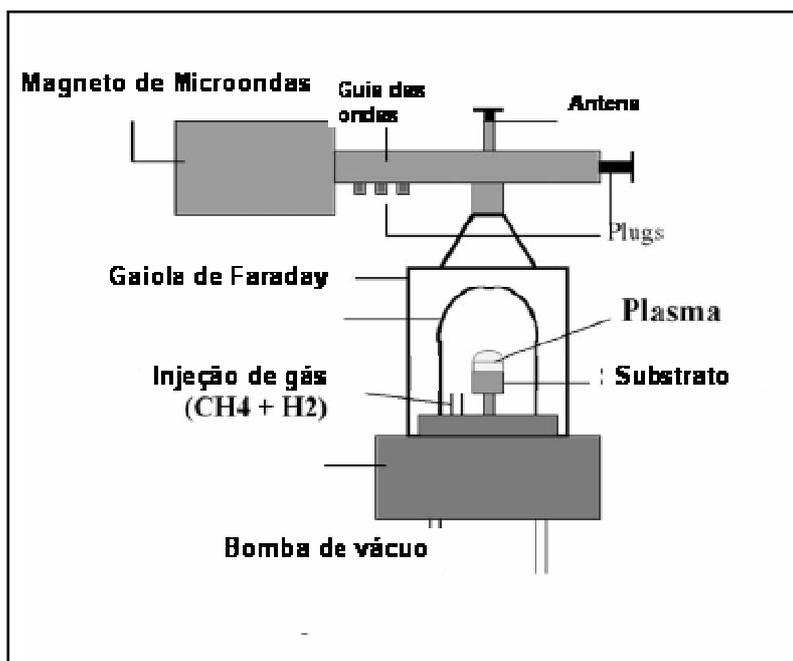


Figura 22. Esquema de reator PACVD assistido por micro-ondas [11].

### 3.3 Características dos Filmes DLC.

As Tabela 4 e Tabela 5 mostram como os filmes DLC são comumente classificados em função do tipo de hibridização e a presença ou não de hidrogênio. Note-se que há uma grande variedade de denominações, mas de maneira geral os filmes formados por ligações  $sp^3$  são chamados de ta-C e os formados por ligações  $sp^2$  de a-C.

Tabela 4. Classificação dos diferentes tipos de DLC em função do tipo de ligação química (  $sp^2/sp^3$ ) [12].

Filmes de Carbono Amorfo sem Hidrogênio			
Elemento Dopante	-		Metal
Ligações	$sp^2$	$sp^3$	$sp^2$
Abreviação	a-C	ta-C	a-C:Me
Nome Comum	DLC Carbono Grafítico	DLC Diamante Amorfo	-
Processo de Deposição	PVD	PVD	-

Tabela 5. Classificação dos diferentes tipos de DLC hidrogenados em função do tipo de ligação química ( $sp^2/sp^3$ ) [12].

Filmes de Carbono Amorfo com Hidrogênio				
Elemento Dopante	-		Metal	Outros
Ligações	$sp^2/sp^3$	$sp^3$	$sp^2$	$sp^2$
Abreviação	a-C:H	ta-C:H	a-C:H:Me Me=W, Ti, etc	a-C:H:X X= Si, O, N, etc
Nome Comum	DLC Carbono Duro		DLC Me-DLC Me-C:H	DLC X-DLC Si-DLC
Processo de Deposição	PACVD	PVD PACVD	PVD PACVD	PVD PACVD

### 3.3.1 Características Físico-químicas dos Filmes.

Os filmes DLC diferem dos filmes de diamante cristalino e do grafite por sua estrutura amorfa. O diamante contém uma estrutura tetragonal resultado das ligações  $sp^3$  e o grafite uma estrutura hexagonal. O DLC é formado por estes dois tipos de ligações e como anteriormente citado, por uma quantidade de hidrogênio retida, que varia de uma porcentagem ínfima no caso da pulverização até 60% no caso da utilização do CVD com um hidrocarboneto como gás precursor. A Tabela 6 ilustra as propriedades dos DLC.

Tabela 6. Comparação entre os filmes de carbono amorfo com os materiais de referência, diamante, grafite, polietileno. Resumo das propriedades do diamante e do DLC [9].

	$sp^3$ (%)	H (%)	Densidade ( $kg/m^3$ )	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3515	100
Grafite	0	0	2260	-
ta-C	80-88	0	3100	80
a-C:H Duro	40	30-40	1600-2200	out/20
a-C:H Mole	60	40-50	1200-1600	<10
ta-C:H	70	30	2400	50
Polietileno	100	67	920	0,01

As propriedades do DLC são determinadas pela hibridação das ligações químicas e a concentração destas ( $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^1$ ) e pela distribuição do hidrogênio presente. Em filmes de carbono hidrogenados, as ligações realizadas entre o carbono e o hidrogênio serão do tipo  $sp^3$  [8]. O hidrogênio, também, pode ser incorporado como átomos ou moléculas em vazios existentes na rede.

A densidade do filme varia segundo a tensão de polarização (ver Figura 23) aplicada ao substrato. A tensão de polarização é proporcional à energia iônica de deposição. Esta correlação é importante, pois a literatura trata de diversas propriedades dos filmes tais como: dureza, ligações  $sp^3$ , módulo de Young. Em termo de energia iônica. Para um processo PECVD [9], a energia iônica média de ligação ( $E_i$ ) é proporcional à tensão de polarização segundo a seguinte relação:

$$E_i = K V_b.$$

Onde K é adimensional e vale aproximadamente 0,4 para este processo.

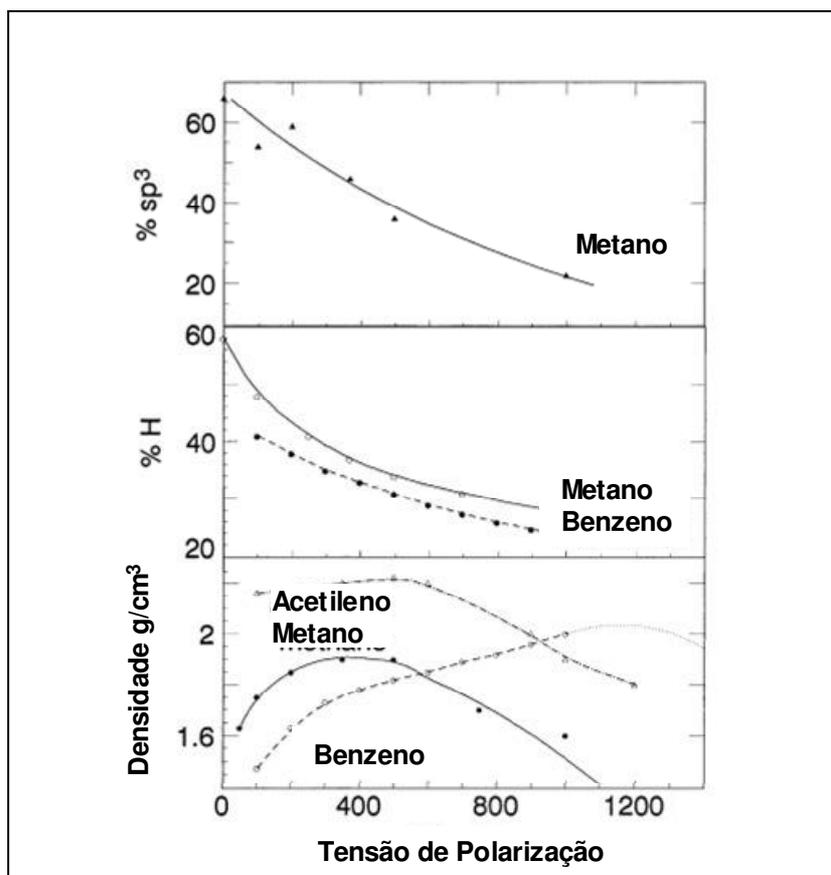


Figura 23. Variação da fração de  $sp^3$ , da % de hidrogênio e da Densidade em função da Tensão de Polarização [9].

Ao se analisar a figura acima, nota-se que a baixas tensões de polarização o filme tem uma grande porcentagem de hidrogênio, alto teor de ligações  $sp^3$  e uma baixa densidade. Sendo chamados de a-C:H poliméricos ou macios.

Com uma tensão intermediária a quantidade de hidrogênio cai juntamente com as ligações  $sp^3$  e os filmes tem um máximo em densidade.

Com altas tensões, a quantidade de hidrogênio continua a cair e as ligações tornam-se do tipo  $sp^2$ , o que leva a formação de um filme grafítico.

Uma importante relação entre as quantidades de ligações  $sp^3/sp^2$  pode ser dada. A fração  $sp^3/sp^2$  é ligada diretamente à fração atômica do hidrogênio no filme [9].

Os filmes a-C H podem depositados à partir de varias fontes de gases precursores, tais como:  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  e  $C_6H_6$ . O máximo em densidade é obtido para todos os filmes

com aproximadamente a mesma voltagem, como mostrado na Figura 24. Note que o máximo ocorre para uma energia similar.

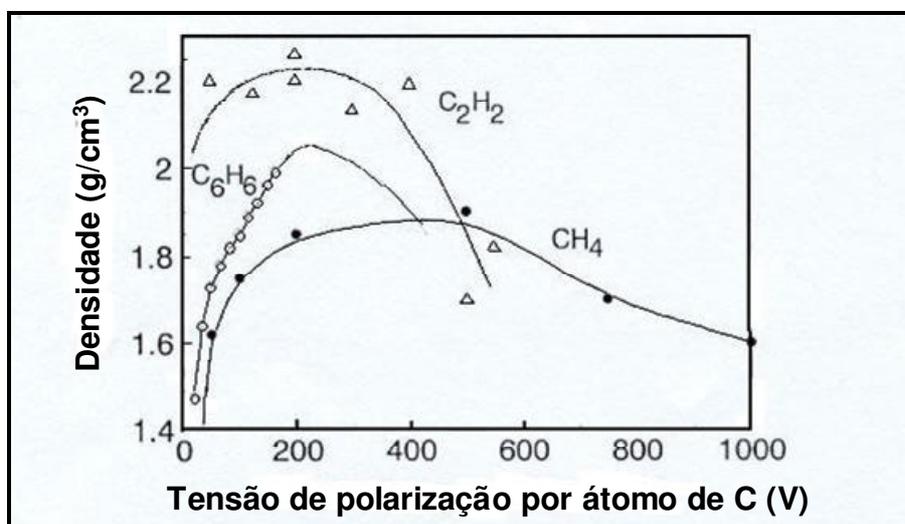


Figura 24. Densidade para um a-C:H, preparado por diversas fontes de gases versus Tensão de polarização [9].

O hidrogênio merece alguns comentários especiais. Pois apesar de introduzido no filme devido às características do processo CVD, sua ocorrência trás modificações que impactam diretamente na físico-química do resultado da deposição e também comportamento tribológico do sistema.

Dentre os aspectos físico-químicos que são afetados pela sua presença podemos citar:

- Inibição da nucleação de grafita.

As zonas  $sp^3$  formam redes de ligações C-C. Muitas destas zonas são ligadas a um ou mais hidrogênios.

- Estabilização das ligações  $sp^3$ .

Uma grande parte destas ligações ocorre devido à saturação das ligações do filme por hidrogênio.

Os aspectos tribológicos da incorporação de hidrogênio nos filmes DLC, serão tratados posteriormente no Capítulo III, item 2.2.1.

### 3.3.1.1 Modificação de um filme com base em Carbono.

Tendo como base filmes DLC, tanto ta-C como a-C:H, podem ser obtidas melhorias significativas em termos de adesão e propriedades mecânicas com a modificação da sua natureza. Basicamente são três as principais técnicas de modificação que podem ser empregadas:

- Tratamento Duplex.
- Deposição de filmes intermediários.
- Dopagem do filme.

É interessante observar que estas técnicas podem ser aplicadas tanto separadamente, como em conjunto e que os resultados podem ser ainda melhorados como veremos posteriormente.

#### Tratamento Duplex.

O tratamento Duplex visa atuar sobre a questão da resistência superficial do substrato envolvendo duas técnicas de engenharia de superfície. De maneira a obter propriedades mecânicas, metalúrgicas e químicas que não poderiam ser obtidas separadamente. Seu princípio básico é a combinação de um processo termoquímico, que é a Nitretação à Plasma, com a deposição de um filme fino [13].

A camada nitretada torna possível ao substrato suportar carregamentos sem que haja deformação importante na superfície, aliado ao fato do núcleo permanecer com suas características originais dando a habilidade de suportar os carregamentos dinâmicos. Além do aumento de dureza superficial, são induzidas tensões internas de compressão, que combinadas com a deposição de um filme intermediário  $\gamma'$  levam ao aumento na capacidade de suportar carregamentos [13].

A Figura 25 mostra a comparação entre filmes de TiAlN, TiN e DLC para duas situações de carga, deslizamento e rolamento e três combinações de tratamento. A primeira seqüência sofreu têmpera superficial, a segunda nitretação e a terceira além da nitretação, há aplicação de um filme intermediário.

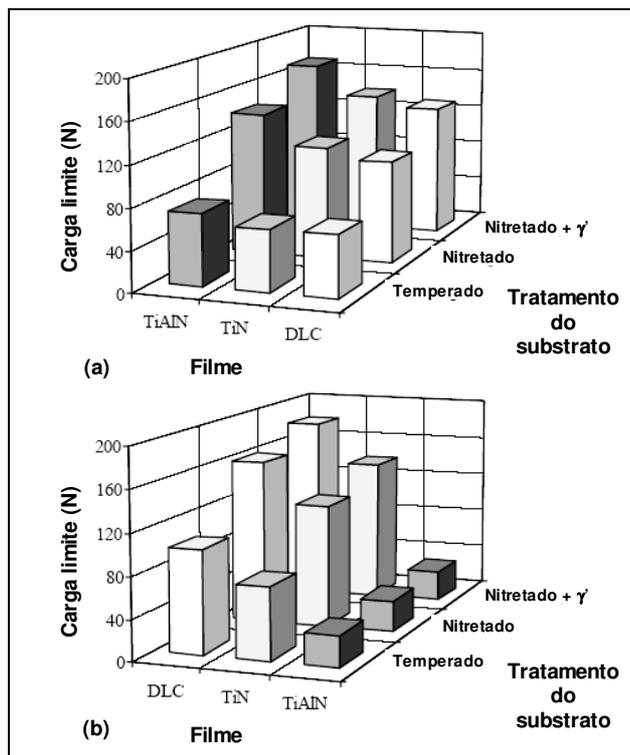


Figura 25. Capacidade de carregamento de um aço tratado com tratamento Duplex: a) escorregamento e b) rolamento [13].

A Figura 26 traz o desgaste para a mesma seqüência acima, com a inclusão de uma superfície sem deposição [13].

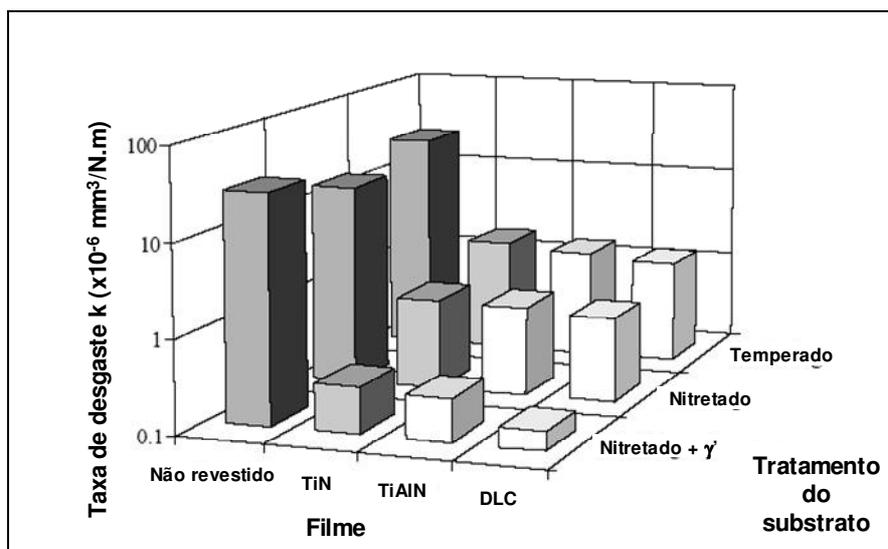


Figura 26. Taxa de desgaste em teste de deslizamento [13].

Vê-se claramente, que há ganhos significativos para cada caso. Tanto para a capacidade de suportar carga como para o desgaste. O valor ótimo é atingido para o caso onde há um filme intermediário.

### **Técnica de Deposição Utilizando Filmes Intermediários.**

A utilização desta técnica visa melhorar a adesão do filme principal sobre o substrato [14, 15, 16]. Como efeito secundário, por ocasião de uma deformação gerada por alguma carga, há a dissipação de energia no sistema de multicamadas, impedindo que haja propagação de trincas [16].

O ganho em adesão ocorre pela diminuição do gradiente de tensões entre o substrato e o filme. Numa situação onde há apenas uma camada, um filme de alta dureza depositado sobre um substrato macio tem tensões internas muito superiores a este. O que gera uma resposta em deformação muito diferente para cada elemento. No caso de múltiplas camadas, a concentração de tensões varia gradualmente. Nos filmes hidrogenados, a principal fonte de tensões internas é a incorporação do hidrogênio durante o processo de deposição.

Cada camada traz uma função específica, que segundo a situação pode ser empregada. A Figura 27 mostra como podem se organizar as camadas e quais as funções que podem assumir.

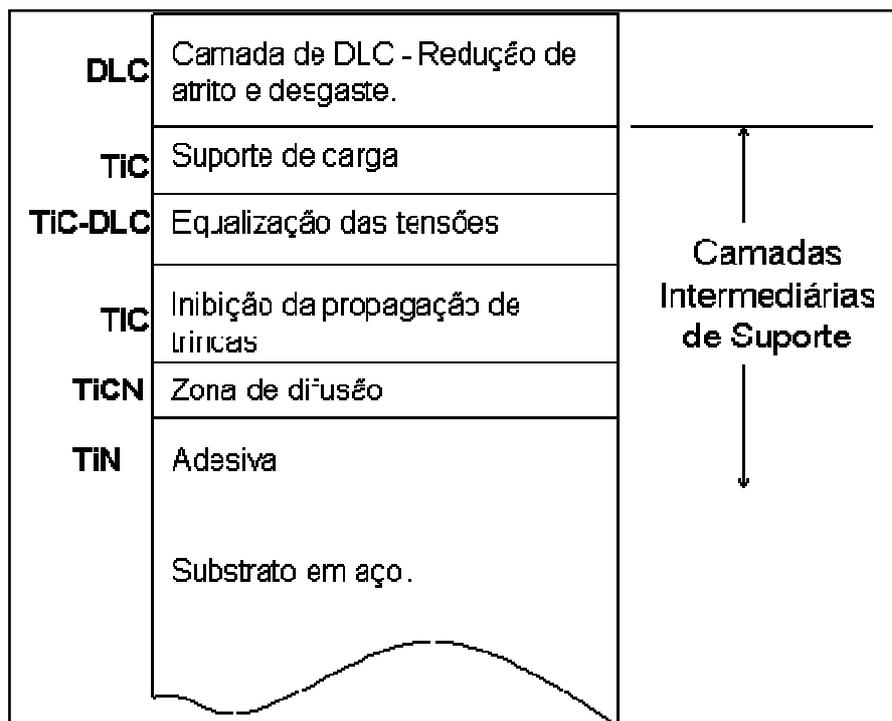


Figura 27. Esquema funcional de um revestimento multicamadas com exemplo de Composição [12].

Os filmes intermediários, mas comumente utilizados são: Ti, TiN, TiNC, Si, Cr, W, TiC, etc. As espessuras podem variar de 20nm à 0,5 $\mu$ m [3]. Exemplo de filme multi-camadas é mostrado na Figura 28.

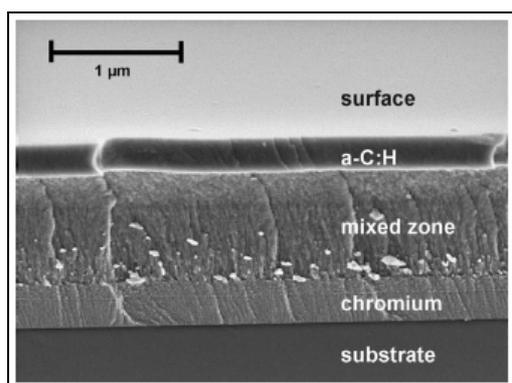


Figura 28. Corte transversal de um depósito a-C:H com camada intermediária de Cr [15]

Como observado anteriormente, o número camadas varia segundo a situação em questão, Pode ser uma camada, como pode, ser aplicadas 50 camadas, cada uma com 20nm [16].

### **Dopagem de Filmes DLC.**

Através da dopagem, pode-se obter a modificação das características de um filme. Os principais agentes utilizados são: Si, WC, Ni, Cr, Ti [17].

Os filmes a-C:H tendem a apresentar um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da umidade relativa. Este efeito pode ser minimizado com a dopagem em silício [18]. O silício pode, ainda melhorar a molhabilidade da superfície [19, 20], diminuindo ainda mais o atrito em situação lubrificada. Há bons resultados sobre a aderência do filme ao substrato em aço [12].

O dopante mais utilizado é o WC (carbeto de tungstênio). Ele promove uma excelente adesão ao aço, alta elasticidade, inércia química e baixo coeficiente de atrito e desgaste.

Através de implantação iônica, pode-se utilizar o nitrogênio como dopante. Ele promove a diminuição das ligações  $sp^2$  (C=C) e do teor de hidrogênio no filme, sem que haja diminuição das ligações  $sp^3$ .

## Resumo de modificações possíveis.

A Figura 29 traz um apanhado nas modificações possíveis para um filme DLC, bem como a correlação com as principais propriedades tribológicas.

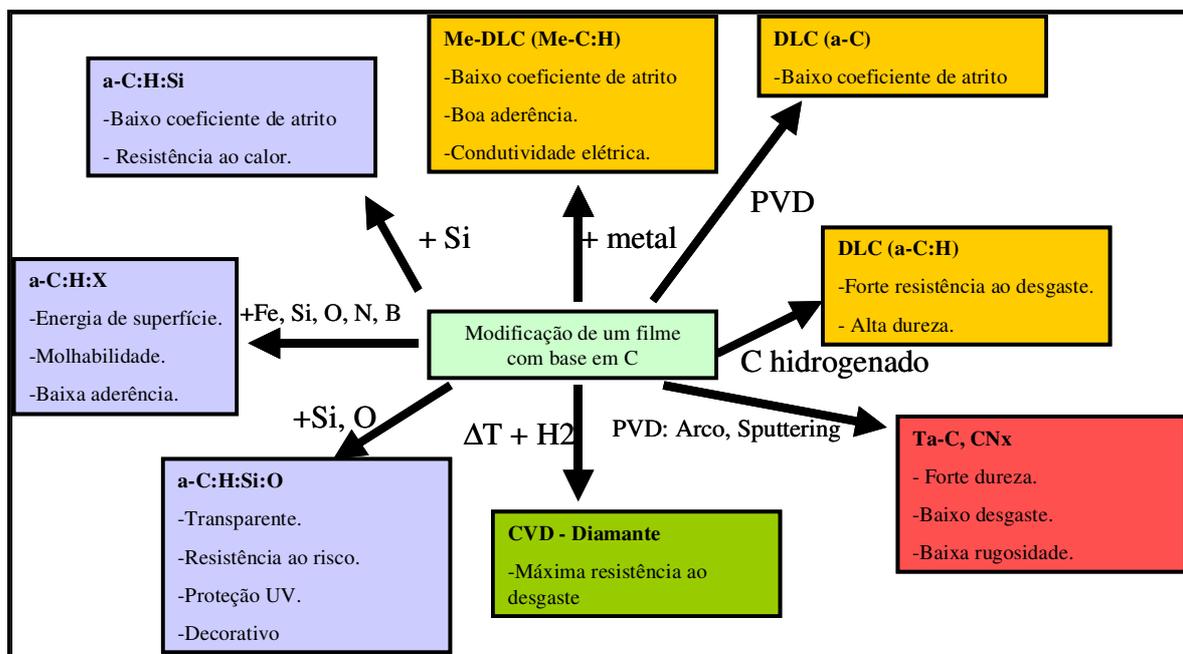


Figura 29. Diferentes tipos de Filmes à base de Carbono [20].

Outro fator importante para se determinar as características dos filmes DLC é o teor de hidrogênio. Atuando principalmente nos pontos seguintes:

- Estabilização das ligações  $sp^3$  [9, 12, 21] através das ligações com o hidrogênio que ocorrem preferencialmente nestas.
- Variação da densidade dos filmes, pela variação de átomos de hidrogênio ligados a hibridações  $sp^3$ . Robertson [9, figura 87] mostra, que para um filme a-C:H depositado em PECVD com metano como gás precursor, o máximo em hidrogênio corresponde à 60%. A densidade relativa a este ponto é de aproximadamente  $1,6 \text{ g/cm}^3$ . À medida que a fração de hidrogênio cai, aumenta a densidade do revestimento até o ponto máximo de 37%, caindo após.
- Um maior teor de hidrogênio diminui o coeficiente de atrito [9, 22, 23, 24, 25].

- Em atmosfera úmida há um aumento do coeficiente de atrito para filmes a-C:H [9, 12].
- Em atmosfera seca, o coeficiente de atrito de filmes a-C:H é mais baixo que o coeficiente dos ta-C [9, 24].

### 3.3.1.2 Espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta para caracterização de diamantes, cristalinos, micro-cristalinos e DLC. O espectro Raman para DLC mostra os picos D e G. O pico G se localiza entre  $1580$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  e o D aproximadamente à  $1350\text{ cm}^{-1}$  [9, 26].

Através da Figura 30 [9, 26], é possível obter uma estimativa da fração de ligações  $sp^3$  através da posição do pico G ou a relação entre  $I(D)/I(G)$  para filmes a-CH a quantidade de ligações  $sp^3$  neste caso foi medida separadamente. As quatro cruzes representam um filme a-C:H de referência, onde as frações  $sp^3$  foram medidas independentemente.

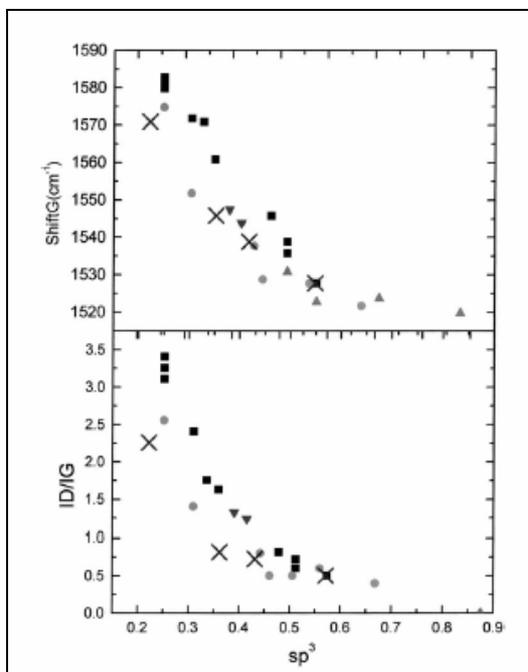


Figura 30. Relação entre a mobilidade do Pico G, a fração  $I(D)/I(G)$  com a porcentagem de ligações  $sp^3$  presentes no filme [9].

### 3.3.2 Espessura dos Filmes.

A função de um filme fino de alta dureza é de proteger um substrato, separando as superfícies em contato, promovendo a diminuição do desgaste pelo endurecimento da camada superficial [25]. Contudo, se o substrato não tiver a resistência adequada ao carregamento, sofrerá deformações plásticas ou elásticas, que poderão não ser absorvidas pelo filme. O que acarretará a quebra do filme e a perda da sua função protetiva.

Detalhando melhor, o filme quando carregado, se deforma em concordância com o substrato e com o corpo que gerou a deformação. Devido a este evento, ocorre o aumento das tensões internas e também surgem componentes de cisalhamento na interface com o com o substrato. Estas tensões podem ser superiores às tensões tangenciais críticas de adesão, e se este for o caso, haverá a delaminação do filme. Este processo, que começa na iniciação de uma trinca, passa pela sua propagação e termina pela falha, é ilustrado na Figura 31.

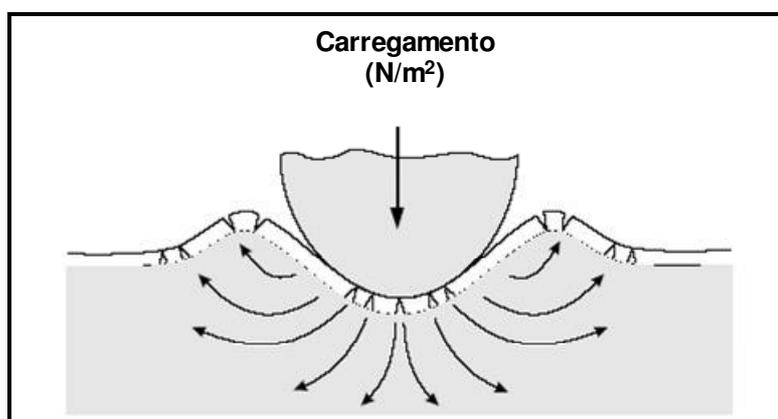


Figura 31. Fratura de um filme duro e frágil sobre um substrato macio [13].

Quando se trata de DLC, a escolha da espessura passa por diversas considerações, tais como: a dureza do substrato, a natureza do contato e as forças de Hertz resultantes. De modo que esta não seja presente na interface e com a utilização de filmes intermediários para aumentar a adesão.

A Figura 32 mostra a influência da espessura do filme sobre a carga crítica de falha do sistema. Os dados nela contidos não podem ser tomados como absolutos, pois são para um determinado revestimento numa determinada condição de deposição. A figura deve ser

interpretada da forma que, para cada par substrato e filme a espessura pode ser otimizada para que para que as características mecânicas do conjunto também o sejam.

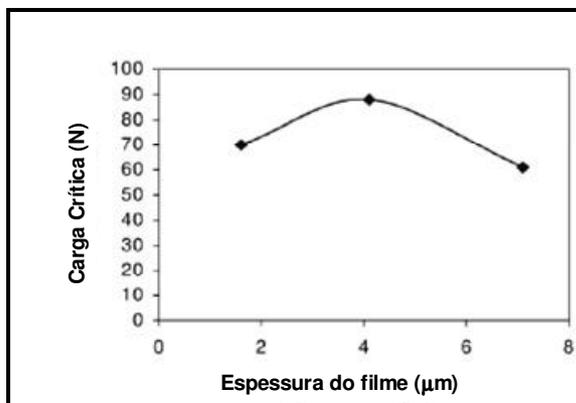


Figura 32. Influência da espessura do revestimento sobre a carga crítica [19].

De forma semelhante, a Figura 33 mostra a influência do substrato sobre a carga crítica, que aumenta com o aumento da dureza do substrato.

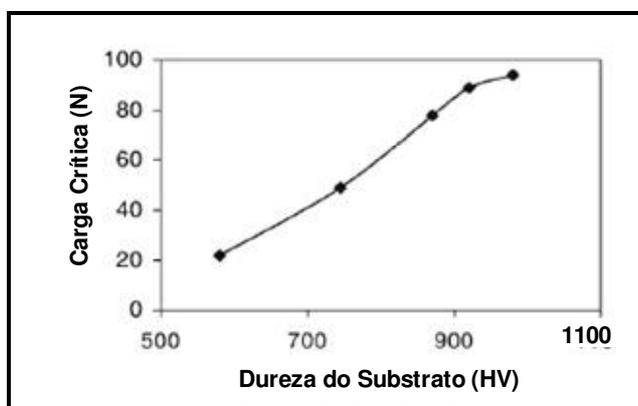


Figura 33. Influência da dureza do substrato na carga crítica. [19].

De maneira geral, a espessura dos filmes pode variar de 0,5  $\mu\text{m}$  a 6 $\mu\text{m}$  [12, 27].

### 3.3.3 Rugosidade superficial.

A rugosidade do substrato é um dos pontos chaves para o comportamento tribológico do filme. Pois, após a deposição o filme manterá a mesma topografia do substrato [12]. Ou seja, a rugosidade final permanecerá praticamente inalterada. Portanto, superfícies rugosas e extremamente duras certamente terão alto coeficiente de atrito e taxa de desgaste.

Quando um contra-corpo com alta rugosidade e dureza desliza sobre um filme rugoso, a falta de deformações plásticas ou elásticas levará à diminuição da área real de contato, por conseqüência aparecerão picos de elevada pressão local. A Figura 34 ilustra a distribuição da pressão normalizada de contato ( $p$ ) pela pressão de Hertz ( $p_0$ ), para uma superfície rugosa e uma lisa. A presença dos picos de pressão ocasionará o aumento do atrito e conseqüentemente do desgaste, com sua quebra nos primeiros momentos do deslizamento.

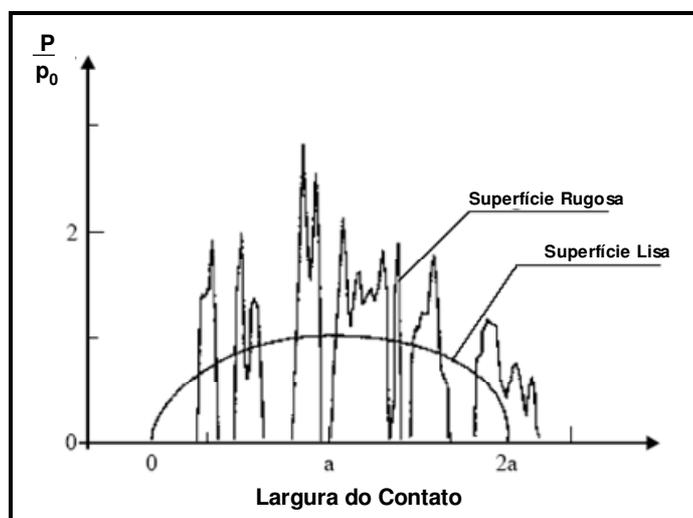


Figura 34. Distribuição da pressão de contato para uma superfície lisa e outra rugosa. [13].

### 3.3.4 Adesão.

A maioria dos filmes DLCs são usados para a proteção do substrato. Como citado no item 3.3.2 , a espessura destes pode variar de 0,5 a 6  $\mu\text{m}$ . E para estas espessuras, as forças internas de compressão tornam-se fatores importantes com relação à adesão do filme ao substrato.

Um filme de espessura  $h$  será delaminado, quando a energia elástica por unidade de volume, devido à tensão  $\sigma$  exceder a energia de fratura da superfície [9]. A delaminação, de uma maneira geral, é o limite para que se possa aumentar a espessura do filme. Para se obter filmes mais espessos, algumas estratégias podem ser adotadas [9].

- Assegurar a boa adesão do filme ao substrato. Isto pode ser conseguido pelo bombardeamento de Argônio antes da deposição.
- Promover alta energia cinética dos íons nos primeiros estágios da deposição.

Contudo, a influência do estado de superfície é o primeiro parâmetro a ser observado e sem este, nenhuma estratégia a mais seria eficaz. Através de ensaios de nano-indentação e resistência à fratura superficial, encontrou-se que a rugosidade superficial deve encontrar-se em torno de  $R_a < 0,1 \mu\text{m}$ . Um grande aumento da aderência pode ser obtido para rugosidades na ordem de  $R_a$  aproximadamente igual a 0,01 [12]. Também se deve ressaltar que o nível de limpeza da superfície deve ser adequado.

### 3.3.5 Propriedades Mecânicas.

A Tabela 7 traz um resumo das características mecânicas para filmes com diversas composições e processos de deposição.

Tabela 7. Propriedades Mecânicas do DLC [12].

		Procedimento de Deposição	Dureza (GPa)	Módulo de Young (Gpa)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Tensões Internas (Gpa)
DLC	a-C:H Hidrogenado	Não especificado	10,5 - 14	95 - 130	-	1,5 - 3,5
	a-C:H CH <sub>4</sub>	PACVD	11 - 33	90 - 222	> 12	-
	a-C:H	PACVD <i>Sputtering</i>	7 - 14	35 - 136	1,7 - 1,8	-
	a-C:H	PACVD RF	33 - 35	200	1,6 - 1,8	-
	a-C:H C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	PACVD	5 - 40	-	-	-
	a-C:H C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ,C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CVD	7 - 20	-	> 2	1 - 6
DLC DIAMANTE	-	CVD	31 - 90 (110)	250 - 1050	-	380 - 500
DLC NATURAL	-	-	55 - 113	900 - 1250	-	-

### 3.3.5.1 Módulo de Young .

Muitas das propriedades mecânicas dos filmes DLC são medidas pelo método de nanoindentação, utilizando uma ponta de diamante com a medição de uma curva força versus profundidade de penetração a partir da superfície da amostra.

A Figura 35 traz a dependência da variação do Módulo de Young com a Tensão de polarização, que assume máximo valor para uma tensão de 100 V.

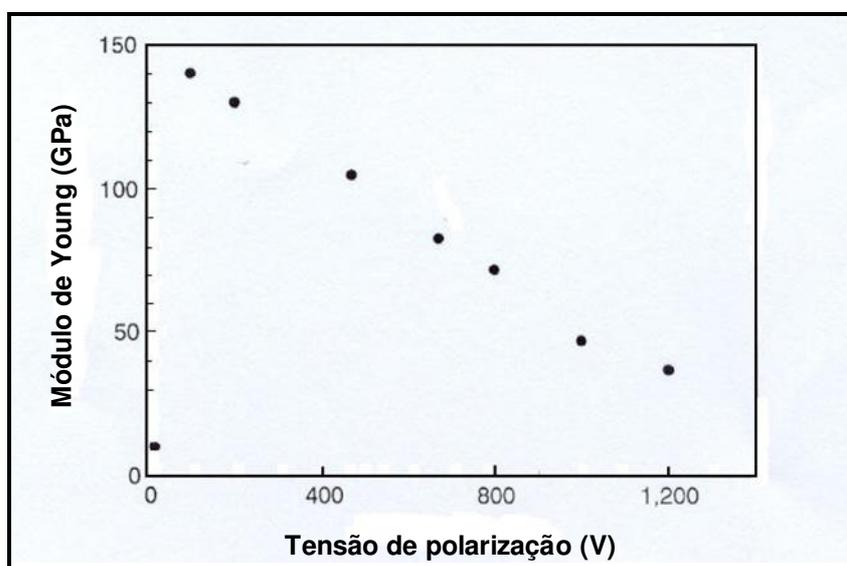


Figura 35. Variação do Módulo de Young com Tensão de Polarização para um a-C:H depositado do metano [9].

A Figura 36 mostra como se dá de dependência do Módulo de Young com a densidade

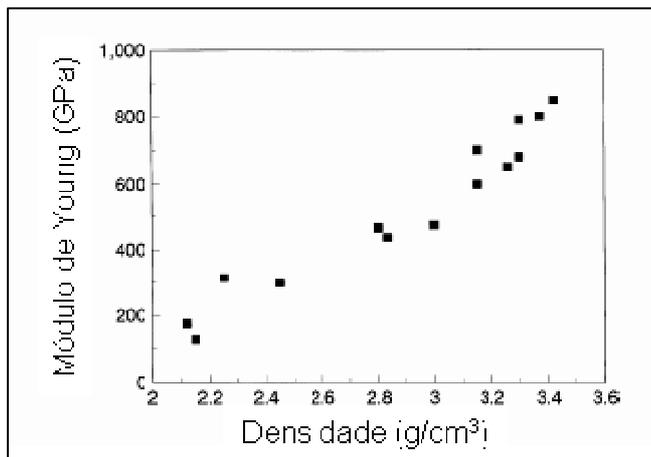


Figura 36. Variação do Módulo de Young com a densidade [9].

Através da análise da Figura 35 e a da Figura 36, chegar-se-á a conclusão que existe uma forte relação entre Densidade e Tensão de Polarização. Esta relação já foi vista na Figura 23, onde foi mostrado que a densidade atingia um máximo para tensões de polarização características ligadas a cada filme, depositados a partir de metano, benzeno e acetileno.

### 3.3.5.2 Dureza.

Dureza é a medida da tensão de escoamento apresentada pelo material. Empiricamente a dureza pode ser calculada pela relação entre o campo de tensões  $Y$  e o módulo de Young  $E$  pela relação:

$$\frac{H}{Y} = 0,07 + 0,006 \cdot \ln\left(\frac{E}{Y}\right) \quad [9]$$

Onde  $H/Y$  é  $\approx 1,8$  para materiais com baixa relação  $Y/E$  como diamante e cerâmicas. Em materiais frágeis o escoamento ocorre por clivagem das ligações. Neste caso, a tensão de escoamento pode ser calculada pela expressão de Orowan [9], que dá uma relação  $H/E = 0,16$ .

Na medição de dureza de filmes DLC, é importante o uso da técnica de nanoindentação. Para medições convencionais com microdureza, os valores encontrados são na ordem de três vezes maior do que as medidas tomadas por nanoindentação. A Figura 37 mostra a relação entre a porcentagem de ligações  $sp^3$  e dureza.

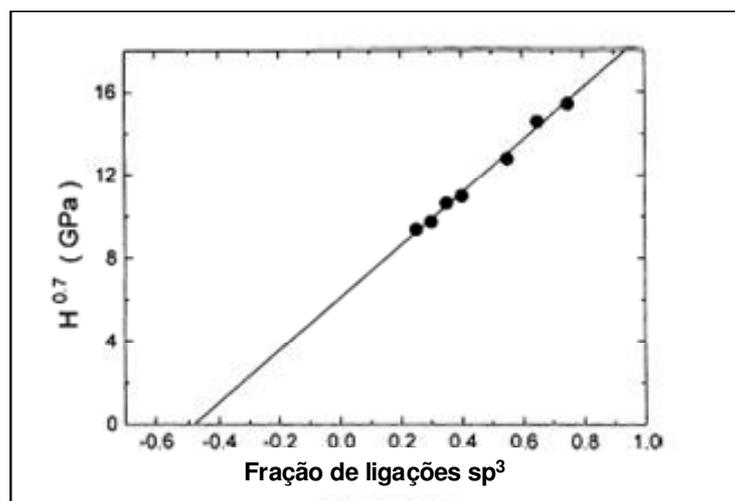


Figura 37. Variação da nanodureza para um filme ta-C pela fração de ligações  $sp^3$  [9].

A Figura 38 mostra a relação entre dureza e Tensão de Polarização, evidenciando um pico em 100 V. Voltando novamente à Figura 23, para o metano há um máximo em

densidade para este valor. Ficando clara a relação entre Dureza, Densidade e Módulo de Young que seguem o mesmo comportamento de aumento ou diminuição e que, são máximas para uma determinada Tensão.

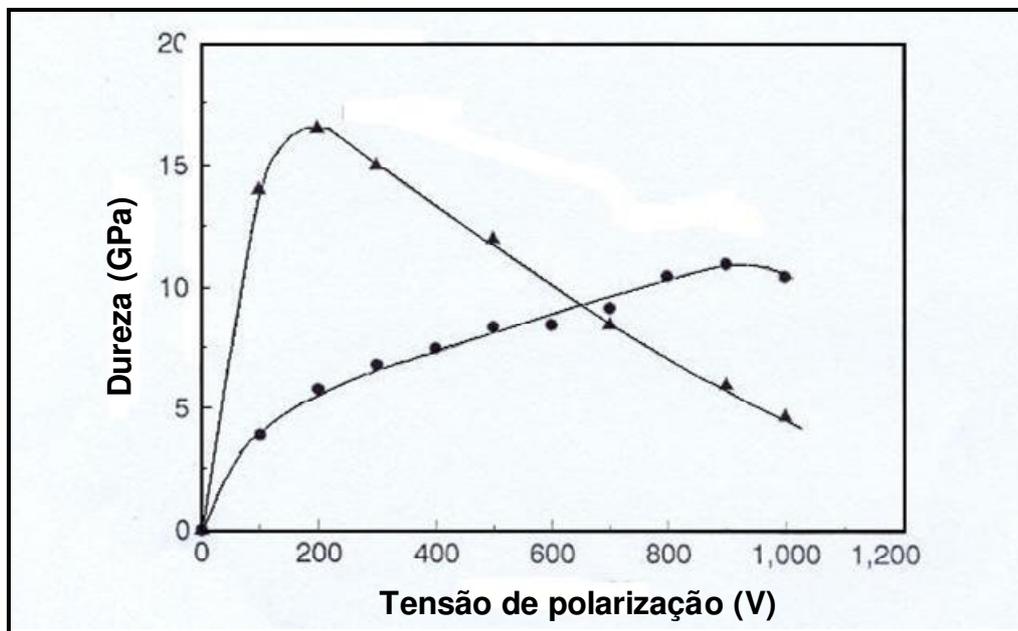


Figura 38. Variação da Nanodureza para um filme a-C:H versus Tensão de Polarização – Deposições realizadas com Metano e Benzeno[9].

### **3.4 Propriedade dos Filmes.**

#### **3.2.1 Propriedades Tribológicas.**

O ambiente tribológico ao qual os elementos estão expostos envolve altas cargas, altas velocidades de escorregamento entre superfícies e a interação com agentes lubrificantes. Em decorrência destes fatores, é desejável a aplicação de um filme protetor, de alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e inércia química. O DLC responde a todas estas necessidades, pois possui as características acima citadas.

##### **3.4.1.1 Atrito e coeficiente de atrito.**

Globalmente quando se consulta a literatura sobre DLC, aparece a descrição de baixos coeficientes de atrito [22, 9, 12, 28, 29, 30]. Contudo para que se possam analisar os dados apresentados e compará-los, os seguintes fatores devem ser observados:

- Natureza do filme.
  - a-C:H.
  - ta-C.
- Tipo de deposição.
  - CVD.
  - PVD.
- Ambiente.
  - Umidade relativa do ar.
  - Ensaio lubrificado ou à seco.
- Densidade do filme.
- Tipo de ensaio tribológico.

Como todos estes fatores interagem entre si afetando o resultado final da curva de coeficiente de atrito, é extremamente difícil comparar os dados da literatura entre si. Contudo, podem-se observar algumas tendências comuns a todos os experimentos [12]:

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

- O coeficiente de atrito depende da densidade do filme. Filmes mais densos possuem coeficientes de atrito mais estáveis durante a realização dos ensaios.
- Uma estrutura texturizada pode melhorar o coeficiente de atrito.

Segundo a natureza do filme, o tipo de deposição e as condições de ensaio, os filmes se comportam de maneiras adversas. Nota-se, contudo, que há tendências apresentadas para grupos de mesmas características. No desenvolvimento a seguir, essas tendências em atrito serão mostradas e a correlação entre elas será feita com o intuito de dar a base para a interpretação das curvas de atrito e as variáveis que nela atuam.

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

A Figura 39 mostra duas curvas de atrito versus umidade relativa. Uma para um filme não hidrogenado outra para um hidrogenado. O coeficiente  $\mu$  para o hidrogenado permanece inferior na maior parte da curva, quando à partir de aproximadamente de 4% começa subir, igualando-se à 10% e partir deste ponto apresentando valores superiores.

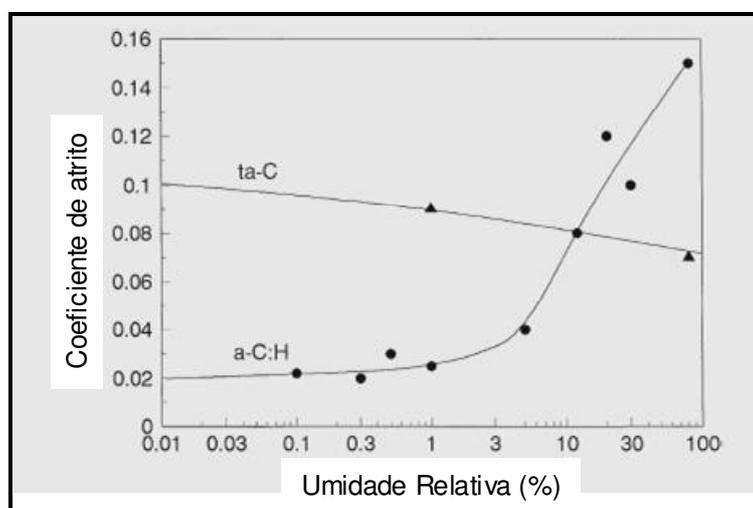


Figura 39. Variação do coeficiente de atrito com a umidade relativa [9].

A figura mostra que há uma forte correlação entre umidade relativa e o coeficiente de atrito para os filmes a-C:H. Para os ta-C este fator não é tão importante, visto que houve uma pequena variação de  $\mu$ . Para que possa compreender como esta relação acontece, a natureza que rege o atrito para os DLC deve ser estudada. Robertson [9] explica o

fenômeno de maneira sucinta e que condensa explicações mais complexas contidas na literatura. Segundo ele, as naturezas dos atritos para os DLCs a-C:H e ta-C são diferentes que esta diferença é explicada pelos tipos de ligações presentes em cada caso.

*A superfície do diamante é inerte, pois as ligações quebradas na superfície são apassivadas por ligações do tipo C-H. Desta forma a superfície do diamante é hidrofóbica, um sistema fechado de ligações onde somente há contato através de forças de van der Waals. Sobre pressão o contato será elástico. Quando há contatos cisalhantes, as ligações de van der Waals serão quebradas, não as do substrato, pois são do tipo C-C. Portanto, as forças de atrito são de natureza adesiva e de deformação mais que abrasiva. A natureza hidrofóbica do DLC é importante, pois uma camada intermediária de intermediária de água pode causar contato adesivo.*

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

*As altas umidades interferem na formação desta camada de contato e causam a formação de uma camada óxido hidratada, que causa a formação de forças de van der Waals. Se a camada de transferência não pode ser formada, a superfície antagônica não é hidrofóbica e o seu coeficiente de atrito é muito maior. Para inibir este efeito, pode ser feita a dopagem do filme com Si. Acredita-se, que este modifique a natureza da camada de transferência, transformando-a numa camada de sacrifício com base em sílica gel.*

*Os ta-C têm comportamento diferente. Nas zonas de contato, devido ao desgaste e as pressões, é formada uma camada grafítica. Esta camada pode ser transferida e age como lubrificante sólido. A intercalação de água entre camadas leva à diminuição do atrito<sup>1</sup>.*

Pela origem das forças que geram o atrito no DLC hidrogenado serem adesivas, advindas das ligações entre Hidrogênio e carbono presentes na superfície, o atrito é fortemente afetado pelas condições de umidade as quais os corpos estão expostos. Contudo, o coeficiente de atrito diminui quando se tem o aumento da quantidade de hidrogênio presente no filme [24].

---

<sup>1</sup> J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, Material Science and Engineering R37 129-281, 2002, Pág. 265-266.

Devido à proposta de aplicação do DLC para elementos de máquinas e que na grande maioria dos casos há contato lubrificado, é extremamente interessante se conhecer o comportamento destes filmes nesta condição. Testes realizados [31] com a-C:H e ta-C em condições a seco e lubrificadas, revelaram que para o primeiro tipo de revestimento a passagem de seco a lubrificado não trouxe ganhos significativos. Os coeficientes de atrito passaram de aproximadamente 0,15 a 0,1. Já para o DLC sem hidrogênio foi obtido um coeficiente de atrito numa situação lubrificada de 0,06, não sendo realizados ensaios em condições a seco. O artigo cita o grande potencial do ta-C para a diminuição do atrito em elementos de máquina. O autor sugere que molhabilidade do a-C:H é menor que a do ta-C, devido a interação do hidrogênio com os aditivos do óleo.

A Tensão de Polarização tem também um papel importante sobre o coeficiente de atrito [24], o seu aumento induz um maior bombardeamento de íons sobre o filme em crescimento, que leva à formação de uma rede mais densa pelo aumento de ligações cruzadas com, mais ligações  $sp^2$  e significativamente menos hidrogênio contido e menos hidrogênio ligado  $sp^x$ .

A temperatura de ensaio afeta a difusão do hidrogênio, de modo que o aumento da temperatura durante o ensaio causa uma diminuição do coeficiente de atrito [24].

A Tabela 8 traz valores típicos de coeficientes de atrito encontrados em diversas publicações. Como no início do capítulo foi informado da dificuldade de se comparar dados entre ensaios em condições diferentes, informações complementares são dadas.

Tabela 8. Relação de coeficiente de atrito para filmes com diferentes: Processos de Deposição, Composições, Método de Ensaio e Ambiente.

Processo de Deposição	Filme	Tribômetro	Atmosfera/Condição	Coef. Atrito	Referência
CVD	a-C:H	Esfera sobre disco	seca	0,2	37
CVD	a-C:H	Esfera sobre disco	Lubrificada óleo	0,05	37
	W-C:H	Esfera sobre disco	seca	0,2	38
Deposição por plasma RF	a-C:H	Pino sobre disco	Vácuo	0,04 - 0,006	4
Deposição por plasma RF	a-C:H	Pino sobre disco	ambiente (50% umidade)	0,2	4
Arco pulsado à Vácuo	ta-C	Pino sobre disco	ambiente (50% umidade)	0,12	4
PACVD	a-C:H Multi-camadas	Esfera sobre disco	seca	0,05	25
PACVD	a-C:H Multi-camadas	Esfera sobre disco	ambiente (50% umidade)	0,2	25
Feixe de ions	a-C:H	Esfera sobre disco	seca	0,15	25
Feixe de ions	a-C:H	Esfera sobre disco	ambiente (50% umidade)	0,9	25
Vacuum arc-discharge	a-C	Esfera sobre disco	seca	0,2	25
Vacuum arc-discharge	a-C	Esfera sobre disco	ambiente (50% umidade)	0,4	25
CVD	a-C:H	Pino sobre disco	seca	0,15	39
CVD	a-C:H	Pino sobre disco	Lubrificada óleo	0,15	39
PVD	ta-C	Pino sobre disco	Lubrificada óleo	0,065	39

### 3.4.1.2 Resistência ao Desgaste.

Ao se analisar o desgaste, a primeira correlação que pode ser feita é com a dureza do filme ou superfície. Na qual, o coeficiente de desgaste é inversamente proporcional à dureza [6].

Pela própria natureza dos filmes DLC, pode concluir-se que a dureza aumentará como aumento das ligações  $sp^3$ . Até atingir o máximo, que é valor obtido pelo diamante (100 GPa). Partindo deste raciocínio, é de se esperar que os filmes ta-C tenham maior resistência ao desgaste que os filmes a-C:H. Sendo isto o que realmente ocorre.

O desgaste no DLC se dá por dois mecanismos [9]:

- Desgaste por fricção.

- Altamente ligado à rugosidade superficial.

- Desgaste via transferência de camadas.

- Para o ta-C há a criação de uma camada grafítica induzida pela pressão de contato entre os corpos.

- Para o a-C:H ocorre a formação da camada de transferência do tipo a-C:H, que é a responsável pela diminuição do coeficiente de atrito.

Existem outros fatores, tais como: dureza e rugosidade do substrato e que afetam o desgaste. Para substratos de baixa dureza ocorrem altas deformações plásticas, o revestimento frágil, não podendo acompanhá-las se rompe. Este assunto já foi discutido nas técnicas de modificação dos filmes DLC (Capítulo II, item 3.3.1.1), como solução foi apontada o uso de um tratamento duplex.

Os filmes ta-C, por apresentarem alta dureza, se não possuírem uma rugosidade adequada podem causar desgaste excessivo no contra-corpo.

## **CAPITULO III – METODOLOGIA.**

### **1. Materiais e Métodos.**

#### **1.1 Substrato.**

Como substrato foi utilizado o tucho mecânico do sistema de distribuição em ataque direto do motor à Diesel Renault 1,9 cm<sup>3</sup>. A peça é composta com aço médio carbono, conforme norma Renault. Possui a superfície de ataque carbo-nitretada, com dureza que pode variar de 680 a 900 HV<sub>20</sub> e rugosidade máxima superficial de Ra 0,3µm.

Antes da deposição a superfície dos tuchos sofreu um processo de lapidação para se obter rugosidades inferiores à Ra 0,1µm. Está é uma condição para se melhorar a adesão do filme ao substrato, como visto anteriormente no item 3.3.4 Adesão.

A rugosidade foi medida em um rugosímetro da marca Mitutoyo SurfTest, com velocidade de medição de 0,1 mm/distância de 15 mm. Aplicando antes das medições uma limpeza com acetona. A rugosidade média atingida foi de Ra 0,06 µm.

#### **1.2 Filme e Condições de Deposição.**

O filme alvo do trabalho foi definido como um filme multicamadas, devido sua propriedade de melhorar a adesão do filme ao substrato [14, 15, 16]. A primeira é formada por silício amorfo, também chamada Si-DLC, a segunda por um filme a-C:H dopada com silício e a terceira por um filme a-C:H.

Foi utilizado o processo PACVD com o equipamento da marca HEF do modelo TS400. Dados sobre o processo:

- Processo de limpeza: Detergente biodegradável com ultra-som.
- Processo de limpeza no equipamento: Bombardeamento com íons de argônio durante trinta minutos.
- Pressão interna da câmara: 10<sup>-3</sup> mbar.
- Tensão de Polarização: 500 V.
- Temperatura do substrato: 180 °C.

- Gás precursor: Acetileno.

A Figura 40 mostra uma amostra após o processo de deposição.

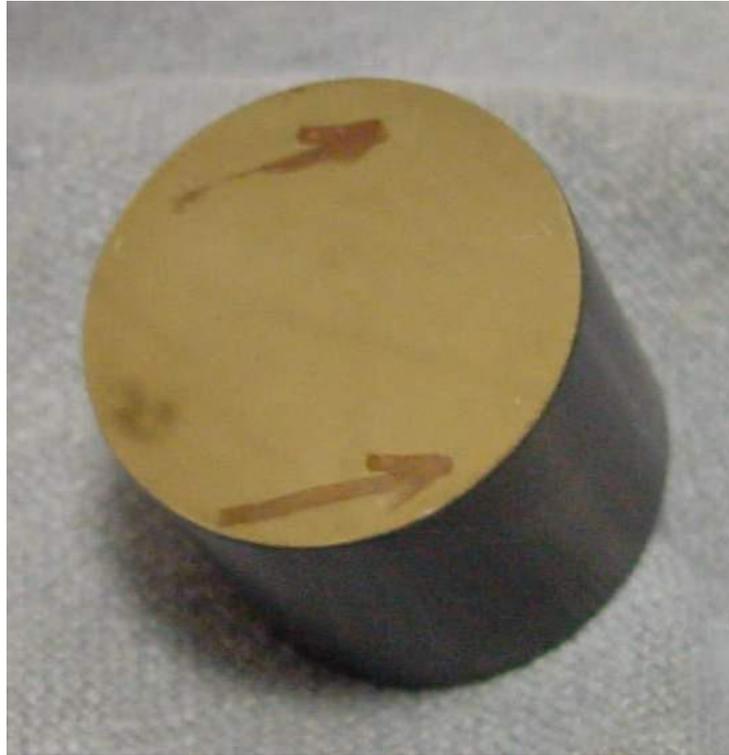


Figura 40. Peça após a deposição do filme de DLC.

## **2. Caracterização.**

### **2.1 Caracterização Físico Química.**

#### **2.1.1 Técnicas de Análise por Feixe de Íons.**

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas de feixe de íons, a análise por retro-espalhamento Ruthenford (RBS, “Ruthenford Backscattering Spectrometry”) e a por Reação Nuclear. Ambas efetuadas no Acelerador de íons Tandetron de 3 MV do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O teor de hidrogênio foi medido através da técnica de reação nuclear  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$  à 6,4 MeV. Onde um feixe normal foi incidido em um sistema de detecção de raios gamas externos, constituídos por um cintilador acoplado a uma fotomultiplicadora. O aumento de energia do feixe N, a partir da energia de ressonância foi possível determinar a concentração de hidrogênio.

A densidade do filme e a espessura do revestimento foram calculadas pelo Método RBS. O espectro RBS foi adquirido de um feixe de  $\text{He}^+$  de 1MeV de energia. Foram utilizados dois detectores de barreira de superfície de Si com 13 keV de resolução, posicionados a  $165^\circ$  com o feixe de íons. A pressão na câmara de RBS foi mantida abaixo de  $1 \times 10^{-6}$  torr. Os espectros obtidos foram normalizados a partir do sinal de íons retro-espalhados por uma hélice fina de ferro puro. A hélice gira em velocidade angular constante e atravessa o caminho do feixe periodicamente. Os íons retro-espalhados por ela são detectados por um sistema independente e contados integralmente dentro de uma janela de energia adequada. Esta contagem é proporcional à corrente do feixe de íons e, portanto pode ser utilizada para normalização de todas as medidas.

A espessura foi medida comparando o espectro RBS de uma folha de ferro com o espectro da amostra. Através da diferença do “edge” foi estimada a espessura do filme de Carbono.

### 2.1.2 Espectroscopia Raman.

Os experimentos foram executados pelo Grupo de Química de Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando um Espectrofotômetro Raman Renishaw acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de 1  $\mu\text{m}$ , utilizando um laser de Ar (514 nm), com potência de 20 mW.

### 2.3 Nano-indentação

A nanoindentação é uma técnica usualmente utilizada para medir as propriedades nanomecânicas dos materiais, sobretudo para filmes finos, onde as propriedades são dependentes da espessura.

Os testes nanomecânicos consistem basicamente da obtenção de curvas de carga e descarga aplicada, versus profundidade de penetração da ponta de diamante do nano-indentador, a partir da superfície da amostra analisada. As medidas foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. A Figura 41 traz o desenho esquemático do aparelho de nanoindentação. A amostra é colocada sobre uma mesa que se movimenta no plano x-y, permitindo assim a localização do ponto a ser nanoindentado. Em seguida os seguintes parâmetros são selecionados:

- Carga.
- Taxa de variação de carga.
- Tempo de repouso com carga total.
- Número e carga de indentações sucessivas.

As curvas de carga e descarga versus profundidade de penetração são gravadas simultaneamente no microcomputador.

Foi utilizada uma ponta tipo Berkovich de formato piramidal de base triangular e  $65,3^\circ$  com relação à base. Foram realizados doze ensaios e para cada um, oito indentações.

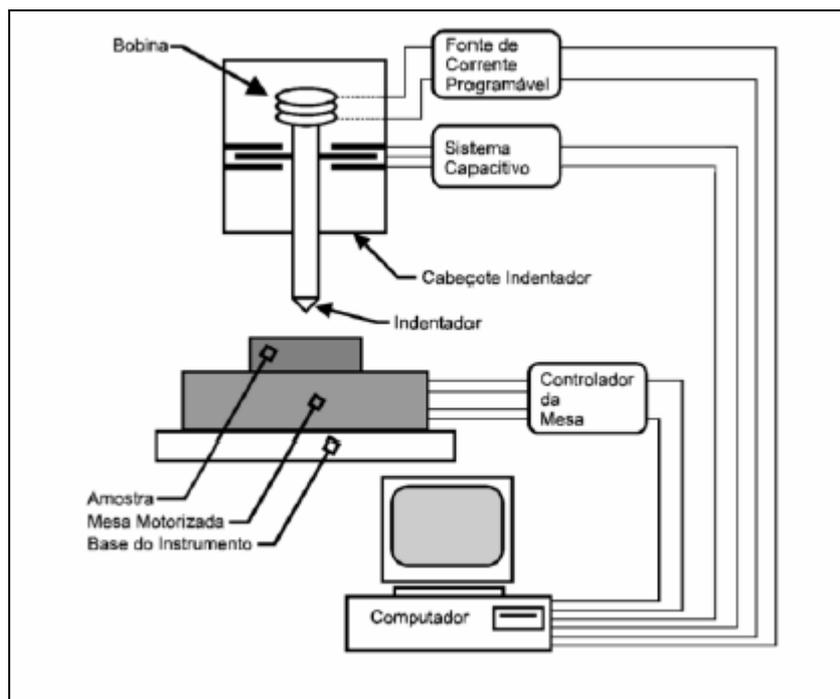


Figura 41. Desenho esquemático do sistema nanoidentador [8]

São duas, as características usualmente mais medidas, dureza ( $H$ ) e módulo de elasticidade ( $E$ ). Quando o indentador é pressionado sobre a amostra, ocorrem deformações plásticas e elásticas, o que resulta na formação de uma impressão com a forma do indentador na amostra. Durante a retirada do indentador, somente a porção elástica é recuperada, o que facilita a utilização de uma solução elástica para modelar o processo de contato [32].

Através do método descrito por Oliver Pharr, dureza e módulo de elasticidade podem ser obtidas através de um ciclo de carregamento e descarregamento, como ilustrado na Figura 42(a). Onde:

- $h_{m\acute{a}x.}$ : deslocamento máximo.
- $F_{m\acute{a}x.}$ : carga máxima.
- $h$ : deslocamento do penetrador.
- $h_c$ : profundidade de contato.
- $h_f$ : profundida residual.
- $h_s$ : deslocamento da superfície no perímetro de contato.
- $A$ : área de contato projetada.
- $H$ : dureza.

A Figura 42(b) ilustra a deformação da amostra em dois momentos do ensaio de nanoindentação, durante e após a indentação.

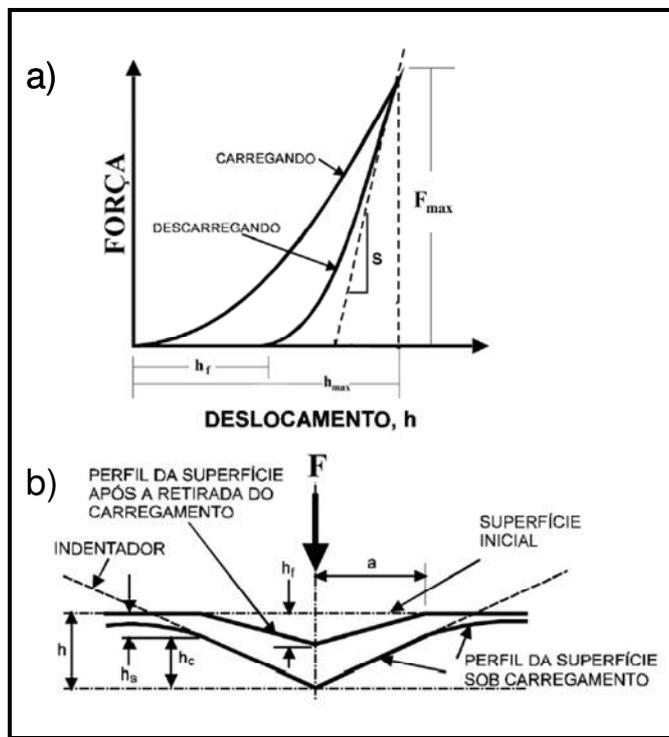


Figura 42. (a) Curva típica de carga e descarga para um ensaio de nanoindentação e (b) Deformação elasto-plástica padrão em uma amostra durante e após a indentação [32]

Durante a aplicação de carga o deslocamento pode ser dado por:

$$h = h_c + h_s \quad [32]$$

A área projetada é em função da geometria da ponta de diamante e da profundidade de contato  $h_c$ . Para um indentador ideal de Berkovich, tem-se a seguinte relação para A:

$$A = 24,5 \cdot h_c^2 \quad [32]$$

A dureza pode ser obtida através de:

$$H = \frac{F_{máx.}}{A} \quad [32]$$

O módulo de Young E pode ser obtido através do módulo elástico reduzido  $E_r$ , com a seguinte relação:

$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1 - \nu^2}{E} \right) + \left( \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right) \quad [32]$$

Onde  $E_i$  é o módulo de elasticidade do indentador e  $\nu$  e  $\nu_i$  são, respectivamente, as razões de Poisson da amostra analisada e do indentador. O valor do módulo reduzido  $E_r$  é dado pela seguinte expressão:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi S}}{2\beta\sqrt{A}} \quad [32]$$

Onde  $b$  é constante e igual a 1,304 para o indentador de Berkovich. A rigidez  $S$  é obtida pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima.

$$S = \left. \frac{dF}{dH} \right|_{F_{máx.}} \quad [32]$$

## 2.4 Propriedades Tribológicas.

Os ensaios foram realizados no laboratório de Tribologia e Revestimento do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR. O equipamento utilizado foi um Tribômetro da Marca CSM de deslizamento recíproco, conforme ilustrado na Figura 43.

Com as seguintes condições:

- Carga normal de 10 N.
- Amplitude de deslizamento de 2 mm.
- Velocidade de 5 cm/s.
- Temperatura ambiente de 22.5 °C.
- Atmosfera ambiente com 60% de umidade relativa.

Como contra-corpo, foram utilizadas esferas de diâmetro de 6 mm em de aço 100 Cr<sub>6</sub>. Antes dos ensaios, amostra e contra corpo sofreram processo de limpeza em ultra-som com acetona.

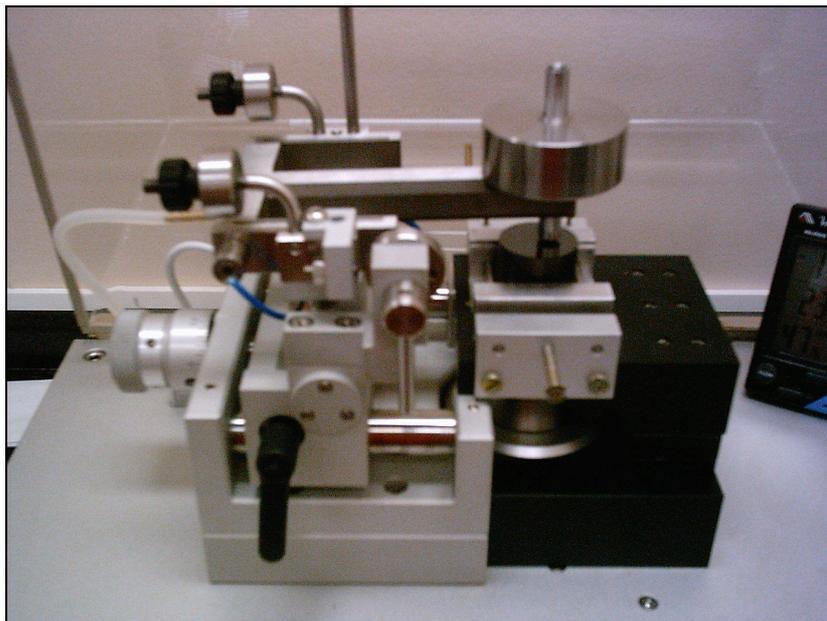


Figura 43. Tribômetro de deslocamento recíproco CSM.

Com a intenção, não só de se caracterizar o atrito, mas também de conhecer a resistência do filme, as seqüências de ensaios foram organizadas em número crescente de ciclos sempre mantendo as condições base de solitação. Partiu-se de uma condição de 125.000 ciclos, após 250.000, 500.000, 750.000 até 1.000.000 de ciclos. Foram realizados dois ensaios para cada condição. Exceto para  $10^6$  ciclos, onde cinco ensaios foram realizados. Cada ciclo motor, realizado pelo equipamento, corresponde a duas vezes o ciclo peça. Isto devido ao fato de a cada volta do equipamento serem feitas duas leituras de atrito no centro do risco.

Os resultados das curvas de atrito são exportados diretamente em forma de banco de dados, que podem ser abertos no programa específico do equipamento.

Para o cálculo do desgaste, a área transversal do sulco foi medida, usando um apalpador montado diretamente sobre o equipamento que realizou os testes de nanodureza.

O programa foi carregado com o valor encontrado, que o integrou na extensão do curso do equipamento (2 mm) retornando o taxa desgaste em  $\text{mm}^3/\text{N}/\text{m}$ .

## CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 1. Propriedades do Filme.

A Tabela 9 mostra as propriedades encontradas para o filme multi-camadas estudado.

Tabela 9. Propriedades Mecânicas do filme estudado.

Dureza (Gpa)	E (Gpa)	Teor de Hidrogênio (%)	Espessura (mm)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
20,53 ± 1,80	263	21,90	0,72	180,00

A espessura medida foi de 0,72  $\mu\text{m}$ , condizente com a literatura que relata valores entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 6  $\mu\text{m}$  [12,27].

A densidade encontrada foi de 180 kg/m<sup>3</sup> e segundo Robertson [9] corresponde a um filme a-C:H duro.

Como mostrado na Figura 44, foi obtida uma percentagem de hidrogênio de 21,90% até uma profundidade de 0,5  $\mu\text{m}$ .

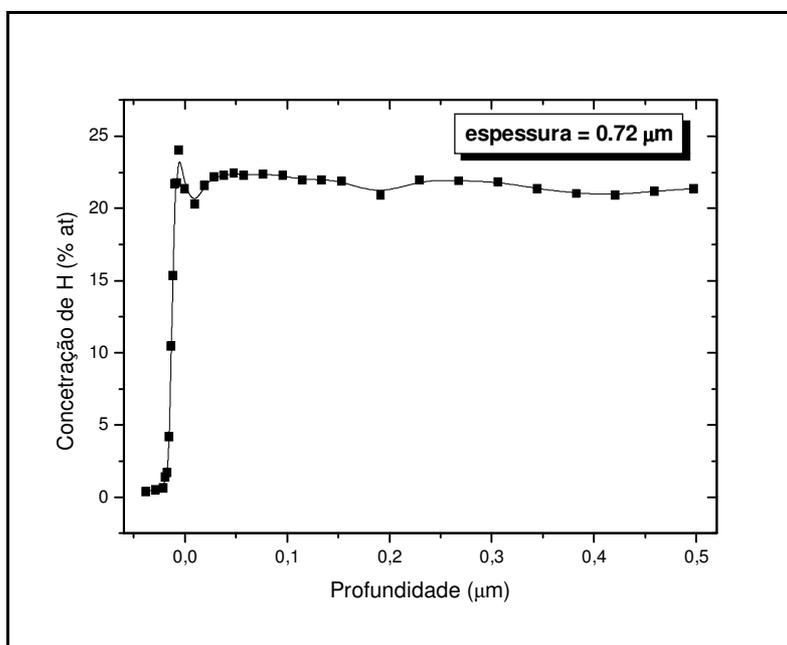


Figura 44. Concentração de hidrogênio obtida pela reação nuclear  $^1\text{H}(^{15}\text{B}, \gamma\alpha)^{12}\text{C}$  a 6,4 MeV.

A Figura 45 mostra o perfil de dureza obtido para o filme, os valores obtidos e os respectivos desvios padrões são mostrados na Tabela 10.

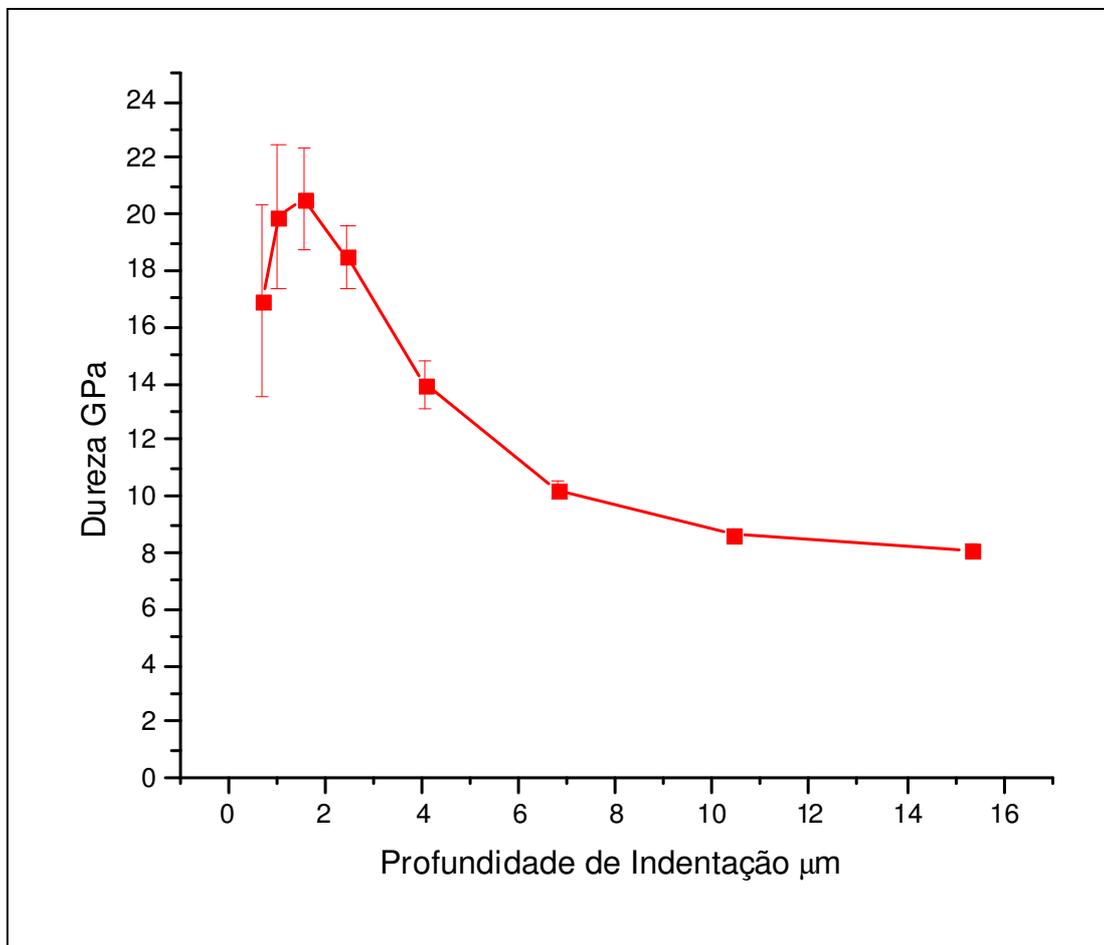


Figura 45. Curvas de Nano-dureza versus profundidade de indentação.

Tabela 10. Valores de dureza obtidos nos ensaios de nanoindentação.

<b>Profundidade de Indentação (μm)</b>	<b>Valor Médio de Dureza (Gpa)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
0,71	16,98	3,40
1,04	19,93	2,59
1,56	20,54	1,83
2,48	18,49	1,09
4,08	13,98	0,87
6,80	10,23	0,33
10,45	8,67	0,20
15,32	8,12	0,17

Observa-se uma grande dispersão da dureza até a profundidade de 2,48 μm, ocorrendo a sobreposição dos erros. Esta dispersão é inerente ao método de medição

aplicado. A partir de 6,80  $\mu\text{m}$  de penetração a dureza tende a tornar-se constante, neste ponto a dureza do substrato é que passa a ser medida (6,80 a 9,00 GPa) Para os filmes DLC é esperado um módulo de elasticidade de 6 a 10 vezes o valor da dureza máxima [33], que se confirma de certa maneira com o resultado de 263 GPa.

Os valores para Dureza e Módulo de Elasticidade estão de acordo com valores usualmente encontrados. Se uma comparação for feita, segundo Robertson [9], este filme é classificado como duro. Onde as durezas relatadas variam de 10 a 20 GPa.

## 2. Espectroscopia Raman.

Em um cristal perfeito de grafite, o pico Raman se situa a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Quando aparece desordem na estrutura é esperada a presença do pico D, que se situa a  $1380\text{ cm}^{-1}$ .

Para o filme analisado, a espectroscopia Raman revela, através do espectro presente na Figura 46, que os picos deconvoluídos D e G se localizam nas zonas de  $1342,8\text{ cm}^{-1}$  e  $1530,3\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. A aparição do pico D revela que há desordem na estrutura gráfica, portanto, se trata de um filme amorfo. O deslocamento do pico G de  $1580\text{ cm}^{-1}$  para  $1530,3\text{ cm}^{-1}$  sugere aumento na desordem das ligações entre os carbonos [26].

A relação  $I(D)/I(G)$  foi calculada em 0,197, o que indica ilhas de grafite da ordem de  $6 \times 10^{-9}\text{ m}$  [26]

A partir da Figura 30 [9] a porcentagem aproximada de ligações  $\text{sp}^3$  identificada no filme, através da localização do pico G o resultado foi de aproximadamente 47%. As ligações  $\text{sp}^3$  conferem ao DLC suas propriedades, quanto mais próximo do diamante (100% de ligações  $\text{sp}^3$ ), maior será sua dureza e densidade [9] e conseqüentemente menor o desgaste. Para esta faixa de valor, o filme estudado pode ser classificado como Duro [9]. Esperando que tenha uma porcentagem de hidrogênio entre 30% e 40%, uma densidade entre 1,6 e 2,2 e uma dureza entre 10 e 20 Gpa [9].

Da classificação anterior, o filme estudado difere na quantidade de hidrogênio, que foi identificada como 21,9%. Densidade e dureza estão de acordo com Robertson

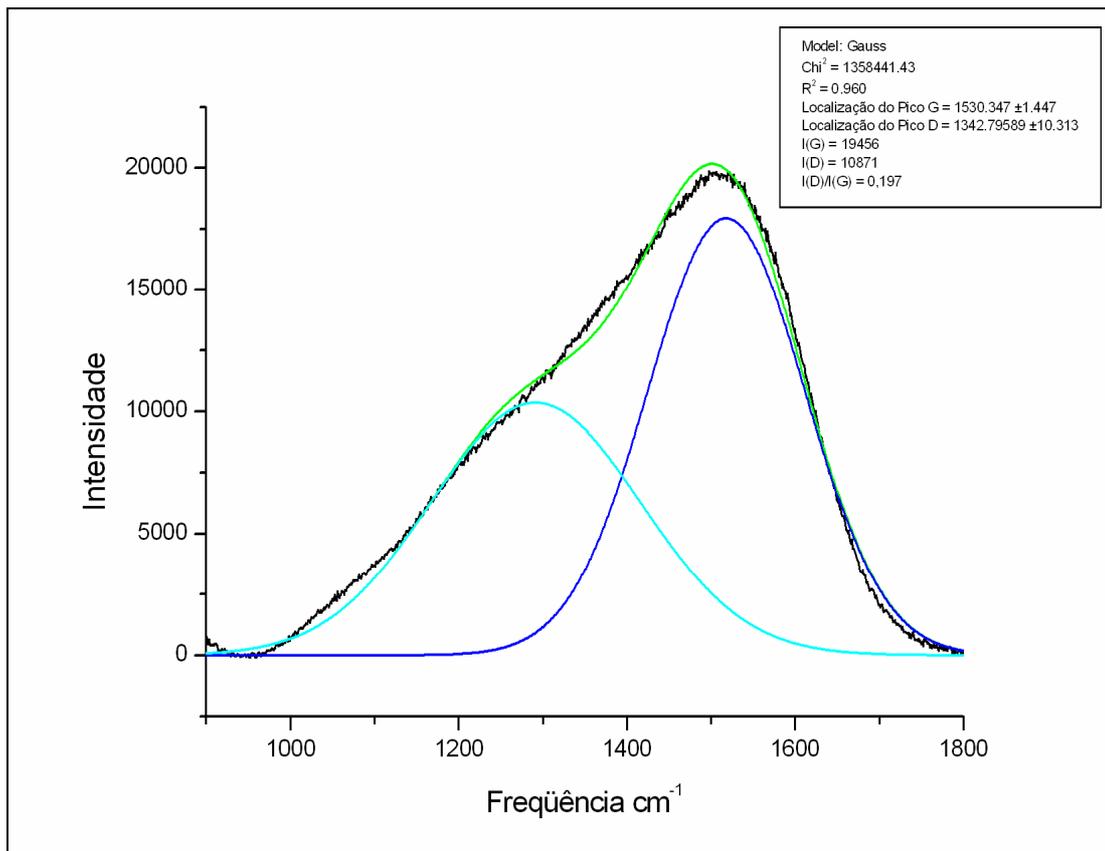


Figura 46. Espectroscopia Raman de amostra de filme DLC do tipo a-C:H.

### 3. Atrito.

Para o tucho revestido, foram realizados ensaios de 125.000, 250.000, 500.000, 750.000 mil e 1 milhão de ciclos. No caso da peça não revestida, foi realizado um ensaio com 125 mil ciclos. A Figura 47 mostra a comparação dos resultados obtidos para amostras revestidas contra um ensaio realizado para uma peça não revestida.

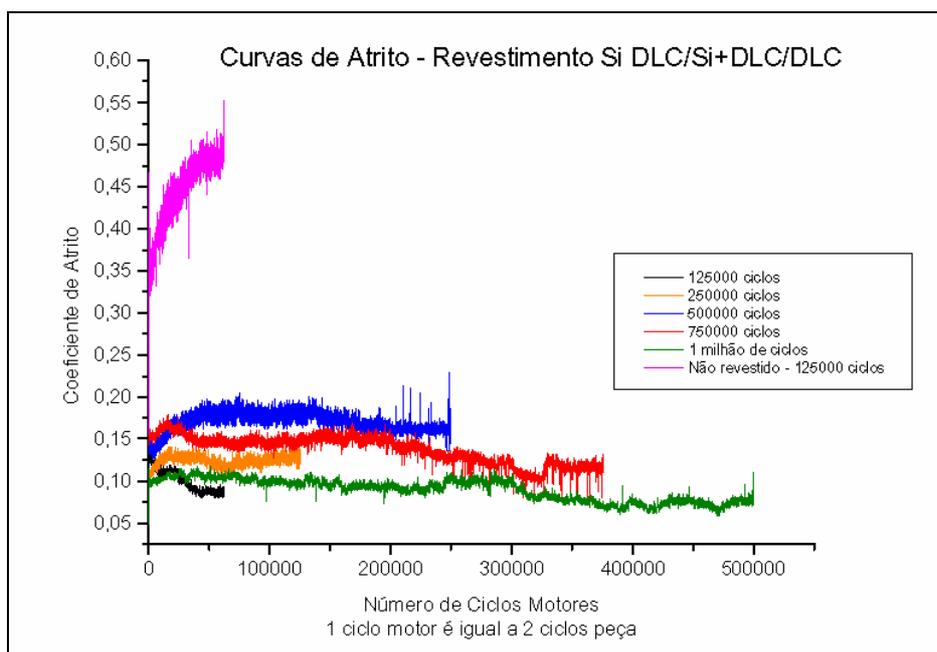


Figura 47. Curvas de atrito para ensaios com tucho revestido e não. Ciclos tucho revestido: 125, 250, 500, 750 mil e 1 milhão. Ciclos tucho não revestido: 125 mil ciclos.

A variação do coeficiente de atrito é mostrada na Tabela 11. Nota-se, que apesar da diversidade do número de ciclos, não houve uma dispersão dos resultados entre as amostras revestidas. O valor médio final foi 0,12 com desvio padrão de 0,03. Mesmo para a dispersão ocorrida, as diferenças em atrito não podem ser inferidas propriamente ao número de ciclos e sim à heterogeneidade das amostras.

Tabela 11. Coeficientes de atrito ao final dos ensaios. Ciclos tucho revestido: 125.000, 250.000, 500.000, 750.000 mil e 1 milhão. Ciclos tucho não revestido: 125 mil ciclos.

Ciclos x 1.000	Coeficiente de atrito Final
125	0,10
250	0,14
500	0,17
750	0,12
1.000	0,10
125	0,50
(sem revestimento)	
<b>Somente para Peças Revestidas</b>	
Valor Médio	0,12
Desvio Padrão	0,03

Se o resultado apresentado pelas amostras não revestidas for comparado com o valor obtido para as sem revestimento, constatar-se-á que houve uma redução de atrito de aproximadamente 400%. Este resultado pode ser transportado para o domínio dos motores e as perdas devido ao atrito podem ser estimadas, bem como os ganhos em potência, devido sua diminuição. A Figura 48 mostra quatro curvas, que simulam a potência perdida em atrito versus o regime de rotação, para um motor Renault de 1,9 cm<sup>3</sup> de volume de cilindrada. Para este motor especificamente o torque máximo ocorre a 1.900 rpm e a potência máxima a 4.000 rpm.

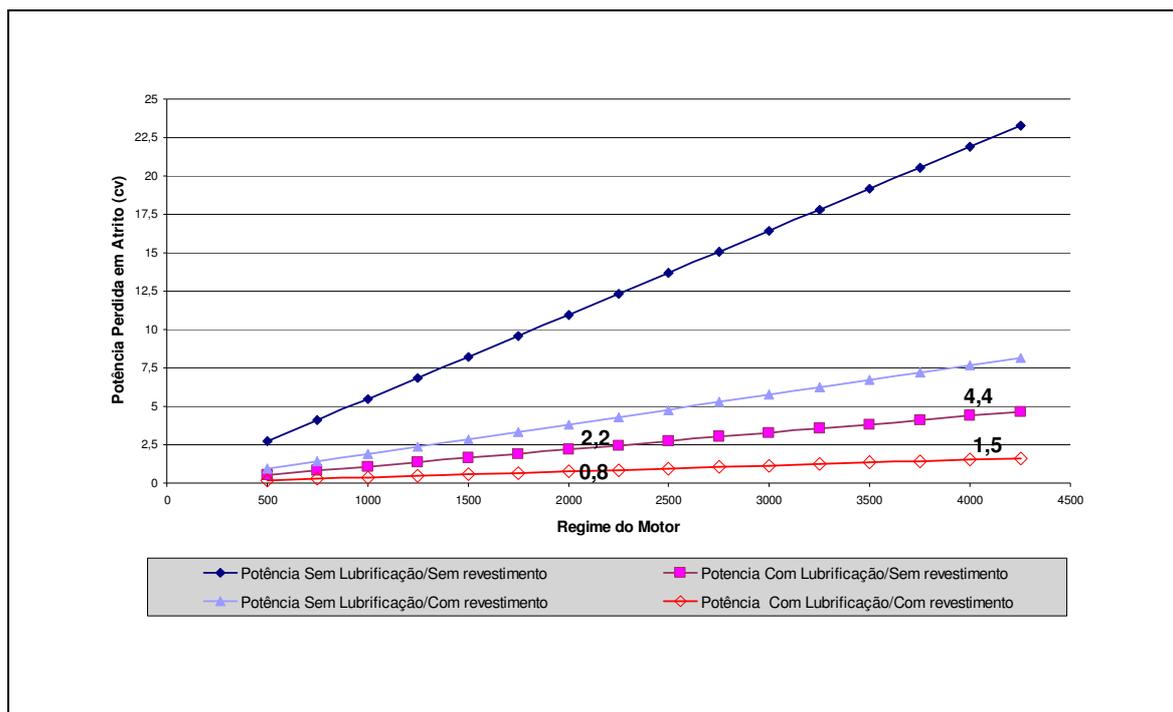


Figura 48. Potência perdida em atrito versus regime do motor.

Foram calculadas duas situações: atrito perdido sem lubrificação; atrito com lubrificação. Para a segunda, foi aplicado um coeficiente de correção calculado a partir de dados obtidos em ensaios lubrificados e ensaios de medição de atrito em bancos de motores. Para a condição sem lubrificação é notável a diferença entre as duas curvas.

Devido esta condição não se apresentar no funcionamento normal do motor, estes dados não serão discutidos. O mesmo comportamento, contudo menos acentuado, se apresenta na simulação onde há lubrificação. No regime de torque máximo, uma diferença de 1,4 cv é observada em as duas curvas e para a potência máxima o valor é 2,9 cv. Nota-se que a potência dissipada é diretamente proporcional à rotação do motor. Se estes valores forem correlacionados à Figura 3, que mostra a distribuição da energia do combustível durante um ciclo urbano, o ganho com a diminuição do atrito será mais evidente. A diferença de 1,4 cv em torque máximo representa 20% da energia perdida por atrito no sistema e em potência máxima 40%.

Na medida em que se aprofunda no estudo da evolução do atrito, a análise dos eventos que ocorreram durante os ensaios tribológicos se faz necessária. Se as curvas de atrito a seguir forem observadas (Figura 49, Figura 50, Figura 51) com mais atenção, notar-se-á que há contínuas modificações do seu comportamento.

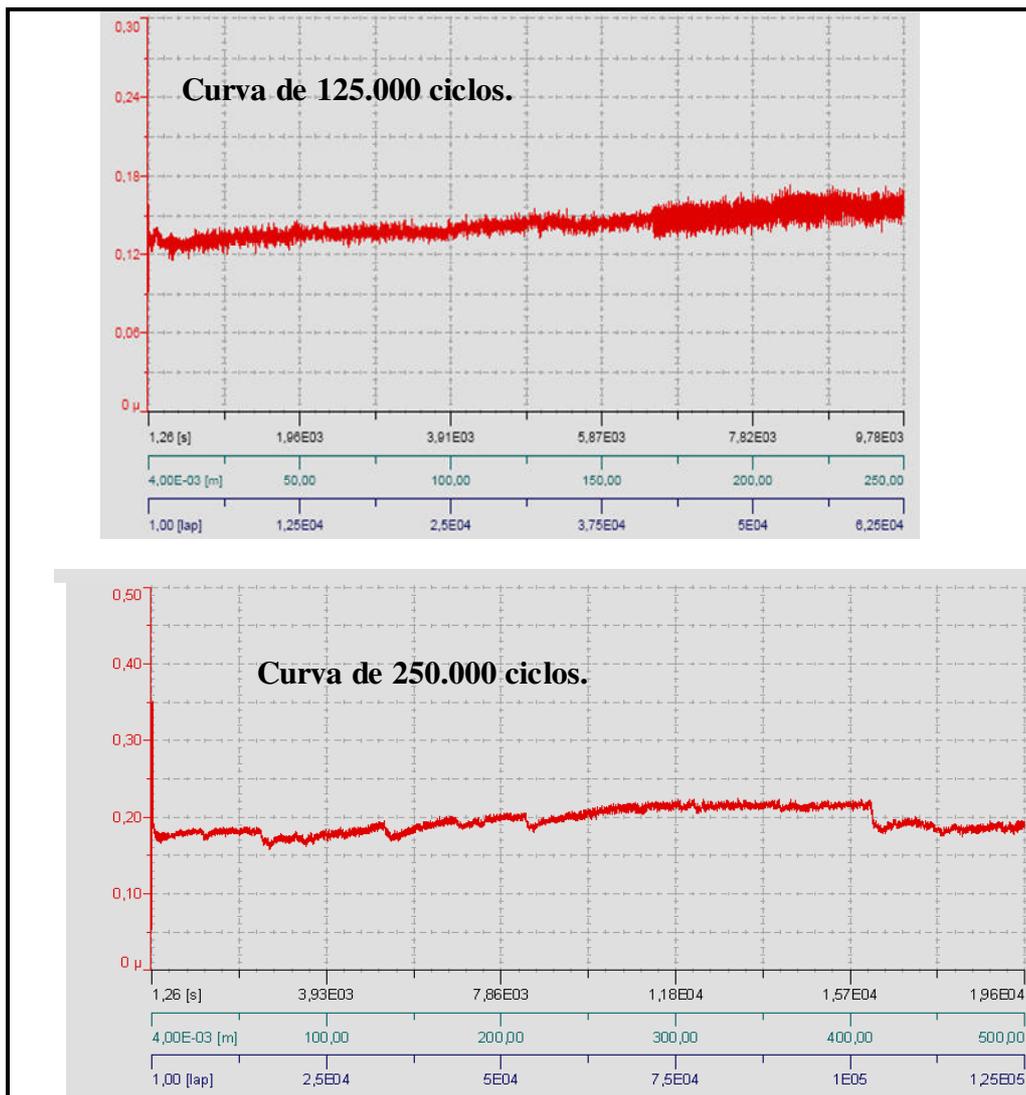


Figura 49. Coeficientes de atrito dinâmicos. (a) 125 mil ciclos; (b) 250 mil ciclos.

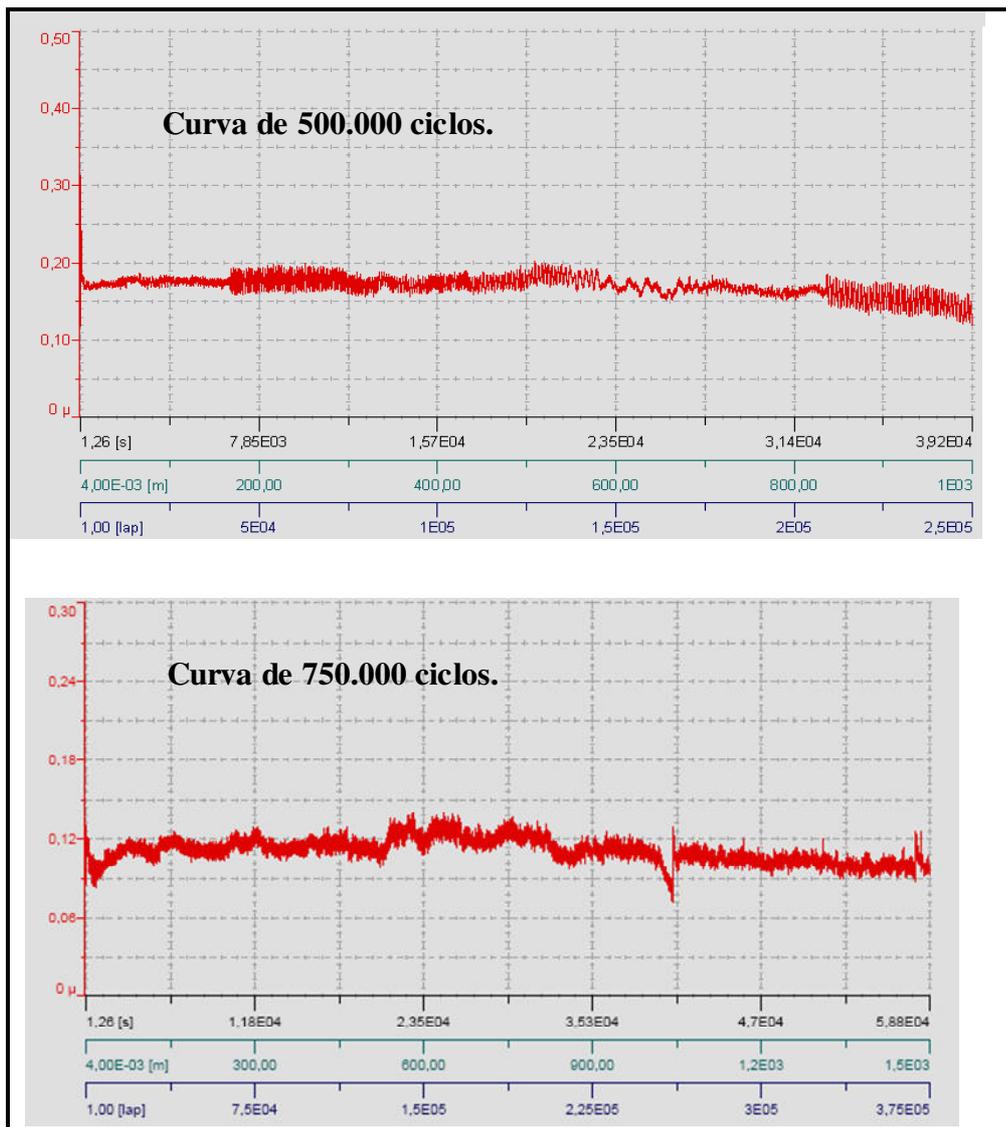


Figura 50. Coeficientes de atrito dinâmicos. (a) 500 mil ciclos; (b) 750 mil ciclos.

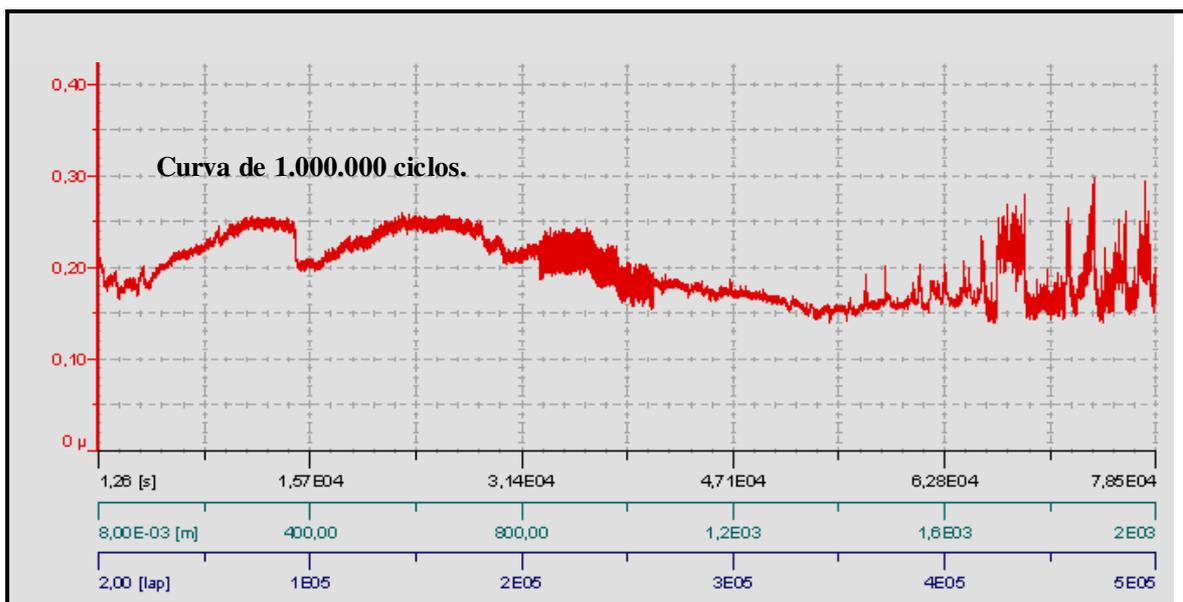


Figura 51. Coeficiente de atrito dinâmicos para 1 milhão de ciclos.

Uma análise global sugere uma constante formação e consumo de filme de transferência. Isto pode ser evidenciado pelas constantes quedas no coeficiente de atrito. Quedas, que se caracterizam ao longo das curvas por um formato de serra. Como visto anteriormente, os baixos coeficientes de atrito atribuídos aos filmes DLC têm origem na formação de filmes de transferência que aderem no contra corpo.

Com relação à Figura 51, que traz a curva de 1 milhão de ciclos, o mesmo comportamento é encontrado. Contudo, verifica-se uma variação na intensidade dos eventos assim como sua localização com relação ao número de ciclos.

#### 4. Desgaste.

A Figura 52 mostra a evolução do desgaste do corpo da amostra em função do número de ciclos executados no ensaio.

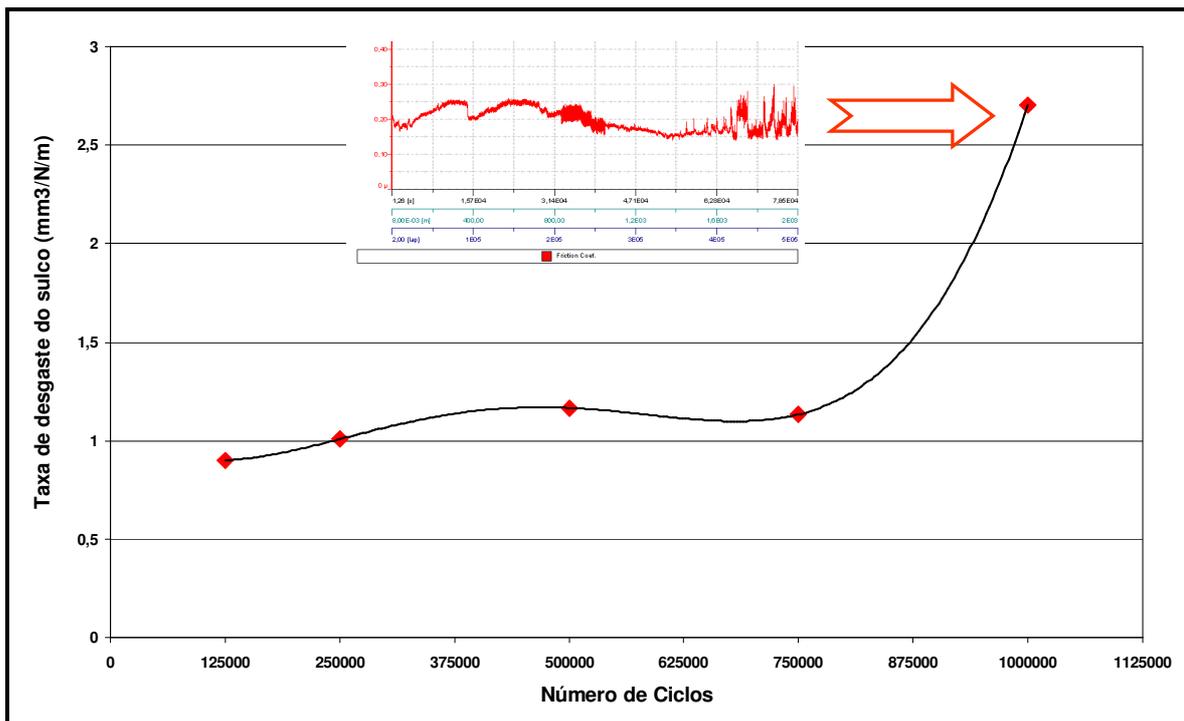


Figura 52. Curva de desgaste versus número de ciclos.

## 5. Discussão.

Os parâmetros que influenciam o coeficiente de atrito podem ser divididos como condições de ensaio, parâmetros de processo de deposição e composição do filme.

Com relação aos ensaios analisados no trabalho, os fatores mais preponderantes são: a relação entre o hidrogênio incorporado no filme e a umidade relativa do ambiente. A Figura 53 traz uma análise conjunta dos coeficientes de atrito de todas as seqüências de ensaios. Os coeficientes de atrito foram plotados a cada ponto correspondente a 125.000, 250.000, 500.000, 750.000 e 1.000.000 de ciclos de ensaio, para todas as seqüências de ensaio.

A Tabela 12 mostra a quantidade de valores, o valor médio a cada ponto e o respectivo desvio padrão para cada valor tomado ao longo das curvas de atrito.

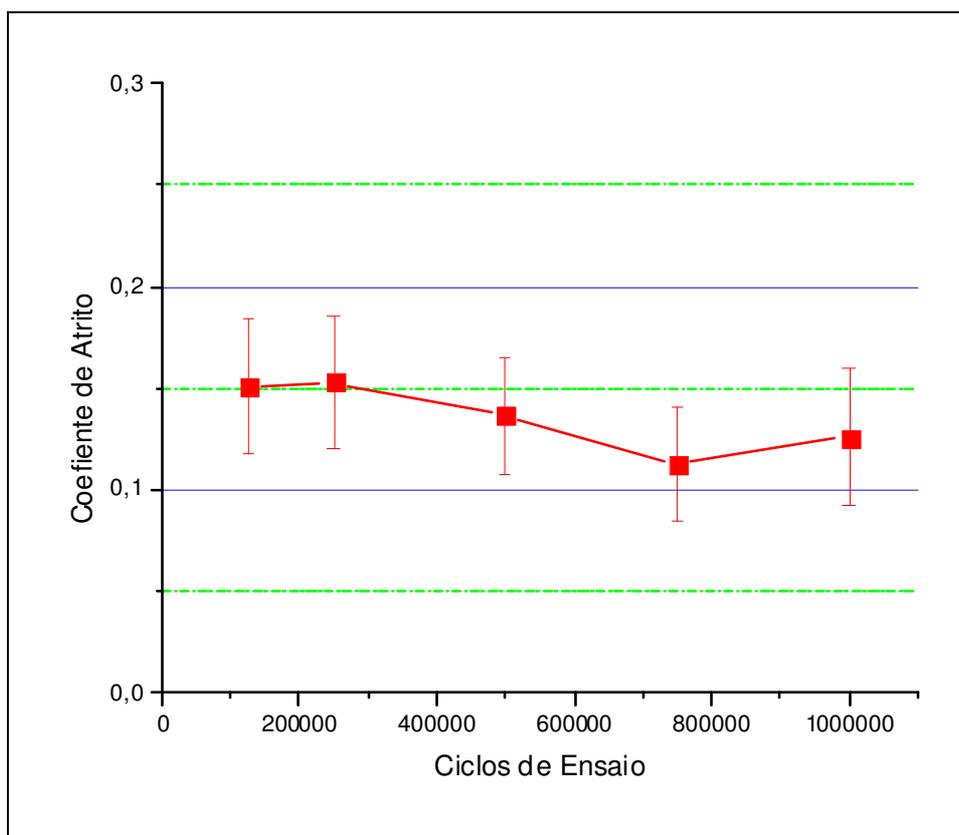


Figura 53. Coeficientes de atrito obtidos a 125 mil, 250 mil, 500 mil e 750 mil ciclos.

Tabela 12. Coeficientes médios de atrito, desvio padrão e quantidade de pontos obtidos a 125 mil, 250 mil, 500 mil e 750 mil ciclos.

<b>Ciclos de Ensaio</b>	<b>Coeficiente de Atrito Médio</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Nº de Pontos Considerados</b>
1000000	0,13	0,03	5
750000	0,11	0,03	7
500000	0,14	0,03	9
250000	0,15	0,03	11
125000	0,15	0,03	13

Observa-se que os coeficientes de atrito apresentam-se entre 0,11 e 0,15, com interposição dos erros de cada ponto. Portanto, pode-se concluir que há um comportamento constante das amostras ensaiadas com relação ao coeficiente de atrito. Para o teor de hidrogênio encontrado de 21,9% são esperados valores em torno de 0,10 [39].

Ao analisar a Tabela 8, constata-se que os valores encontrados são coerentes com a literatura para filmes a-C:H processados da mesma forma.

A Figura 39 traz a correlação entre a umidade relativa do ar durante os ensaios e o coeficiente de atrito. Para o valor de 60%, valor este presente nos ensaios relativos a este trabalho, o coeficiente de atrito encontrado no gráfico foi de aproximadamente 0,13.

A análise das curvas de atrito revelou a constante formação e consumo de filme de transferência. Esta situação se mostrou mais crítica nas curvas de 1 milhão de ciclos. Com intuito de melhor compreender o fenômeno a superfície do corpo de prova foi visualizada em um microscópio óptico. Verificou-se inúmeros pontos de coloração diferente do filme, como pode ser visto na Figura 54.

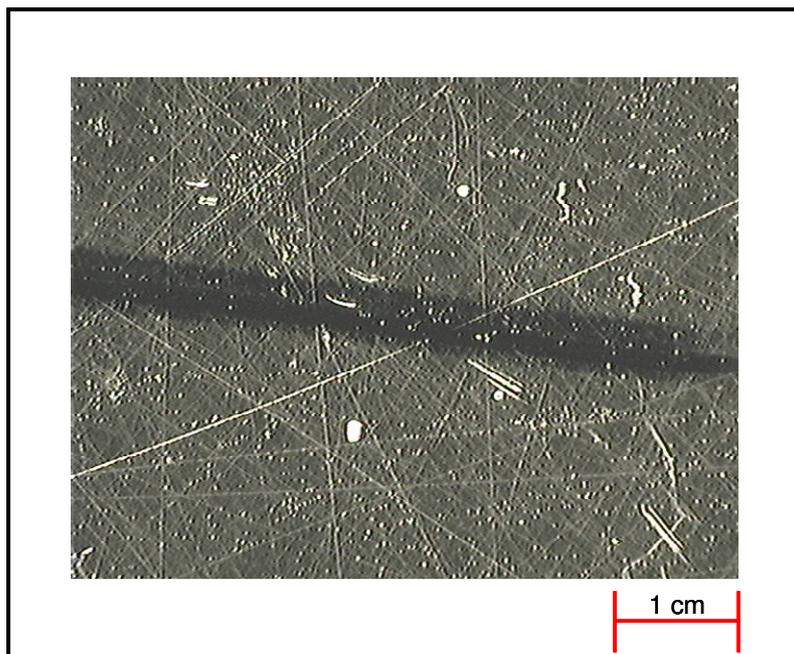


Figura 54. Fotografia da superfície da amostra revestida – Observação de pontos de coloração branca e riscos provenientes do estado inicial do substrato.

Focalizando um ponto e aumentando a imagem em 1.000 vezes tem-se uma noção mais definida do estado do filme nas regiões com falhas, Figura 55.

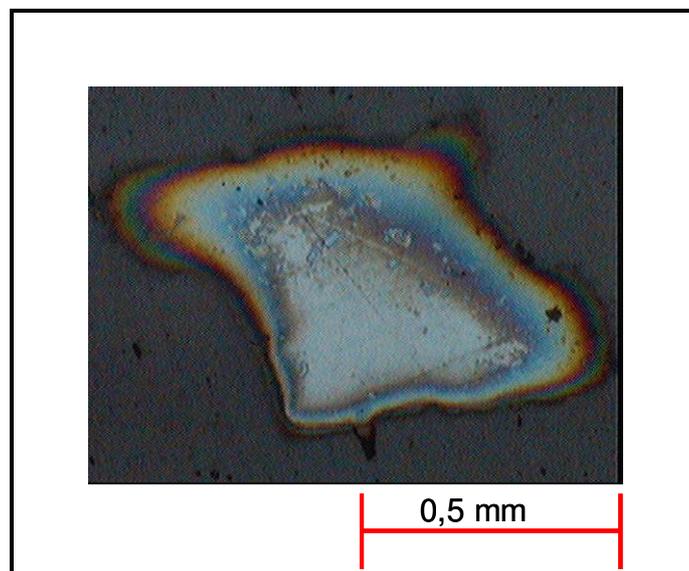


Figura 55. Fotografia da superfície da amostra revestida – Observação de pontos de coloração branca e riscos provenientes do estado inicial do substrato (aumento de 1.000 vezes).

Em conjunto com a empresa HEF, que forneceu o filme, foi realizada a análise das curvas de atrito e das fotografias das heterogeneidades no revestimento. Chegou-se a conclusão que havia falhas no filme, ocorridas durante o processo de deposição. Este fato ocorreu devido à presença de pontos de oxidação no substrato. Isto ilustra a extrema importância da preparação das amostras e sua correta limpeza antes do processo de deposição, que se não for seguida pode trazer uma falha em campo. O que justifica igualmente a variação dos eventos nas curvas de atrito mostradas na Figura 49.

A curva de desgaste, Figura 52, mostra a tendência clara de aumento de desgaste com o aumento de ciclos. Indicando desta forma como evolui a vida útil do filme. Três zonas de desgaste são sugeridas:

- De 125 mil a 250 mil ciclos: período de amaciamento, que antecede a estabilização do desgaste.
- De 250 mil a 750 mil ciclos: período de desgaste estabilizado, esta faixa pode indicar a vida útil do filme.
- De 750 mil a 1 milhão de ciclos: período marcado por desgaste acelerado, que termina com a quebra do filme como sugerido na Figura 51.

Para se caracterizar melhor estas zonas, ensaios suplementares seriam de valia, principalmente na última, entre 750.000 e 1 milhão de ciclos, onde se inicia o processo de falha do revestimento.

## **CAPITULO V – CONCLUSÃO.**

Durante a evolução do trabalho, os filmes DLC foram estudados com intuito de emprego automotivo. As características físico/químicas foram analisadas e a maneira com que modificam o comportamento dos filmes em atrito foram discutidas. De fato, uma metodologia para caracterizar estes filmes deve fornecer respostas com relação à sua aplicação nos componentes de motores de combustão interna. Com relação à metodologia de caracterização aplicada, têm-se as seguintes conclusões:

### **Teor de Hidrogênio.**

O teor de hidrogênio, determinado através do método RBS, permite a compreensão da evolução do atrito em ambiente úmido, 60%, conforme observado na literatura. Este parâmetro é relevante para otimização do processo através da tensão de polarização [11]. O hidrogênio, também, tem influência sobre a nucleação das ligações  $sp^3$ . Por sua vez, este tipo de hibridação, é responsável pelas características mecânicas do filme. Contudo, um teor de hidrogênio muito elevado pode levar ao aparecimento de um filme polimérico, de baixo interesse tribológico.

Portanto, conhecer a porcentagem de hidrogênio de um filme, é fundamental em uma fase de desenvolvimento.

O método também permitiu a determinação da espessura do filme e da densidade, com os valores de  $0,72 \mu\text{m}$  e  $180 \text{ kg/m}^3$ .

### **Espectroscopia Raman.**

A espectroscopia Raman aparece na literatura, basicamente, em dois contextos. O primeiro, para a quantificação da localização dos picos D e G, respondendo se o filme analisado é um DLC. Em segundo, como forma comparativa entre vários filmes através de suas relações  $I(D)/I(G)$  com a respectiva porcentagem de ligações  $sp^3$  presentes. Uma vez que já se tenha uma base de dados, para novos filmes de características semelhantes pode-se obter uma informação aproximada do tipo de hibridização presente. É importante

salientar, que o método não dá uma relação direta para obtenção do teor  $sp^3$  e que este deve ser obtido por outro método (NMR ou EELS).

### **Nanoindentação.**

O conhecimento da dureza (H) e do Módulo de Young (E) é de fundamental importância para a caracterização de um filme. A tendência de diminuição de desgaste com o aumento da Dureza e Módulo de Young se confirma na literatura.

Baixos valores de carga são necessários devido a pequena espessura do filme, de modo a não considerar a influência do substrato.

### **Propriedades Tribológicas.**

Em última instância e como validação de uma série de caracterizações, está a verificação de atrito e desgaste. Através do conhecimento destes dados, pode-se conhecer a energia, que é perdida na interação dos corpos e sua vida útil. Numa situação atual, onde estes são os grandes alvos da Engenharia de Superfícies, nenhum método é completo sem estas avaliações. Contudo, para melhor expressar a realidade, os meios de ensaio devem simular ao máximo as condições reais de funcionamento do sistema em estudo. Pois, se isto não ocorrer, tem-se o risco de obterem-se resultados que não são representativos para uma escolha técnica.

As curvas de evolução de atrito fornecem informações valiosas sobre os eventos ocorridos no ensaio. A análise mostrou fenômenos típicos de transferência e descolamento do filme transferido, evidenciados por regiões de maior flutuação no coeficiente de atrito e descontinuidade nas curvas. A importância desta ferramenta consiste numa melhor compreensão dos fenômenos ocorridos, sendo possível uma estimativa da vida útil do componente.

O coeficiente de atrito permaneceu entre 0,11 e 0,15, se este valor for comparado com resultado obtido para a amostra não revestida (aproximadamente 0,5), verifica-se uma diminuição média do atrito de 400%. Através de simulação calculou-se a

potência dissipada devido ao atrito. No regime de torque máximo o ganho com a utilização do filme foi de 1,4 cv. Este valor, conforme Figura 3, corresponde a 20% da energia total consumida em atrito em um motor. Para o regime de potência máxima, o ganho foi ainda maior e chegou a 40%. Estes resultados indicam que o DLC tem um grande potencial no uso de componentes de motores, não só com relação à diminuição do desgaste, mas também com a redução do atrito e por consequência a redução do consumo, dos poluentes e ganho de potência.

## **CAPITULO VI – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.**

A fim de consolidar a caracterização de filmes DLC com potencial emprego em componente de motores sugerem-se:

- Confeção de amostras com outras dopagens.
- Análise através de MEV dos sulcos gerados no ensaio.
- Filmes duplex.
- Ensaio com baixa umidade
- Simulação em condições de situação tribológica próxima do real.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] C.M. Taylor, Automobile engine tribology – design for considerations efficiency and durability, *Wear* 221 1998 1–8.
- [2] B. Podgornik, Coated machine elements – fiction or reality?, *Surface and Coatings Technology* 146–147 (2001) 318–323.
- [3] C.M. TAYLOR, *Engine Tribology*, Elsevier Science Publishers B.V., 1993 – Amsterdam – Holanda.
- [4] J. R. Davis, Davis & Associates, *Friction and wear of internal combustion engine parts*.
- [5] J. C. Bell, Gasoline engine valve train design evolution and the antiwear requirements of motor oils.
- [6] Karl-Heinz Zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*, Elsevier, 1985.
- [7] Política Técnica Renault – Sistema de Distribuição – Documento Interno
- [8] D. Baptista, Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes de C<sub>60</sub>, a-C e a-C:H, Tese de Doutorado UFRGS – julho de 2003.
- [9] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Material Science and Engineering R37* 129-281, 2002.
- [10] A.Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J.Achard, CVD diamond Films: from growth to applications, *Current Applied Physics* 1 (2001) 479–496.
- [11] K.L. Choy, Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science* 48 (2003) 57–170.
- [12] A. Pasgrimaud. Revetements DLC – CAP 64140-084 – Confidenciel Renault
- [13] B. Podgornik, J. Vizintin, Tribology of thin films and their use in the field of machine elements, *Vacuum* 68 (2003) 39-47.
- [14] Kwang-Leong Choy, Emmanuelle Felix, Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates, *Materials Science and Engineering A278* (2000) 162–169.
- [15] M. Nöthe, U. Breuer, F. Koch, H.J. Penkalla, W.P. Rehbach, H Bolt, Investigation of the structure and properties of a a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers, *Applied Surface Science* 179 (2001) 122-128.
- [16] H. Ziegele, H. J. Scheibe, B. Shultrich, DLC and metallic nanometer multilayers deposited by laser arc, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 385-390.
- [17] R. Gilmore, R. Hauert, Control of the tribological moisture sensitivity of diamond-like carbon films by alloying with F, Ti or Si, *Thin Solid Films* 398 – 399 (2001) 199–204.
- [18] Ryan D. Evans, Gary L. Doll , Philip W. Morrison Jr., James Bentley , Karren L. More, Jeffrey T. Glass, The effects of structure, composition, and chemical bonding on the mechanical properties of Si-aC:H thin films, *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 197–206.
- [19] R. Gahlin, M. Larsson, P. Hedenqwist, ME-C:H coatings in motor vehicules, *Wear* 68 (2003) 39-47.
- [20] Balzers – 3º Balzers Surface Technology Forum, October 2002, Paris/France.
- [21] T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, P. Voumard, Transformation of sp<sup>3</sup> to sp<sup>2</sup> sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment, *Thin solid Films* 290-291 (1996) 126-130
- [22] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen, K. Holmberg, Differentiating the

- tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings, *Wear* 249 (2001) 260–266.
- [23] C. Donnet, A Grill, Friction Control of diamond-like carbon coatings, *Surface and Coatings Technology* 94-95(1997) 456-462.
- [24] C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill, T. le Mogne, The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon films, *Tribology Letters* vol. 9 n° 3-4 (2000).
- [25] A. Erdemir, The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon Films, *Surface and Coatings Technology* 146 –147 (2001) 292–297.
- [26] A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review* - volume 61 - number 20.
- [27] K. Vercaemmen, H Haefke, A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 466-472
- [28] A. Grill, V. Patel, Tribological properties of diamond-like carbon and related materials, *Diamond and Related Material* 2 (1993) 597-605.
- [29] D. Drees, J.P. Celis, S. Achanta, Friction of thin coatings on three length scales under reciprocating sliding, *Surface and Coatings Technology* 188-189 (2004) 511-518.
- [30] I. P. Hayward, Friction and wear properties of diamond and diamonds coatings, *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 554-559.
- [31] Y. Yasuda, M. Kano, Y. Mabuchi, S. Abou, Research on diamond-like carbon coatings for low-friction valve lifters, *SAE Technical Papers Series* 2003-01-1101.
- [32] X. Li, B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, *Materials Characterization* 48 (2002) 11-36.
- [33] A. Grill , Diamond-like carbon: state of the art, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 428–434.