



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.17.19.10-TDI

**TRIBOQUÍMICA ANALÍTICA: ESTUDO DA
DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS TRIBOLÓGICOS
COM A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM FILMES À
BASE DE CARBONO**

Polyana Alves Radi Gonçalves

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores (ETE/CMS), orientada pelos Drs. Lúcia Vieira Santos, e Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 20 de julho de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CA9SRH>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

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

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

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

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

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

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

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

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.17.19.10-TDI

**TRIBOQUÍMICA ANALÍTICA: ESTUDO DA
DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS TRIBOLÓGICOS
COM A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM FILMES À
BASE DE CARBONO**

Polyana Alves Radi Gonçalves

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores (ETE/CMS), orientada pelos Drs. Lúcia Vieira Santos, e Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 20 de julho de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CA9SRH>>

INPE
São José dos Campos
2012

Gonçalves, Polyana Alves Radi.

G586t Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes à base de carbono / Polyana Alves Radi Gonçalves. – São José dos Campos : INPE, 2012.

xxx + 163 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.17.19.10-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores (ETE/CMS)) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientadores : Drs. Lúcia Vieira Santos, e Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. tribologia. 2. triboquímica analítica. 4. tribocorrosão.
I.Título.

CDU 620.193.95

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.


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

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Lucia Vieira Santos



Orientador(a) / UNIVAP / SJC Campos - SP

Dr. Petrônio Noronha de Souza



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



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

Dr. Dante Ferreira Franceschini Filho



Convidado(a) / UFF / Niterói - RJ

Dr. Roberto Martins de Souza



Convidado(a) / USP / São Paulo - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

(X) unanimidade

Aluno (a): **Polyana Alves Radi Gonçalves**

São José dos Campos, 20 de Julho de 2012

*Nem olhos viram nem ouvidos ouviram
O que Deus preparou para nós
Um futuro certo, cheio de esperança e paz, muita paz
Quero viver Teus sonhos, Teus planos
Tudo o que por mim conquistaste na cruz
A Tua vontade é o meu prazer
Sem Ti nada posso
Opera em mim o Teu poder
Vê o fruto do Teu penoso trabalho
Alegra-te sobre mim*

*É tão bom sonhar Teus sonhos
É tão bom viver Teus planos
E conhecer a graça de pertencer a Ti
É tão bom fechar meus olhos
E contemplar com minha fé
Todas as Tuas palavras
Tuas promessas pra mim
Deus fiel*

(Ana Paula Valadão Bessa)

Dedico este trabalho primeiramente a Deus. O Grande Rei Eterno, Imortal, Invisível, mas real, meu Pai, meu Senhor que me deu o dom da vida. Que me permitiu que eu chegasse até aqui. Aquele que me criou, me formou e me capacitou em tudo o que tenho feito. A Ti Jesus, pela Salvação e por ter me dado sonhos maiores que os meus e por ter me ajudado a realizar cada um deles. A Ti Espírito Santo, pela consolação, pelos conselhos e pela companhia diária e constante.

A meu marido, Paulo Henrique, pelo apoio, amizade e compreensão nos momentos em que tive que me dedicar exclusivamente a este trabalho.

A meus pais, principalmente minha mãe, pelo apoio e pelas orações constantes.

A meus irmãos, pelo carinho e apoio.

Aos amigos e colegas do DIMARE que contribuíram formal ou informalmente para a realização desta.

À minha família da Primeira Igreja Batista de São José dos Campos e amigos mais chegados que irmãos do ELEVE.

Ao pr. Carlito Paes que através de sua liderança inspirada por Deus tem nos levado a sonhar e buscar o melhor de Deus para nossas vidas.

Aos meus orientadores Lúcia e Vladimir pelos conselhos, apoio, dedicação e amizade que fizeram toda a diferença para que eu pudesse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer...

à Profa. Dra. Lúcia Vieira Santos pelo apoio, amizade e incentivo constante que me ajudaram a chegar até aqui;

ao Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi pela amizade e apoio;

aos amigos do DIMARE pelas discussões, sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho;

à técnica da UNIVAP, Priscila por sua enorme ajuda com as análises MEV e EDS;

ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) por fornecerem os recursos materiais e financeiros que tornaram este trabalho possível;

aos membros da Banca, por terem aceito o convite de participar da defesa e por suas contribuições enriquecedoras para a elaboração desta Tese;

a todos que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e para o desenvolvimento deste trabalho;

RESUMO

Os estudos tribológicos podem ajudar a controlar o comportamento de atrito e desgaste ajudando a aumentar o tempo de vida de um dispositivo ou contribuindo para o desenvolvimento de materiais cada vez mais duráveis e cada vez mais adequados às condições de uso. Nesta tese, foram estudados filmes de DLC em função de sua hidrogenação e do ambiente de medida e propôs-se, pela primeira vez, o termo “triboquímica analítica” como sendo o estudo que envolve a obtenção das informações sobre composição química e estrutural do material antes e depois dos ensaios tribológicos com o objetivo de melhorar a interpretação dos mecanismos envolvidos nos processos. O planejamento fatorial e a análise de variância foram utilizados para identificar os fatores mais importantes no comportamento de atrito e desgaste. Utilizando a metodologia de superfície de resposta foram gerados mapas tribológicos que foram validados pela comparação com mapas gerados a partir de valores experimentais. Nanopartículas de diamante foram adicionadas aos filmes de DLC para reforço estrutural. As nanopartículas com 4 nm de diâmetro com concentração de 0,5 g/L foram as que apresentaram melhores resultados nas propriedades tribológicas. Os filmes de DLC com nanopartículas de diamante apresentaram baixo atrito em vácuo e baixa taxa de desgaste com carga de 10 N. Nanopartículas de prata foram adicionadas na matriz do DLC para aumentar sua resistência à tribocorrosão e proteger a superfície da liga de titânio (Ti6Al4V). Todos os filmes de DLC demonstraram proteger a superfície do titânio contra corrosão e o filmes de DLC contendo prata (DLC-Ag) apresentaram a maior eficiência protetiva (19%). O conhecimento gerado neste trabalho foi utilizado para realização de um estudo de caso para a aplicação de filmes em peças de satélite. Todos os requisitos necessários para a aplicação dos filmes em ambiente espacial foram atendidos e assim as amostras foram aprovadas para ensaios em condições que simulam a aplicação espacial e na conformação que serão utilizados. As peças foram testadas extensivamente, porém nenhum dano foi observado na superfície do filme.

ANALYTICAL TRIBOCHEMISTRY: A STUDY OF TRIBOLOGICAL PARAMETERS DEPENDENCY WITH CARBON-BASED COATINGS SURFACE MODIFICATION

ABSTRACT

Tribological studies helps to control the friction and wear behavior increasing the lifetime of a device, or contributing to development of increasingly durable materials and suitable to the use conditions. In this thesis have been studied DLC films on the basis of their measurement environment and hydrogenation. The term "analytical tribochemistry" was proposed for the first time, as being the study involving to obtain the structural and chemical composition of the material information before and after the tribological tests, to improve the interpretation of the mechanisms involved in the tribological processes. The factorial planning and Analysis of Variance (ANOVA) were used to identify the most important factors in the friction and wear behavior. Response Surface Methodology (RSM) was used to generated tribological maps of the coatings. The tribological maps were validated by comparing then with experimental values constructed maps. Diamond nanoparticles were added to the DLC films for structural reinforcement. Nanoparticles with 4 nm diameter and 0.5 g/L concentration, presented better tribological properties. DLC films with diamond nanoparticles presented low friction and wear rate in vacuum for 10 N loads. Silver nanoparticles were added to DLC films to increase their corrosion resistance and to protect de titanium alloy (Ti6Al4V) surface. The DLC films shows to protect the Ti6Al4V surface of the corrosion and the DLC films containing silver nanoparticles (DLC-Ag) presented high corrosion protective efficiency, about 19%. The knowledge generated in this work was used to carry out a case study for DLC films application on satellite parts. All the requirements necessary for the film application in space environment have been met and thus the specimens covered with DLC were approved for trials in conditions that simulate the spatial conformation and use conditions. The specimens were extensively tested and no damage was observed on to the film surface.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Diagrama de fases ternário proposto por Jacob e Moller..... 7
- Figura 2.2 - Coeficiente de atrito, entre uma placa de aço Z100CD17 (440C) recoberta com filme de DLC e um pino do mesmo aço, no regime estacionário em função da concentração de hidrogênio do filme de DLC em ultra-alto vácuo. Os ensaios foram realizados no modo recíproco linear com velocidade de 1 mm/s e pressão de Hertz máxima de 500 GPa por 500 ciclos..... 8
- Figura 2.3 - (a) Desenho esquemático do ensaio típico de esclerometria e trilha gerada em ensaio de esclerometria com: (b) carga constante e (c) carga progressiva..... 13
- Figura 2.4 - Gráfico de coeficiente de atrito em função da dose de oxigênio adsorvido entre duas superfícies de tungstênio. Pressão: 3×10^{-8} Pa 19
- Figura 2.5 - Gráfico do coeficiente de atrito e da corrente em função do potencial aplicado entre uma placa de aço AISI 430 e um pino de óxido de alumínio em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M. 20
- Figura 2.6 - Configuração experimental para ensaio de polarização potencioestática. ET: Eletrodo de Trabalho, ER: Eletrodo de referência e CE: contra eletrodo..... 21
- Figura 2.7 - Gráfico do potencial em função do log da densidade de corrente para corrosão passiva. 22
- Figura 2.8 - Estrutura da dupla camada elétrica..... 24
- Figura 2.9 - Gráfico do potencial em função do tempo de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO₃. Curva 1: 1,5 horas; curva 2: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas. 25
- Figura 2.10 - Gráfico da variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio. ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado. 26
- Figura 2.11 - Representação esquemática da extrapolação das curvas de Tafel. 28

Figura 2.12 - Representação esquemática dos modos de simetria (a) E_{2g} e (b) A_{1g} referentes ao aparecimento das bandas G e D, respectivamente, no espectro Raman.....	30
Figura 2.13 - Comparação entre os espectros Raman típicos de materiais carbonosos.....	31
Figura 2.14 - Exemplo de cálculo de hidrogenação de um filme de DLC utilizando espectroscopia Raman. (a) Cálculo da inclinação da linha de base do espectro Raman. (b) Cálculo da intensidade da banda G a partir do espectro sem background. (c) Aplicação dos valores na fórmula, a multiplicação do fator $m/I(G)$ por 10.000 é para converter $I(G)$ de cm^{-1} para μm^{-1}	33
Figura 2.15 - Espectros Raman mostrando o aumento da fotoluminescência em função do aumento da porcentagem de hidrogênio.	34
Figura 2.16 - Representação geométrica do planejamento fatorial 22.	37
Figura 2.17 - Representação geométrica do planejamento fatorial 23.	39
Figura 2.18 - Representação geométrica dos efeitos principais e das interações para o planejamento fatorial do tipo 2^3 . (a) Efeitos principais, (b) Interação entre dois fatores, (c) Interação entre os três fatores. .	41
Figura 2.19 - Figura mostrando a tabela de resultados da análise de uma variância. Circulado em verde alguns parâmetros significativos (com $Prob>F$ menor que 0,0500). Circulado em vermelho tracejado estão os fatores não significativos e na parte inferior, em azul, estão os comentários da análise que ajuda na interpretação dos mesmos.....	45
Figura 3.1 - (a) Diagrama esquemático do sistema de deposição dos filmes de DLC. Bm é a bomba mecânica, Bd é a bomba difusora. A, B e C são válvulas conectoras entre a câmara de deposição e as bombas mecânica e difusora e D é a válvula de escape da câmara de deposição (b) Fotografia da câmara de deposição.	51
Figura 3.2 - Diagrama esquemático mostrando o filme de DLC obtido com gradiente de concentração de hidrogênio.	53
Figura 3.3 - Imagens fotográficas de (a) Tribômetro utilizado para realização de ensaios de atrito e desgaste e esclerometria em atmosfera ambiente e imerso em líquidos e (b) Tribômetro utilizado para realização de ensaios em atmosferas com alta umidade e em vácuo.....	55

- Figura 3.4 - Desenho esquemático da célula de tribocorrosão mostrando o Potenciostato, o Eletrodo de Referência (ER), o Eletrodo de Trabalho (ET) e o Contra-Eletrodo (CE)..... 60
- Figura 3.5 - Imagens fotográficas do sistema utilizado para os ensaios de tribocorrosão em (a) mostrando o Eletrodo de Referência (ER) Ag/AgCL utilizado, o Contra Eletrodo (CE), (b) o Eletrodo de Trabalho (ET) que é a amostra analisada e (c) o potenciostato... 61
- Figura 3.6 - (a) Câmara de deposição utilizada no processo de escalonamento para aplicação de filmes de DLC em peças de satélite. (b) visão interna através de uma das janelas da câmara mostrando o plasma envolvendo todos os pinos durante o processo de deposição. ... 64
- Figura 3.7 - Desenho esquemático do porta amostras, mostrando a posição do corpo testemunha e também das peças que foram posicionadas a uma distância mínima de 4,0 cm, umas das outras. 65
- Figura 3.8 - Porta amostra contendo (a) peças para uso em satélite antes da deposição dos filmes de DLC. (b) peças para use em satélite após a deposição dos filmes de DLC..... 66
- Figura 3.9 - Documento contendo uma tabela com todas as peças que receberam o filme de DLCMH(HE) nesse estudo. (a) e (c) mostram onde as peças com DLC são aplicadas e em (c) duas peças recobertas com o filme de DLCMH(HE). 68
- Figura 4.1 - Espectro de espalhamento Raman, obtido com $\lambda = 514$ nm, dos filmes de DLCMH. Em preto o filme crescido com hexano com fonte DC pulsada (DLCMH(HE)) e em vermelho o filme crescido com metano com fonte r.f. (DLCMH(ME)). 70
- Figura 4.2 - Coeficiente de atrito em função do tempo para dois filmes de DLCMH. DLCMH(HE) é o filme crescido com hexano com fonte DC pulsada e DLCMH(ME) o filme crescido com metano com fonte r.f. A carga utilizada foi de 2,5N e a velocidade 2,5 mm/s. 71
- Figura 4.3 - Efeito da carga aplicada e da velocidade no comportamento de atrito para o par Ti6Al4V DLC em atmosfera ambiente UR 40%. 72
- Figura 4.4 - Efeito da carga aplicada e da velocidade no comportamento de atrito para o par Ti6Al4V DLC em vácuo. 73
- Figura 4.5 - Efeito da carga aplicada e da composição do filme no comportamento de desgaste da esfera de titânio contra o filme de DLCPH(ME) em atmosfera ambiente e em vácuo ($v = 5,5$ mm/s).74

Figura 4.6 - Efeito da carga aplicada e da composição do filme no comportamento de desgaste da esfera de titânio contra o filme de DLCMH(HE) em atmosfera ambiente e em vácuo com velocidade média de 5,5 mm/s.....	75
Figura 4.7 - (a) Mapa de atrito para o par Ti6Al4V/DLCPH(ME) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para o atrito em função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente 40% UR.	76
Figura 4.8 - (a) Mapa de desgaste para a esfera de liga de titânio contra o filme de DLCPH(ME) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para a taxa de desgaste em função da carga e da velocidade.	78
Figura 4.9 - (a) Mapa de atrito para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para o atrito em função da carga e da velocidade.....	79
Figura 4.10 - (a) Mapa de desgaste para a esfera de liga de titânio contra o filme de DLCMH(HE) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para a taxa de desgaste em função da carga e da velocidade.	81
Figura 4.11 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em vácuo.	82
Figura 4.12 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em vácuo.	83
Figura 4.13 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida UR ~40%.....	84
Figura 4.14 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida 40% UR.	85
Figura 4.15 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida 80% UR.	86
Figura 4.16 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida 80% UR.	87
Figura 4.17 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) imerso em água.	88
Figura 4.18 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) imerso em água.	89

Figura 4.19 - Representação do menisco formado no contato entre a esfera e a placa durante o ensaio de atrito e desgaste em atmosfera úmida [70].	89
Figura 4.20 - Espectro de espalhamento Raman sem fotoluminescência e imagem topográfica obtida por perfilometria óptica do (a) filme de DLCMH(HE) e DLC-D com partículas de (b) 4 nm, (c) 250 nm e (d) 500 nm.	91
Figura 4.21 - Coeficiente de atrito dos filmes de (a) DLC e DLC-D com partículas de (b) 4nm, (c) 250 nm e (d) 500 nm em atmosfera ambiente.	94
Figura 4.22 - Mapa de atrito para o filme de DLCMH(HE) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.	95
Figura 4.23 - Mapa de atrito para o filme de DLC-D (partículas de 4nm) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.	96
Figura 4.24 - Mapa de atrito para o filme de DLC-D (partículas de 250 nm) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.	97
Figura 4.25 - Mapa de atrito para o filme de DLC-D (partículas de 500 nm) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.	98
Figura 4.26 - Carga crítica em função da concentração de nanopartículas de diamante dispersas no hexano.	100
Figura 4.27 - Efeito da velocidade e da concentração de nanopartículas de diamante no hexano no coeficiente de atrito em função da carga normal aplicada em atmosfera ambiente.	101
Figura 4.28 - Gráfico de coeficiente de atrito versus velocidade e concentração de nanopartículas em função da carga normal aplicada em vácuo em filmes de DLC.	102
Figura 4.29 - Gráfico de taxa de desgaste versus velocidade e concentração de nanopartículas em função da carga normal aplicada em atmosfera ambiente em filmes de DLC.	103
Figura 4.30 - Gráfico de taxa de desgaste versus velocidade e concentração de nanopartículas de diamante no hexano em função da carga normal aplicada em atmosfera de vácuo de 10^{-3} Pa em filmes de DLC.	104
Figura 4.31 - Gráficos de atrito em função do tempo para o filme de DLCMH(HE) para o teste com (a) velocidade de 1 mm/s e cargas	

de 1 N e 10 N e (b) velocidade de 10 mm/s e cargas de 1 N e 10 N.	105
Figura 4.32 - Espectro Raman e hidrogenação dos filmes de DLC obtidos utilizando metano, hexano e hexano contendo nanopartículas de prata como precursor.	107
Figura 4.33 - (a) Microscopia eletrônica de varredura (aumento de 50.000 vezes) e (b) espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do filme de DLC crescido utilizando hexano contendo nanopartículas de prata como precursor.	108
Figura 4.34 - Imagem da trilha e valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLCPH(ME).	108
Figura 4.35 - Imagem da trilha e valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLCPH(HE).	109
Figura 4.36 - Imagem da trilha e valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLC-Ag.	110
Figura 4.37 - Gráfico do potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras de liga titânio (Ti6Al4V) sem recobrimento e recoberto com três diferentes filmes de DLCPH(ME), DLCPH(HE) e DLC-Ag.	111
Figura 4.38 - Imagens fotográficas da superfície das placas submetidas à polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV.....	112
Figura 4.39 - Curvas potenciodinâmicas obtidas a partir dos ensaios de polarização eletroquímica sem atrito.	113
Figura 4.40 - Extrapolação das curvas de Tafel utilizadas para a obtenção do E_{corr} e da I_{corr} para os ensaios de polarização eletroquímica...	114
Figura 4.41 - Densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) obtida por extrapolação da curva de Tafel dos ensaios de polarização eletroquímica.	115
Figura 4.42 - Potencial de corrosão E_{corr} obtidos a partir da extrapolação das curvas de Tafel obtidas no ensaio de polarização eletroquímica.	116
Figura 4.43 - (a) Imagens fotográficas obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (b) 50 vezes e (c) 8000 vezes da superfície da liga de titânio após o ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV.....	117
Figura 4.44 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio; (b) imagem 3D do perfil	

da trilha da liga de titânio e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	118
Figura 4.45 - a) Imagem fotográfica da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) após ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica; (b) imagem obtida por perfilometria óptica do maior ponto de corrosão observado na superfície da amostra e (c) perfil do ponto de corrosão demonstrando sua maior largura e profundidade.	118
Figura 4.46 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME); (b) imagem 3D do perfil da trilha e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	119
Figura 4.47 - a) Imagem fotográfica da superfície da amostra. E imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (b) 50 vezes e (c) 500 vezes da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) após o ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica de -250 mV ate +250 mV.....	120
Figura 4.48 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME); (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	120
Figura 4.49 - a) Imagem fotográfica da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag após ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica; (b) imagem obtida por perfilometria óptica do ponto de corrosão observado na superfície da amostra e (c) perfil do ponto de corrosão demonstrando sua maior largura e profundidade.	121
Figura 4.50 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag; (b) imagem 3D do perfil da trilha e o volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	121
Figura 4.51 - Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de atrito e desgaste com polarização eletroquímica.	122
Figura 4.52 - Curvas de Polarização potenciodinâmica obtidas a partir dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica.....	123
Figura 4.53 - Extrapolação das curvas de Tafel utilizadas para a obtenção do E_{corr} e da I_{corr} par os ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica.....	124

Figura 4.54 - Densidade de corrente de corrosão (icorr) obtida por extrapolação da curva de Tafel dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica.....	125
Figura 4.55 - Potencial de corrosão E _{corr} obtidos a partir da curva de Tafel obtidas no ensaio de polarização eletroquímica.....	126
Figura 4.56 - Imagens fotográficas da superfície das placas submetidas ao ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V. ..	127
Figura 4.57 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	127
Figura 4.58 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) (b) imagem 3D do perfil da trilha e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	128
Figura 4.59 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(HE) (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	128
Figura 4.60 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.	129
Figura 4.61 - Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de atrito com potencial constante em +1 V.	129
Figura 4.62 - Imagens fotográficas da superfície das placas submetidas ao ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo.	130
Figura 4.63 - (a) Perfil da trilha obtida para a liga de titânio no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.....	131
Figura 4.64 - (a) Perfil da trilha obtida para a liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.....	131

- Figura 4.65 - (a) Perfil da trilha para a liga de titânio recoberta com o filme de DLCMH(HE) obtida no ensaio atrito e desgaste em ambiente corrosivo (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste..... 132
- Figura 4.66 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo para o filme de DLC-Ag (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste. 132
- Figura 4.67 - Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de atrito e desgaste em ambiente corrosivo. 133
- Figura 4.68 - Taxa de desgaste para o titânio sem recobrimento em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo. 134
- Figura 4.69 - Taxa de desgaste do filme de DLCPH(ME) em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo. 135
- Figura 4.70 - Taxa de desgaste do filme de DLCMH(HE) em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo onde nenhuma tensão é imposta. 136
- Figura 4.71 - Taxa de desgaste do filme de DLC-Ag em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo onde nenhuma tensão é imposta..... 137
- Figura 4.72 - Imagens fotográficas das amostras posicionadas no porta amostras antes de serem levadas à câmara para a deposição do filme de DLC. (a) Spherical Bearing Spacer to Inner Ring - Lower Sag Hinge, (b) Locked Pin e (c) Pulley Fixing Bolt. 138
- Figura 4.73 - Imagens fotográficas dos parafusos “Pulley Fixing Bolt” utilizados em dobradiça de painel solar (a) antes e (b) após a deposição.. 139
- Figura 4.74 - Espectro Raman de filmes de DLC obtidos para os lotes obtidos no estudo de caso para aplicação em peças de satélite. 140
- Figura 4.75 - Desenho esquemático do sistema de abertura de uma painel solar, para satélites, mostrando as peças recobertas com DLC. 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resumo das principais técnicas de deposição e algumas características apresentadas pelos filmes de DLC.....	10
Tabela 2.2 - Matriz de experimento para o planejamento fatorial 2^3 .	39
Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLCPH(ME).....	52
Tabela 3.2 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLCMH(ME) utilizando fonte de r.f.	52
Tabela 3.3 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLCMH(HE) com alta porcentagem de Hidrogênio utilizando fonte DC pulsada.	53
Tabela 3.4 - Parâmetros tribológicos utilizados para o estudo do efeito da composição dos filmes de DLC em seu comportamento tribológico.	58
Tabela 3.5 - Parâmetros tribológicos utilizados para o estudo do efeito da umidade ambiente no comportamento tribológico dos filmes de DLC	59
Tabela 3.6 - Parâmetros dos ensaios realizados para o estudo do efeito da composição do filme de DLC em sua resistência à tribocorrosão.	62
Tabela 3.7 - Parâmetros de deposição do filme de DLC depositado em peças de satélite.....	66
Tabela 4.1 - Resumo dos resultados obtidos por espectroscopia Raman dos filmes de DLCMH(HE) e DLC-D Os resultados foram obtidos como uma média de 5 amostras.....	92
Tabela 4.2 - Rugosidade média (média aritmética entre 5 amostras) da superfície dos filmes de DLC e DLC-D.....	92
Tabela 4.3 - Carga crítica (média aritmética entre 3 amostras) obtida em ensaios de esclerometria nos filmes de DLC e DLC-D.	93
Tabela 4.4 - Eficiência protetiva dos filmes de DLC para os ensaios de polarização eletroquímica.	115
Tabela 4.5 - Eficiência protetiva dos filmes de DLC para os ensaios de atrito com polarização eletroquímica.....	125
Tabela 4.6 - Resultado da avaliação dos corpos de prova para cada lote obtidos no estudo de caso para aplicação em peças de satélite.	140

Tabela 4.7 - Resultados obtidos em diferentes condições na abertura do painel utilizando em satélites. Resultados cedidos pela empresa FIBRA-FORTE.	143
--	-----



SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO	1
1.1 -	Objetivo	3
1.1 -	Estrutura da tese	3
2 -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 -	Lubrificantes sólidos	5
2.2 -	Estudo da composição dos filmes de DLC	7
2.3 -	Técnicas de deposição de filmes de DLC	9
2.4 -	Estudo da aderência.....	11
2.5 -	Tribocorrosão	14
2.5.1 -	Corrosão e passividade dos materiais.....	18
2.5.2 -	Circuito de potencial aberto (OCP).....	23
2.5.3 -	Análise e extrapolação da curva de Tafel.....	27
2.6 -	Técnicas de análise estrutural e química	29
2.6.1 -	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	29
2.6.2 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
2.7 -	Planejamento de experimento	35
2.7.1 -	Planejamento fatorial	36
2.7.2 -	Análise de variância - ANOVA.....	42
2.7.3 -	Metodologia da superfície de resposta (MSR).....	46
3 -	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
3.1 -	Preparação das amostras e deposição dos filmes de DLC	49
3.2 -	Estudos tribológicos	54
3.2.1 -	Estudo do efeito da composição do filme no atrito e no desgaste.....	56



3.2.2 -	Estudo do efeito da umidade ambiente	59
3.2.3 -	Estudo do efeito da composição do filme na resistência à tribocorrosão.....	59
3.3 -	Caracterizações complementares	62
3.4 -	Estudo de caso para aplicação de filmes de DLC em peças de satélite	63
4 -	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 -	Estudo do efeito da composição do filme de DLC	69
4.1.1 -	Filmes Crescidos com Precursores Diferentes	69
4.1.2 -	Estudo do efeito da hidrogenação do filme no comportamento de atrito e desgaste dos filmes de DLC por meio de planejamento fatorial.....	71
4.1.3 -	Estudo do efeito da umidade no comportamento de atrito e do desgaste de filmes de DLCMH(HE) por meio de planejamento fatorial.	81
4.1.4 -	Estudo do efeito da adição de nanopartículas de diamante no filme de DLCMH(HE)	90
4.1.4.1 -	Efeito da concentração de nanopartículas de diamante no filme de DLC (DLC-D) visando aplicação espacial.....	90
4.1.4.2 -	Efeito da concentração de nanopartículas de diamante no filme de DLC (DLC-D) visando aplicação espacial.....	99
4.2 -	Efeito da composição na proteção contra tribocorrosão.....	107
4.2.1 -	Medida do potencial de circuito aberto (OCP).....	110
4.2.2 -	Polarização eletroquímica	111
4.2.3 -	Polarização eletroquímica com atrito e desgaste	116
4.2.4 -	Atrito e desgaste em potencial constante (+1 V)	126
4.2.5 -	Atrito e desgaste em ambiente corrosivo	130
4.3 -	Estudo de caso para aplicação de filmes de DLCMH(HE) em peças de satélite	138
5 -	CONCLUSÕES	145



5.1 -	Estudo do efeito da composição do filme de DLC por meio de planejamento fatorial.	145
5.2 -	Estudo do efeito da umidade no comportamento de atrito e do desgaste de filmes de DLCMH(HE) por meio de planejamento fatorial.	146
5.3 -	Efeito da composição na proteção contra tribocorrosão.....	146
5.4 -	Escalonamento para produção de peças de satélite	147
6 -	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	149
7 -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
	ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	159
A.1 -	Produção científica	159
A.1.1 -	Artigos Publicados em Periódicos	159
A.1.2 -	Trabalhos Apresentados em Congressos	159
A.2 -	Produção científica decorrente de cooperação	159
A.2.1 -	Artigos Publicados em Periódicos	159
A.2.2 -	Trabalhos Apresentados em Congressos	160
	ANEXO B - MENÇÃO HONROSA	162
	ANEXO C - CO-ORIENTAÇÃO CONCLUÍDA.....	163





1 - INTRODUÇÃO

Apesar do enorme progresso realizado pela Ciência e Engenharia de Materiais nos últimos anos, ainda permanecem grandes desafios tecnológicos no desenvolvimento de materiais ainda mais sofisticados e especializados e, ao mesmo tempo, ecologicamente sustentáveis e de baixo custo. Existe uma grande demanda por materiais leves, duráveis e resistentes a: ambientes corrosivos; altas temperaturas e esforços mecânicos. Estes materiais são estudados para aplicações diversas que vão desde próteses biocompatíveis até peças de satélites.

Juntamente com esse desafio, existe a necessidade de conhecer e controlar o comportamento de atrito e desgaste desses materiais. A tribologia, ciência que estuda o comportamento de atrito e desgaste de materiais em contato e em movimento relativo, é uma ferramenta poderosa para o estudo do comportamento do material em função da carga aplicada, do material utilizado como contra corpo e do ambiente de medida (como por exemplo: atmosfera ambiente, gases inertes ou em alto-vácuo; diferentes temperaturas; ambiente quimicamente agressivo). Estes fenômenos têm sido extensivamente estudados, pois, ao contrário do que diz o senso comum, o atrito não é uma propriedade intrínseca do material e sim uma resposta da interação do material com o meio e com os contatos existentes. Assim, o atrito dependerá de diversos fatores, tais como rugosidade da superfície, velocidade do deslizamento, pressão de contato e composição do ambiente onde os materiais estão inseridos. Dessa forma, evidencia-se a necessidade no aprofundamento dos estudos tribológicos para o melhor entendimento dos fenômenos que controlam o comportamento de atrito e desgaste dos materiais.

Dentro dessa perspectiva de desenvolvimento de materiais, os filmes finos, principalmente os carbonosos, tais como, o DLC (*Diamond-Like Carbon*), tem se mostrado promissores para diversas aplicações. Além de suas excelentes propriedades químicas e mecânicas, com conhecimento das técnicas de



deposição é possível controlar a hidrogenação desses filmes e também adicionar elementos químicos em sua estrutura. Dessa forma, torna-se cada vez mais necessário desenvolver meios científicos e tecnológicos inéditos para estudar os mecanismos envolvidos nos fenômenos de superfície e de interface que influenciam diretamente nos fenômenos tribológicos.

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para a identificação da composição e da qualidade estrutural dos filmes. O coeficiente de atrito foi relacionado com a composição do filme e com as condições do ambiente de medida. Essa correlação ajudou a entender o efeito da hidrogenação do filme em seu comportamento tribológico. A perfilometria óptica foi utilizada para medir a espessura e a rugosidade dos filmes, bem como para quantificar o desgaste nas esferas (contra corpo) e nos filmes, em função dos demais parâmetros de análise.

Ferramentas estatísticas, definidas como planejamento de experimentos, foram utilizadas para auxiliar esses estudos. O planejamento de experimentos permitiu ampliar o conhecimento, no que se refere à inter-relação dos fatores que afetam o atrito, e também ajudou a identificar os mais importantes. Atualmente grande parte dos estudos em tribologia é puramente experimental e consiste em variar um parâmetro por vez e manter os outros constantes, medindo assim a influência de cada parâmetro. Esse modelo requer um número muito grande de experimentos, ignora as interações entre os parâmetros de medida e pode levar a conclusões incompletas ou erradas. O uso do planejamento de experimentos para estudos tribológicos é inédito e se mostrou útil para descrever os parâmetros que mais afetam o comportamento tribológico dos filmes e também para a construção de mapas tribológicos.



1.1 - Objetivo

Este trabalho tem como objetivo, estudar os fenômenos triboquímicos envolvidos nas respostas tribológicas de filmes finos de DLC, aproveitando toda a experiência já adquirida pelo grupo DIMARE, em crescimento e estudo das propriedades de filmes de carbono [1-14]. Esse estudo foi realizado por meio de estudos tribológicos, triboquímicos e estatísticos (através do planejamento de experimentos).

1.1 - Estrutura da tese

A presente tese está dividida em sete capítulos e encontra-se estruturada da seguinte forma:

No Capítulo 2 é apresentada a definição de Triboquímica Analítica juntamente com uma revisão bibliográfica sobre lubrificação sólida e sobre os conceitos relacionados ao efeito da composição dos filmes de DLC. São apresentadas as principais técnicas de deposição, de medida de adesão e de análise estrutural dos filmes. É apresentada também uma revisão sobre o uso do planejamento de experimento nos estudos tribológicos. Neste contexto é apresentada a fundamentação teórica utilizada para a obtenção dos mapas tribológicos. Os fundamentos teóricos sobre o estudo de corrosão, que foram utilizados, também estão apresentados nesse capítulo.

No Capítulo 3 são descritas as técnicas utilizadas para a deposição dos diferentes filmes de DLC. Este capítulo trata também dos parâmetros de medida utilizados nos ensaios de atrito e desgaste bem como os fatores escolhidos para o estudo utilizando o planejamento de experimentos. São descritos os parâmetros utilizados para a análise de resistência à tribocorrosão dos filmes de DLC.

Nesse capítulo é descrito também o desenvolvido do processo de deposição e de análise tribológica dos filmes obtidos de forma que atendessem os



requerimentos exigidos para a aplicação espacial e em maior escala. Esse desenvolvimento faz parte do Programa Interno em Desenvolvimento de Tecnologias Críticas (PTCR) que visa o desenvolvimento das tecnologias prioritárias ou inovadoras para as missões espaciais do INPE.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados dos vários estudos tribológicos realizados em ambientes diferentes para os filmes obtidos. São mostrados quais fatores mais influenciam no atrito e no desgaste desses filmes em função da composição e da atmosfera ambiente. Os resultados mostram a variação do comportamento tribológico dos filmes de DLC em função do ambiente, demonstrando que para cada aplicação é necessário que sejam feitos estudos adequados para definir qual o tipo de filme irá atender os requerimentos exigidos. Também são apresentados os resultados de tribocorrosão de filmes de DLC com diferentes composições.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões com o sumário dos principais resultados obtidos na tese. No Capítulo 6 são apresentadas algumas sugestões de trabalhos futuros baseado no conhecimento adquirido nesse trabalho. A seguir, tem-se a lista de Referências Bibliográficas completas dos trabalhos utilizados como material de apoio no desenvolvimento desta tese.

No Anexo A é apresentada a produção científica deste trabalho e também das cooperações decorrentes.



2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A palavra tribologia vem do grego Τριβο (*tribo* - esfregar) e Λογος (*logos* - estudo) e é definida como a ciência e tecnologia que se dedica ao estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação entre duas superfícies em contato e em movimento relativo. Assim, reúne os conhecimentos adquiridos na física, na química, na mecânica e na ciência dos materiais para explicar e prever a causa e o efeito de transformações que ocorrem nos materiais devido ao contato em sistemas mecânicos. Triboquímica é um braço da química que estuda as mudanças químicas e físico-químicas de um material devido à influência de energia mecânica [15].

Nesta tese propõe-se, pela primeira vez, o termo triboquímica analítica como sendo o estudo que envolve a obtenção das informações sobre composição química, e estrutural do material antes e depois dos ensaios tribológicos com o objetivo de melhorar a interpretação dos mecanismos envolvidos nos processos tribológicos.

Dentro das necessidades de desenvolvimento científico na área de lubrificantes sólidos, a triboquímica analítica é uma ferramenta importante que pode ser utilizada tanto para qualificação de novos materiais quanto para interpretação dos mecanismos envolvidos nas reações triboquímicas e assim, indicar quais parâmetros e propriedades mais influenciam nas respostas tribológicas de um determinado tribossistema. Estão descritos abaixo alguns conceitos e técnicas que foram fundamentais para o desenvolvimento deste estudo triboquímico dos filmes de DLC.

2.1 - Lubrificantes sólidos

Na maioria das aplicações tribológicas líquidos ou graxas lubrificantes são usados para diminuir o atrito e o desgaste. Quando as condições de trabalho se tornam muito severas, isto é, temperaturas muito altas ou muito baixas, ambiente de vácuo, presença de radiação ou pressão de contato extrema, os



recobrimentos de lubrificantes sólidos se tornam uma escolha promissora para reduzir o desgaste e o atrito [16]. Artigos publicados em jornal técnico sobre o uso de lubrificantes sólidos aparecem em meados de 1940 e a partir daí vários artigos tem sido publicados bem como o bissulfeto de molibdênio MoS_2 e atualmente filmes de DLC [17-19]. A lubrificação sólida tem sido um importante desafio para a área de novos materiais, com grandes possibilidades de aplicações na área espacial, automotiva, têxtil e alimentícia [20]. O objetivo é obter produtos cada vez mais duradouros e com coeficientes de atrito cada vez mais baixos. Filmes mais aderentes e mais resistentes a gradientes térmicos e atmosferas agressivas para serem utilizados em diversas aplicações desde ambientes de alto vácuo até ambientes onde a contaminação é fator indesejável [21]. Para isso têm sido desenvolvidos filmes finos com nanomateriais para reforço estrutural mantendo a propriedade de lubrificantes sólidos para melhorar o comportamento de atrito e desgaste desses materiais.

Juntamente com o desenvolvimento de novos materiais o estudo e a interpretação dos fenômenos tribológicos relativos a esses filmes também tem se desenvolvido. Atualmente existem algumas discrepâncias na interpretação dos fenômenos envolvidos nos processos de atrito e desgaste desses filmes. Alguns trabalhos relacionam os fenômenos à transferência de terceiro-corpo (quaisquer materiais que possam estar presentes na interface dos corpos como, por exemplo: fragmentos de desgaste, lubrificantes e partículas sólidas) [22], à composição química da superfície [23] e na correlação entre os parâmetros de medida (velocidade e carga) e os valores de coeficiente de atrito obtidos [24]. Assim, muitos artigos têm sido publicados com contribuições científicas pontuais, ou seja, apresentam resultados de um problema e uma solução sem ver o efeito como um todo. Desta forma, resultados que propiciem aplicações científicas e também tecnológicas podem ser produzidos durante os estudos tribológicos auxiliados por ferramentas estatísticas que podem ajudar a detectar quais fatores mais influenciam no atrito e no desgaste levando a falhas irreparáveis.



2.2 - Estudo da composição dos filmes de DLC

DLC descreve uma variedade de materiais de carbono amorfo, alguns contendo porcentagem atômica de hidrogênio de aproximadamente 50% (a-C:H) e outros contendo menos de 1% de hidrogênio (a-C), produzidos por uma grande variedade de metodologias dos quais a Deposição Física de Vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*) e a Deposição química de vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) são as mais utilizadas. As propriedades do filme de DLC dependem fortemente da porcentagem de hidrogênio e da razão de carbono sp^3/sp^2 [25], como mostra a Figura 2.1, e estas dependem dos parâmetros e das técnicas de deposição [26-28].

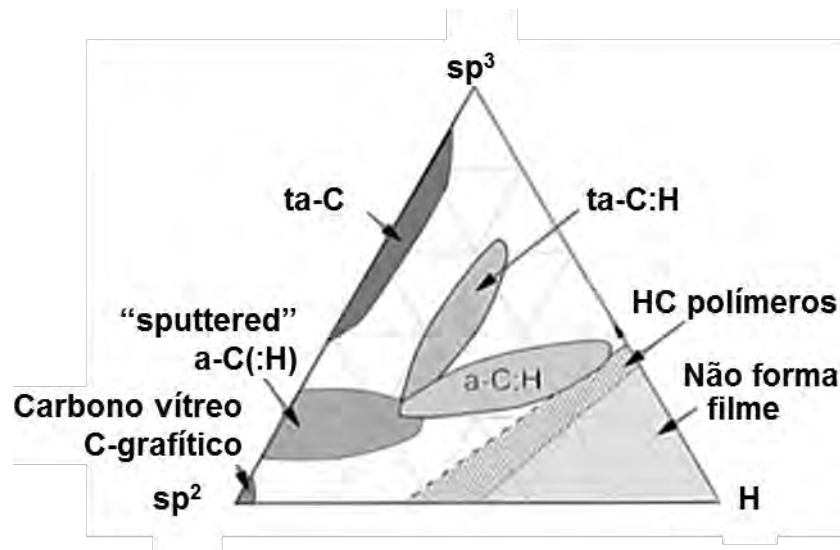


Figura 2.1 - Diagrama de fases ternário proposto por Jacob e Moller.

Fonte: Adaptada de [25].

Assim, o comportamento tribológico do filme de DLC é fortemente influenciado pelas condições de deposição, pelas condições do tribossistema (força, velocidade, par tribológico e etc.) e pela atmosfera durante a operação [29]. Em atmosfera espacial onde o ambiente é de ultra alto vácuo (*UHV- Ultra High Vacuum* - abaixo de 10^{-8} torr) o coeficiente de atrito depende fortemente da concentração de hidrogênio do filme [30], como mostra a Figura 2.2.

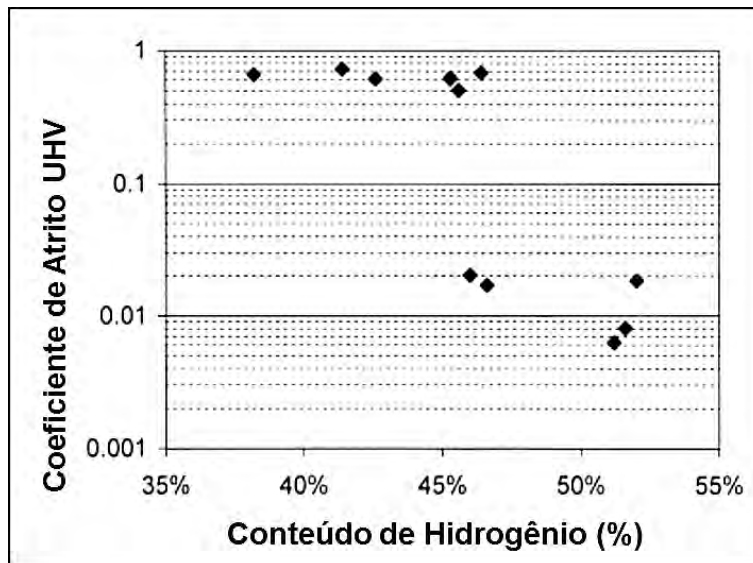


Figura 2.2 - Coeficiente de atrito, entre uma placa de aço Z100CD17 (440C) recoberta com filme de DLC e um pino do mesmo aço, no regime estacionário em função da concentração de hidrogênio do filme de DLC em ultra-alto vácuo. Os ensaios foram realizados no modo recíproco linear com velocidade de 1 mm/s e pressão de Hertz máxima de 500 GPa por 500 ciclos.

Fonte: Adaptada de [30].

Conforme pode ser visto na Figura 2.2, quando a hidrogenação do filme atinge valores acima de 45% o coeficiente de atrito diminui significativamente, o autor relata que o recobrimento dos pinos com filme de DLC não alterou os valores de coeficiente de atrito no estado estacionário. Essa redução no coeficiente de atrito em alto vácuo possui interpretações divergentes que vão desde a formação de um terceiro corpo até um efeito de repulsão entre as superfícies hidrogenadas. Essa discrepância nas interpretações dos fenômenos envolvidos nos processos de atrito e desgaste também pode ser observada em trabalhos que relacionam a variação do coeficiente de atrito a processos de transferência de terceiro corpo [22], à composição química da superfície [23] e à correlação entre os parâmetros de medida (velocidade e carga) e os valores de coeficiente de atrito obtidos [24].

Além da hidrogenação do filme, a adição de nanopartículas em filmes de DLC tem sido também extensivamente estudada. Alguns autores relatam que a



incorporação de partículas metálicas nos filmes de DLC aumenta a resistência à corrosão, mas promovem a grafitação do carbono amorfo em torno delas devido à atividade catalítica [31-39] e que a adição de nanopartículas de diamante no filme de DLC aumenta a resistência do filme à corrosão eletroquímica [35].

2.3 - Técnicas de deposição de filmes de DLC

É de conhecimento da comunidade de pesquisadores de recobrimentos protetores à base de carbono que as propriedades dos filmes de DLC são dependentes dos processos de deposição. Dessa forma, diversas técnicas de deposição têm sido desenvolvidas a fim de se obter maior controle das propriedades dos filmes, produzir filmes com novas propriedades e também reduzir custos. A estrutura do DLC, ou seja, o conteúdo em configurações sp^2 e sp^3 , bem como o conteúdo em H dos revestimentos, depende em grande escala da técnica utilizada para a deposição do filme, da energia dos íons de C incidentes e da presença ou não de um gás precursor.

A Tabela 2.1 resume as características das principais técnicas de deposição mais utilizadas atualmente em função das características dos filmes obtidos.



Tabela 2.1 - Resumo das principais técnicas de deposição e algumas características apresentadas pelos filmes de DLC.

Técnicas de Deposição	Descrição	Taxa Média de Deposição (mm.s ⁻¹)	Algumas Características Apresentadas
High power impulse magnetron sputtering (PVD-HiPIMS)	Plasma com alta taxa de ionização e pulverização do alvo, gerado por alta densidade de corrente	8,3x10 ⁻⁸ à 1,7x10 ⁻⁶	Permite deposição de DLC com camadas ou partículas metálicas
Deposição por laser pulsado (PVD-PLD)	Evaporação realizada através da sublimação do alvo através de pulsos de laser altamente energético	2,5x10 ⁻⁶ à 5,0x10 ⁻⁶	Alta taxa de sp ³ no filme Filmes com alta dureza
Arco Catódico (FCA)	Íons energéticos de C produzidos por uma descarga em arco entre o catodo e o ânodo aterrado	0,1 à 1,0	Alta taxa de sp ³ no filme a-C Alta tensão residual (stress) Baixa taxa de deposição
Feixe de íons (IBAD)	Feixe de íons/ átomos de C produzidos a partir de um alvo de grafite ou uma fonte de gás e são acelerados até o substrato	0,1 à 1,0	Baixa taxa de deposição a-C:H
Ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR-CVD)	Íons de hidrocarbonetos produzidos por decomposição de um gás precursor na presença de um plasma em ressonância ciclotrônica de elétrons	1,0 à 10,0	Alta taxa de deposição Baixa temperatura Filmes de alta qualidade a-C:H Alto custo do equipamento
PVD Magnetron sputtering	Partículas arrancadas de um alvo de grafite por íons de um plasma são depositadas no substrato	1,0 à 10,0	a-C Filmes com alta dureza (~30 Gpa)
Deposição química de vapor melhorada por plasma (PECVD)	Plasma gerado (por r.f. ou DC) a partir de um gás ou líquido precursor de carbono formando íons ou espécies neutras que irão bombardear o substrato e formar o filme	1,0 à 30,0	a-C:H Baixa temperatura Hidrogenação do filme até 50%

Fonte: Adaptada de [36-38].

Estudos anteriores dentro do grupo DIMARE, comparando três condições de deposição disponíveis no laboratório, sendo elas a deposição por feixe de íons e a Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD) utilizando descarga r.f. (rádio frequência) ou descarga DC (*Direct Current* ou corrente contínua) demonstraram que a técnica PECVD apresenta a melhor relação custo/benefício para o crescimento de filmes de DLC hidrogenados,



pois apresenta altas taxas de deposição, permite depositar em 3-dimensões com menor custo e também apresenta maior facilidade de escalonamento [39].

Assim, nesse trabalho foi utilizada a técnica de deposição PECVD assistida por plasma r.f. e por DC pulsada com o objetivo de melhorar as propriedades dos filmes e também aumentar a hidrogenação dos mesmos.

2.4 - Estudo da aderência

A aderência é um parâmetro que está diretamente relacionado com tensões (internas e de interface), pureza, grau de amorfização do filme e coeficiente de atrito. A adesão é definida pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM D907-70) como sendo “o estado no qual, duas superfícies são mantidas juntas através de forças interfaciais que podem, por sua vez, serem constituídas por forças de valência ou forças interligantes ou ainda por ambas”. Estas forças podem ser do tipo Van der Waals, eletrostáticas e/ou forças de ligação química [41]. Adesão também é sinônimo de aderência de um filme ao substrato e, num sentido mais amplo, força adesiva. Assim, a adesão pode ser definida como o trabalho necessário para separar átomos ou moléculas na interface.

A força de adesão sobre a interface pode ser distribuída de forma desigual porque a estrutura da superfície do substrato e do filme é heterogênea. A presença de contaminantes na superfície do substrato também pode provocar mudanças locais na força adesiva. Assim, os valores de adesão experimental devem ser considerados como a média dos valores de adesão sobre a interface [40]. Vários ensaios tais como os ensaios de esclerometria (*scratching test*), de raspagem (*scraping test*), de dobramento (*bending test*), de impacto, de cavitação e da impressão *Rockwell* são usados na tentativa de se medir a aderência de filmes finos [42]. Contudo, invariavelmente, estas técnicas produzem resultados contraditórios ou apenas qualitativos.



O teste de esclerometria é um teste semiquantitativo que consiste em riscar a amostra utilizando um indentador geralmente de diamante e com geometria simples. Esse ensaio permite a determinação de propriedades como a dureza ao risco, rugosidade e a energia específica [43].

Conforme a norma ASTM C1624 o teste pode ser feito de dois modos: com carga constante, com carga incremental ou com carga progressiva. No modo carga constante, a força normal aplicada é mantida constante durante o risco e a ponta se move a uma velocidade constante em relação à amostra. Dessa forma são feitos vários testes com aumento da carga em cada teste e a velocidade de deslizamento da ponta é mantida. O ensaio é repetido diversas vezes até que ocorra a trinca do filme ou o aparecimento do substrato. Apesar de permitir discriminar melhor os danos causados por cada nível de carga, essa técnica requer uma grande quantidade de ensaios e uma área grande de amostra. Outra desvantagem é que pelo fato de usar incrementos de cargas, efeitos de cargas intermediárias podem não ser observados.

No modo de carga progressiva, a carga é aumentada de forma linear enquanto a ponta se move a uma velocidade constante. A carga é aplicada de forma progressiva até a determinação dos valores de carga onde ocorre a trinca do filme e depois o aparecimento do substrato. Esse modo de teste é mais rápido e requer uma área menor de amostra e também avalia todos os valores de carga no intervalo analisado. A desvantagem, porém é que o método contém duas variáveis (carga e posição) mudam juntas e isso pode mascarar falhas de uniformidade do filme. As trincas que ocorrem no filme podem ser monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e o aparecimento do substrato pode ser observado utilizando-se um microscópio óptico. Segundo a norma ASTM C1624 o valor de carga onde ocorre a primeira trinca é chamado de C1 e o valor de carga onde se inicia a exposição do substrato é chamado de C2. Os valores de carga crítica são valores de referência para se avaliar quantitativamente a adesão de um filme sobre um substrato [44] já a avaliação da trilha utilizando-se o microscópio óptico permite avaliar qualitativamente a



adesão do filme, por isso que é chamado de teste semiquantitativo. A avaliação simultânea dos dois modos, qualitativo e quantitativo, foi utilizada nesta tese visando obter o máximo de informações sobre a resistência ao risco e aderência dos filmes obtidos. A Figura 2.3 (a) mostra um desenho esquemático do ensaio de esclerometria e as Figuras 2.3 (b e c) mostram as trilhas obtidas em um ensaio de esclerometria com carga constante e com carga progressiva, respectivamente [44-47].

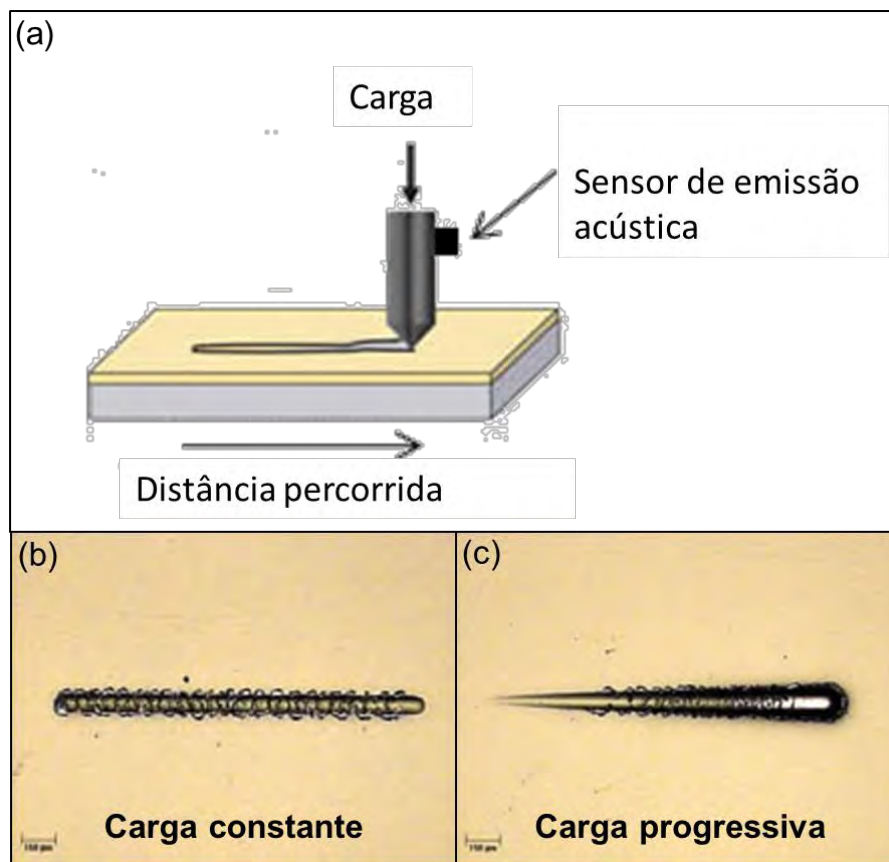


Figura 2.3 - (a) Desenho esquemático do ensaio típico de esclerometria e trilha gerada em ensaio de esclerometria com: (b) carga constante e (c) carga progressiva.

Fonte: Adaptada de: [45-46].

Além das propriedades de adesão, a carga crítica depende de outros parâmetros incluindo o raio da ponta, velocidade de aplicação da carga (taxa de carregamento), propriedades mecânicas do substrato e do filme, espessura



do filme, tensões internas do filme, distribuição do tamanho das imperfeições na interface filme-substrato e do atrito entre a ponta e o filme. Portanto, uma vez que a carga crítica seja medida, ela não pode ser relacionada diretamente com o trabalho termodinâmico da adesão, mas permite uma comparação semiquantitativa entre diferentes graus de adesão. Dessa forma a comparação através do teste de esclerometria só pode ser realizada se, excluindo os valores de adesão entre o substrato e o filme, todos os fatores acima mencionados forem iguais para todas as amostras, ou se existir um modelo universal de teste que relacione a carga crítica ao trabalho de adesão levando em conta a influência de todos os parâmetros que são relevantes [47].

2.5 - Tribocorrosão

Tribocorrosão é uma transformação irreversível do material causada por interações físico-químicas e mecânicas nos contatos tribológicos, ou seja, é a ação combinada entre a corrosão e o desgaste [48]. O termo corrosão vem do latim *corrodere* que significa “roer” ou “atacar”. A corrosão é uma degradação do material ou de suas propriedades através de uma reação química com o ambiente fazendo com que ele perca sua funcionalidade. Estima-se que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usada para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão [49] o que corresponde a 150 milhões de toneladas por ano. Mas a corrosão não se limita apenas ao aço ela afeta todos os tipos de materiais metálicos bem como os poliméricos e cerâmicos [48]. A corrosão em materiais de uso industrial é influenciada por diversos fatores tais como: microestrutura e composição química do material, condições do ambiente (composição química, temperatura e radiação) e forças mecânicas envolvidas. A resistência à corrosão, assim como o atrito, não é uma propriedade intrínseca do material e sim uma resposta às condições do ambiente. Por isso, é importante estudar o comportamento eletroquímico do material no ambiente o mais próximo possível das condições de uso.



O desgaste, que é um dos principais focos de estudo da tribologia pode ser definido como uma perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica. Existem basicamente quatro modos de desgaste: adesivo; abrasivo; por fadiga e corrosivo, mas em geral o desgaste ocorre por mais de um desses modos [50]. Em um ambiente corrosivo podem ocorrer efeitos sinérgicos ou efeitos antagônicos entre o desgaste e a corrosão.

Sinergismo, ou efeito sinérgico, se refere à ação de dois efeitos diferentes que atuam em conjunto para criar um efeito maior do que a soma das ações produzidas por cada um agindo de forma independente. O sinergismo entre o desgaste e a corrosão pode ser observado, por exemplo, quando o aço inoxidável, que apresenta excelente resistência à corrosão na ausência de abrasão mecânica, porém, se desgasta e corrói facilmente quando partículas abrasivas removem o filme passivo, resistente à corrosão, de sua superfície [51].

O antagonismo se refere à ação de dois efeitos que causam um efeito menor que a soma das ações de cada um. Um exemplo de antagonismo ocorre quando o produto da corrosão leva à formação de um filme passivo que inibe o desgaste do material.

Portanto, não é possível prever o comportamento tribológico dos materiais considerando esses efeitos separadamente. Para isso é preciso entender, bem os conceitos de corrosão e estudá-los associadamente aos efeitos tribológicos. A tribocorrosão é uma área de pesquisa emergente e possui grande relevância nos estudos de materiais para aplicações nas indústrias química, marinha, aeroespacial [52], automotiva e biomédica [48].

A avaliação do comportamento de tribocorrosão dos materiais é fundamental para entender o desempenho de componentes industriais submetidos à ação de ambientes corrosivos e eletroquímicos para desenvolver materiais avançados cada vez mais adequados para essas aplicações. A norma ASTM



G119 discorre sobre a metodologia para calcular a taxa de desgaste (T) relacionada com a sinergia (S) entre o desgaste e a corrosão de materiais metálicos a partir da seguinte equação [51]:

$$T = W_0 + C_0 + S \quad (2.1)$$

Onde:

W_0 : Taxa de desgaste quando a corrosão eletroquímica é suprimida através de proteção catódica;

C_0 : Taxa de corrosão eletroquímica quando nenhum desgaste mecânico é imposto;

S : Taxa de desgaste resultante da interação entre o desgaste mecânico e a corrosão.

A Equação (2.1) implica que a corrosão pode afetar o desgaste e que o desgaste pode afetar a corrosão. Em condições de desgaste corrosivo, a taxa de corrosão eletroquímica durante o processo de desgaste corrosivo (C_w) geralmente é maior que C_0 devido à interação com o desgaste. Assim a Equação (2.1) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$T = W_0 + C_w + S' \quad (2.2)$$

Onde:

C_w : Taxa de corrosão eletroquímica durante o processo de desgaste corrosivo;

S' : Fator de aumento na taxa de desgaste mecânico devido à corrosão.



Das Equações (2.1) e (2.2) tem-se que a mudança da taxa de corrosão devido ao desgaste (S'') é igual a:

$$S'' = S - S' = C_w - C_0 \quad (2.3)$$

Assim, o sinergismo total é a soma do aumento do desgaste devido à corrosão, S' e do aumento da corrosão devido ao desgaste S'' ver em Equação (2.4):

$$S = S' + S'' \quad (2.4)$$

Para a determinação do sinergismo entre o desgaste e a corrosão, conforme a norma ASTM G119, o estudo de tribocorrosão deve ser realizado em etapas descritas a seguir:

Teste 1 - Medida do OCP (*Open Circuit Potential* ou *Potencial de Circuito Aberto*): OCP é o potencial criado espontaneamente por um eletrodo quando nem potencial e nem corrente são aplicados.

Teste 2 - Polarização eletroquímica: É feita uma varredura entre duas tensões pré-determinadas e a corrente registrada. Essa varredura é também conhecida como polarização potenciodinâmica. Nesse ensaio é determinada a taxa de corrosão eletroquímica sem desgaste mecânico (C_0), o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr});

Teste 3 - Polarização eletroquímica com atrito e desgaste: É feita uma varredura entre duas tensões pré-determinadas juntamente com o ensaio de desgaste. Nesse ensaio são registrados o coeficiente de atrito e a corrente e obtém-se a taxa de corrosão eletroquímica com desgaste (C_w).

Teste 4 - Atrito e desgaste em potencial constante (+ 1V): É realizado o ensaio de desgaste com proteção catódica, ou seja, é aplicado um



potencial de + 1V no catodo para suprimir a corrosão para se obter a taxa de desgaste sem o efeito da corrosão.

Teste 5 - Atrito e desgaste em ambiente corrosivo: Nessa etapa é feito o ensaio de atrito sem a aplicação de corrente externa e se obtém a taxa de desgaste (T).

Para a interpretação dos resultados obtidos é importante compreender bem cada etapa de ensaio e também os fenômenos envolvidos em cada uma. Como em um ambiente oxidante diversos tipos de fatores influenciam no comportamento de desgaste do material, são definidos abaixo os conceitos teóricos e metodológicos na área de tribocorrosão importantes que foram utilizados nesse trabalho.

2.5.1 - Corrosão e passividade dos materiais

A grande maioria dos metais e ligas possui uma camada de óxido que os protege da corrosão, essa camada é formada quando em condições ambiente adsorvem moléculas de gases presentes e oxidam [48].

A Figura 2.4 mostra como a presença de oxigênio adsorvido altera o coeficiente de atrito entre duas superfícies de tungstênio em contato e em movimento relativo. O teste foi realizado a partir de ultra alto vácuo, para se alcançar dose de oxigênio aproximadamente igual a zero, até $2,0 \times 10^{-5}$ Langmuir. Pode ser observado que na ausência de oxigênio não se forma a camada protetora e o coeficiente de atrito é cerca de 3,0. Quando uma pequena dose de oxigênio é inserida no sistema é formada a camada de óxido e o atrito cai para aproximadamente 1,3 [53].

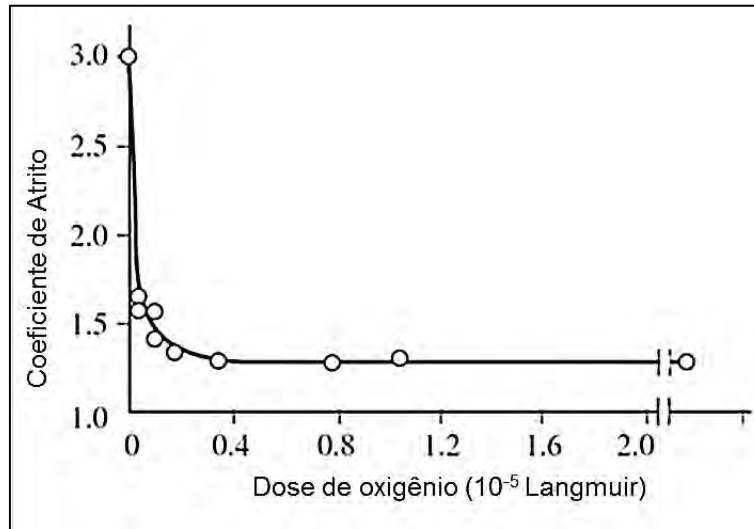


Figura 2.4 - Gráfico de coeficiente de atrito em função da dose de oxigênio adsorvido entre duas superfícies de tungstênio. Pressão: 3×10^{-8} Pa

Fonte: Adaptado de [53].

Durante o ensaio de desgaste a camada protetora pode ser removida fazendo com que o comportamento de corrosão desse metal seja alterado, principalmente em presença de água, soluções que apresentem espécies iônicas ou pH ácido ou básico. Esses sistemas são encontrados principalmente em materiais de aplicação marinha, processamento de alimentos e implantes biomédicos. O valor do coeficiente de atrito nesse tipo de sistema depende do estado da superfície do metal e também das condições eletroquímicas do ambiente. A Figura 2.5 mostra o efeito da variação do potencial aplicado no coeficiente de atrito e na corrente de uma placa de aço AISI 430 e um pino de óxido de alumínio em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M [54].

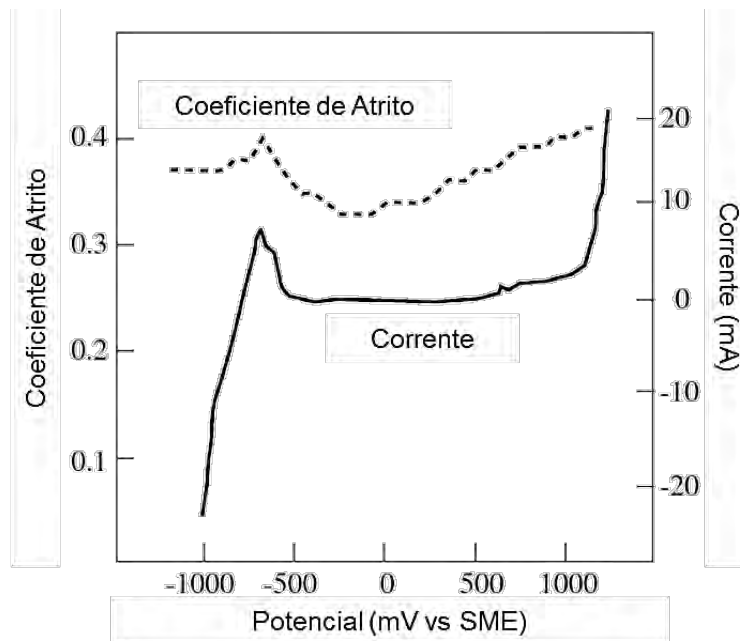


Figura 2.5 - Gráfico do coeficiente de atrito e da corrente em função do potencial aplicado entre uma placa de aço AISI 430 e um pino de óxido de alumínio em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M.

Fonte: Adaptado de [54].

A Figura 2.5 mostra como uma modificação química na superfície de um metal provocada por polarização eletroquímica pode modificar seu coeficiente de atrito. Para observar esse efeito foi feita uma varredura de potencial na direção anódica e observado o efeito na corrente e no coeficiente de atrito. Durante a transição entre a região passiva e ativa (potencial negativo para positivo) o coeficiente de atrito diminuiu devido à formação do filme passivo. Em potenciais mais altos o atrito aumenta possivelmente devido a um aumento na formação de partículas de desgaste [56].

Quando um metal contendo uma camada passivada de óxido é friccionado contra um sólido na presença de um eletrólito corrosivo, ocorre tanto corrosão quanto desgaste, mas devido à interação entre os processos mecânicos e eletroquímicos, a taxa total de desgaste não é apenas a soma de material perdido por corrosão e por desgaste obtidas individualmente. Dependendo das condições do ambiente o atrito entre os materiais pode levar a um desgaste no



filme de óxido ou à sua completa remoção. A tendência é que ocorra uma rápida oxidação para restituir a camada de óxido removida, essa restituição pode ser precedida ou acompanhada pela dissolução de metal na superfície ativa. Dessa forma, três processos contribuem para a remoção de material: crescimento de um filme passivo; dissolução do metal no eletrólito e desgaste mecânico que leva ao descolamento de partículas.

Em laboratório é possível substituir o agente oxidante por uma fonte de corrente externa, para isso o material estudado é montado de forma que seja o eletrodo de trabalho, em uma célula eletroquímica, e que contenha um contra eletrodo e um eletrodo de referência conforme a Figura 2.6.

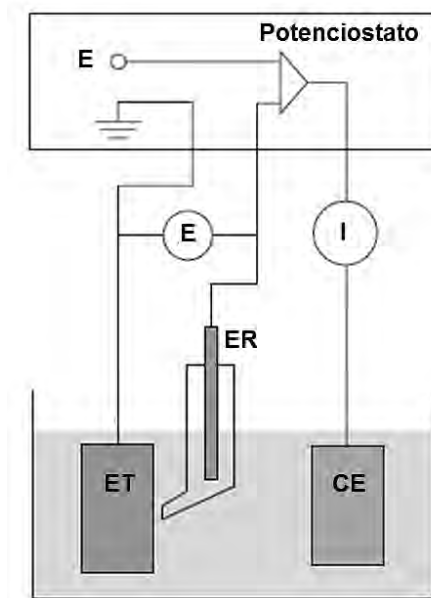


Figura 2.6 - Configuração experimental para ensaio de polarização potencioestática. ET: Eletrodo de Trabalho, ER: Eletrodo de referência e CE: contra eletrodo.

Fonte: Adaptado de: [48].

Na ausência de outras reações, a corrente anódica no experimento potencioestático é então, uma medida direta da taxa de oxidação do metal. Com essa configuração, é possível medir *in situ* e em tempo real a taxa de desgaste acelerado pela corrosão do metal em função do potencial.



A curva do potencial em função do logaritmo da corrente é conhecida como curva potenciodinâmica. Todas as regiões da curva potenciodinâmica podem ser utilizadas para caracterizar o comportamento do material durante o processo de corrosão e permite avaliar a eficiência da camada passiva. A Figura 2.7 mostra um gráfico do potencial em função do log da densidade de corrente típico para corrosão passiva. Corrosões generalizadas e puntiformes ocorrem na região ativa. Pouca ou nenhuma corrosão ocorre na região passiva e corrosão puntiforme pode ocorrer na região transpassiva [54].

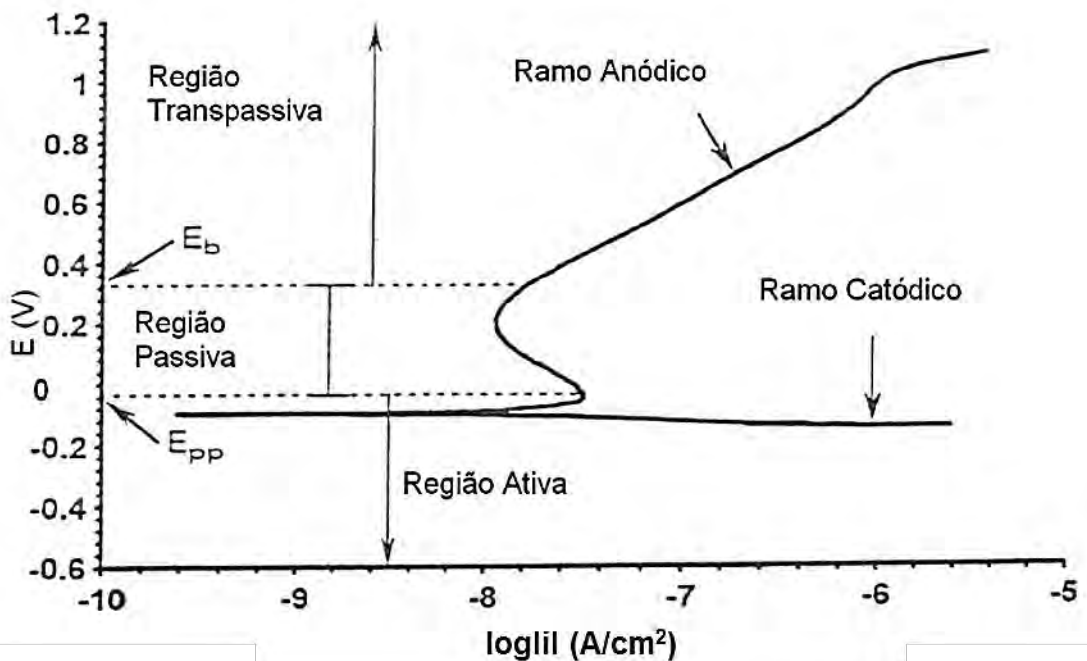


Figura 2.7 - Gráfico do potencial em função do log da densidade de corrente para corrosão passiva.

Fonte: [54].

A Figura 2.7 mostra um exemplo de curva potenciodinâmica, de onde podem ser retiradas algumas informações: o potencial de passivação primário (E_{pp}) é o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então esta se torna constante até um determinado potencial; o potencial de ruptura E_b , é o potencial onde ocorre aumento da corrente devido ao aumento do potencial; a região passiva é a região entre o potencial de passivação primário (E_{pp}) e o



potencial de ruptura E_b ; a região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação primário (E_{pp}); já a porção da curva onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura E_b é denominado como sendo a região transpassiva [54].

O estudo eletroquímico, apesar de ser uma ferramenta poderosa para o estudo da tribocorrosão, deve ser complementado por investigação química e estrutural das partículas de desgaste e das superfícies desgastadas [48].

2.5.2 - Circuito de potencial aberto (OCP)

O potencial criado espontaneamente entre o metal e a solução no qual está imerso, quando medido e comparado em relação a um eletrodo de referência recebe o nome de potencial de circuito aberto (OCP).

O OCP é criado quando um metal é mergulhado numa solução aquosa e inicia-se imediatamente a reação de dissolução do metal com formação de íons dentro da solução e permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons polarizam o metal gerando um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que são carregados positivamente, fiquem retidos na vizinhança da interface metal-solução. Rapidamente estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da chamada dupla camada. Um metal que forma a dupla camada elétrica é chamado de eletrodo [48]. A Figura 2.8 mostra a estrutura mais aceita da dupla camada elétrica.

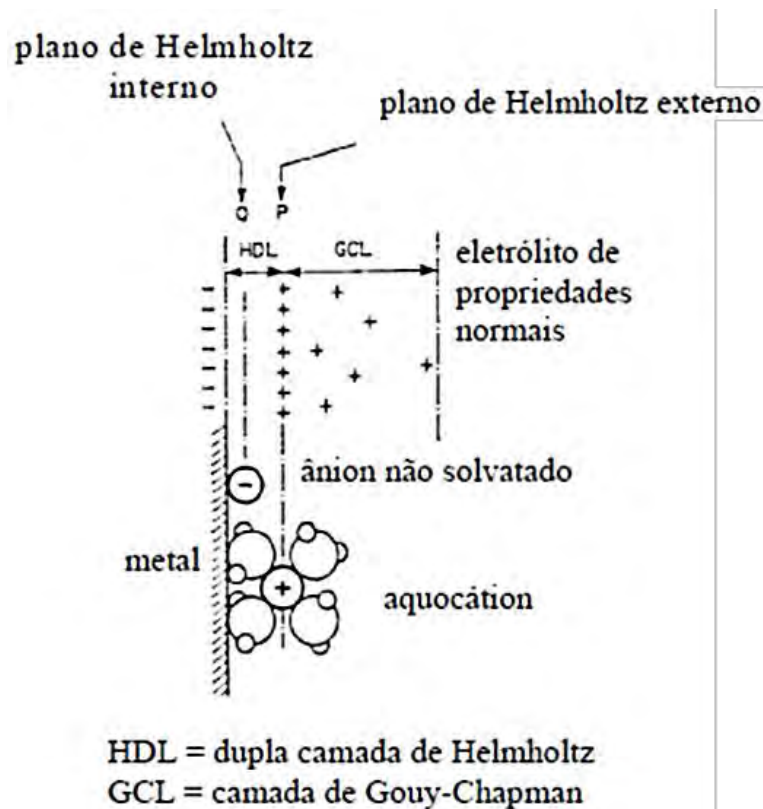


Figura 2.8 - Estrutura da dupla camada elétrica.

Fonte: Adaptada de [48].

Em consequência da dupla camada elétrica, é gerada uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial intrínseco ao material em análise, é suficiente proceder à medida direta do potencial com relação a um eletrodo de referência.

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos [55]. Na Figura 2.9 tem-se um exemplo onde o acompanhamento do potencial permite detectar o efeito da dissolução de uma camada de óxido na superfície do metal no potencial de circuito aberto (OCP). No exemplo abaixo foi estudado o potencial



em função do tempo de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 preparados de três formas distintas em solução 5% HNO₃.

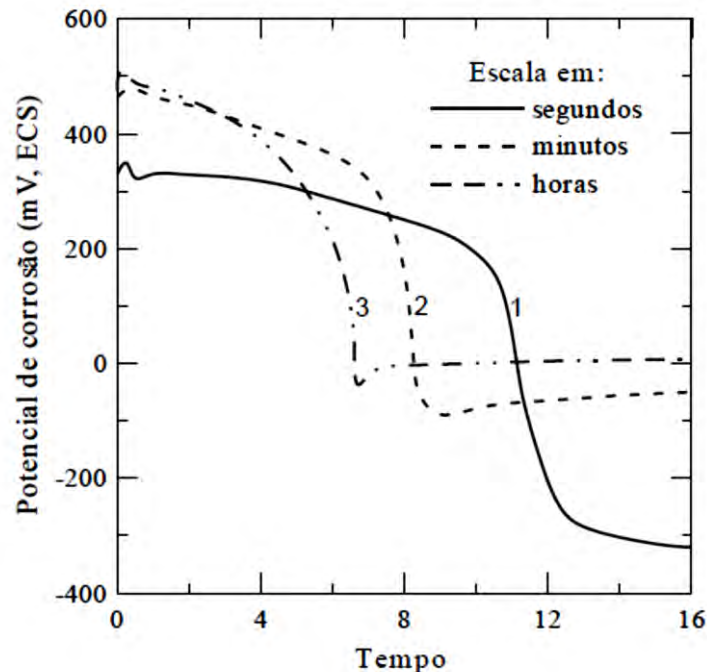


Figura 2.9 - Gráfico do potencial em função do tempo de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO₃. Curva 1: 1,5 horas; curva 2: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas.

Fonte: [55].

Pode-se observar em todas as curvas que inicialmente o OCP se mantém num valor acima de +300 V e após certo tempo, de acordo com o tipo de preparo da superfície, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda do potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva. A curva 3 referente ao metal passivado apresentou potencial de corrosão mais próximo ao 0 mV quando comparado com os potenciais de corrosão das curvas 1 e 2 e mostra que a passivação no metal forma uma camada protetora que impede a corrosão.

Uma película passiva ou pseudopassiva pode ser formada na superfície do metal, em alguns meios, pelo mecanismo de precipitação. Durante a



precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, conforme pode ser observado na Figura 2.10, na qual está apresentada a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão do zinco na solução de hidróxido de cálcio saturada. Inicialmente, o potencial de corrosão se mantém estável em torno de -1400 mV (ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado) e, após 15 horas de imersão, sofre um rápido aumento para cerca de -600 mV (ECS). Após essa variação de potencial, foi observado que a superfície do zinco ficou recoberta por uma camada de $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, constituída por plaquetas que se orientam ao acaso [55].

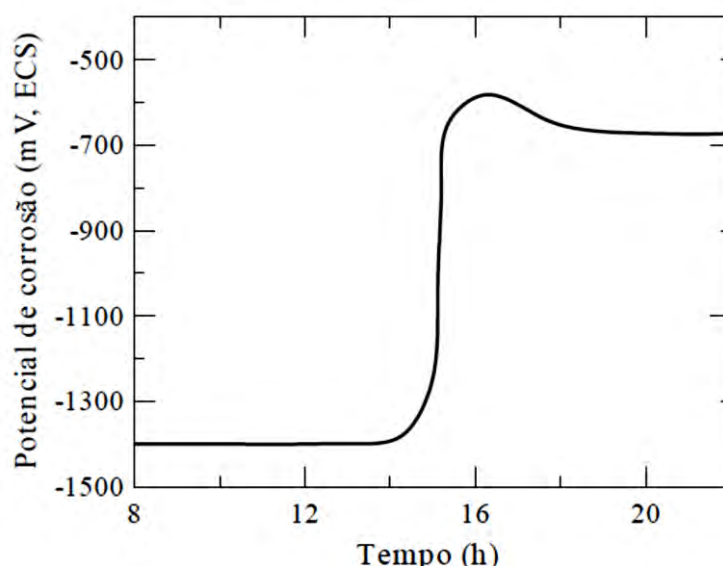


Figura 2.10 - Gráfico da variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio. ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado.

Fonte: [55].

O valor de OCP pode ser utilizado para indicar qualitativamente o regime de corrosão (ativo ou passivo) de um material. Ele ajuda a diferenciar a corrosão ativa da corrosão passiva [57].



2.5.3 - Análise e extrapolação da curva de Tafel

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio são perturbadas. Para impor, experimentalmente, a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso utilizar fontes externas de potencial como, por exemplo, uma bateria. No entanto, a bateria não mantém o controle do potencial, mas com um potenciostato é possível obter um controle adequado.

O uso do potenciostato permite impor o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência e também registrar a corrente de polarização em função do potencial por meio de um registrador. Dessa forma, são obtidas as curvas experimentais de polarização, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente medida no potenciostato.

A diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio é conhecida como sobrepotencial η , também chamado de polarização. A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação η foi deduzida por Butler-Volmer para os casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, usa-se uma analogia a essa equação que é chamada de lei de Tafel e está representada abaixo [58]:

$$\eta = E - E_e = a + b \cdot \log i \quad (2.5)$$

Onde, η é o sobrepotencial de ativação, E é o potencial aplicado, E_e é o potencial de equilíbrio, a e b são constantes obtidas experimentalmente e i é a densidade de corrente elétrica.

A equação de Tafel relaciona a taxa da reação eletroquímica com o sobrepotencial (η). Essa equação é de natureza logarítmica e foi deduzida a partir da suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada



elétrica, razão porque a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação [55].

Sendo I_a e I_c , as correntes anódica e catódica, respectivamente; β_a e β_b as constante de Tafel correspondentes ao potencial E , obtém-se as seguintes equações abaixo [58]:

$$\eta_a = a_a + \beta_a \cdot \log I_a \quad (2.6)$$

$$\eta_c = a_c + \beta_c \cdot \log I_c \quad (2.7)$$

As Equações (2.6) e (2.7) têm a forma $y = mx + n$ e a curva η vs $\log i$ resulta em uma reta de inclinação β conforme ilustrado na Figura 2.11 [58].

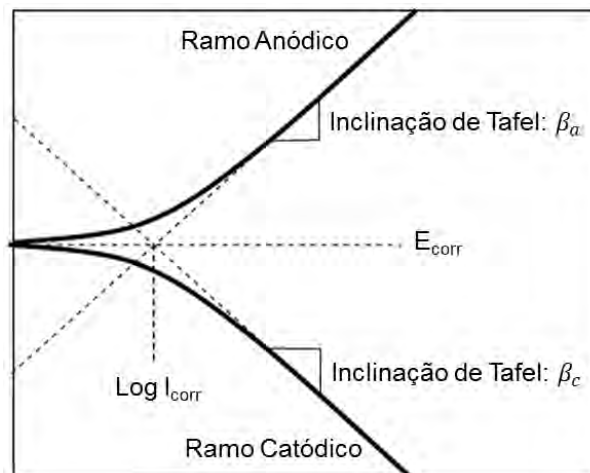


Figura 2.11 - Representação esquemática da extrapolação das curvas de Tafel.

Fonte: [58].

O ponto de intersecção entre as retas extrapoladas das curvas, catódica e anódica, possibilita a obtenção da corrente de corrosão. Uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é que o conjunto de valores experimentais de (E, i) , quando representado em um gráfico de E vs



$\log i$, presente pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre. A ausência de um trecho linear bem definido na curva de polarização pode ser atribuída a: (i) adsorção específica; (ii) polarização de concentração ou (iii) queda ôhmica. Quando uma das duas primeiras causas está presente, pouco pode ser feito para viabilizar o emprego do método. Se a causa, no entanto, for queda ôhmica, o problema pode ser contornado através de técnicas experimentais existentes para a compensação dessa queda ou, então, através de procedimento de cálculo utilizando técnicas de regressão linear [55].

A partir dos resultados obtidos no ensaio de polarização é possível calcular a eficiência protetiva do filme através da seguinte equação [59]:

$$Ef(\%) = \left[1 - \left(\frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \right] \times 100 \quad (2.8)$$

Onde, i_{corr} e i_{corr}^0 são a densidade de corrente de corrosão (ou taxa de corrosão) do filme e do substrato, respectivamente.

2.6 - Técnicas de análise estrutural e química

São descritas abaixo as técnicas utilizadas nesse trabalho para a verificação da composição e da qualidade estrutural dos filmes de DLC antes e após os ensaios tribológicos.

2.6.1 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos. Os espectros são bastante precisos e possibilitam a identificação das diferentes formas cristalinas e amorfas que compõem o material [60].

Os materiais carbonosos exibem espectros Raman com picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e no



infravermelho. Para os materiais gráfiticos, essa região é referente às bandas D e G. A banda G (referente à estrutura gráfitica) centrada entre 1500 a 1600 cm^{-1} está relacionada com pequenos domínios gráfiticos presentes nos filmes e é referente à primeira ordem de simetria E_{2g} . Essa simetria pode ser vista na Figura 2.12 (a) e envolve os movimentos das ligações de pares de carbono sp^2 no plano. A banda D (referente à desordem) está relacionada com os modos de respiração dos átomos com simetria A_{1g} conforme a Figura 2.12 (b). Este modo é proibido para um grafite perfeito, só se tornando ativo na presença de desordem [25].

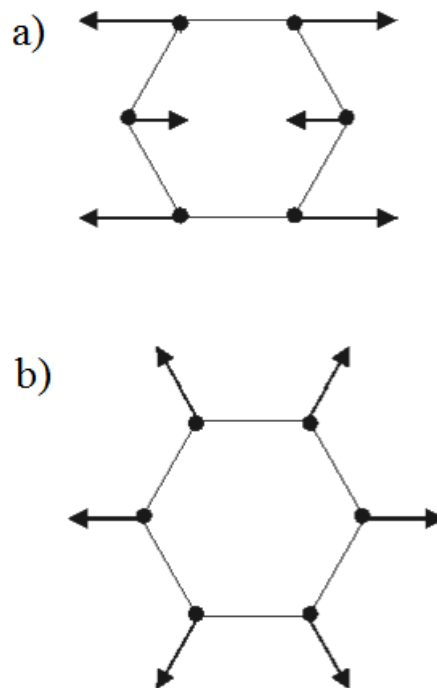


Figura 2.12 - Representação esquemática dos modos de simetria (a) E_{2g} e (b) A_{1g} referentes ao aparecimento das bandas G e D, respectivamente, no espectro Raman.

Fonte: Adaptada de [25].

A Figura 2.13 mostra uma comparação entre diferentes materiais carbonosos analisados via espectroscopia de espalhamento Raman. O diamante que tem predominância em carbono sp^3 apresenta um pico centrado em 1332 cm^{-1}



referente à banda D. Já o grafite que possui predominância de ligações do tipo sp^2 (banda G) apresenta banda centrada em 1580 cm^{-1} . O espectro Raman de materiais carbonosos mais desordenados é dominado por estas duas bandas como pode ser observado na Figura 2.13 [61].

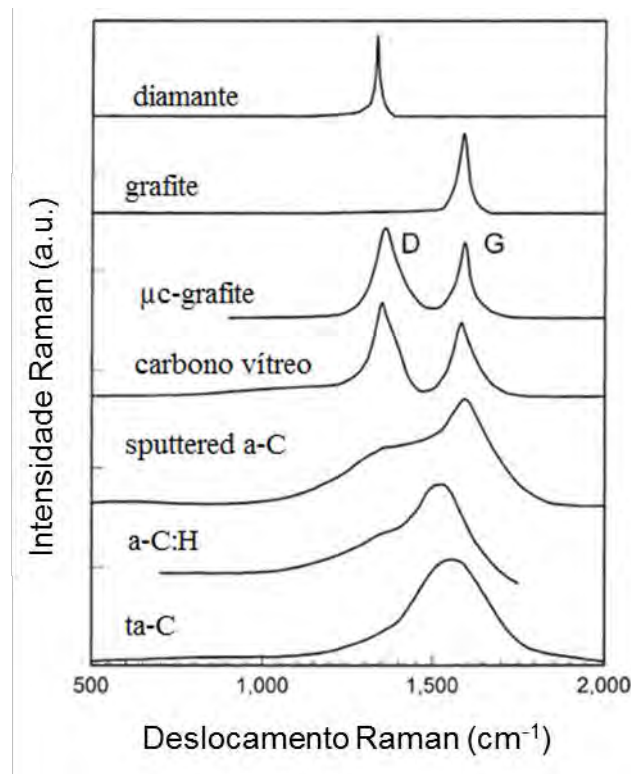


Figura 2.13 - Comparação entre os espectros Raman típicos de materiais carbonosos.

Fonte: [61].

O aquecimento gerado na superfície dos filmes durante o processo de atrito pode causar modificações químicas na superfície, mais especificamente a grafitação do filme. Assim, se houver uma alteração significativa da qualidade estrutural dos filmes após o ensaio, essa pode ser avaliada comparativamente nas regiões interna e externa da trilha formada utilizando-se a espectroscopia de espalhamento Raman [22].

A espectroscopia de espalhamento Raman também pode ser utilizada para a determinação do conteúdo de hidrogênio nos filmes de DLC, pois o aumento na hidrogenação do filme é acompanhado pelo aumento da fotoluminescência.



Esse efeito pode ser observado para concentrações de hidrogênio >20% [62]. Isto ocorre devido à saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radiativos [63]. A razão entre a inclinação da reta (m) em relação à linha de base do espectro Raman (entre 1050 e 1800 cm^{-1}) e a intensidade do pico G (μm), $m/I(G)$, pode ser utilizada para determinar empiricamente o conteúdo de hidrogênio ligado, através da Equação (2.9) [63]:

$$H(\text{at. \%}) = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad (2.9)$$

A Figura 2.14 mostra um exemplo de como o cálculo é realizado utilizando as ferramentas *Fit linear* (Figura 2.14 (a)) e *Peak Fitting* (Figura 2.14 (b)) no programa OriginLab. Na Figura 2.14 (c) os valores obtidos a partir foram aplicados na equação e a multiplicação por um fator de 10.000 foi para transformar o valor de $I(G)$ de cm^{-1} para μm^{-1} . Nessa tese foi utilizado o software OriginLab versão 7.5.

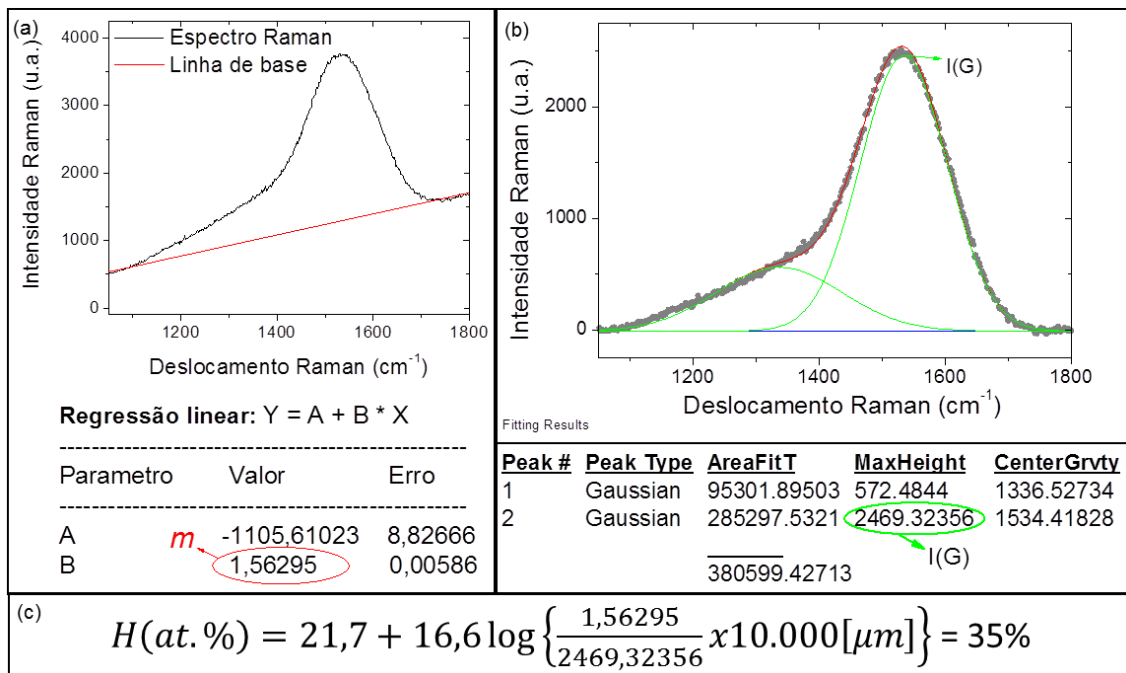


Figura 2.14 - Exemplo de cálculo de hidrogenação de um filme de DLC utilizando espectroscopia Raman. (a) Cálculo da inclinação da linha de base do espectro Raman. (b) Cálculo da intensidade da banda G a partir do espectro sem background. (c) Aplicação dos valores na fórmula, a multiplicação do fator $m/I(G)$ por 10.000 é para converter $I(G)$ de cm^{-1} para μm^{-1} .

A determinação da porcentagem de hidrogênio utilizando-se o espectro de espalhamento Raman visível (514 nm) é confiável apenas para valores menores que 40%, pois acima desse valor a fotoluminescência encobre o sinal Raman impossibilitando a localização do ponto máximo da banda G [63].

Para a determinação do conteúdo de hidrogênio superior a 45% através da espectroscopia Raman, é necessária a utilização de um laser UV (ultravioleta) com comprimento de onda de 244 nm, para que a influência da fotoluminescência do filme seja eliminada [63]. A Figura 2.15 mostra a variação da luminescência no espectro Raman em função da porcentagem de hidrogênio de filmes de DLC crescidos por diferentes técnicas. Um estudo comparativo entre a determinação da porcentagem de hidrogênio via espectroscopia Raman e via ERDA - *Elastic Recoil Spectrometry Analysis*, que é bastante utilizada para este tipo de análise, mostrou que o erro é de



aproximadamente 10%. Este erro está dentro dos parâmetros aceitos para a utilização desta técnica [39].

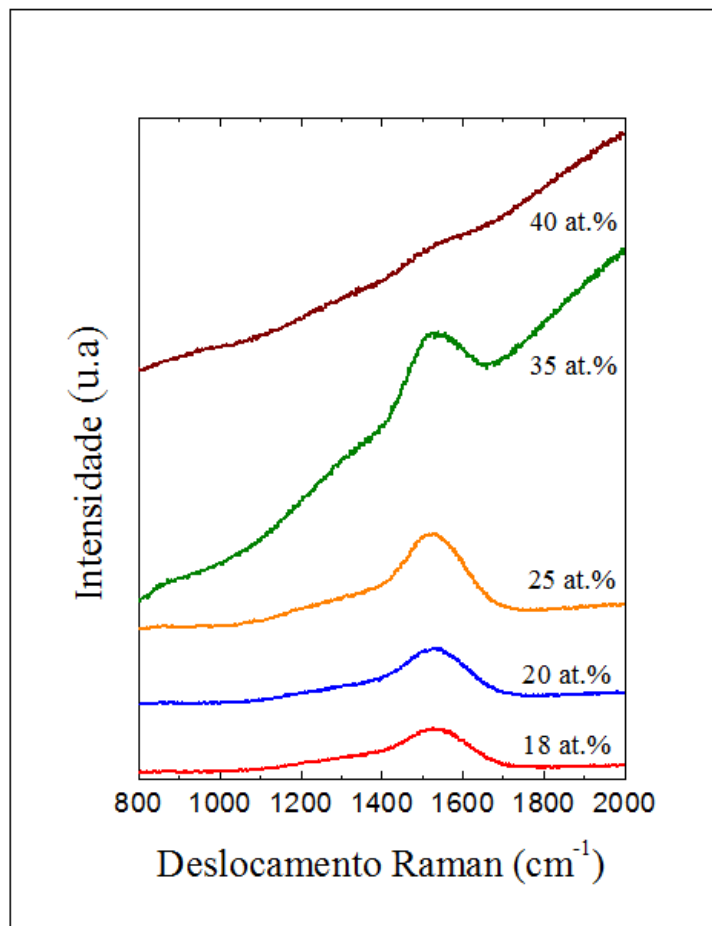


Figura 2.15 - Espectros Raman mostrando o aumento da fotoluminescência em função do aumento da porcentagem de hidrogênio.

Fonte: [39].

Pode ser observado na Figura 2.15 que para hidrogenações acima de 25% a inclinação do espectro Raman aumenta consideravelmente. E que para hidrogenação de 40% os picos das bandas D e G ficam quase imperceptíveis.

2.6.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (*Scanning Electron Microscope* - SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações



estruturais do material analisado. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, após a interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retro espalhados (ERE). Durante essa interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários - ES.

A técnica de EDS é um recurso do MEV que permite a análise elementar ou caracterização química da amostra. Permite também a análise composicional dos materiais, sendo possível a quantificação dos elementos presentes em porcentagem atômica ou em peso. O detector de energia dispersiva funciona a partir da emissão de raios-X característicos. O limite de detecção está em torno de 10^{-15} g, enquanto a sensibilidade relativa é de aproximadamente 1%, mas pode variar dependendo das especificações utilizadas durante a análise [61].

A espectroscopia eletrônica de varredura pode ser utilizada para a análise das condições morfológicas das trilhas no filme após o experimento no tribômetro. A partir das imagens de espectroscopia pode-se verificar o principal tipo de desgaste, a largura e as condições da trilha causada pelo movimento da esfera.

2.7 - Planejamento de experimento

Planejamento de experimento consiste na utilização de diversas ferramentas estatísticas para estudar as relações entre as variáveis dependentes e independentes. Neste trabalho propôs-se o uso do planejamento de experimento nos estudos de fundamentos da tribologia para melhor compreensão dos tribossistemas. Essa metodologia envolve o planejamento de uma série de experimentos, determinação do modelo matemático e determinação dos melhores valores para a variável dependente [64-66].

Nesse trabalho foram utilizados principalmente o planejamento fatorial e a metodologia de superfície de resposta que são definidas abaixo.



2.7.1 - Planejamento fatorial

A técnica experimental usual, para encontrar os pontos ótimos de um material ou as melhores condições para um determinado experimento ou reação química, consiste em variar um parâmetro de cada vez, mantendo os outros constantes e medindo assim a influência de cada variável. Essa técnica requer um grande número de experimentos, ignora as interações entre os fatores e pode assim, levar a conclusões erradas ou incompletas.

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais (fatores) de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas variando vários parâmetros ou mesmo tempo. O efeito de um fator é definido como a mudança que ocorre na resposta devido à mudança no nível do fator.

Para estudar o efeito de um fator em uma resposta utilizando o planejamento fatorial, faz-se o parâmetro variar de nível e avaliam-se os resultados. O planejamento mais simples é representado por 2^2 , onde se tem dois fatores A e B, cada um com dois níveis que são definidos como superior e inferior e representados pelos sinais (+) e (-), respectivamente. Esse tipo de planejamento é chamado de planejamento fatorial de dois níveis (2^k) onde o número 2 representa o número de níveis e k o número de fatores [66].

A Figura 2.16 mostra uma representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 [66].

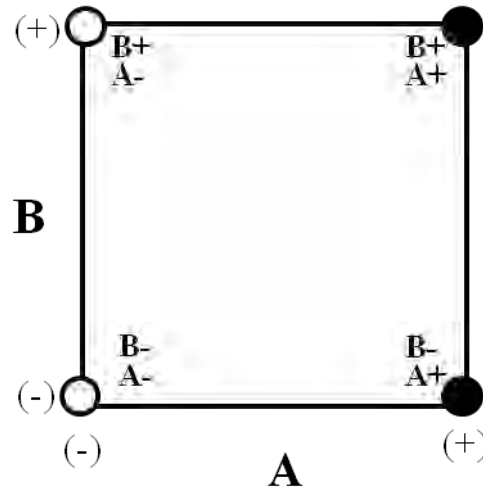


Figura 2.16 - Representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 .

Fonte: Adaptada de [66].

O efeito principal de **A**, é definido com a média entre as observações do lado direito do quadrado (bolas pretas, Figura 2.16 onde o fator **A** está no nível superior, ou seja, (**A+**)) menos a média entre as observações no lado esquerdo do quadrado (bolas brancas, onde o fator **A** está no nível inferior, (**A-**)):

$$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} \quad (2.10)$$

Da mesma forma, o efeito principal de **B** é a média das observações no topo do quadrado, onde **B** está no nível superior (**B+**), menos a média de observações na base do quadrado, onde **B** está no nível inferior (**B-**):

$$B = \bar{y}_{B+} - \bar{y}_{B-} \quad (2.11)$$

No planejamento de experimento é muito comum a conversão dos fatores originais em fatores codificados, ou seja, para um sistema de coordenadas adimensional (-1 e +1, para planejamentos fatoriais 2^k). Para as variáveis quantitativas, o sinal negativo representa o nível inferior e o positivo, o superior.



As variáveis qualitativas são arbitrariamente codificadas. Essa codificação é feita usando a seguinte expressão:

$$x_{ui} = \frac{X_{ui} - \bar{X}_i}{S_i}, i = 1, 2, \dots, k \quad (2.12)$$

onde:

x_{ui} : valor codificado do fator i para o ensaio u

X_{ui} : valor original do fator

\bar{X}_i : média entre os dois valores originais do fator

S_i : metade da diferença entre os dois valores do fator

O planejamento fatorial também permite o cálculo da interação entre os fatores **AB**, que é a diferença média entre as diagonais do quadrado da Figura 2.16, calculado pela seguinte equação:

$$AB = \bar{y}_{(A+B+)(A-B-)} - \bar{y}_{(A+B-)(A-B+)} \quad (2.13)$$

Para um planejamento fatorial com 3 fatores, ou seja $k=3$, a representação geométrica é feita em um cubo. As oito combinações dos fatores formam os cantos do cubo, conforme pode ser visto na Figura 2.17 [67].

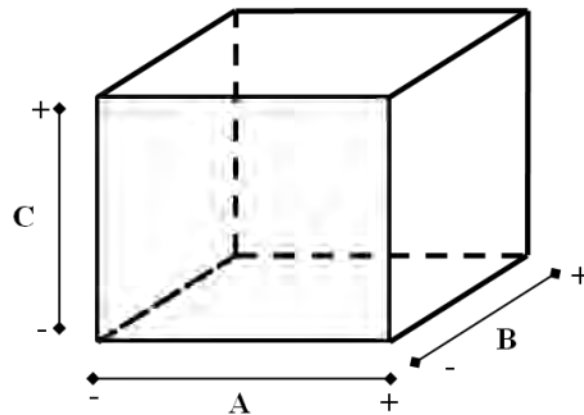


Figura 2.17 - Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 .

Fonte: Adaptada de [67].

A Tabela 2.2 mostra a matriz deste planejamento onde cada linha representa uma combinação e os sinais (+ e -) indicam os níveis de cada fator. *Run* (do inglês corrida) indica cada teste, assim, cada linha representa um teste e os níveis de cada fator nesse teste [66].

Tabela 2.2 - Matriz de experimento para o planejamento fatorial 2^3 .

Run	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: Adaptada de [66].

A Figura 2.18 mostra a representação geométrica dos efeitos principais e de interação entre dois e três fatores no planejamento fatorial 2^3 . Os efeitos principais podem ser facilmente calculados fazendo-se a média entre as quatro



combinações do fator no nível superior e subtraindo-se pela média das quatro combinações no nível inferior como mostra a Figura 2.18 (a) [64].

A interação entre dois fatores é a diferença entre a média de um efeito nos dois níveis do outro fator. Por exemplo, a interação **AB** é a diferença entre a média dos efeitos de **A** nos dois níveis de **B** e é representada pela diferença entre duas diagonais planas do cubo, como mostra a Figura 2.18 (b) [64].

A interação **ABC** é a diferença entre a média da interação **AB** para os dois níveis de **C**, que são os vértices de dois tetraedros que compõe o cubo representado na Figura 2.18 (c) [64].

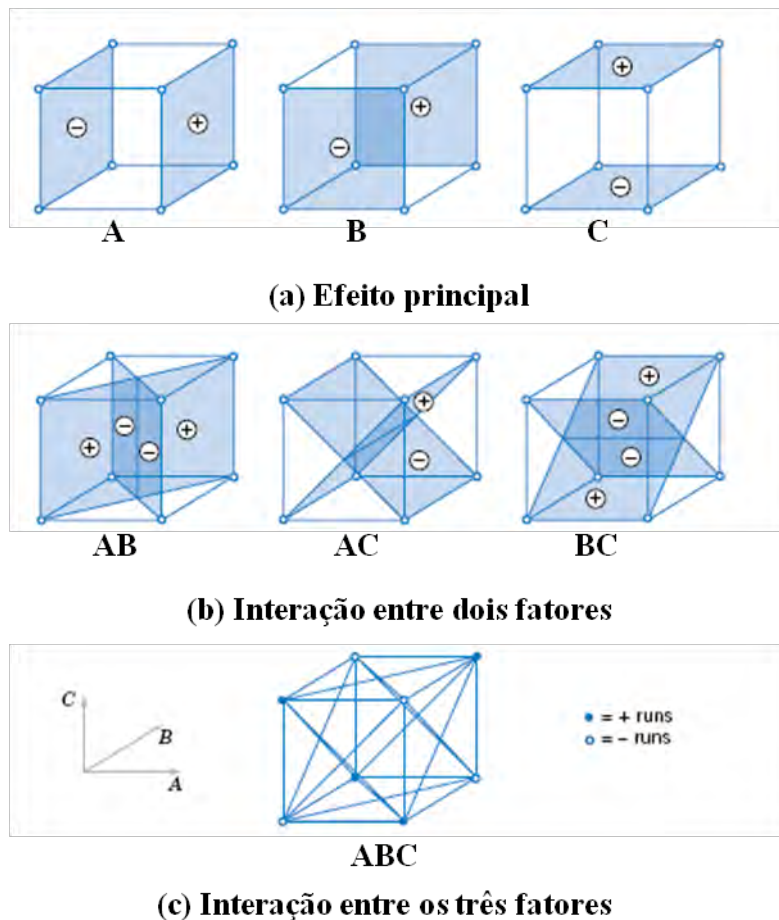


Figura 2.18 - Representação geométrica dos efeitos principais e das interações para o planejamento fatorial do tipo 2^3 . (a) Efeitos principais, (b) Interação entre dois fatores, (c) Interação entre os três fatores.

Fonte: Adaptada de [66].

O uso do planejamento fatorial para descrever o comportamento tribológico de um material permite estudar a influência dos parâmetros de medida nas respostas tribológicas de uma forma simples podendo trazer informações inéditas sobre quais os fatores que mais afetam as respostas tribológicas e quais interagem entre si.

À medida que o número de fatores estudados aumenta, o cálculo dos efeitos torna-se cada vez mais trabalhoso. Por isso, é necessário lançar mão de softwares para a realização dos cálculos da interação entre os fatores e também da significância dos resultados encontrados.



Existem no mercado diversos tipos de softwares pagos que realizam cálculos de planejamentos experimentais, tais como Statistica, Unscrambler, Statgraphics, Design Expert, Modde, Minitab dentre outros. Entre os programas gratuitos destaca-se o pacote de algoritmos executáveis disponível na página da *web* Chemkeys, sendo este até o momento, o único gratuito em português. Uma opção para a realização dos cálculos é a utilização de planilhas eletrônicas. Reinaldo Teófilo e Márcia Ferreira escreveram um tutorial muito útil no cálculo e na interpretação dos resultados através de planilhas eletrônicas [68].

Após o cálculo dos efeitos principais e dos efeitos de interação, a significância estatística dos valores obtidos deve ser verificada. Para isso pode-se utilizar a análise de variância (ANOVA) que foi a análise utilizada nessa tese.

2.7.2 - Análise de variância - ANOVA

Por motivo de simplificação será mostrada abaixo a análise de variância para o planejamento fatorial mais simples, ou seja, 2^2 , considerando os fatores genéricos **A** e **B**. A análise de variância é usada para testar hipóteses sobre o efeito principal de **A** e **B** e da interação **AB**. A k -ésima resposta no i -ésimo nível de **A** e no j -ésimo nível de **B** é Y_{ijk} , que pode ser descrito pelo modelo estatístico linear [69]:

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \epsilon_{ijk} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (2.14)$$

Onde μ é a media global do efeito, τ_i é o efeito do fator **A** no nível i , β_j é o efeito do fator **B** no nível j , $(\tau\beta)_{ij}$ é o efeito de interação **AB** e ϵ_{ijk} é a componente de erro aleatório que tem distribuição normal com média igual a zero e variância σ^2 [69].



Para verificar a significância dos resultados obtidos é necessário testar a hipótese de não existir nenhum efeito principal para **A**; nenhum efeito principal para **B** e nenhuma interação entre **AB**. Para isso pode ser usada a análise de variância ANOVA, um acrônimo do inglês *Analysis of Variance*. Como serão testados dois fatores, esse teste é também conhecido como análise de variância com dois fatores (*two-way ANOVA*) [69].

Supondo que **A** e **B** sejam fatores fixos, os níveis a e b são definidos e as deduções estão confinadas a esses níveis. Nesse modelo é comum definir os efeitos τ_i , β_j e $(\tau\beta)_{ij}$ como sendo desvios da média, assim, $\sum_{i=1}^a \tau_i = 0$, $\sum_{j=1}^b \beta_j = 0$, $\sum_{i=1}^a (\tau\beta)_{ij} = 0$ e $\sum_{j=1}^b (\tau\beta)_{ij} = 0$.

H_0 é chamada de hipótese nula e H_1 de hipótese alternativa e são testadas da seguinte forma:

1. $\begin{cases} H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0 \\ H_1: \text{pelo menos um } \tau_i \neq 0 \end{cases}$ (nenhum efeito principal do fator A)
2. $\begin{cases} H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0 \\ H_1: \text{pelo menos um } \beta_j \neq 0 \end{cases}$ (nenhum efeito principal do fator B)
3. $\begin{cases} H_0: (\tau\beta)_{11} = (\tau\beta)_{12} = \dots = (\tau\beta)_{ab} = 0 \\ H_1: \text{pelo menos um } (\tau\beta)_{ij} \neq 0 \end{cases}$ (nenhuma interação)

A análise de variância testa estas hipóteses decompondo a variabilidade total dos dados em partes componentes e então comparando os vários elementos nessa decomposição. Para três ou mais fatores, a análise é feita de forma semelhante, mas com um número maior de hipóteses.

Uma forma de relatar os resultados de um teste de hipóteses é dizer que a hipótese é ou não é nula a um determinado valor ou nível de significância. Essa forma é geralmente inadequada, pois não dá ideia do valor usado para realizar os cálculos estatísticos. Assim a aproximação do valor-p (*p-value*) tem sido bastante utilizada e é definido como o menor nível de significância que pode levar a rejeição da hipótese nula H_0 de um determinado valor. Um teste ou um



dado estatístico é chamado de significativo quando a hipótese nula é rejeitada, assim o valor-p é o menor valor no qual o dado é significativo.

Assim, após a definição dos fatores e respostas que serão estudados os experimentos são realizados conforme a matriz de experimentos gerados a partir da combinação dos níveis, superior e inferior, dos fatores e anotando-se as respostas obtidas. Nessa tese as respostas foram coeficiente de atrito médio obtido na região estabilizada da curva de atrito e taxa de desgaste. Os valores de respostas obtidos foram então inseridos na matriz de experimento no programa escolhido e foi feita então a análise das respostas e da significância de cada uma. Na Figura 2.19 abaixo pode ser visto um exemplo de análise de variância realizada em um fatorial de 2 níveis utilizando o programa design expert.

O software possui a opção de ANOVA comentada onde os principais resultados são comentados logo abaixo da tabela com os dados da análise. O primeiro requisito é que o modelo seja significativo. Depois de verificar se o modelo é significativo verificam-se quais os fatores que são mais significativos e que serão então utilizados para descrever o comportamento do filme estudado. É possível observar (marcado na tabela em vermelho) que os fatores, carga e velocidade, isolados não são significativos para esse caso. Porém a interação entre a carga e a velocidade é bastante significativa.



Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	0.031	9	3.429E-003	21.55	0.0001 significant
A-Load	1.682E-005	1	1.682E-005	0.11	0.7534
B-Sliding Speed	1.264E-006	1	1.264E-006	7.941E-003	0.9312
AB	4.193E-003	1	4.193E-003	26.35	0.0009
A ²	3.423E-003	1	3.423E-003	21.51	0.0017
B ²	1.720E-003	1	1.720E-003	10.81	0.0111
A ² B	2.169E-003	1	2.169E-003	13.63	0.0061
AB ²	2.710E-003	1	2.710E-003	17.03	0.0033
A ³	1.008E-004	1	1.008E-004	0.63	0.4490
B ³	5.141E-006	1	5.141E-006	0.032	0.8618
Residual	1.273E-003	8	1.591E-004		
Lack of Fit	1.273E-003	7	1.819E-004		
Pure Error	0.000	1	0.000		
Cor Total	0.032	17			

The Model F-value of 21.55 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case AB, A², B², A²B, AB² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Figura 2.19 - Figura mostrando a tabela de resultados da análise de uma variância. Circulado em verde alguns parâmetros significativos (com Prob>F menor que 0,0500). Circulado em vermelho tracejado estão os fatores não significativos e na parte inferior, em azul, estão os comentários da análise que ajuda na interpretação dos mesmos.

Nesse trabalho foi utilizado o programa Design Expert® versão 8.0.5 para os cálculos de interação entre os fatores e também para a análise de variância.



2.7.3 - Metodologia da superfície de resposta (MSR)

A metodologia da superfície de resposta (MSR) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por George E. P. Box nos anos 50. MSR é um conjunto de ferramentas estatísticas que pode ser usado para estudar as relações entre variáveis dependentes e independentes [64]. Nesta tese MSR foi utilizada para o melhor entendimento do comportamento de tribossistemas. Essa metodologia envolve planejar uma série de experimentos e determinar as regiões de melhores valores para a variável dependente [64-66].

Em MSR a relação entre a resposta (Y) e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, o primeiro passo é encontrar uma aproximação para a relação entre Y e as variáveis independentes. A relação empírica geralmente é obtida pelo ajuste a modelos polinomiais. Se a resposta se ajusta a uma função linear para as variáveis independentes, a função de aproximação é o modelo de primeira ordem [69]:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (2.15)$$

Se há curvatura no sistema, um polinomial de grau maior deve ser usado, como por exemplo, o polinômio de segundo grau que pode ser expresso pela equação geral [69]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2.16)$$

Onde x_i e x_j são os fatores (ou variáveis independentes) que afetam na resposta Y (ou variáveis dependentes); k é o número de fatores; β_0 , β_i ($i = 1, 2, \dots, k$) e β_{ij} ($i = 1, 2, \dots, k, j = 1, 2, \dots, k$) são os parâmetros desconhecidos (coeficientes de regressão linear ou parâmetros) e ϵ é o erro aleatório.



A equação dos primeiros polinômios de segunda ordem podem ser representadas pelos gráficos de contorno ou de superfície, que consistem de curvas para valores constantes da resposta em escala 2D ou 3D, respectivamente. Cada contorno corresponde a um valor previsto para a resposta [65].

Aliada ao planejamento fatorial, a MSR permite descrever o comportamento dos materiais e também pode ser utilizada para encontrar as regiões ótimas de resposta, como por exemplo, a região de menor coeficiente de atrito. Assim, nesta tese propõe-se a utilização da MSR como um complemento para o modelo clássico de estudo de uma variável por vez para descrever o comportamento tribológico de materiais e filmes finos. Dessa forma, os estudos fundamentais em tribologia foram combinados com o planejamento fatorial e com a metodologia de superfície de resposta para obter informações sobre o efeito de cada variável no comportamento tribológico a fim de entender os processos envolvidos e para construir mapas tribológicos que podem ajudar na seleção de materiais de acordo com a aplicação.





3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a produção e caracterização dos filmes de DLC estudados. São apresentados também os parâmetros e equipamentos utilizados para cada tipo de ensaio. Cada filme foi produzido visando uma aplicação específica, dessa forma, os parâmetros de deposição e técnicas de análise variam de acordo com a aplicação desejada.

3.1 - Preparação das amostras e deposição dos filmes de DLC

Foram produzidos filmes de DLC, com diferentes hidrogenações, utilizando hexano líquido e metano gasoso como precursores de carbono e hidrogênio.

Para aplicação espacial é desejável um filme altamente hidrogenado por isso, a técnica de deposição dos filmes com alta hidrogenação foi aperfeiçoada para a obtenção de filmes com maior grau de hidrogenação. Foram produzidos também filmes com gradiente de hidrogenação, variando os parâmetros de crescimento durante o processo de deposição. Estes filmes foram utilizados para aplicação em peças para uso em um satélite que está sendo montado no INPE em colaboração com a empresa FIBRA-FORTE Engenharia Indústria e Comércio Ltda. Foram produzidos também filmes de DLC contendo nanopartículas de diamante e de prata metálica utilizando hexano como precursor de carbono e veículo para as nanopartículas.

A adição de nanopartículas de diamante na matriz do filme DLC foi feita para modificar suas propriedades. Esta etapa foi realizada em colaboração com o projeto de doutoramento da aluna Fernanda Roberta Marciano, projeto FAPESP N° 2007/07667-0.

A adição de nanopartículas de prata na matriz do filme DLC foi feita para modificar suas propriedades visando aplicação em ambientes corrosivos e foi



realizada em colaboração com o projeto de doutoramento da aluna Sara Fernanda Fissmer, projeto FAPESP N° 2010/10351-7.

A câmara utilizada para a deposição dos filmes é cilíndrica, feita de aço inoxidável e possui um volume de 25 litros. Ela é composta por um catodo (que é também porta substrato) de aço inoxidável, com 10 cm de diâmetro e refrigerado com água, permitindo que a deposição seja feita em temperatura próxima a ambiente, o que possibilita a aplicação do filme em diversos substratos, tais como plástico, vidros e etc.

A fonte DC tem possibilidade de variação na intensidade e largura de pulso. Ela foi projetada e desenvolvida no laboratório do LAS/CTE/INPE. O catodo é ligado à fonte de alimentação que trabalha em uma frequência de 20 kHz e possui duração do pulso variável entre 5 e 95% do ciclo total [39].

Para obter alta aderência nos substratos de liga de titânio (Ti6Al4V), uma interface de silício amorfo foi depositada utilizando-se o gás silano como atmosfera precursora. Essa interface, com espessura de décimos de nanômetros, reduz a tensão do filme aumentando assim sua adesão.

Uma fotografia da câmara de deposição e um diagrama esquemático do sistema de deposição podem ser vistos na Figura 3.1 [39].

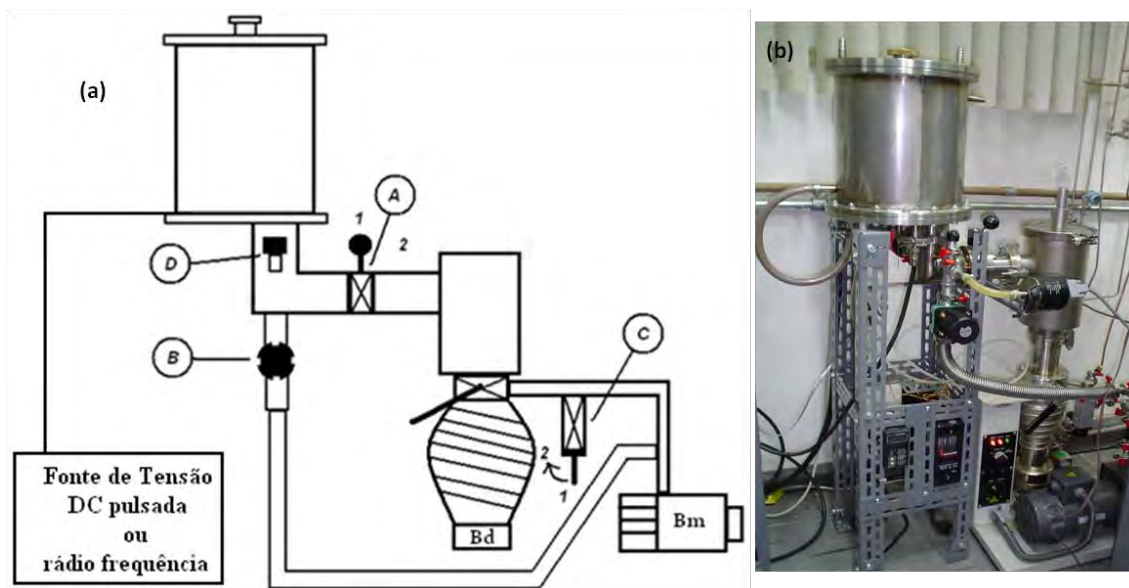


Figura 3.1 - (a) Diagrama esquemático do sistema de deposição dos filmes de DLC. Bm é a bomba mecânica, Bd é a bomba difusora. A, B e C são válvulas conectoras entre a câmara de deposição e as bombas mecânica e difusora e D é a válvula de escape da câmara de deposição (b) Fotografia da câmara de deposição.

Fonte: [39].

Os filmes contendo hidrogenação acima de 30% foram classificados como DLC muito hidrogenado (DLCMH) e aqueles com hidrogenação abaixo de 30% foram classificados como DLC pouco hidrogenado (DLCPH). Os filmes também foram classificados quanto ao precursor utilizado. Assim, os filmes pouco hidrogenados crescidos utilizando metano como precursor receberam o nome de DLCPH(ME) e o filme muito hidrogenado crescido utilizando hexano como precursor recebeu o nome de DCLMH(He). Os filmes de DCLMH(He) contendo nanopartículas de diamante foram classificados como DLC-D e aqueles contendo nanopartículas de prata como DLC-Ag. Os parâmetros de deposição dos filmes estão descritos a seguir.

A Tabela 3.1 mostra os parâmetros de deposição dos filmes de DLCPH(ME).



Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLCPH(ME).

	Gás	Tempo	Tensão na Fonte (V)	Pressão (torr)
1. Limpeza	Argônio	30 min	-400	8×10^{-2} torr
2. Interface de Silício	Silano	10 min	-300	8×10^{-2} torr
3. Filme de DLCPH(Me)	Metano	2 horas	-400	8×10^{-2} torr

Para aumentar a porcentagem de Hidrogênio no filme de DLC crescido a partir do metano, utilizou-se uma fonte de alimentação de rádio frequência (r.f.) de 13,56 MHz. Foi observado em trabalhos anteriores que o uso da fonte de r.f. possibilita a deposição de filmes de DLCMH(ME), pois essa fonte permite trabalhar com tensões de auto polarização a partir de - 50V. Porém a taxa de deposição é muito baixa, em torno de 0,25 $\mu\text{m}/\text{h}$. Assim, foram necessárias 8 horas para a obtenção de um filme com 2 μm . Os parâmetros de deposição desse filme estão resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLCMH(ME) utilizando fonte de r.f.

	Gás	Tempo	Tensão na Fonte (V)	Pressão (torr)
1. Limpeza	Argônio	30 min	-400	8×10^{-2} torr
2. Interface de Silício	Silano	10 min	-300	8×10^{-2} torr
3. Filme de DLCPH(Me)	Metano	30 min	-400	8×10^{-2} torr
4. Filme de DLCMH(Me)	Metano	8 horas	-75 (r.f.)	8×10^{-2} torr

Visando melhorar a qualidade do filme de DLCMH e também aumentar a taxa de deposição, foi desenvolvida dentro do grupo, uma técnica de deposição utilizando hexano como precursor de Carbono e fonte DC pulsada. Para o crescimento desses filmes foi utilizado hexano líquido da marca Synth[®]. Os parâmetros de deposição desse filme encontram-se na Tabela 3.3.



Tabela 3.3 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLCMH(HE) com alta porcentagem de Hidrogênio utilizando fonte DC pulsada.

	Gás	Tempo	Tensão na Fonte (V)	Pressão (torr)
1. Limpeza	Argônio	30 min	-400	8×10^{-2} torr
2. Interface de Silício	Silano	10 min	-300	8×10^{-2} torr
3. Filme de DLCPH(Me)	Metano	30 min	-400	8×10^{-2} torr
4. Filme de DLCMH(He)	Hexano	2 horas	-700	6×10^{-2} torr

A transição entre os precursores foi feita de forma gradativa, ou seja, reduzindo o fluxo de metano e aumentando o fluxo de hexano lentamente. Dessa forma, obteve-se um filme com gradiente de concentração de hidrogênio conforme mostra o desenho esquemático da Figura 3.2.



Figura 3.2 - Diagrama esquemático mostrando o filme de DLC obtido com gradiente de concentração de hidrogênio.

Visando aumentar a resistência mecânica dos filmes de DLCMH(HE), nanopartículas de diamante nanocristalino foram incorporadas ao filme que foi depositado sobre aço 304 para melhorar suas propriedades visando aplicação principalmente na indústria petrolífera. Para determinar o tamanho e concentração das nanopartículas no Hexano ideais, foi realizado um estudo em duas etapas. A primeira etapa consistiu em verificar o efeito do tamanho das nanopartículas de diamante e a segunda consistiu em estudar o efeito da concentração das nanopartículas mantendo o tamanho constante, com base nos resultados da primeira etapa.



Para melhorar a adesão dos filmes no substrato de aço foi realizada uma carbonitreção do substrato em uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e metano numa proporção 12:3:1, respectivamente, em fluxo de 100 sccm à 10,7 Pa e voltagem de -560 V por 2h.

Os filmes de (DLC-D) foram preparados a partir de dispersões do pó de diamante, contendo partículas com diâmetro médio de 4, 250 e 500 nm, em hexano na concentração de 0,5 g/l. Essas dispersões substituíram o hexano puro durante o processo de deposição descrito na Tabela 3.3, mantendo-se os demais parâmetros. Os filmes foram crescidos sobre placas de aço 304 com dimensões 60,0x60,0x5,0mm

Visando a aplicação espacial procedeu-se com a segunda etapa do estudo que consistiu em estudar o efeito da concentração das nanopartículas de diamante a partir do melhor resultado obtido na primeira etapa. O crescimento dos filmes procedeu-se conforme a Tabela 3.3 onde, hexano puro foi substituído por soluções de pó de diamante com diâmetro médio de 4 nm disperso em hexano nas proporções 0,1 e 0,5 g/L. Os filmes foram crescidos sobre placas de liga de titânio Ti6Al4V com dimensões 60,0x60,0x5,0mm

Visando aplicação em ambientes corrosivos, foram produzidos filmes de DLC-Ag. Esses filmes foram produzidos a partir da adição de nanopartículas de prata em pó no hexano, semelhantemente ao que foi feito com as nanopartículas de diamante. Os filmes foram crescidos sobre placas de liga de titânio Ti6Al4V com dimensões 20,0x20,0x2,0mm; as peças foram lixadas e polidas antes da deposição do filme.

3.2 - Estudos tribológicos

Os ensaios tribológicos de atrito, desgaste, esclerometria e tribocorrosão foram realizados utilizando um tribômetro multifuncional da marca CETR - *Center for Tribology*. O coeficiente de atrito foi medido utilizando-se um sensor do tipo *strain-gauge*, especialmente projetada para medir força normal e força lateral.



Tais ensaios foram todos realizados no modo recíproco linear, com deslocamento de 10 mm. O coeficiente de atrito foi medido registrado por 500 ciclos ou 1000 passadas. O valor médio do coeficiente de atrito utilizado foi obtido na região estabilizada da curva de atrito. Os cálculos estatísticos foram realizados para um intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). A Figura 3.3 mostra imagens fotográficas dos dois tribômetros que foram utilizados para todos os ensaios de atrito, desgaste e esclerometria.

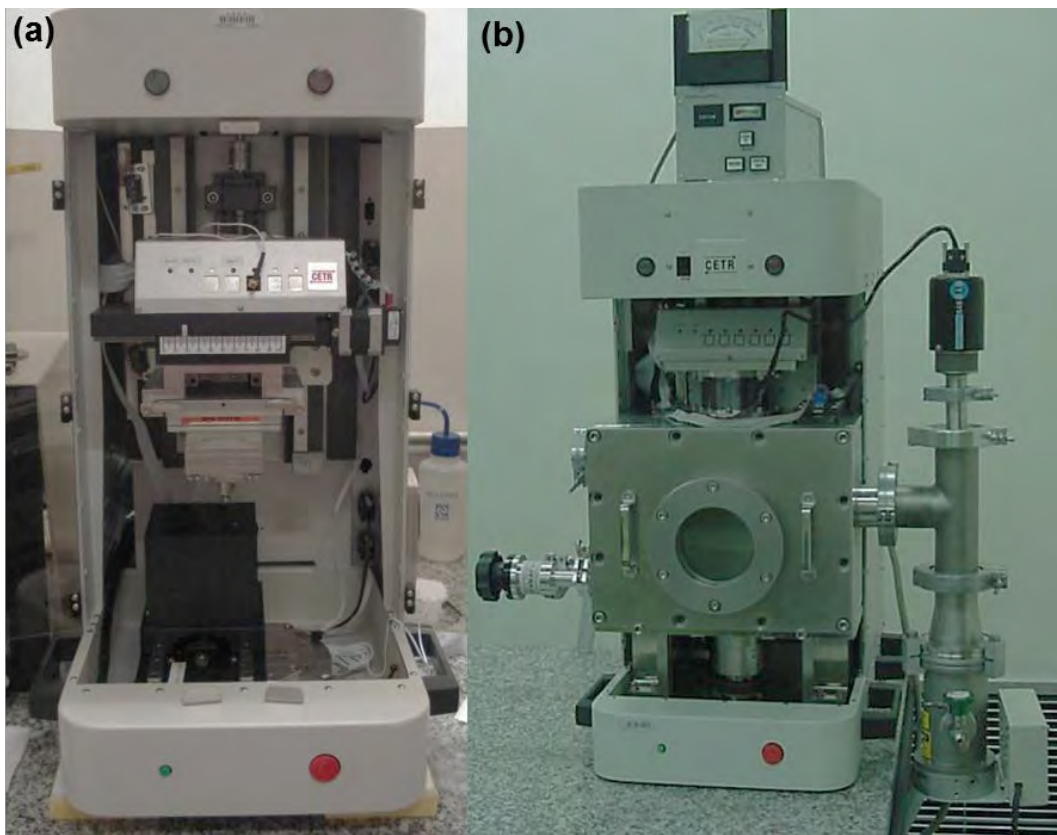


Figura 3.3 - Imagens fotográficas de (a) Tribômetro utilizado para realização de ensaios de atrito e desgaste e esclerometria em atmosfera ambiente e imerso em líquidos e (b) Tribômetro utilizado para realização de ensaios em atmosferas com alta umidade e em vácuo.

A avaliação do desgaste foi feita utilizando-se um perfilômetro óptico Veeco®, modelo NT9100, para medir o volume perdido que foi utilizado para o cálculo da taxa de desgaste. O cálculo do volume perdido através da seguinte equação:



$$Td = \frac{Vd}{C.d} \quad (3.1)$$

Onde:

Td: Taxa de desgaste, mm³/N.m;

Vd: Volume desgastado (da esfera ou da placa), mm³;

C: Carga normal aplicada, N;

d: Distância percorrida, m.

A adesão dos filmes foi obtida através de ensaios de esclerometria em atmosfera ambiente, utilizando uma ponta de diamante do tipo Rockwell C com raio da ponta de ~200 µm.

3.2.1 - Estudo do efeito da composição do filme no atrito e no desgaste

Como o filme de DLCMH(HE) foi desenvolvido para substituir o filme de DLCMH(ME) foram feitos ensaios de atrito nos dois filmes para verificar se o comportamento de atrito é semelhante, visto que os dois filmes são altamente hidrogenados, porém são crescidos por técnicas e precursores diferentes. A partir de então todos os filmes de DLCMH foram produzidos utilizando o hexano como precursor.

Para testar a aplicabilidade do planejamento de experimento e da MSR para estudos tribológicos e construção de mapas tribológicos foram utilizados os filmes de DLCPH(ME) e DLCMH(HE) crescidos sobre placas de liga de titânio. Nesse estudo, foi utilizado o planejamento fatorial 2² para avaliar os fatores mais significativos e também a interação entre os fatores. Para verificar a aplicabilidade da MSR os mapas de atrito e desgaste gerados utilizando a metodologia usual (medindo todos os pontos) foram comparados com mapas utilizando três pontos e gerados a partir do planejamento de experimento e a



superfície de resposta. Cada ponto corresponde ao atrito médio, obtido na região estabilizada na curva de atrito, em cada combinação de carga e velocidade. Para a geração do mapa tribológico utilizando a MSR foi adicionado um ponto central para verificar a existência ou não de curvatura na superfície de resposta. Os testes foram feitos duas vezes para cada combinação de carga e velocidade e cinco vezes no ponto central.

Para o estudo do efeito da adição de nanopartículas em filmes de DLC utilizou-se o planejamento fatorial 2^2 com ponto central. Para verificar o efeito do tamanho das nanopartículas visando aplicação terrestre, os ensaios foram feitos em umidade ambiente. Para verificar o efeito do tamanho das nanopartículas visando aplicação espacial os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente e em alto vácuo.

A Tabela 3.4 mostra um resumo dos fatores avaliados no estudo do efeito da composição do filme.



Tabela 3.4 - Parâmetros tribológicos utilizados para o estudo do efeito da composição dos filmes de DLC em seu comportamento tribológico.

Fatores Estudados	Filme/Substrato	Parâmetros Tribológicos	Análises Adicionais
Precursor	DLCPH(ME)/Ti6Al4V DLCMH(HE)/Ti6Al4V	Esfera: Ti6Al4V ($\Phi=4\text{mm}$) C: 2,5 N * v: 2,5 mm/s ** Ambiente: UR (~40%) Replicatas: 3 Ensaios: 6	Raman
Hidrogenação do filme Ambiente de medida	DLCPH(ME)/Ti6Al4V DLCMH(HE)/Ti6Al4V	Esfera: Ti6Al4V ($\Phi=4\text{mm}$) Ambiente: UR (~40%) e vácuo (10^{-5} Torr)	Raman e Perfilometria óptica
		Planejamento Fatorial C: 2,5 e 8,5 N v: 2,5 e 8,5 mm/s Replicatas: 2 Ensaios: 16	
		Experimento Usual C: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 N v: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 mm/s Replicatas: 3 Ensaios: 300	
Tamanho das nanopartículas de diamante	DLC-D/Aço 304 DLCMH(HE)/Aço 304	MSR Tamanho: 4, 250 e 500 nm [D]: 0,0 e 0,5 g/L *** Esfera: Aço 304 ($\Phi=4\text{mm}$) C: 2,5; 5,5; 8,5 N v: 2,5; 5,5; 8,5 mm/s Replicatas: 2 Ensaios: 13	Raman Perfilometria óptica
Concentração das nanopartículas de diamante Ambiente de medida	DLC-D/Ti6Al4V DLCMH(HE)/Ti6Al4V	MSR Tamanho: 4nm [D]: 0,0; 0,1 e 0,5 g/L Esfera: Ti6Al4V ($\Phi=4\text{mm}$) C: 1,0; 5,0; 10,0 N v: 1,0; 5,0; 10,0 mm/s Ambiente: UR (~40%) e vácuo (10^{-5} Torr) Replicatas: 2 Ensaios: 13	Raman Perfilometria óptica

* C é a carga utilizada

** v é a velocidade utilizada

*** [D]: Concentração de nanopartículas de diamante no Hexano



3.2.2 - Estudo do efeito da umidade ambiente

O estudo do efeito da umidade do ambiente e da hidrogenação foi feito para os filmes de DLCMH(He). O planejamento fatorial foi utilizado para avaliar o efeito da carga, da velocidade, do ambiente (vácuo e umidades de 40 e 80% e imerso em água) no comportamento de atrito e desgaste do filme de DLCMH(He). Os ensaios de atrito foram realizados utilizando esferas de Ti6Al4V ($\phi=4$ mm).

Tabela 3.5 - Parâmetros tribológicos utilizados para o estudo do efeito da umidade ambiente no comportamento tribológico dos filmes de DLC

Fatores Estudados	Filme/Substrato	Parâmetros Tribológicos	Análises Adicionais
Ambiente de medida	DLCPH(ME)/Ti6Al4V	Esfera: Ti6Al4V ($\Phi= 4$ mm) Ambiente: UR (~40 e ~80%) água e vácuo (10^{-5} Torr)	Raman e Perfilometria óptica
		Experimento Usual C: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 N v: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 mm/s Replicatas: 3 Ensaio: 600	
		MSR C: 2,0; 6,0; 10,0 N v: 2,0; 6,0; 10,0 mm/s Replicatas: 2 Ensaio: 52	

* C é a carga utilizada

** v é a velocidade utilizada

3.2.3 - Estudo do efeito da composição do filme na resistência à tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados de forma a estudar o efeito da composição dos filmes e a sinergia entre o desgaste mecânico e corrosivo de acordo com a norma ASTM G119. Visando aplicação biológica os ensaios foram realizados em solução de Ringers cuja composição se aproxima da de líquidos extracelulares. Foram utilizadas quatro tipo de amostras: titânio polido, e titânio polido com filmes de DLCPH(ME), DLCMH(HE) e DLC-Ag. Os ensaios



foram realizados em uma cuba preparada para a realização dos ensaios conforme a norma ASTM G119. A figura 3.4 mostra o desenho esquemático da célula de tribocorrosão utilizada nos ensaios. O sistema de ensaio de tribocorrosão é composto por um Potenciostato, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho que é a amostra.

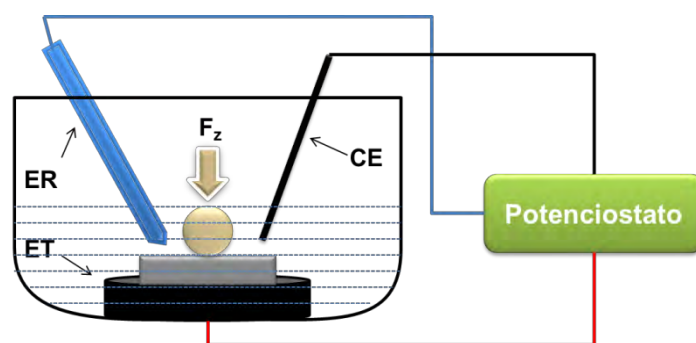


Figura 3.4 - Desenho esquemático da célula de tribocorrosão mostrando o Potenciostato, o Eletrodo de Referência (ER), o Eletrodo de Trabalho (ET) e o Contra-Eletrodo (CE).

A Figura 3.5 mostra as imagens fotográficas do sistema utilizado, na figura 3.5(a) pode ser observado o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CR), na Figura 3.5(b) pode ser observada a amostra, que é também o eletrodo de trabalho, dentro da cuba de corrosão e na Figura 3.5(c) pode ser observado o potenciostato utilizado.

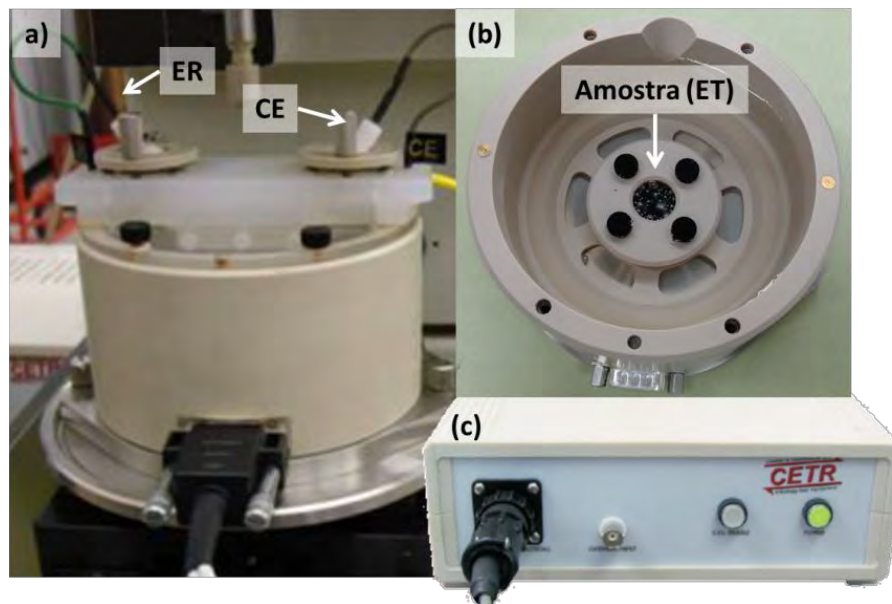


Figura 3.5 - Imagens fotográficas do sistema utilizado para os ensaios de tribocorrosão em (a) mostrando o Eletrodo de Referência (ER) Ag/AgCL utilizado, o Contra Eletrodo (CE), (b) o Eletrodo de Trabalho (ET) que é a amostra analisada e (c) o potenciostato.

Para determinar a sinergia entre o desgaste mecânico com o desgaste químico o ensaio foi realizado em quatro etapas. Ao final de cada etapa (exceto da etapa 1 onde não há desgaste nem corrosão) a solução de Ringers foi descartada, a cuba e amostra foram lavada e secas. Uma nova amostra foi utilizada e a esfera utilizada foi recolocada de forma a se obter uma nova área. Dessa forma, para a realização dos ensaios foram utilizados 4 amostras de cada tipo para a realização dos ensaios de tribocorrosão. Todos os ensaios de tribocorrosão foram realizados em temperatura ambiente.

Para a verificação da sinergia entre o desgaste por atrito por corrosão os ensaios foram realizados em quatro etapas:

- 1. Medida do OCP (Open Circuit Potential ou Potencial de Circuito Aberto):** Nessa etapa foi medido o potencial de eletrodo de trabalho (amostra) em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Nesse ensaio foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr});



2. **Polarização eletroquímica:** Nesse ensaio foi determinada a taxa de corrosão eletroquímica sem a aplicação do desgaste (C_0). Para isso foi feita uma varredura de -2,5 a +2,5 V e a corrente foi medida para a obtenção da curva potenciodinâmica;
3. **Polarização eletroquímica com atrito e desgaste:** Nesse ensaio foi determinada a taxa de corrosão eletroquímica com desgaste (C_w). Para isso foi feita uma varredura de -2 a +2 V juntamente com o ensaio de atrito e desgaste com carga de 5N, e velocidade de 2 mm/s.
4. **Desgaste em potencial constante (+1 V):** Nesse ensaio foi feito o ensaio de atrito e desgaste com carga de 5N, velocidade de 2 mm/s e potencial de 1V. Com potencial de +1 V a corrosão é suprimida dessa forma tem-se a taxa de desgaste sem o efeito da corrosão.

A Tabela 3.6 mostra os parâmetros tribológicos utilizados para todos os ensaios realizados nos estudos do efeito da composição do filme de DLC em sua resistência à tribocorrosão.

Tabela 3.6 - Parâmetros dos ensaios realizados para o estudo do efeito da composição do filme de DLC em sua resistência à tribocorrosão.

Fatores Estudados	Filme/Substrato	Parâmetros Tribológicos	Análises Adicionais
Composição do filme	DLC-Ag/Ti6Al4V DLCPH(ME)/Ti6Al4V DLCMH(HE)/Ti6Al4V	Esfera: Al_2O_3 ($\Phi = 4,75$ mm) Ambiente: Solução de Ringes Lactato d: 2 mm C: 5N v: 2mm/s Ambiente: Solução de Ringes	Raman , EDS e Perfilometria óptica

* C é a carga utilizada

** v é a velocidade utilizada

d: Deslocamento

3.3 - Caracterizações complementares

A espessura e a rugosidade dos filmes foi medida utilizando-se um perfilômetro óptico da marca Veeco®, modelo NT9100. O perfilômetro óptico foi utilizado



também, para medir calcular o desgaste dos filmes, quando possível, através do perfil das trilhas obtidas nos ensaios de atrito e desgaste.

A espectroscopia de espalhamento Raman foi realizada à temperatura ambiente foi utilizada para estimar a porcentagem de hidrogênio dos filmes.

3.4 - Estudo de caso para aplicação de filmes de DLC em peças de satélite

Em colaboração com a empresa FIBRA-FORTE Engenharia Indústria e Comércio Ltda. foi feito um estudo para a deposição e caracterização, em larga escala, do filme de DLC em peças para teste e aplicação em algumas partes de satélites que são montados pelo INPE. Esse estudo foi realizado levando em conta onde os filmes seriam aplicados e visando atender os requisitos necessários para aquela aplicação espacial, ou seja, deposição de filmes de DLC com alta uniformidade sobre a peça, alta hidrogenação (para obtenção de baixo atrito) e alta resistência mecânica e adesiva.

Para o escalonamento da produção utilizou-se uma câmara de deposição com volume interno de 130 litros, com sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica com capacidade de bombear 90 m³/h e uma difusora com capacidade de 2000 L/s. Essa câmara, mostrada na Figura 3.6 permite o crescimento de filmes de DLC em substratos com diâmetros de até 300 mm e altura de até 500 mm [39].

A morfologia e rugosidade dos filmes foram avaliadas através de perfilometria óptica realizada no perfilômetro Wyko 1100.

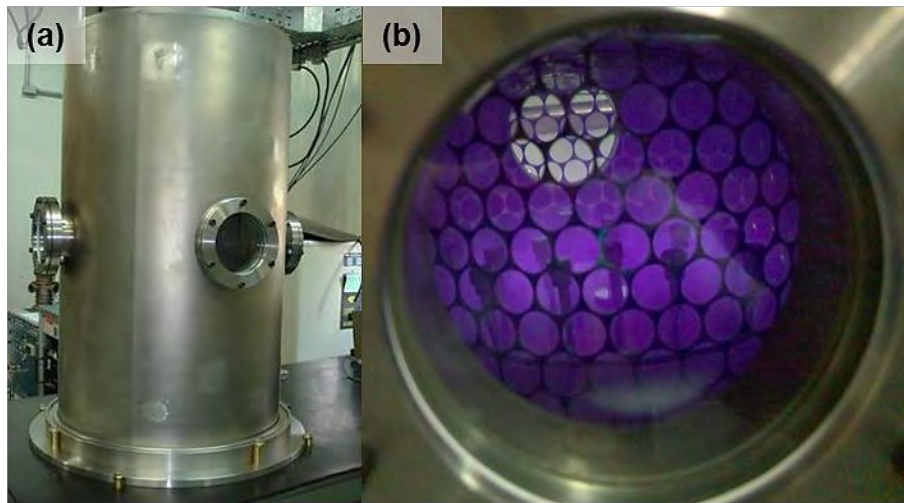


Figura 3.6 - (a) Câmara de deposição utilizada no processo de escalonamento para aplicação de filmes de DLC em peças de satélite. (b) visão interna através de uma das janelas da câmara mostrando o plasma envolvendo todos os pinos durante o processo de deposição.

Para a deposição de filmes de DLC em peças de satélite foi desenvolvido um porta amostras que permitiu manter a uniformidade do filme em torno das peças e também um controle de cada peça já que as peças apresentam controle rígido e precisam ter rastreabilidade. A melhor configuração de porta amostras foi um disco de alumínio com 18,5 cm de diâmetro e com capacidade para até 20 peças. O desenho esquemático do porta amostras está apresentado na Figura 3.7.

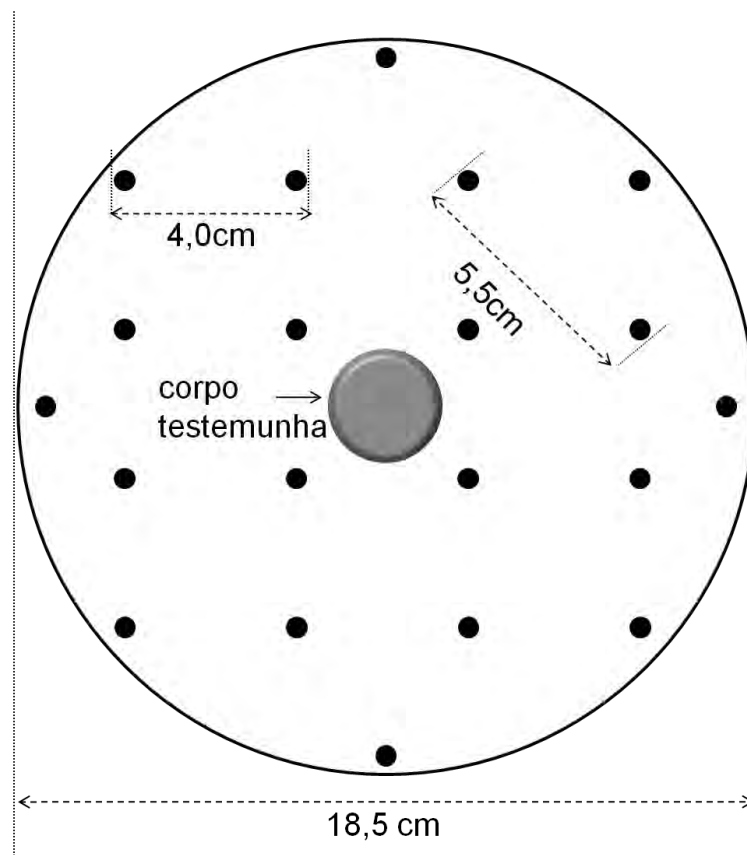


Figura 3.7 - Desenho esquemático do porta amostras, mostrando a posição do corpo testemunha e também das peças que foram posicionadas a uma distância mínima de 4,0 cm, umas das outras.

Para o crescimento em uma quantidade maior de amostras foi preciso estudar os parâmetros de deposição de forma que o filme fosse depositado em todas as amostras de maneira uniforme. Assim os melhores parâmetros de deposição nessa configuração, encontram-se na tabela 3.7.



Tabela 3.7 - Parâmetros de deposição do filme de DLC depositado em peças de satélite.

	Gás	Tempo	Tensão na Fonte (V)	Pressão (torr)
1. Limpeza	Argônio	30 min	-550	8×10^{-2} torr
2. Interface de Silício	Silano	10 min	-700	8×10^{-2} torr
3. Filme de DLCPH(Me)	Metano	30 min	-700	8×10^{-2} torr
4. Filme de DLCMH(He)	Hexano	1,5 hora	-700	6×10^{-2} torr

Durante o crescimento dos filmes foi colocado um “corpo testemunha” no centro da porta amostras. Como o plasma é uniforme e todas as peças são envolvidas pelo plasma, garante-se a uniformidade do filme nas peças e no “corpo testemunha” no qual foram realizados perfilometria óptica para verificar a espessura e a qualidade do filme depositado e ensaios de esclerometria para verificar a adesão do filme e a resistência mecânica ao risco. A Figura 3.8 mostra uma imagem fotográfica onde os parafusos de liga de titânio utilizados em satélites estão dispostos no porta amostras desenvolvido para a deposição do filme de DLC sobre pinos e parafusos para aplicação espacial em larga escala.

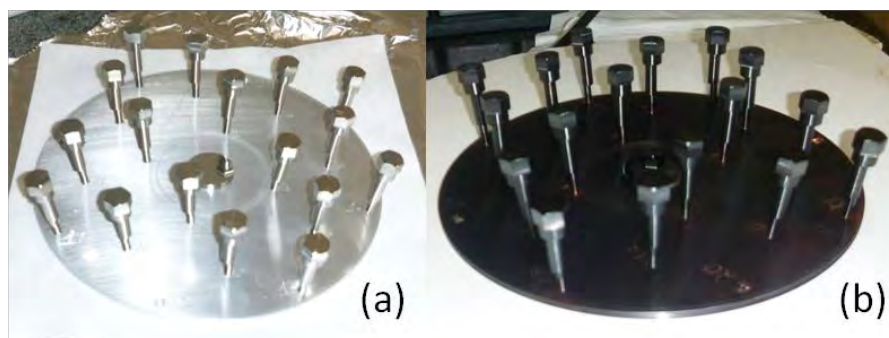


Figura 3.8 - Porta amostra contendo (a) peças para uso em satélite antes da deposição dos filmes de DLC. (b) peças para use em satélite após a deposição dos filmes de DLC.

A Figura 3.9 mostra um documento da empresa FIBRA-FORTE contendo uma tabela onde todas as peças que receberam o filme de DLCMH(HE) nesse



estudo estão listadas. As Figuras 3.9 a) e (c) mostram as partes do satélite onde as peças com DLC foram aplicadas e a Figura 3.9 (b) mostra duas peças recobertas com o filme de DLCMH(HE).

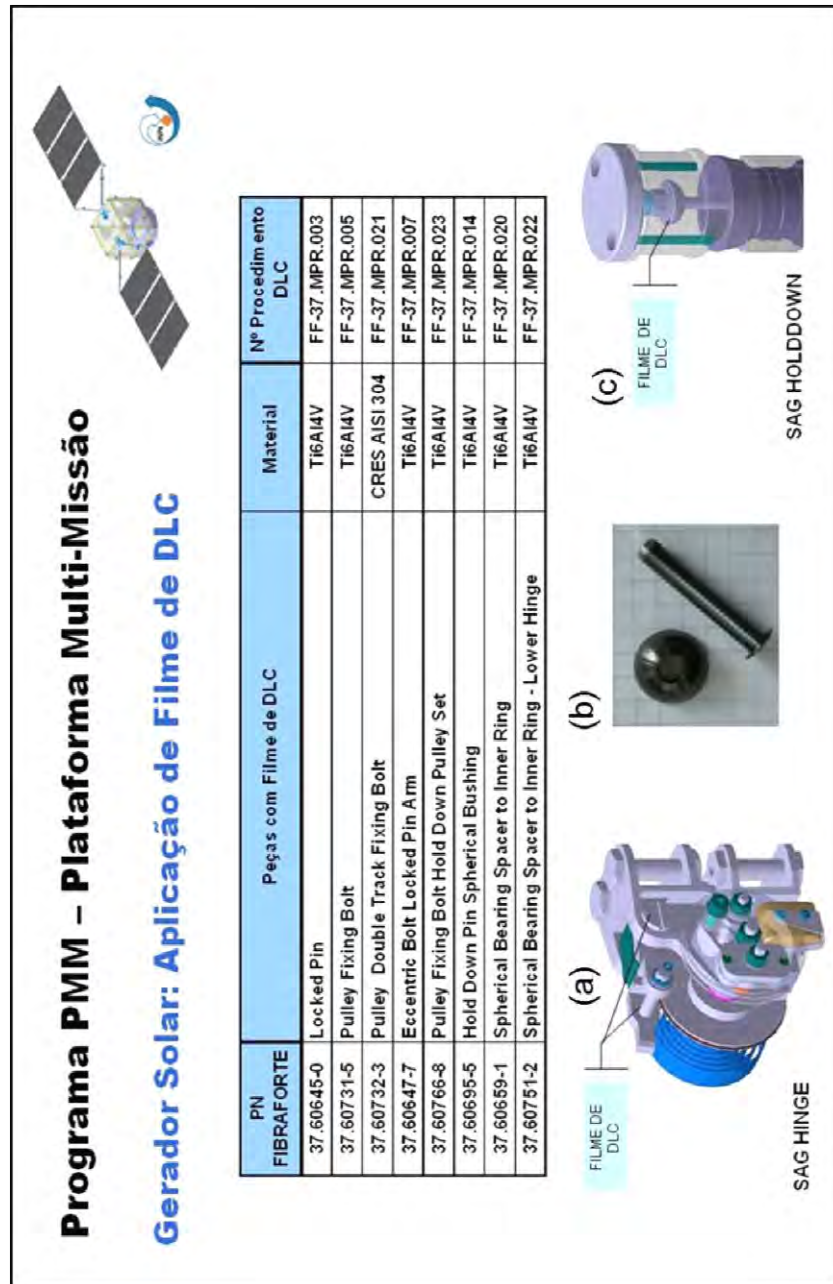


Figura 3.9 - Documento contendo uma tabela com todas as peças que receberam o filme de DLCMH(HE) nesse estudo. (a) e (c) mostram onde as peças com DLC são aplicadas e em (c) duas peças recobertas com o filme de DLCMH(HE).

Fonte: Imagem cedida pela empresa FIBRA-FORTE.



4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Esses foram divididos abaixo conforme o tipo de estudo realizado.

4.1 - Estudo do efeito da composição do filme de DLC

O estudo do efeito da composição do filme está subdividido em: filmes crescidos com precursores diferentes, filmes com diferentes hidrogenações, filmes de DLCMH(HE) em diferentes ambientes e filmes de DLCMH(HE) contendo nanopartículas de diamante.

4.1.1 - Filmes Crescidos com Precursores Diferentes

O filme de DLCMH(HE) foi desenvolvido como alternativa para o filme de DLCMH(ME) que apresenta taxa de deposição muito baixa encarecendo bastante o processo. Outro ponto é que utilizando o metano como precursor não era possível obter filmes com hidrogenação acima de 40% sem que fosse necessário adquirir novas fontes de tensão. Como era um material novo no grupo foi feito um estudo inicial para verificar as principais características do filme de DLCMH(HE) em relação ao DLCMH(ME). Assim, foram avaliados o espectro Raman e o coeficiente de atrito desses filmes comparativamente. A Figura 4.1 mostra o espectro Raman dos filmes de DLCMH crescidos com precursores diferentes, hexano e metano, e também com fontes de tensão diferentes, DC pulsada e r.f., respectivamente. O filme crescido utilizando metano como precursor apresentou hidrogenação aproximada de 37% e o crescido utilizando hexano de aproximadamente 40%.

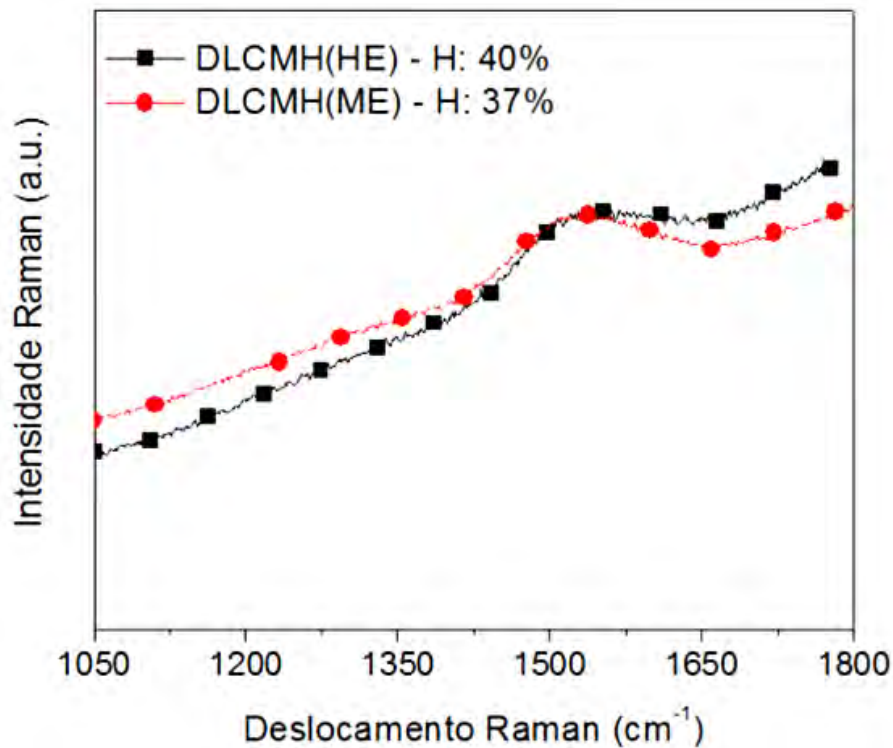


Figura 4.1 - Espectro de espalhamento Raman, obtido com $\lambda = 514$ nm, dos filmes de DLCMH. Em preto o filme crescido com hexano com fonte DC pulsada (DLCMH(HE)) e em vermelho o filme crescido com metano com fonte r.f. (DLCMH(ME)).

Para verificar o efeito do precursor, de carbono e hidrogênio, no comportamento tribológico dos filmes foram feitos ensaios de atrito, com as mesmas condições tribológicas, nos dois filmes de DLCMH crescidos com, hexano e metano utilizando as fontes DC pulsada e r.f., respectivamente. Pode ser observado na Figura 4.2 que apesar de o processo de deposição e os precursores serem diferentes o comportamento do atrito dos filmes foi o mesmo para carga de 2,5N e velocidade de 2,5 mm/s. Dessa forma, o filme de DLCMH(HE) passou a ser utilizado em substituição ao DLCMH(ME) nos demais estudos.

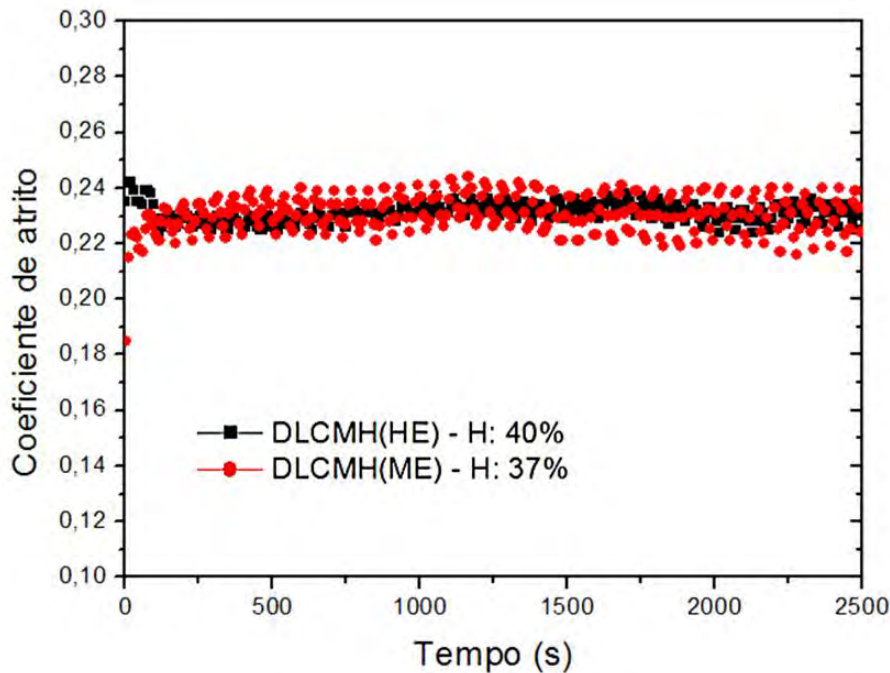


Figura 4.2 - Coeficiente de atrito em função do tempo para dois filmes de DLCMH. DLCMH(HE) é o filme crescido com hexano com fonte DC pulsada e DLCMH(ME) o filme crescido com metano com fonte r.f. A carga utilizada foi de 2,5N e a velocidade 2,5 mm/s.

4.1.2 - Estudo do efeito da hidrogenação do filme no comportamento de atrito e desgaste dos filmes de DLC por meio de planejamento fatorial.

Para verificar o efeito da hidrogenação dos filmes de DLC e dos fatores de medida no comportamento tribológicos desses filmes, foi realizado um estudo utilizando planejamento fatorial 2^2 . Nesse estudo foi analisado o efeito dos fatores (hidrogenação do filme, carga e velocidade do ensaio tribológico e ambiente de medida (ar e vácuo)) nas respostas (coeficiente de atrito e taxa de desgaste). A análise variância identificou que para a resposta coeficiente de atrito, os fatores mais significativos foram o ambiente de medida e a interação carga x velocidade. A hidrogenação do filme não está entre os fatores que mais afetaram o coeficiente de atrito. Assim, os efeitos avaliados foram estimados para um valor médio de hidrogenação do filme. A Figura 4.3 mostra o efeito da



carga e da velocidade no coeficiente de atrito em atmosfera ambiente (UR 40%).

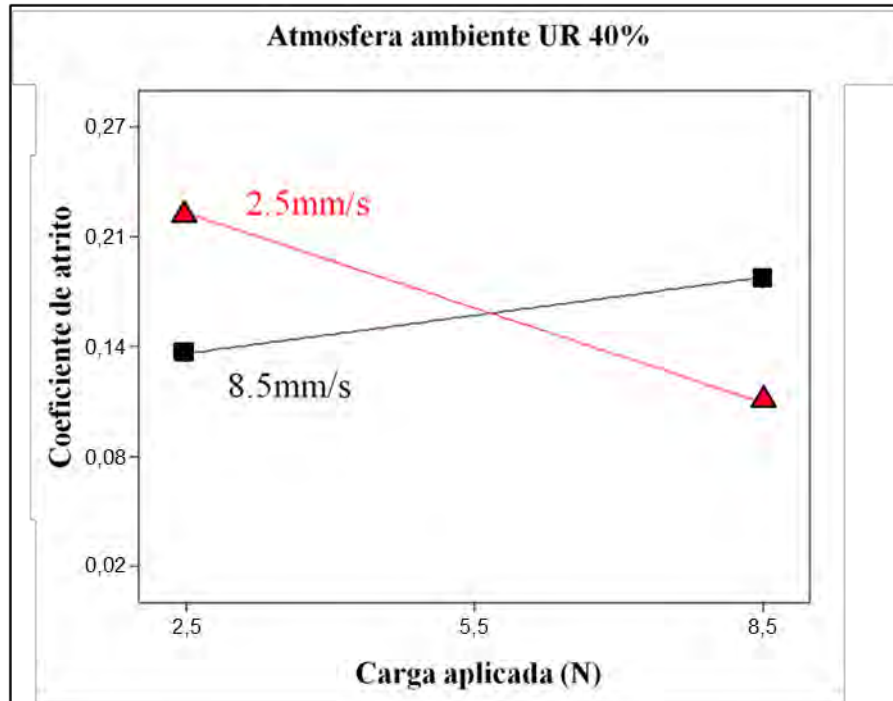


Figura 4.3 - Efeito da carga aplicada e da velocidade no comportamento de atrito para o par Ti6Al4V DLC em atmosfera ambiente UR 40%.

Pode-se observar que para a velocidade de 2,5 mm/s um aumento na carga aplicada fez com que o coeficiente de atrito diminuísse. Para velocidade de 8,5 mm/s, observou-se um comportamento contrario ao da velocidade 2,5 mm/s. Já em vácuo o comportamento de atrito é diferente, como pode ser visto na Figura 4.4.

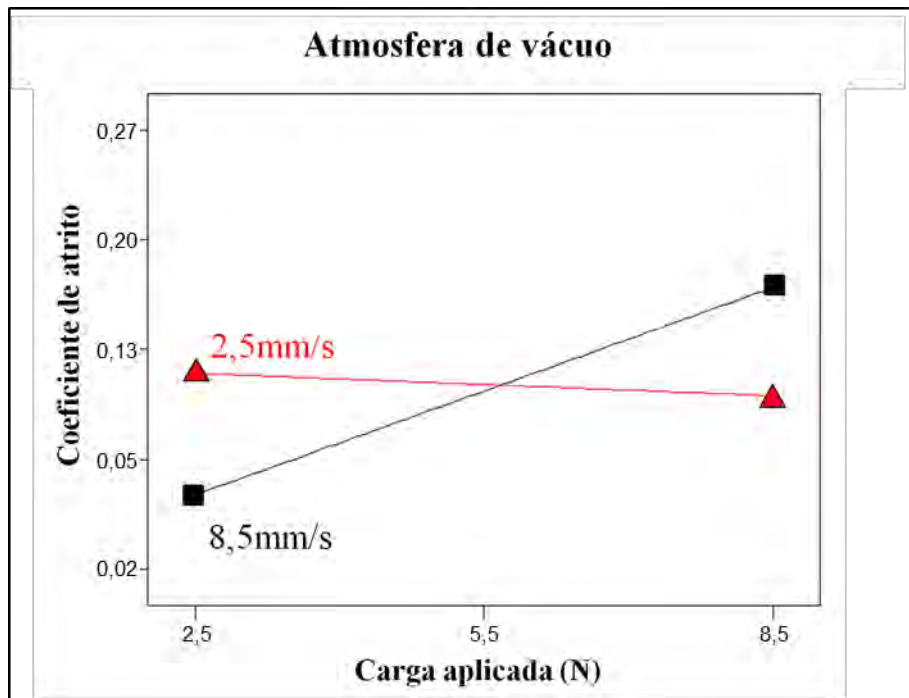


Figura 4.4 - Efeito da carga aplicada e da velocidade no comportamento de atrito para o par Ti6Al4V DLC em vácuo.

Pode ser observado na Figura 4.4 que em atmosfera de vácuo o coeficiente de atrito é aproximadamente constante para 2,5 mm/s e aumenta com a carga para a velocidade de 8,5 mm/s. O coeficiente de atrito foi menor em vácuo que em atmosfera ambiente para todas as condições de carga e velocidade.

Para a resposta taxa de desgaste avaliou-se somente o desgaste da esfera, pois não foi possível observar o desgaste no filme utilizando as técnicas disponíveis. A análise de variância para a taxa de desgaste da esfera identificou que os fatores hidrogenação do filme e interação entre carga x ambiente foram os mais significativos.

A Figura 4.5 mostra a taxa de desgaste da esfera de titânio contra o filme de DLCPH(ME) para valor médio de velocidade (5,5 mm/s).

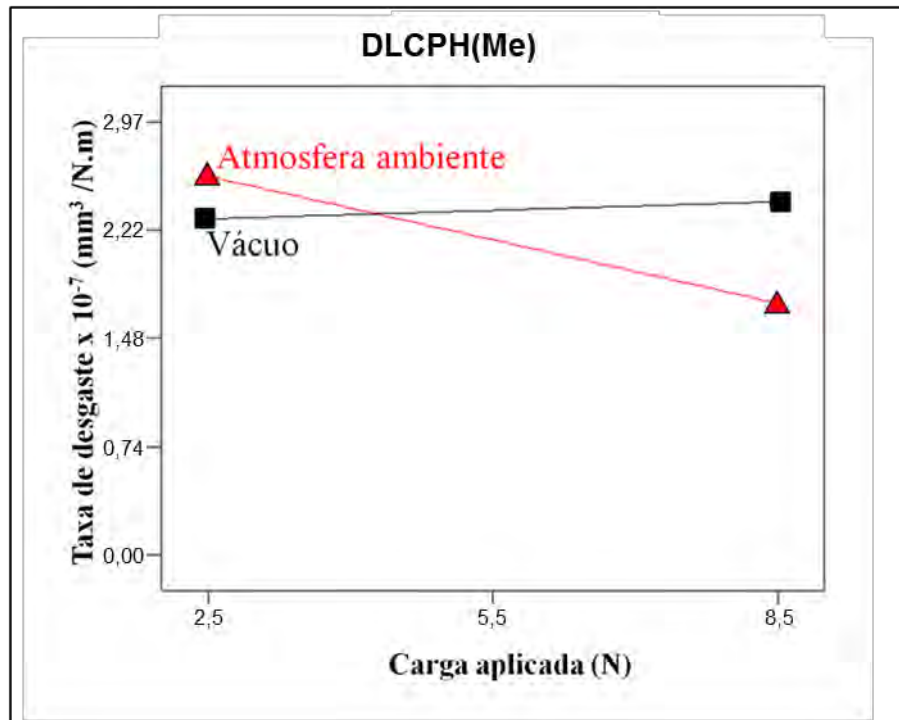


Figura 4.5 - Efeito da carga aplicada e da composição do filme no comportamento de desgaste da esfera de titânio contra o filme de DLCPH(ME) em atmosfera ambiente e em vácuo ($v= 5,5$ mm/s).

Para carga de 2,5 N a taxa de desgaste foi muito próxima para as duas condições ambientes. Quando a carga foi aumentada para 8,5 N a taxa de desgaste aumentou levemente em atmosfera de vácuo e diminuiu para atmosfera ambiente, conforme pode ser visto na figura acima.

A Figura 4.6 mostra a taxa de desgaste do filme de DLCPH(HE) em função da carga aplicada e do ambiente para velocidade média de 5,5 mm/s.

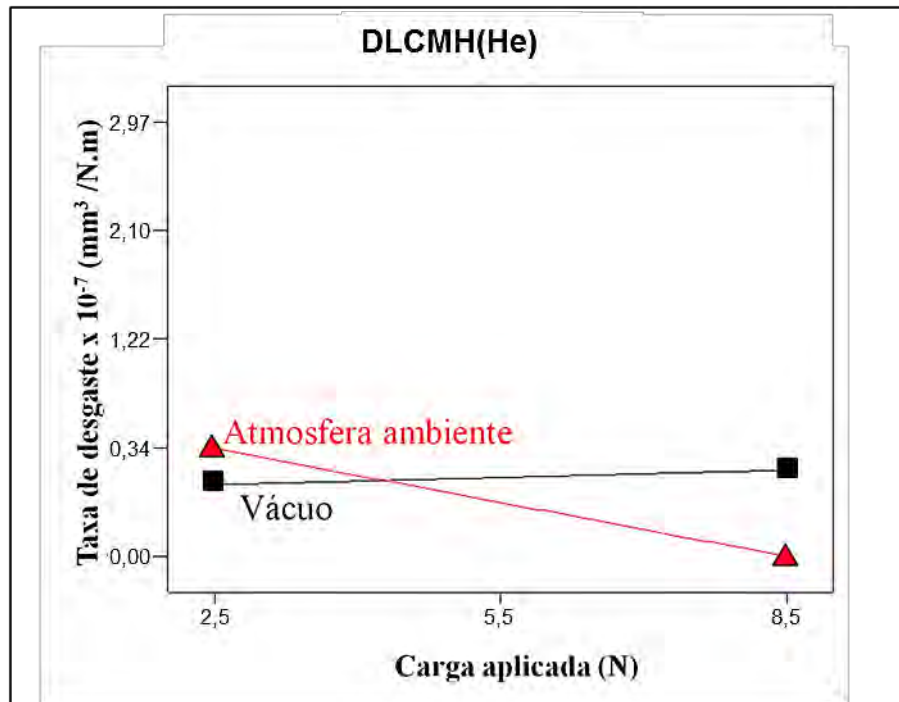


Figura 4.6 - Efeito da carga aplicada e da composição do filme no comportamento de desgaste da esfera de titânio contra o filme de DLCMH(HE) em atmosfera ambiente e em vácuo com velocidade média de 5,5 mm/s.

Pode ser observado na figura acima que a taxa de desgaste da esfera contra o filme de DLCMH(HE) é bem menor do que contra o DLCPH(ME). Isso porque o filme mais hidrogenado apresenta menor dureza e, portanto, desgasta menos a esfera. Pode-se observar, também, que a taxa de desgaste apresentou o mesmo efeito observado para o DLCPH(ME), ou seja, aumentou com a carga em vácuo e diminuiu com o aumento da carga em atmosfera ambiente.

A partir dos resultados obtidos foi gerada a superfície de resposta para o coeficiente de atrito e para a taxa de desgaste. A superfície de resposta foi comparada com os mapas de atrito e desgaste que foram obtidos utilizando a metodologia usual. Essa comparação foi feita para validar a metodologia de superfície de resposta. A Figura 4.7 (a) mostra o mapa de atrito para o par Ti6Al4V/DLCPH(ME) obtido pela metodologia usual e (b) a superfície de resposta para o atrito, obtida através do planejamento fatorial em atmosfera ambiente (UR~40%).

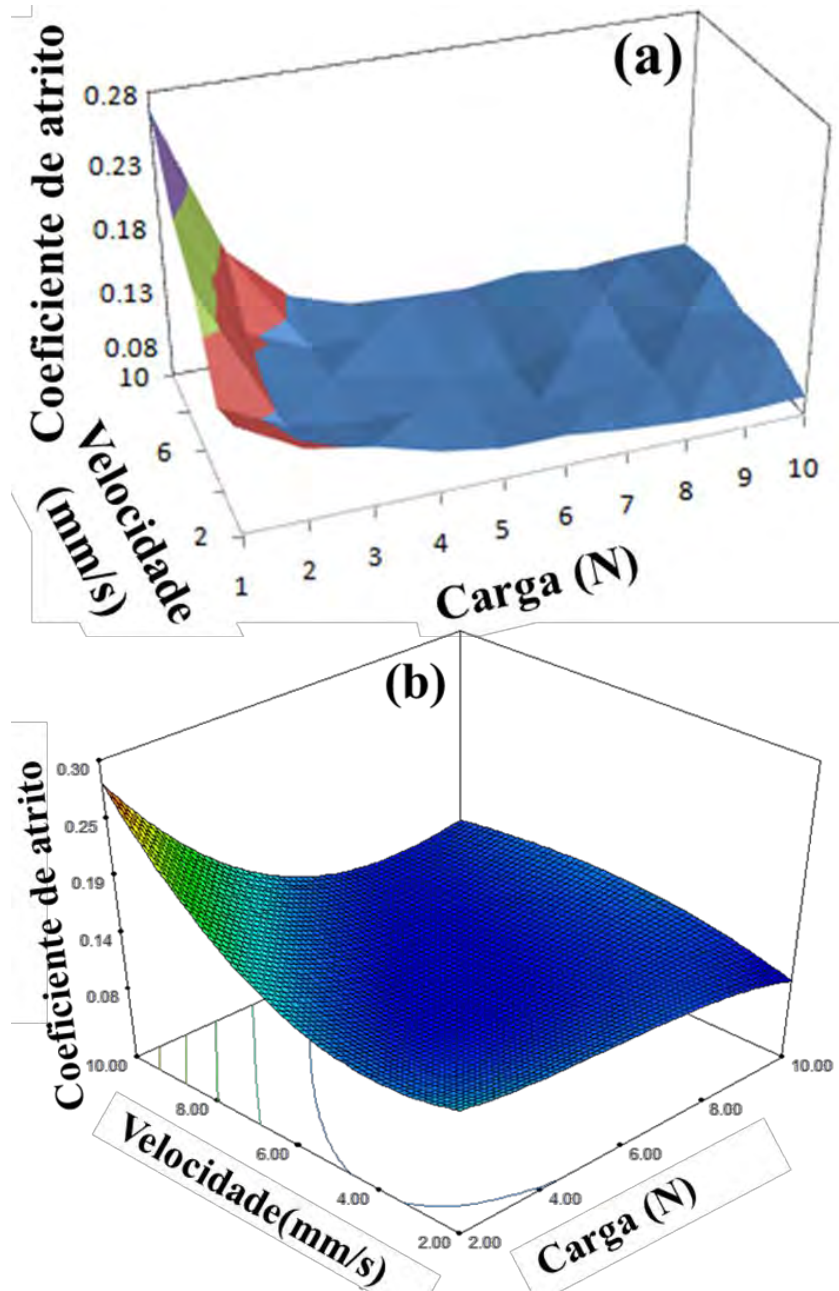


Figura 4.7 - (a) Mapa de atrito para o par Ti6Al4V/DLCPH(ME) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para o atrito em função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente 40% UR.

Pode ser observado na figura acima que, para esse par, para cargas menores que 4N o coeficiente de atrito aumentou com a diminuição da carga e com o aumento da velocidade. Para cargas acima de 4N o coeficiente de atrito foi aproximadamente constante (por volta de 0,08) independentemente da



velocidade. Esse comportamento pode estar relacionado com a presença de terceiro corpo formado a partir das partículas de desgaste que pode ser favorecido pelo aumento da carga. Assim, o coeficiente de atrito da camada formada pelo terceiro corpo seria constante independente da carga. Na Figura 4.7 (b) pode se observar que a superfície de resposta reproduz o comportamento de atrito do par Ti6Al4V/DLCPH(ME). A grande vantagem da utilização do planejamento de experimento é que o mapa tribológico pode ser obtido a partir de uma quantidade bem menor de experimentos e ainda permite avaliar a contribuição dos fatores que mais afetam as propriedades tribológicas dos filmes.

A Figura 4.8 (a) mostra o mapa de desgaste da esfera de titânio contra o filme de DLCPH(ME) e (b) mostra a superfície de resposta correspondente. A maior taxa de desgaste foi observada para a carga de 10 N e velocidade de 6 mm/s. Esse ponto pode estar relacionado com alguma mudança no mecanismo de desgaste do filme, assim, mais testes precisam ser realizados para que isso seja comprovado. Para cargas abaixo de 8N a taxa de desgaste não variou significativamente com carga. Pode-se observar que a superfície de resposta (Figura 4.8 (b)) reproduziu as principais variações na taxa de desgaste.

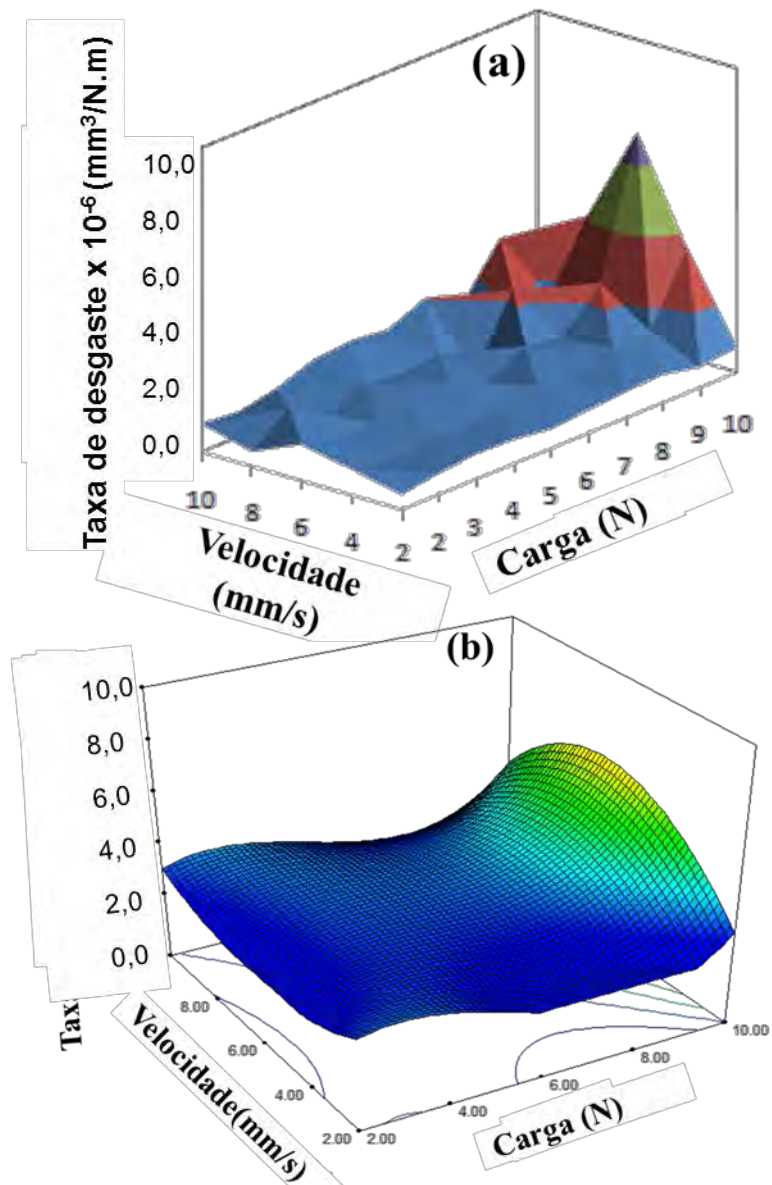


Figura 4.8 - (a) Mapa de desgaste para a esfera de liga de titânio contra o filme de DLCPH(ME) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para a taxa de desgaste em função da carga e da velocidade.

A Figura 4.9 (a e b) mostram, respectivamente, o mapa de atrito obtido pela metodologia usual e a superfície de resposta obtida através do planejamento fatorial para o par Ti6Al4V/DLCPH(ME).

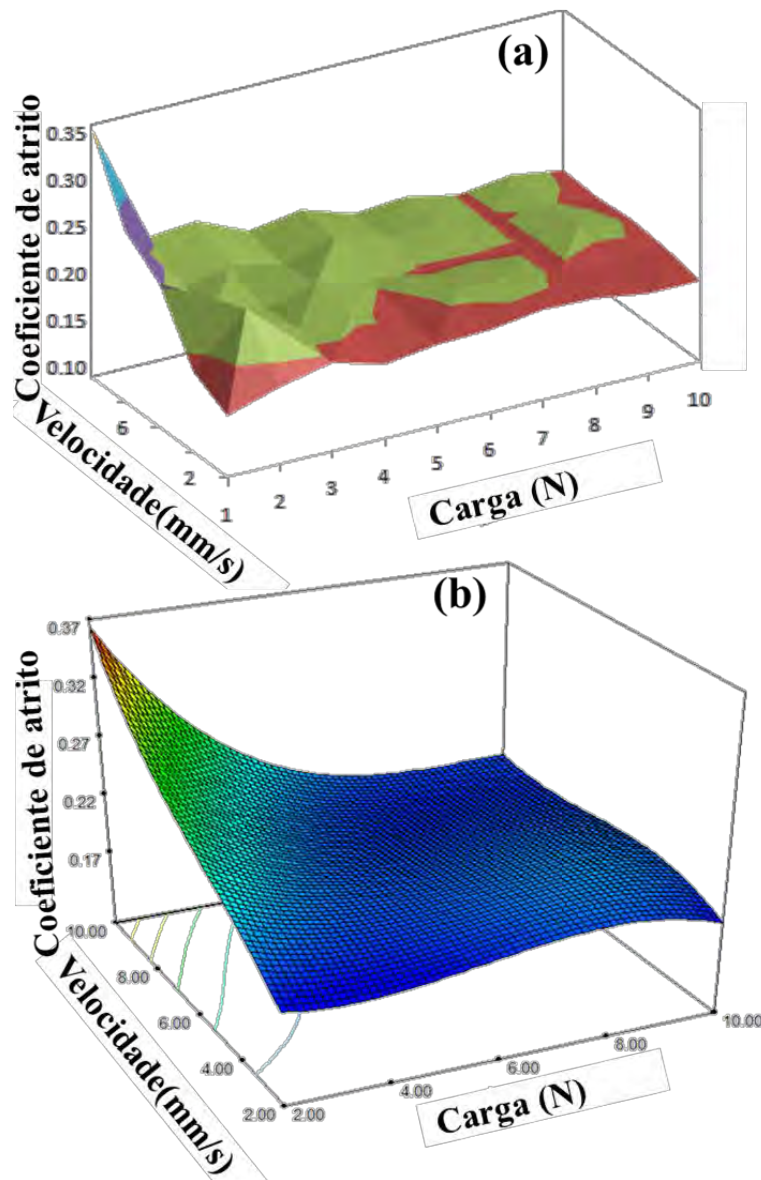


Figura 4.9 - (a) Mapa de atrito para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para o atrito em função da carga e da velocidade.

Pode-se ser observado na figura acima que o coeficiente de atrito foi maior para velocidades acima de 6,0 mm/s e cargas abaixo de 4N. Esse comportamento é semelhante ao observado para o par Ti6Al4V/DLCPH(ME) na Figura 4.7, mas com valores de coeficiente de atrito maiores. Para valores de carga acima de 4N o coeficiente de atrito foi aproximadamente constante em



torno de 0,18 para todas as velocidades. A Figura 4.9 (b) que a superfície de resposta também reproduziu o comportamento mostrado no mapa usual.

A Figura 4.10 (a) mostra, respectivamente, o mapa de desgaste da esfera de titânio contra o filme de DLCMH(HE) e a superfície de resposta correspondente. Pode-se observar na Figura 4.10 (a) que a taxa de desgaste vario entre 0,0 e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e não apresentou regularidade. A Figura 4.10 (b) mostra que a superfície de resposta reproduziu o comportamento de desgaste do filme.

Dessa forma, foi validada a metodologia da superfície de resposta que demonstrou ser aplicável para estudos tribológicos trazendo contribuições científicas inéditas.

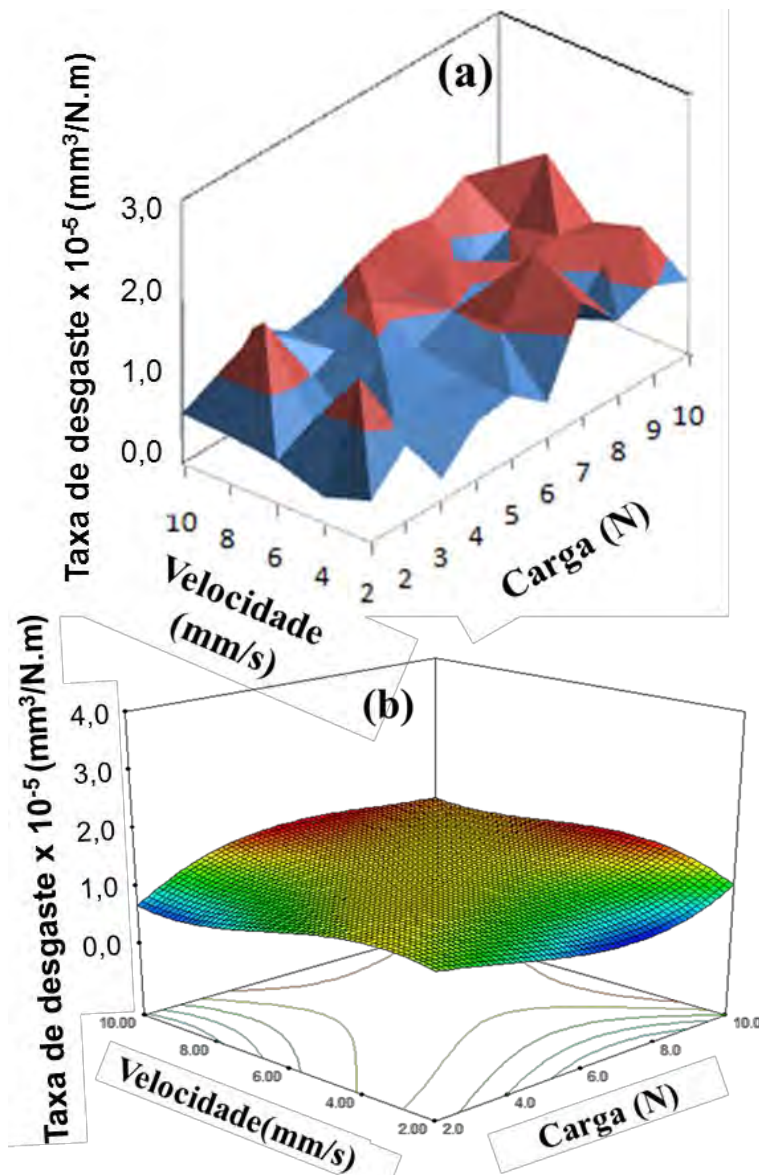


Figura 4.10 - (a) Mapa de desgaste para a esfera de liga de titânio contra o filme de DLCMH(HE) em função da carga e da velocidade; (b) superfície de resposta para a taxa de desgaste em função da carga e da velocidade.

4.1.3 - Estudo do efeito da umidade no comportamento de atrito e do desgaste de filmes de DLCMH(HE) por meio de planejamento fatorial.

Para verificar o efeito da humidade do ambiente e dos fatores de medida no comportamento tribológicos dos filmes DLCMH(HE), foi realizado um estudo utilizando planejamento fatorial 2² onde foram avaliados o efeito dos fatores,



carga, velocidade e ambiente, nas respostas, coeficiente de atrito e taxa de desgaste. A análise do ambiente foi feita separadamente para cada ambiente, pois o objetivo não foi o de determinar qual ambiente influencia mais ou menos no coeficiente de atrito e sim qual o comportamento do atrito em cada um desses ambientes. Assim são mostrados abaixo o efeito da carga, da velocidade e daí interação carga x velocidade no comportamento de atrito e desgaste do filme de DLCMH(HE) em quatro atmosferas ambiente diferentes: vácuo, UR ~40%, UR ~80% e imerso em água.

A Figura 4.11 mostra o efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) quando o ensaio é realizado em vácuo.

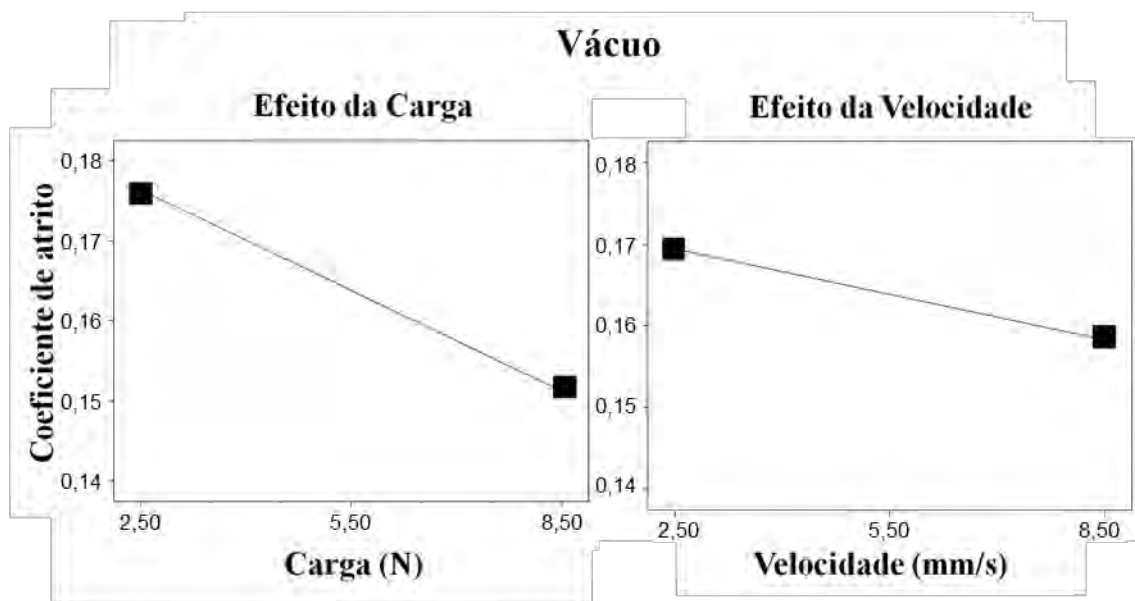


Figura 4.11 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em vácuo.

Pode ser observado na figura acima, que em vácuo com coeficiente de atrito diminui com o aumento da carga e da velocidade e que o efeito do aumento da carga é maior que o da velocidade na redução do atrito.

A Figura 4.12 mostra o gráfico do efeito de interação entre a carga e a velocidade para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em vácuo.

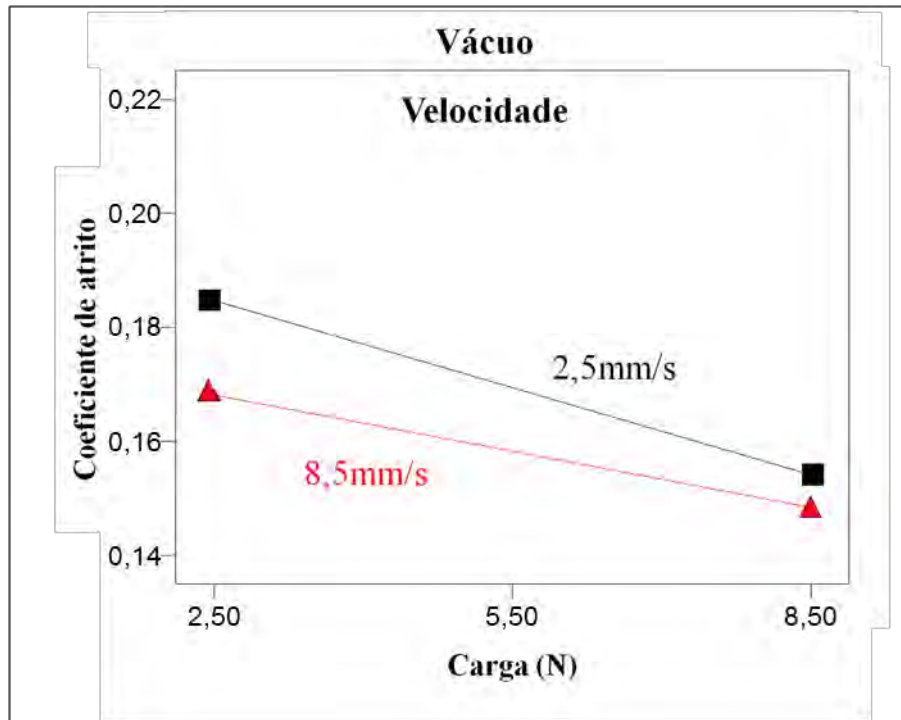


Figura 4.12 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em vácuo.

Pode ser observado, na figura acima, que houve uma pequena interação entre a carga e a velocidade e que para ambas as velocidades o aumento da carga faz com que o coeficiente de atrito diminua, mostrando que o efeito principal da carga foi dominante no comportamento do atrito. Para a velocidade de 2,5 mm/s a redução no coeficiente de atrito foi maior que para a velocidade de 8,5 mm/s.

A Figura 4.13 mostra o efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito em atmosfera úmida com 40% UR.

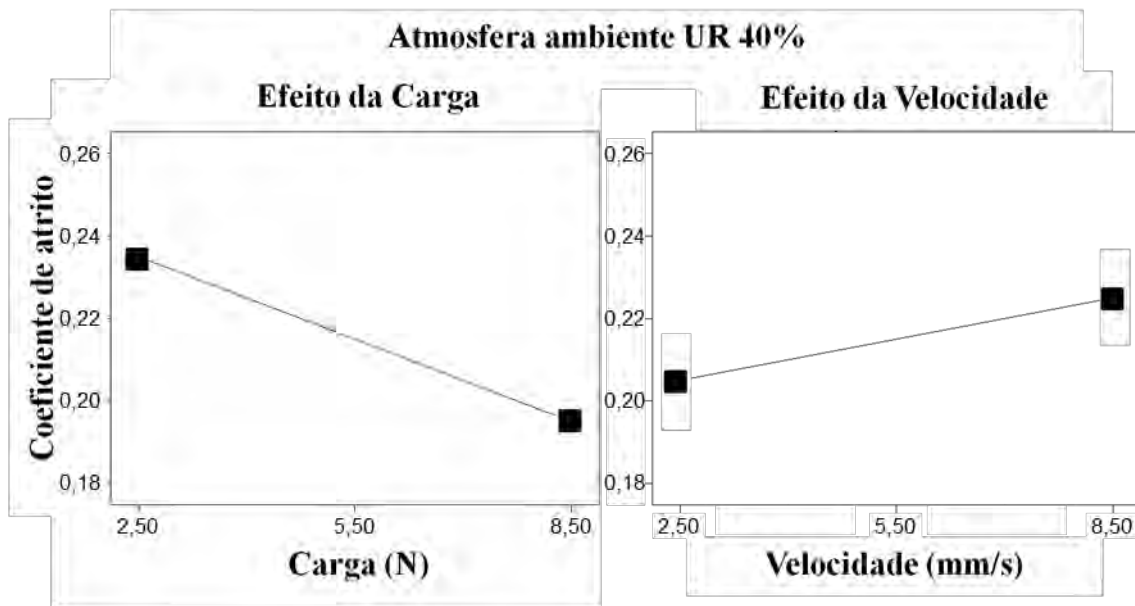


Figura 4.13 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida UR ~40%.

Pode ser observado na figura acima, que o aumento da carga reduz o coeficiente de atrito e o aumento da velocidade aumenta o coeficiente de atrito diferente do que ocorre em vácuo onde o atrito diminui com o aumento da velocidade. Os valores de atrito observados em UR ~40% foram maiores que em vácuo. Esse comportamento pode estar relacionado com tipo de terceiro corpo formado ou com a facilidade ou não de o mesmo ser formado. Foram feitas tentativas de verificar a composição do terceiro corpo através da espectroscopia Raman realizada dentro e fora da trilha, mas nenhuma variação foi identificada, talvez por limitação da técnica.

A Figura 4.14 mostra o efeito de interação entre a carga e a velocidade para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida UR ~40%.

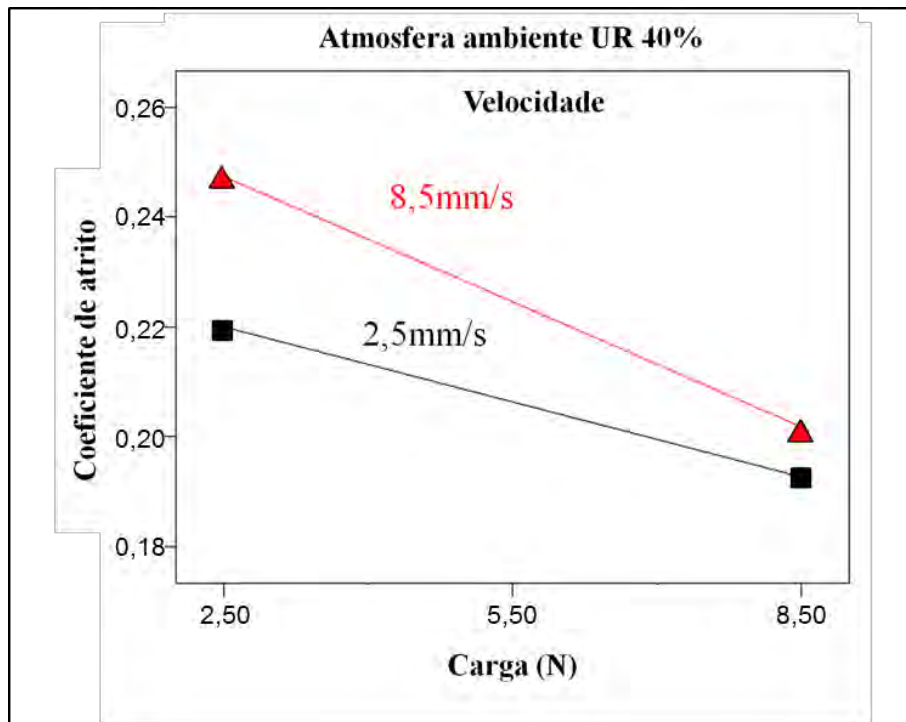


Figura 4.14 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida 40% UR.

Pode ser observado que houve uma pequena interação entre a carga e a velocidade e que para ambas as velocidades o aumento da carga reduz o coeficiente de atrito, mostrando que o efeito principal da carga foi dominante no comportamento do atrito. Para a velocidade de 8,5 mm/s a redução no coeficiente de atrito foi maior que para a velocidade de 2,5 mm/s.

O efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida UR ~80% pode ser visto na Figura 4.15.

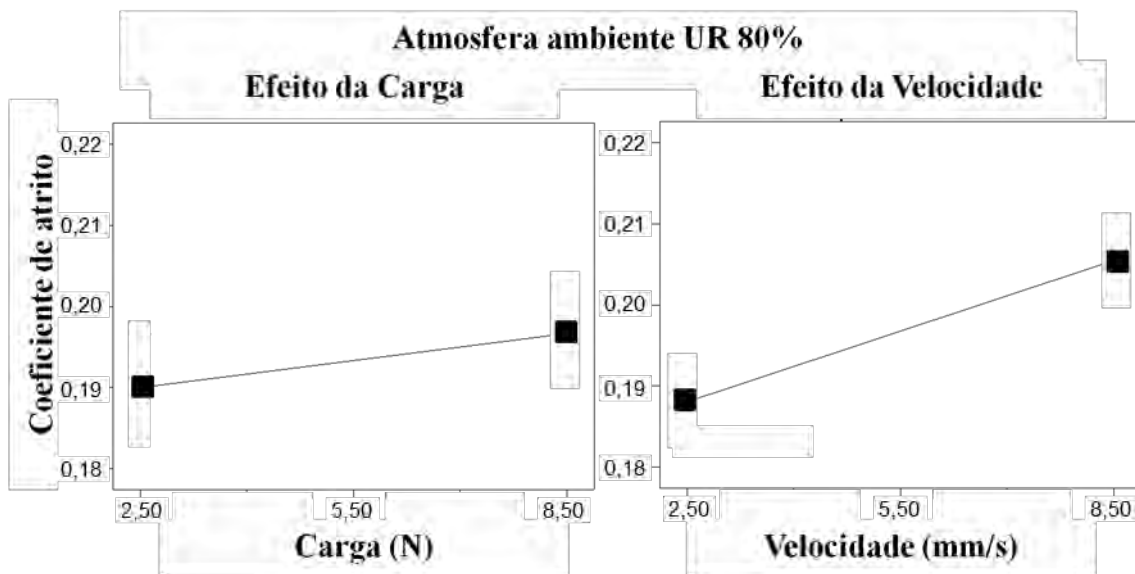


Figura 4.15 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida 80% UR.

Com o aumento da umidade fez com que o efeito da carga e da velocidade foi o oposto do observado em vácuo, ou seja, o coeficiente de atrito aumentou com o aumento da carga e da velocidade.

Para o ambiente com umidade relativa de 80%, a interação entre a carga e a velocidade foi maior do que para umidade de 40%, como pode ser visto na Figura 4.16. Os valores do coeficiente de atrito foram menores do que para umidade de 40%.

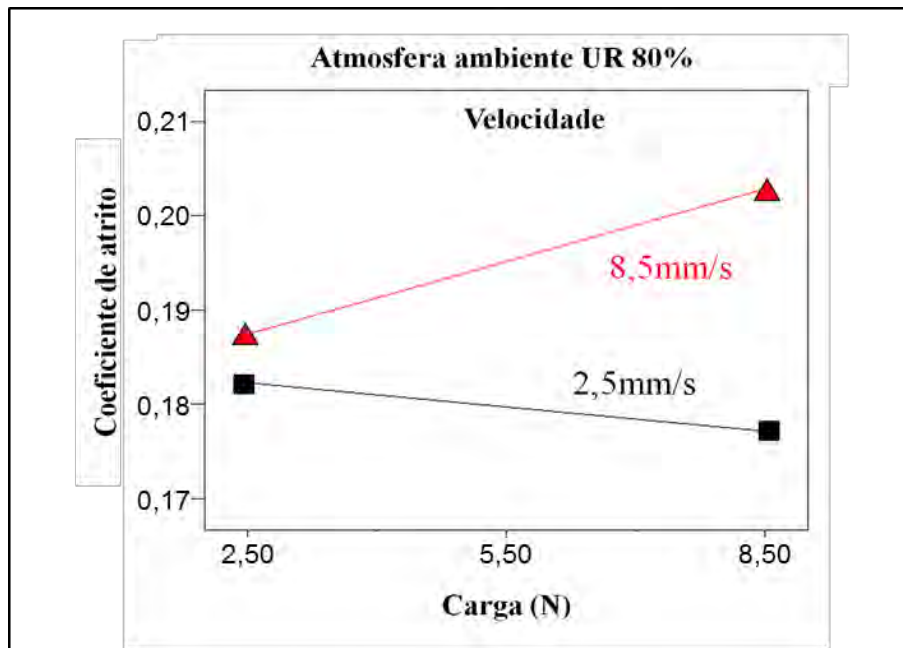


Figura 4.16 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) em atmosfera úmida 80% UR.

Para a velocidade de 2,5 mm/s o aumento na carga não interferiu muito no atrito médio que ficou em torno de 0,18. Para a velocidade de 8,5 mm/s o aumento da carga fez com que o atrito aumentasse. Esse comportamento pode estar relacionado com o chamado “delay time” que é o tempo em que a amostra fica exposta à atmosfera entre cada passada da esfera [69]. Quanto maior esse tempo, ou seja, quanto menor a velocidade, maior o número de moléculas de água conseguem se adsorver na superfície da amostra. Assim essa redução no coeficiente de atrito pode estar relacionada a uma camada de água adsorvida sobre a superfície do filme.

A Figura 4.17 mostra o efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) imersos em água.

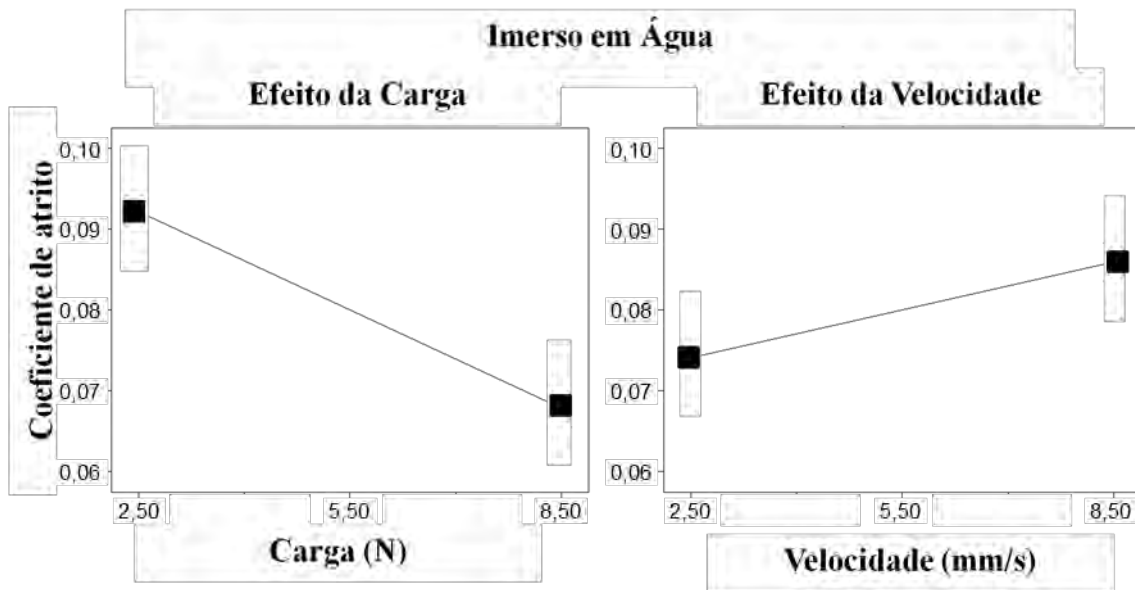


Figura 4.17 - Efeito principal da carga e da velocidade no coeficiente de atrito do par Ti6Al4V/DLCMH(HE) imerso em água.

Os valores de coeficiente de atrito foram bem menores que os observados em umidade de 40 e 80% (que foram sempre maiores que 0,15), estando todos abaixo de 0,09. O coeficiente de atrito diminuiu com o aumento da carga e aumentou com o aumento da velocidade.

A Figura 4.18 mostra que quando o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) é imerso em água, não há efeito de interação entre a carga e a velocidade no comportamento do atrito (observado pelo fato de as retas estarem paralelas) [64]. Isso pode ser devido ao fato de que nas amostras imersas não existe o efeito do *delay time* e independente da velocidade sempre haverá uma camada de água entre a esfera e a placa.

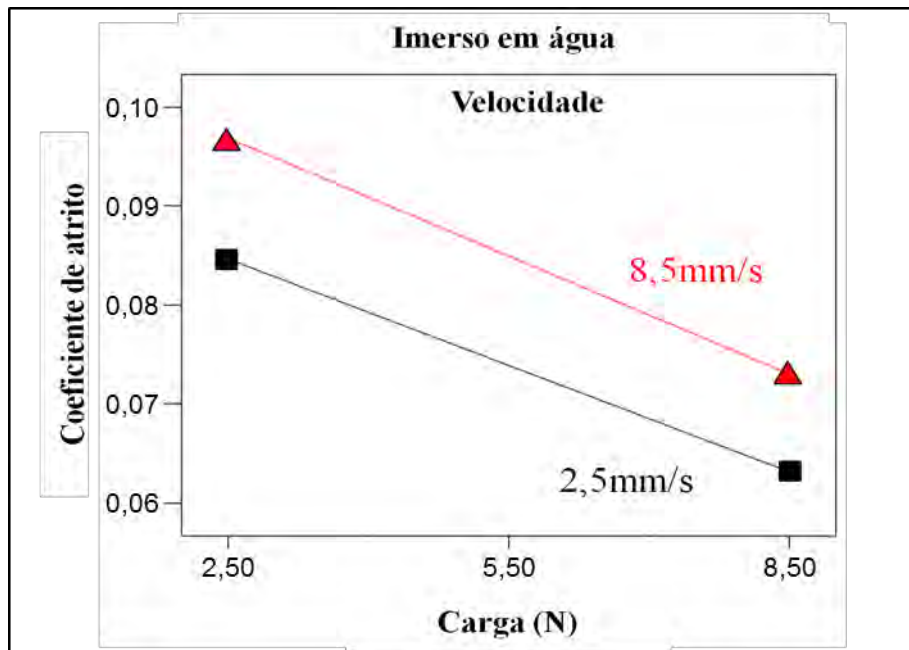


Figura 4.18 - Efeito de interação entre velocidade e a carga para o par Ti6Al4V/DLCMH(HE) imerso em água.

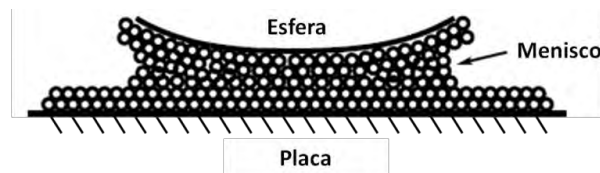


Figura 4.19 - Representação do menisco formado no contato entre a esfera e a placa durante o ensaio de atrito e desgaste em atmosfera úmida [70].

O fato de o coeficiente de atrito em ar ser bem maior que imerso em água pode ser explicado pela existência das forças capilares existentes entre a esfera e a placa que aumentam a resistência ao movimento devido à formação de um menisco, como mostra a Figura 4.19, acima [70]. Mas essa pode não ser a única explicação, assim mais estudos precisam ser realizados para verificar o motivo desse comportamento de atrito.



4.1.4 - Estudo do efeito da adição de nanopartículas de diamante no filme de DLCMH(HE)

O crescimento dos filmes de DLC utilizando hexano líquido como precursor de carbono além de proporcionar filmes mais hidrogenados também permitiu a adição de nanopartículas nos filmes através da dispersão das mesmas no hexano antes da deposição. Assim foram feitos filmes de DLCMH contendo nanopartículas de diamantes. Para verificar o efeito da adição dessas nanopartículas no filme foram feitos dois estudos o primeiro para verificar o efeito do tamanho das nanopartículas a uma concentração constante e o segundo para verificar o efeito da concentração das nanopartículas no hexano mantendo o tamanho das nanopartículas constante com base no melhor resultado do primeiro estudo.

4.1.4.1 - Efeito da concentração de nanopartículas de diamante no filme de DLC (DLC-D) visando aplicação espacial.

Para avaliar a estrutura química dos filmes de DLCMH(HE) e DLC-D foi utilizada a espectroscopia Raman e para avaliar a rugosidade da superfície dos filmes foi utilizada perfilometria óptica. A Figura 4.20 mostra os resultados de espectroscopia Raman sem a fotoluminescência e perfilometria óptica desses filmes com os três diferentes tamanho de partícula (4, 250 e 400 nm).

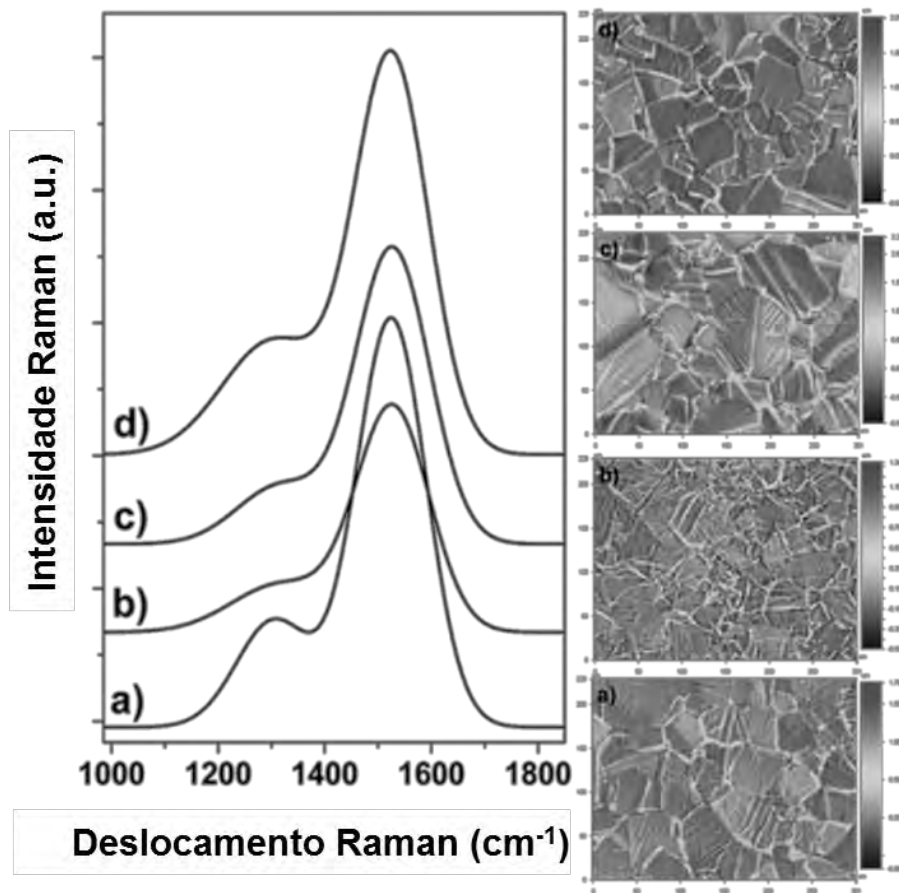


Figura 4.20 - Espectro de espalhamento Raman sem fotoluminescência e imagem topográfica obtida por perfilometria óptica do (a) filme de DLCMH(HE) e DLC-D com partículas de (b) 4 nm, (c) 250 nm e (d) 500 nm.

Os espectros foram analisados e os principais resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.1.

A redução da taxa I_D/I_G , juntamente com o deslocamento da posição do pico referente à banda D para maiores valores de frequência, é interpretada como um aumento nos domínios do tipo diamante nos filmes de DLC [63].



Tabela 4.1 - Resumo dos resultados obtidos por espectroscopia Raman dos filmes de DLCMH(HE) e DLC-D. Os resultados foram obtidos como uma média de 5 amostras.

Amostra	Posição da Banda D (cm^{-1})	Posição da Banda G (cm^{-1})	FWHM (G)	I_D/I_G	[H] (%)
DLC	1297.7 ± 0.3	1522.2 ± 0.5	146.5 ± 0.8	1.51 ± 0.02	35.4 ± 0.3
DLC-D (4 nm)	1316.5 ± 2.3	1527.9 ± 0.3	162.4 ± 2.3	1.47 ± 0.04	35.3 ± 0.2
DLC-D (250 nm)	1315.2 ± 3.3	1526.8 ± 0.8	158.8 ± 1.3	1.42 ± 0.04	35.4 ± 0.6
DLC-D (500 nm)	1303.3 ± 0.5	1524.6 ± 0.6	159.0 ± 3.5	1.42 ± 0.06	34.8 ± 1.0

Fonte: Adaptada de: [71].

A tabela 4.1, acima, mostra que os filmes obtidos apresentaram uma porcentagem de hidrogênio em torno de 35%. Foram obtidos filmes com espessura média de 2 μm e os valores de rugosidade média das superfícies apresentadas na Figura 4.20 (a-d) podem ser visualizados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Rugosidade média (média aritmética entre 5 amostras) da superfície dos filmes de DLC e DLC-D.

Amostra	Rugosidade média Ra (nm)
DLC	115 ± 8
DLC-D (4 nm)	92 ± 7
DLC-D (250 nm)	216 ± 9
DLC-D (500 nm)	145 ± 5

A rugosidade da superfície (Ra) foi obtida em uma área de $229 \times 301 \mu\text{m}^2$. Os filmes de DLC apresentaram uma rugosidade de 115 ± 8 nm. Com a adição das nanopartículas de diamante com 4 nm, a rugosidade caiu para 92 ± 7 nm. Já para a adição de partículas de diamante maiores, 250 e 500 nm, a rugosidade subiu para 216 ± 9 e 145 ± 5 nm, respectivamente. A redução da rugosidade com a adição de nanopartículas de diamante de 4 nm indica que essas partículas estão ocupando os espaços entre os grãos do filme de DLC-D.

Em trabalhos produzidos no grupo DIMARE observou-se também que a adição de nanopartículas de diamante fez com que a resistência à corrosão dos filmes de DLC aumentasse [34].



A tabela 4.3 mostra os valores de carga crítica para os filmes de DLC e DLC-D de acordo com os tamanhos de nanopartículas de diamante. A carga crítica foi realizada através do monitoramento do ponto onde ocorreu a primeira trinca no filme. Os valores de carga crítica ficaram em torno de 20N para todos os filmes, indicando que a adição de nanopartículas de diamantes no filme de DLC apresentou pouco ou nenhum efeito na adesão e na resistência ao risco dos filmes.

Tabela 4.3 - Carga crítica (média aritmética entre 3 amostras) obtida em ensaios de esclerometria nos filmes de DLC e DLC-D.

Amostra	Carga Crítica (N)
DLC	$20,3 \pm 0,6$
DLC-D (4 nm)	$20,5 \pm 2,6$
DLC-D (250 nm)	$20,9 \pm 0,1$
DLC-D (500 nm)	$19,0 \pm 0,4$

A Figura 4.21 mostra o comportamento do coeficiente de atrito para os filmes de DLC e DLC-D.

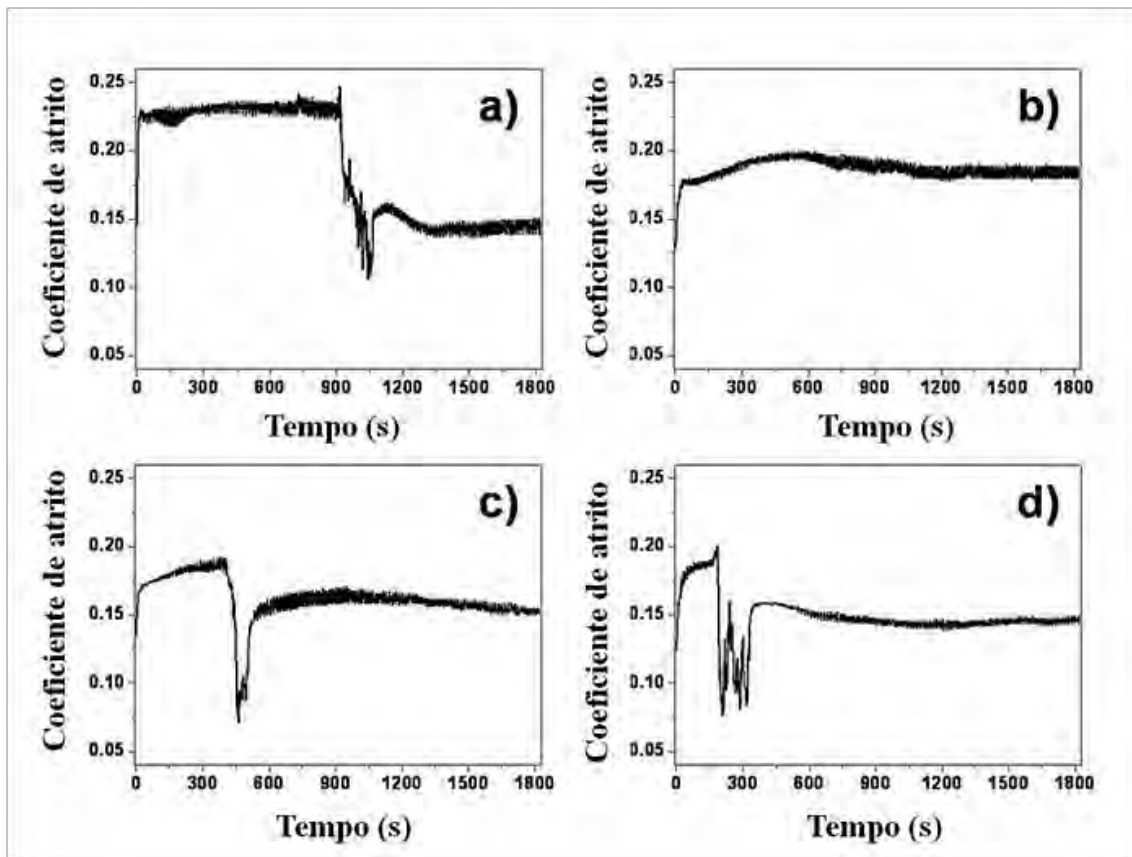


Figura 4.21 - Coeficiente de atrito dos filmes de (a) DLC e DLC-D com partículas de (b) 4nm, (c) 250 nm e (d) 500 nm em atmosfera ambiente.

A Figura 4.21 mostra o comportamento do coeficiente de atrito como função do tempo para carga de 5,5 N e velocidade de 5,5 mm/s. Na Figura 4.21 (a) Pode se observar que o coeficiente de atrito inicia com um valor de aproximadamente 0,23 e após 900 segundos cai para aproximadamente 0,15. Esse efeito pode estar relacionado com a formação de terceiro corpo ou à remoção da camada superior de filme mais hidrogenado. O filme de DLC foi crescido composto por duas camadas; a mais interna obtida usando-se o metano como gás precursor gerando um filme mais duro e, portanto menos hidrogenada e a mais externa obtida usando-se hexano como gás precursor obtendo-se por tanto um filme mais hidrogenado. Em ar ambiente o coeficiente de atrito tende a diminuir com a redução hidrogenação do filme. Na Figura 4.21 (b) o coeficiente de atrito do DLC-D com nanopartículas de 4 nm manteve-se estável em torno de 0,18. As nanopartículas de diamante também reduziram o



coeficiente de atrito de 0,23 para 0,18. Para as nanopartículas maiores, 250 e 500 nm, o tempo de variação no coeficiente de atrito diminuiu para 400 e 200 segundos, respectivamente.

A Figura 4.22 mostra o mapa de atrito para uma esfera de SS440 contra uma placa de SS304 recoberta com filme de DLCMH(HE) obtido através do planejamento de experimentos. Os menores valores de coeficiente de atrito ($\sim 0,15$) foram obtidos para os valores intermediários de carga e para os extremos de velocidade (2,5 e 8,5 mm/s).

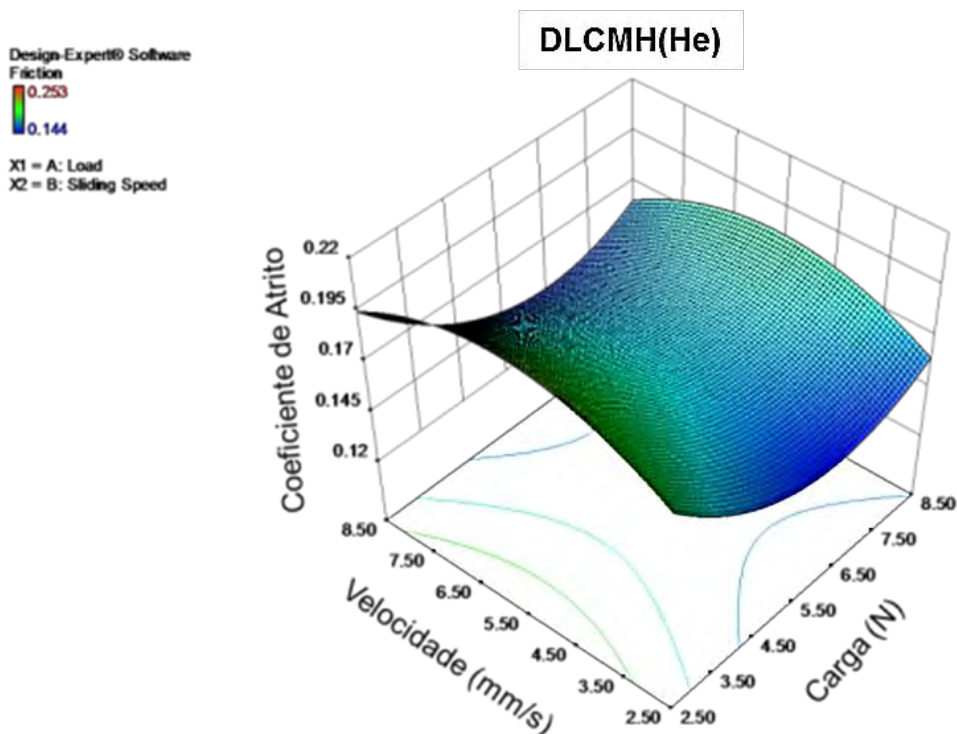


Figura 4.22 - Mapa de atrito para o filme de DLCMH(HE) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.

A Figura 4.23 mostra o mapa de atrito para a esfera de SS440 contra uma placa de SS304 coberta com filme de DLC-D contendo partículas de 4 nm. Para este filme o mapa de atrito apresentou-se bastante homogêneo, onde o menor valor de coeficiente de atrito ($\sim 0,16$) foi obtido para os menores valores de velocidade e de carga. Os maiores coeficientes de atrito ($\sim 0,18$) foram obtidos para o menor valor de carga e o maior valor de velocidade. Para carga



acima de 5,50 N o coeficiente de atrito foi aproximadamente constante em 0,17. Com o aumento da carga Para 8,50 N e da velocidade de 8,5 mm/s o coeficiente de atrito aumentou para 0.19. Os menores coeficientes de atrito foram obtidos para os menores valores de carga e velocidade (2.50 N e 2.50 mm/s).

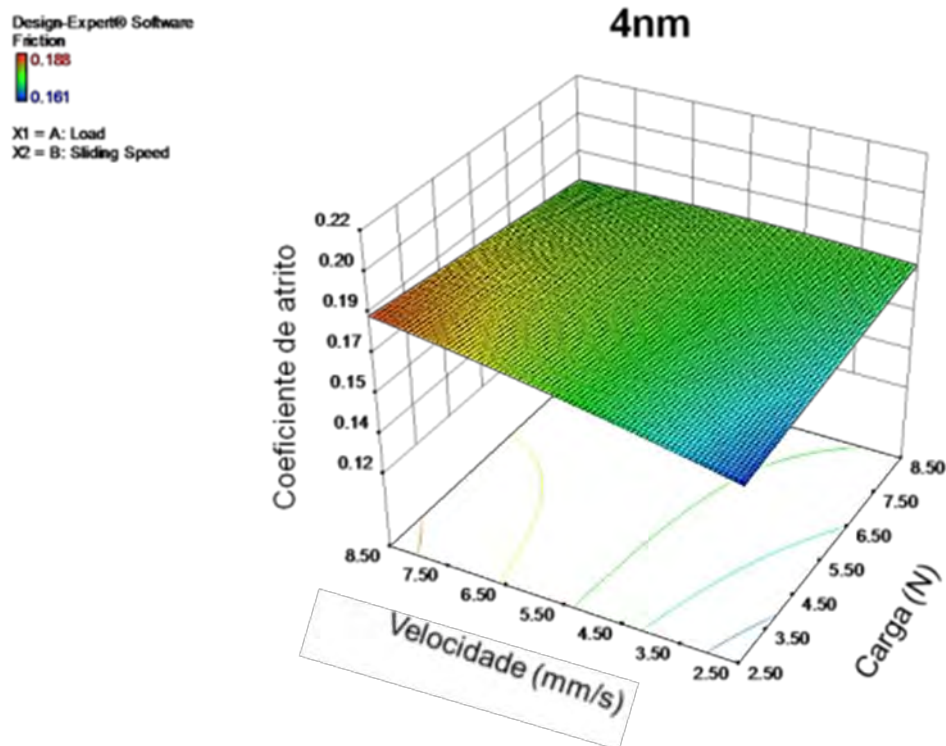


Figura 4.23 - Mapa de atrito para o filme de DLC-D (partículas de 4nm) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.

A Figura 4.24 mostra o mapa de atrito para a esfera de SS440 contra uma placa de SS304 coberta com filme de DLC-D contendo partículas de 250 nm. Os menores valores de coeficiente de atrito foram obtidos para os maiores valores de carga e para valores médios de velocidade (8,50 N e 5,50 mm/s). O coeficiente de atrito aumentou com a velocidade e obteve seu valor máximo de 0,22 para cargas entre 3,50 e 5,50 N.



Design-Expert® Software
Friction
0.266
0.147
X1 = A: Load
X2 = B: Sliding Speed

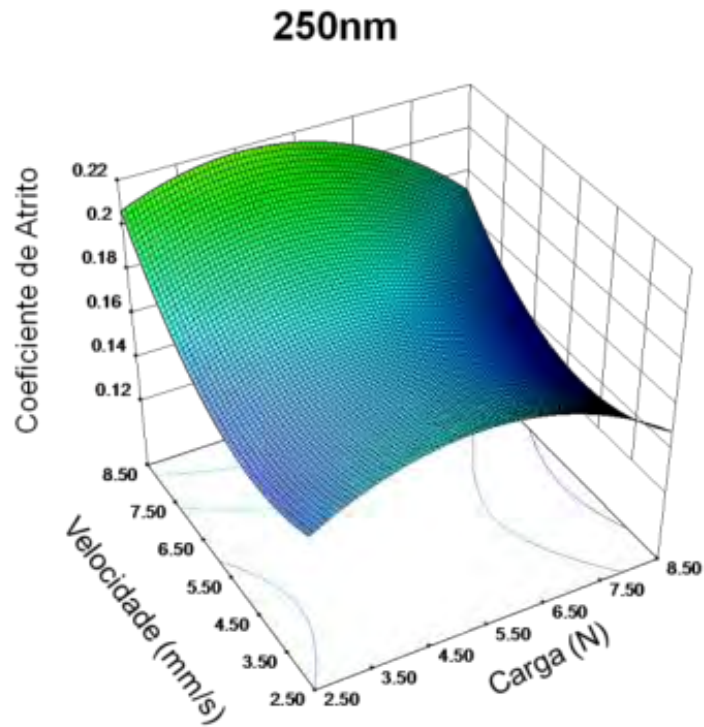


Figura 4.24 - Mapa de atrito para o filme de DLC-D (partículas de 250 nm) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.

A Figura 4.25 mostra o mapa de atrito para a esfera de SS440 deslizando contra uma placa de SS304 coberta com filme de DLC-D contendo partículas de 500 nm. Para este filme o coeficiente de atrito diminuiu com a velocidade e com o aumento da carga, atingindo 0,13 para velocidade de 2,50 mm/s e carga de 8,50 N.



Design-Expert® Software
Friction
0.166
0.136
X1 = A: Load
X2 = B: Sliding Speed

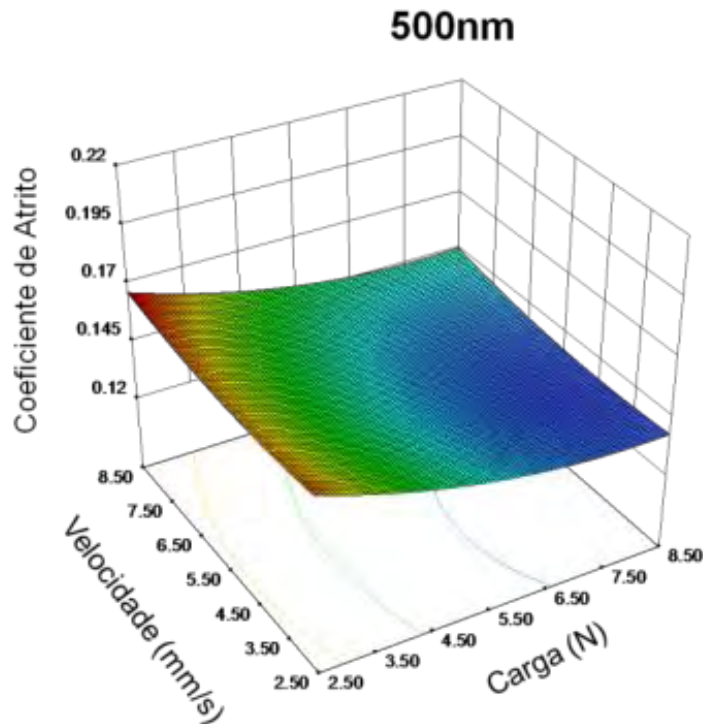


Figura 4.25 - Mapa de atrito para o filme de DLC-D (partículas de 500 nm) como função da carga e da velocidade em atmosfera ambiente.

Os efeitos observados nas figuras 4.22 a 4.25 mostraram o papel fundamental do terceiro corpo no coeficiente de atrito. Como o movimento é recíproco linear o material desgastado durante o atrito, também conhecido como terceiro corpo, pode se acumular nas laterais e nas extremidades da trilha não interferindo assim no comportamento do atrito ou pode se depositar no interior da trilha formando uma camada mista com material do filme e da esfera. Esse terceiro corpo pode apresentar coeficiente de atrito diferente do coeficiente de atrito do filme podendo ser maior ou menor que o atrito inicial. Nos mapas mostrados, exceto para o filme sem nanopartículas de diamante (Figura 4.22), os menores coeficientes de atrito estão associados com alta carga e baixa velocidade que é uma condição favorável para a formação e deposição de terceiro corpo no interior da trilha. Os maiores coeficientes de atrito estão associados com baixa carga e alta velocidade que é uma condição não favorável para o depósito de material no interior da trilha. A presença de nanopartículas de diamante no



filme de DLCMH(HE) pode ter ajudado na formação do terceiro corpo ou formado terceiro corpo diferente, mas a redução do atrito dependerá se esse terceiro corpo ficará ou não depositado no interior da trilha.

4.1.4.2 - Efeito da concentração de nanopartículas de diamante no filme de DLC (DLC-D) visando aplicação espacial.

Para o estudo do efeito da concentração de nanopartículas de diamante no filme de DLC foi escolhido o tamanho de partícula de 4 nm que apresentou melhores resultados em relação ao coeficiente de atrito. Para variar a concentração das nanopartículas nos filmes foram usadas soluções de hexano contendo nanopartículas de diamante nas concentrações 0,1 e 0,5 g/L foram crescidos também filmes utilizando hexano puro como precursor. Nesta etapa do trabalho foram feitos ensaios de carga crítica e ensaios de atrito e desgaste em ar e em vácuo para a construção dos respectivos mapas de atrito e desgaste. Visando aplicação espacial os filmes foram crescidos sobre liga de titânio Ti6Al4V e os ensaios foram realizados utilizando esferas de Ti6Al4V com 4 mm de diâmetro.

A Figura 4.26 mostra os valores de carga crítica obtidos para os filmes de DLCMH(HE) e DLC-D em função da concentração de nanopartículas de diamante com tamanho médio de 4 nm.

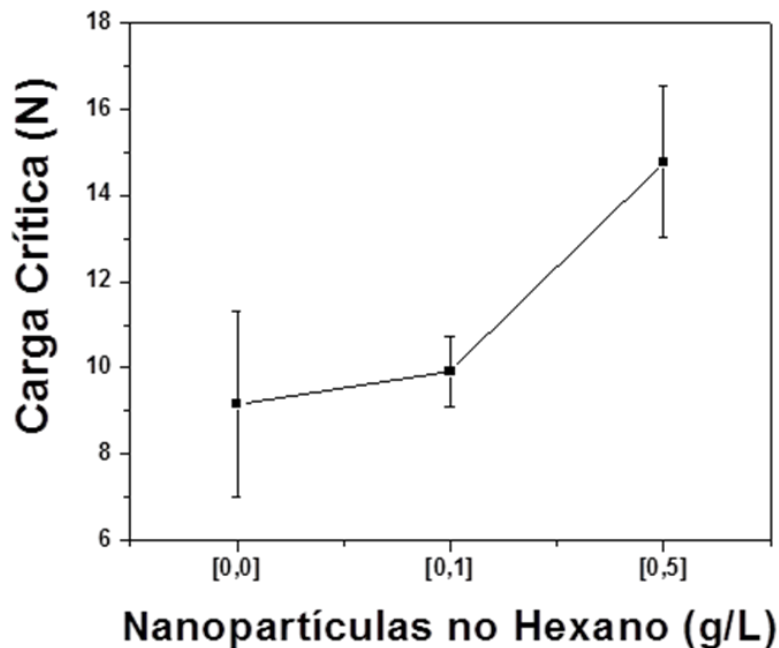


Figura 4.26 - Carga crítica em função da concentração de nanopartículas de diamante dispersas no hexano.

Pode ser observado na figura acima que para a concentração de 0,1 g/L não houve variação significativa na resistência ao risco dos filmes, visto que os valores estão dentro da barra de erros do filme sem nanopartículas. Para a concentração de 0,5 g/L o valor médio da carga crítica aumentou cerca de 70%. Pode ser observado que os valores de carga crítica para os filmes crescidos sobre liga de titânio foram bem menores que para os filmes crescidos sobre aço o que pode ser observado para o filme de DLCMH(HE) puro que crescido sobre aço apresentou carga crítica de cerca de 20 N (conforme tabela 4.3) e para o filme crescido sobre liga de titânio apresentou carga crítica média de 9 N. Isso pode ocorrer devido a um efeito conhecido como “efeito colchão” onde se tem um filme duro sobre um substrato mole que faz com que o filme trinque quando é submetido a esforços mecânicos. A adição de nanopartículas nos filmes de DLCMH(HE) pode ter aumentado a resistência dos filmes mesmo sobre a liga de titânio chegando a valores de carga crítica em torno de 15 N para a concentração de 0,5 g/L.



A Figura 4.27 mostra o efeito da velocidade e da concentração de nanopartículas no hexano no coeficiente de atrito em função da carga normal aplicada e em atmosfera ambiente. É possível observar que para a carga de 1 N, os menores coeficientes de atrito foram obtidos para o filme de DLCMH(HE), e velocidade de 10 mm/s. Já para a carga de 10 N, os menores coeficientes de atrito foram obtidos para os filmes com concentração de 0,1 g/L. Independentemente da carga aplicada e do tipo de filme os coeficientes de atrito obtidos para a velocidade de 1 mm/s sempre foram maiores quando comparados com aqueles obtidos com velocidade de 10 mm/s, considerando o mesmo filme.

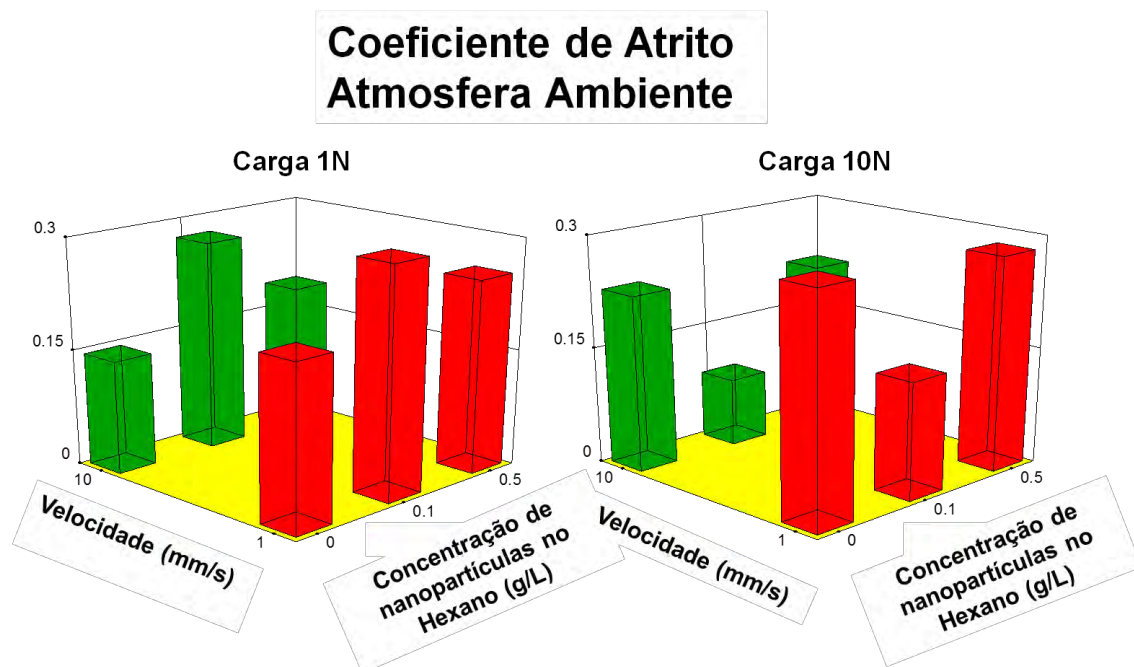


Figura 4.27 - Efeito da velocidade e da concentração de nanopartículas de diamante no hexano no coeficiente de atrito em função da carga normal aplicada em atmosfera ambiente.

A Figura 4.28 mostra o efeito da velocidade e da concentração de nanopartículas no hexano no coeficiente de atrito em função da carga normal aplicada para os ensaios realizados em vácuo. Para o ensaio em vácuo e carga de 1 N os valores de atrito foram bem parecidos com aqueles obtidos em atmosfera ambiente. Para a carga de 10 N o atrito diminuiu para os filmes de



DLCMH(HE) e com concentração de 0,5 g/L e aumentou levemente para o filme de 0,3 g/L.

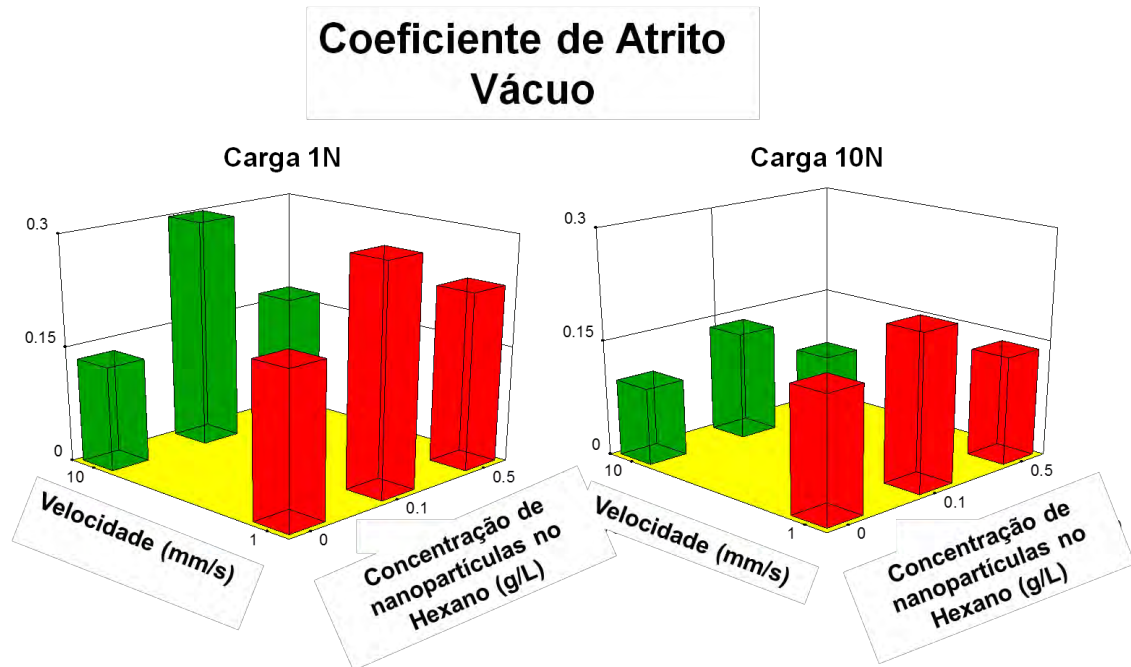


Figura 4.28 - Gráfico de coeficiente de atrito versus velocidade e concentração de nanopartículas em função da carga normal aplicada em vácuo em filmes de DLC.

A Figura 4.29 mostra um gráfico que demonstra o efeito da carga e da velocidade na taxa de desgaste da esfera de Ti6Al4V contra os filmes de DLC com partículas de nanodiamante. A avaliação do desgaste foi feita na esfera, pois o desgaste dos filmes foi muito pequeno não sendo possível mensurá-lo por perfilometria óptica, MEV ou AFM. Após a limpeza da superfície não foi possível localizar a trilha de desgaste.



Taxa de Desgaste ($\times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) Atmosfera Ambiente

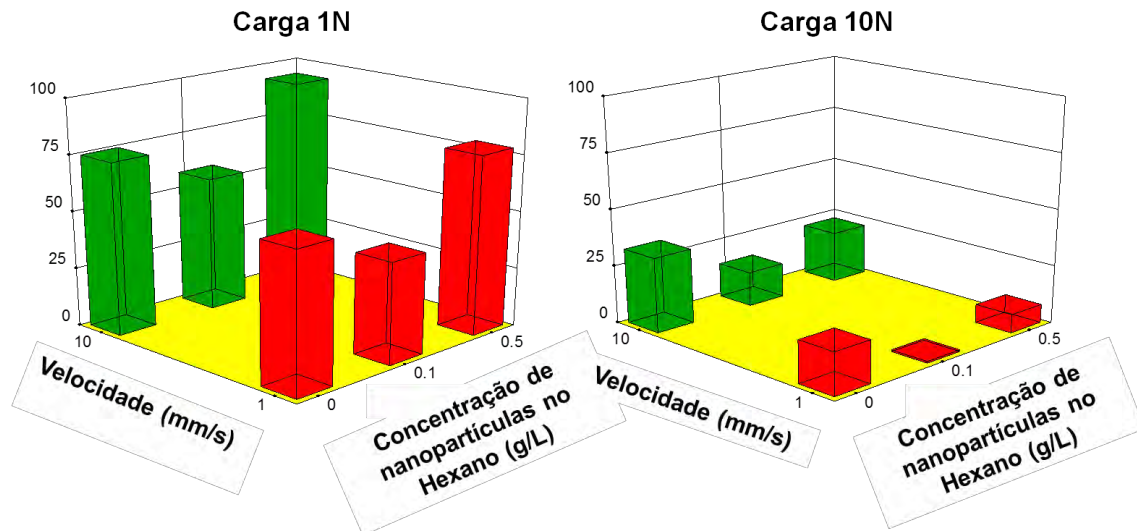


Figura 4.29 - Gráfico de taxa de desgaste versus velocidade e concentração de nanopartículas em função da carga normal aplicada em atmosfera ambiente em filmes de DLC.

É possível observar na figura acima, que com o aumento da carga o desgaste diminuiu consideravelmente para todas as velocidades e para todos os filmes. O filme com concentração de 0,1 g/L foi o que apresentou menor taxa de desgaste para ambos os valores de carga. Diferentemente do atrito que foi menor para velocidades maiores, a taxa de desgaste foi menor para a menor velocidade. Para todos os filmes e para as duas velocidades a taxa de desgaste diminuiu com o aumento da carga normal aplicada.

A Figura 4.30 mostra o efeito da carga e da velocidade, na taxa de desgaste, para os ensaios realizados em vácuo. Pode se observar, que a taxa de desgaste não foi afetada pela mudança de atmosfera ambiente para vácuo. Dessa forma, pode-se concluir que os mecanismos envolvidos no desgaste dos filmes ou o terceiro corpo formado não foram afetados pelo ambiente.



Taxa de Desgaste ($\times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) Vácuo

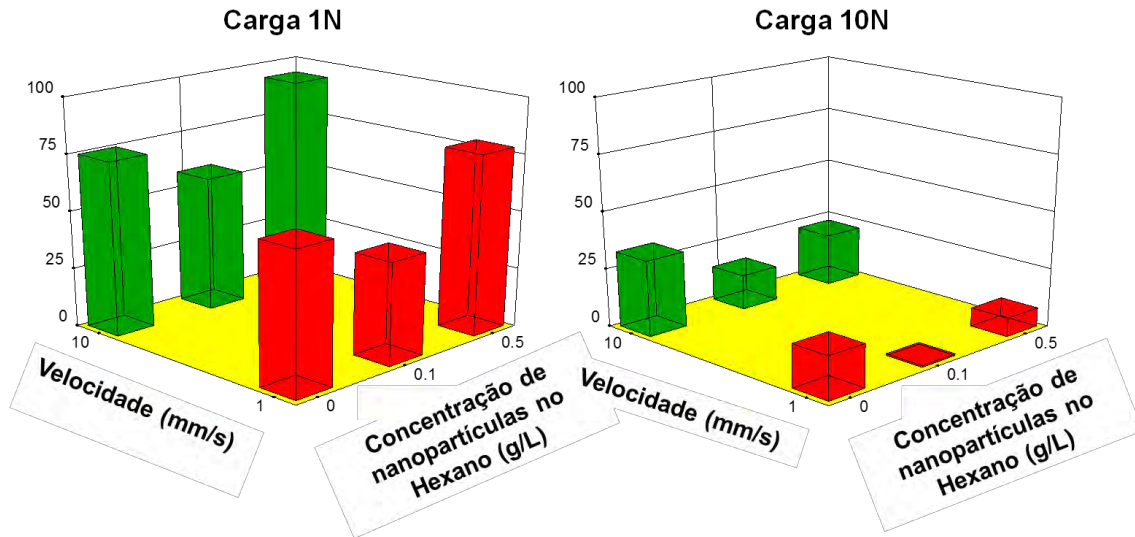


Figura 4.30 - Gráfico de taxa de desgaste versus velocidade e concentração de nanopartículas de diamante no hexano em função da carga normal aplicada em atmosfera de vácuo de 10^{-3} Pa em filmes de DLC.

Para exemplificar o papel do terceiro corpo no comportamento de atrito e desgaste a Figura 4.31 mostra o gráficos de coeficiente de atrito em função do tempo para o filme de DLCH(HE). O ensaio foi realizado com velocidade de 1 mm/s com cargas de 1 N e 10 N (Figura 4.31 (a)) e 10 mm/s com cargas de 1 N e 10 N (Figura 4.31 (b)).

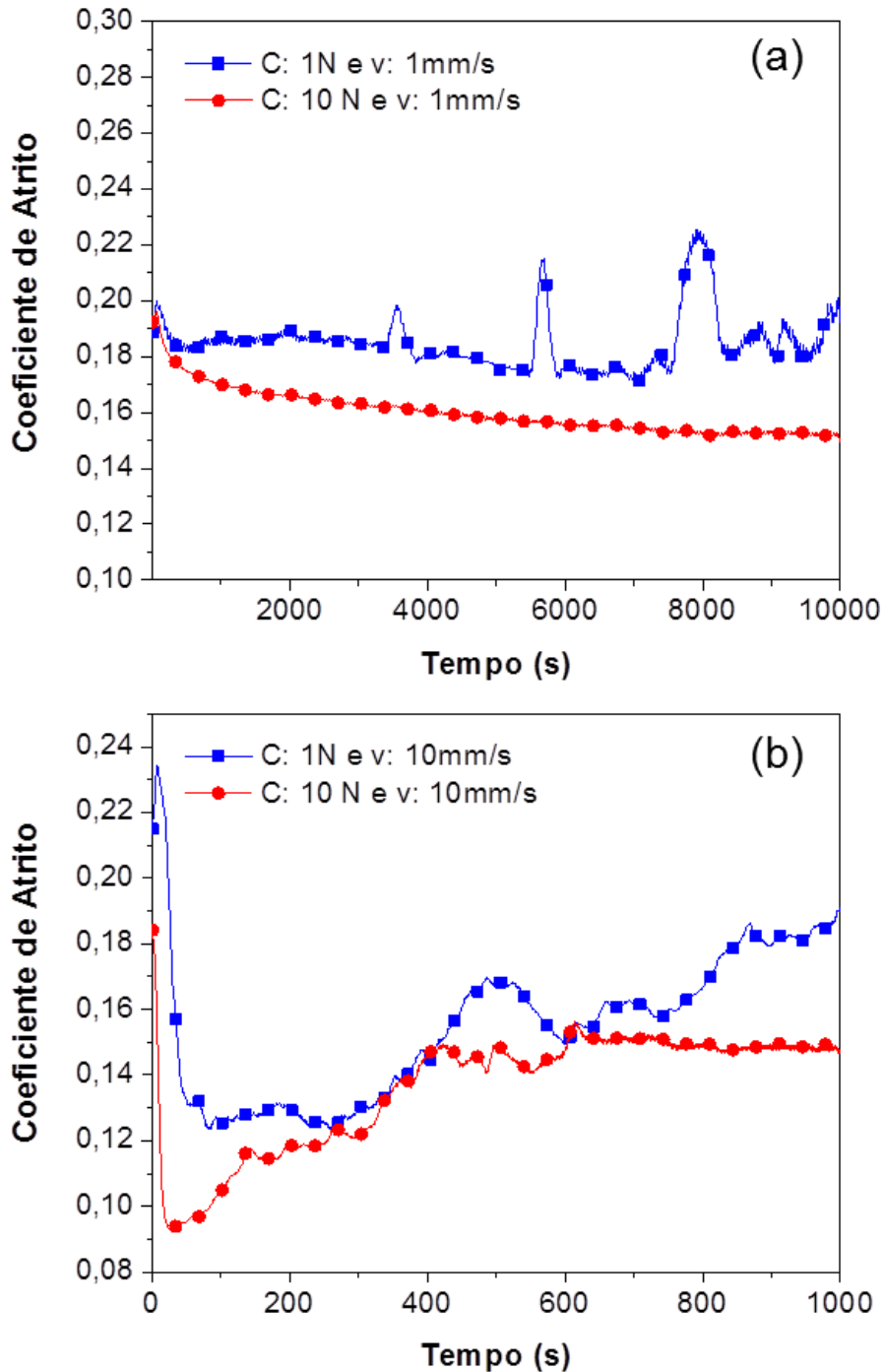


Figura 4.31 - Gráficos de atrito em função do tempo para o filme de DLCMH(HE) para o teste com (a) velocidade de 1 mm/s e cargas de 1 N e 10 N e (b) velocidade de 10 mm/s e cargas de 1 N e 10 N.

Pode ser observado que para as cargas maiores o coeficiente de atrito foi menor e mais estável. Para a velocidade de 1 mm/s e carga de 1 N a curva de



atrito mostrou-se bastante instável com o atrito aumentando em função do tempo. Pode ser observado que para velocidade de 1 mm/s e carga de 1 N o coeficiente de atrito apresentou-se um pouco maior que para 10 N, porém para carga de 1 N mostrou-se bastante instável. Essa instabilidade está relacionada com a constante transferência de terceiro corpo, ou seja, as regiões com baixo coeficiente de atrito são aquelas onde há a presença de terceiro corpo e os “picos” de atrito estão relacionados com a transferência do terceiro corpo que é lançado para fora da trilha fazendo com que o atrito aumente até que um novo terceiro corpo seja produzido. Para a carga de 10 N o material desgastado é esmagado dentro da trilha de deslizamento e é incorporado ao filme formando um novo filme que é conhecido como tribofilme, ou seja, filme produzido devido à ação tribológica. Para a velocidade de 10 mm/s o coeficiente de atrito foi menor que para 1 mm/s mas apresentou regiões de transferência de terceiro corpo para ambas as cargas. O fato de o coeficiente de atrito ter sido menor para carga maior pode indicar que a temperatura gerada pela velocidade de deslizamento da esfera pode ter mudado a composição do tribofilme produzindo um tribofilme mais grafitico apresentando, portanto, menor coeficiente de atrito. Mais estudos precisam ser realizados para comprovar esse efeito, pois não foi possível comprová-lo através da técnica de espectroscopia Raman.

A presença do tribofilme reduz o coeficiente de atrito e protege os corpos em contato do desgaste, isso pode explicar o fato de que em geral, as maiores cargas apresentaram menor taxa de desgaste. Como esse efeito não foi linear para todos os filmes, mais efeitos precisam ser estudados para verificar quais fatores mais influenciam na formação desse tribofilme. Dessa forma, mais variáveis devem ser estudadas tais como temperatura de contato, composição do contra corpo, atmosfera ambiente (utilizando gases inertes e gases reativos) entre outros, para que esse fenômeno melhor seja compreendido.



4.2 - Efeito da composição na proteção contra tribocorrosão

Aproveitando a experiência obtida com a introdução de nanopartículas de diamante nos filmes foram introduzidas nanopartículas de prata visando melhoras a resistência à tribocorrosão e o comportamento tribológico dos filmes de DLCMH(HE). Para isso foram crescidos e estudados filmes de DLCPH(ME), DLCMH(HE) e DLC-Ag. Esses filmes foram analisados via espectroscopia Raman para verificar sua hidrogenação e se a inclusão das nanopartículas altera a qualidade do filme. A Figura 4.32 mostra o espectro Raman e a hidrogenação dos filmes crescidos para análise da resistência à corrosão.

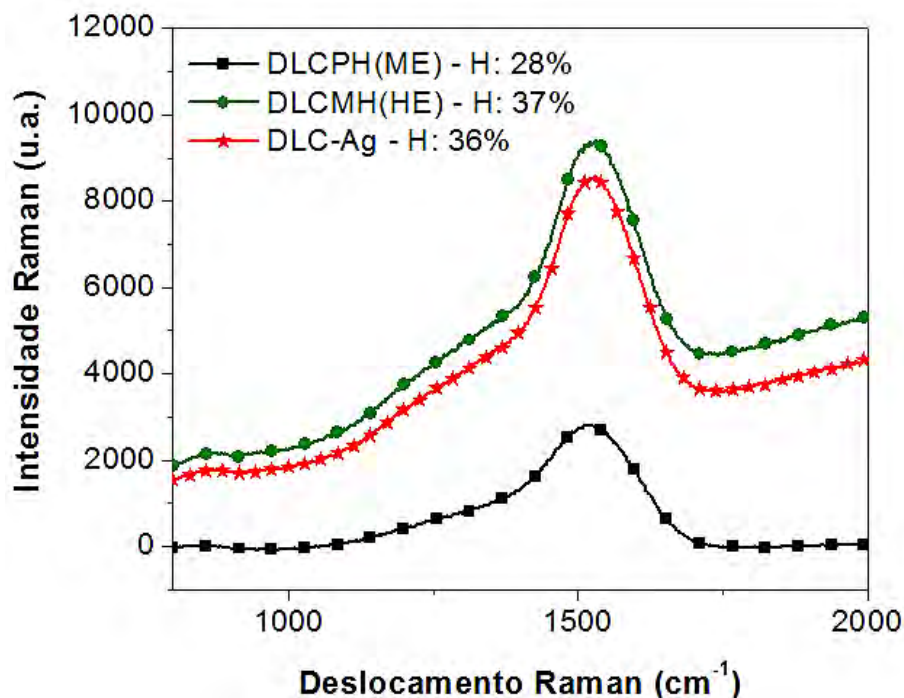


Figura 4.32 - Espectro Raman e hidrogenação dos filmes de DLC obtidos utilizando metano, hexano e hexano contendo nanopartículas de prata como precursor.

Pode-se observar que o filme crescido a partir do metano apresentou menor hidrogenação que aquele crescido com hexano e que a adição de nanopartículas de prata não alterou a hidrogenação do filme. Para confirmar a



presença das nanopartículas de prata no filme foram feitas análises utilizando MEV e EDS cujos resultados podem ser vistos na Figura 4.33.

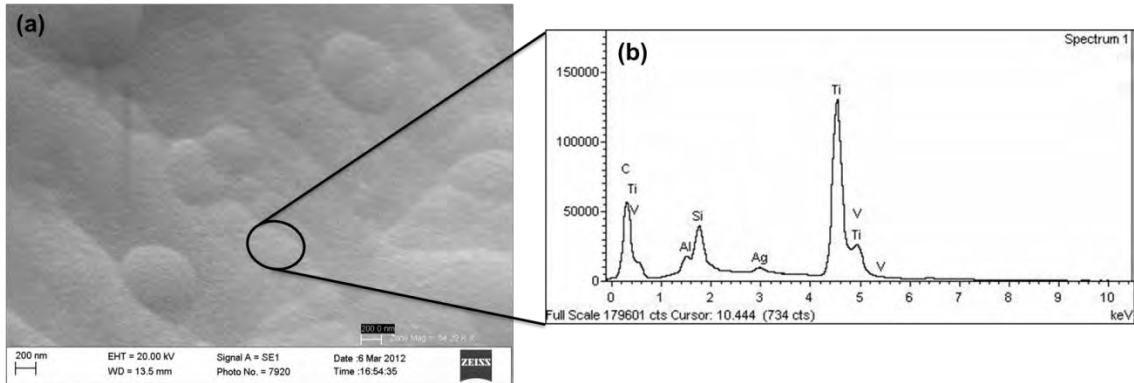


Figura 4.33 - (a) Microscopia eletrônica de varredura (aumento de 50.000 vezes) e (b) espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do filme de DLC crescido utilizando hexano contendo nanopartículas de prata como precursor.

Pode ser observado na figura acima, a presença de uma pequena quantidade de prata em relação aos demais elementos químicos.

A Figura 4.34 mostra a imagem da trilha e o valor de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLCPH(ME).

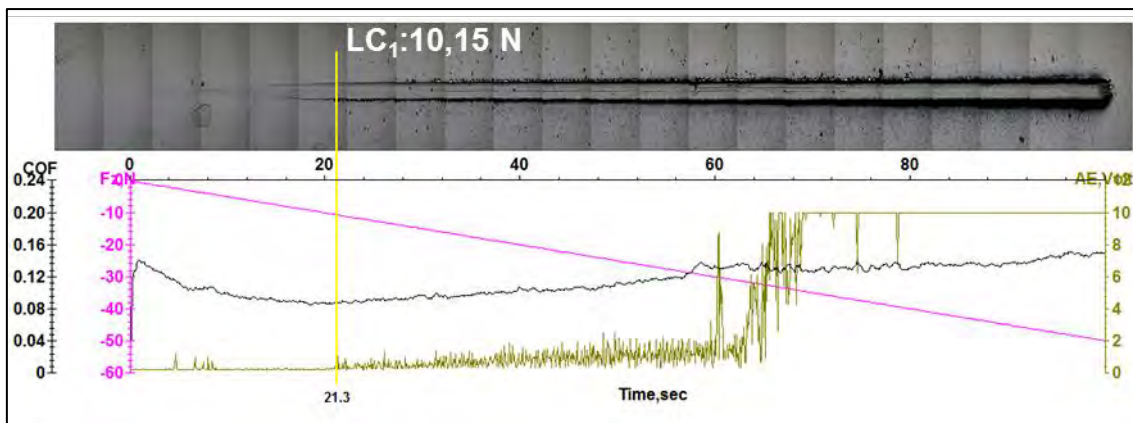


Figura 4.34 - Imagem da trilha e valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLCPH(ME).

Para esse estudo foram considerados os valores de carga crítica 1 (LC_1) quando ocorre a primeira trinca do filme e 2 (LC_2) quando ocorre a delaminação completa do filme. Pode-se observar na figura acima, que o filme de



DLCPH(ME) apresentou $LC_1 = 10,15 \text{ N}$ e não apresentou delaminação do filme para cargas até 50 N .

A Figura 4.13 mostra a imagem da trilha e os valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLCMH(HE). Pode-se observar que a primeira trinca ocorreu em $LC_1 = 14,31 \text{ N}$ e apresentou delaminação do filme em $LC_2 = 27,81 \text{ N}$, pouco mais que o dobro de LC_1 .

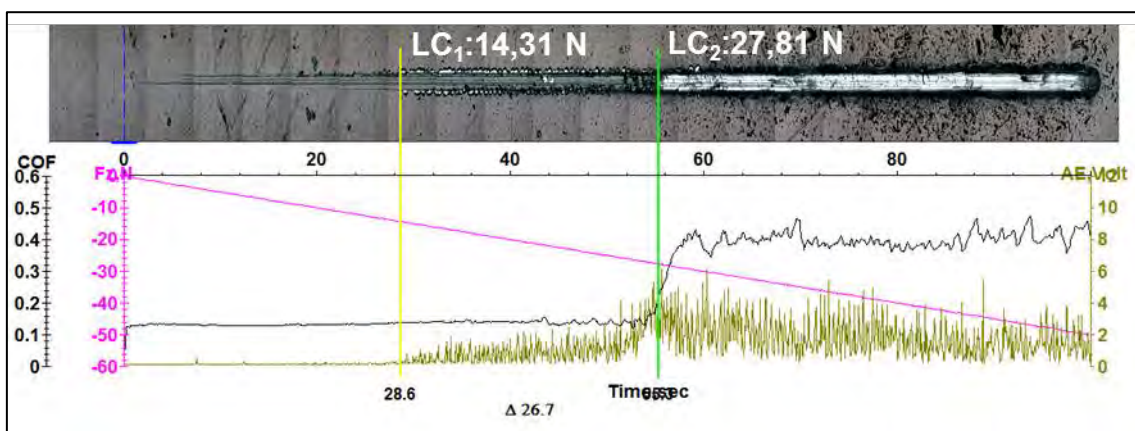


Figura 4.35 - Imagem da trilha e valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLCMH(HE).

A Figura 4.36 mostra a imagem da trilha e valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLC-Ag.

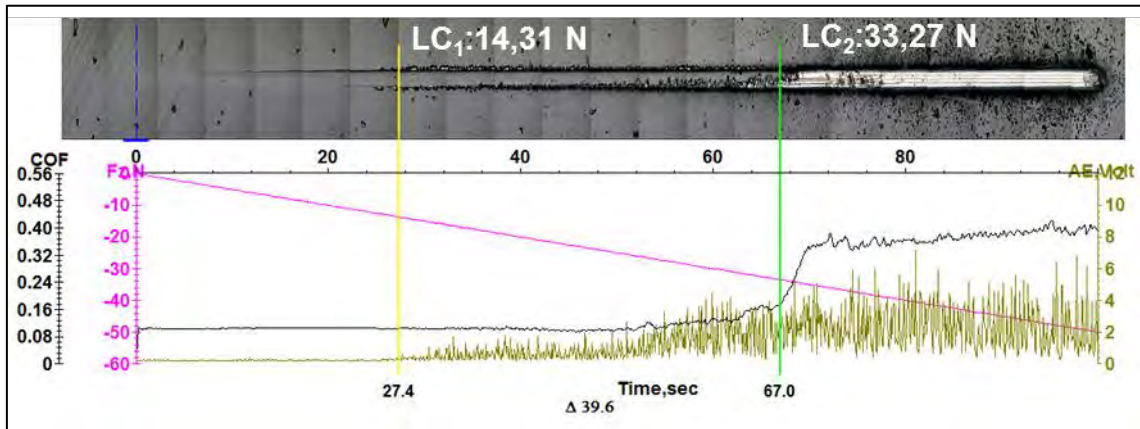


Figura 4.36 - Imagem da trilha e valores de carga crítica obtidos no ensaio de esclerometria para o filme de DLC-Ag.

Pode-se observar que a primeira trinca ocorreu em $LC_1 = 14,31 \text{ N}$, exatamente o valor de LC_1 para o filme de DLCPH(HE) e apresentou delaminação do filme em $LC_2 = 33,27 \text{ N}$, pouco mais que o LC_2 para o filme de DLCPH(HE). Pode ser observado nos resultados de esclerometria apresentados acima, que a adição de prata no filme de DLC não introduziu melhora significativa na resistência ao risco do filme.

4.2.1 - Medida do potencial de circuito aberto (OCP)

Para verificar o potencial de oxidação das amostras na solução de trabalho (solução de Ringers-Lactato) sem a aplicação de nenhum potencial, foram feitas as medidas do OCP por um período de 10 minutos que foi o tempo necessário para a estabilização do potencial. A Figura 4.37 mostra um gráfico do OCP em função do tempo para as amostras imersas em solução de Ringers quando nenhum potencial nem atrito são aplicados. A área exposta da amostra apresentou geometria circular com área de $7,07 \text{ cm}^2$. Quando a amostra de titânio foi imersa em solução de Ringers o OCP foi de cerca de $-0,05 \text{ V}$ e depois diminuiu até se estabilizar em torno de $-0,14 \text{ V}$. Já para o filme DLCPH(ME) o OCP iniciou por volta de $0,27$ e estabilizou-se em torno de $-0,21 \text{ V}$. Para o filme DLCPH(HE) o OCP inicial foi de $-0,31 \text{ V}$ e ele se estabilizou em $-0,34 \text{ V}$.

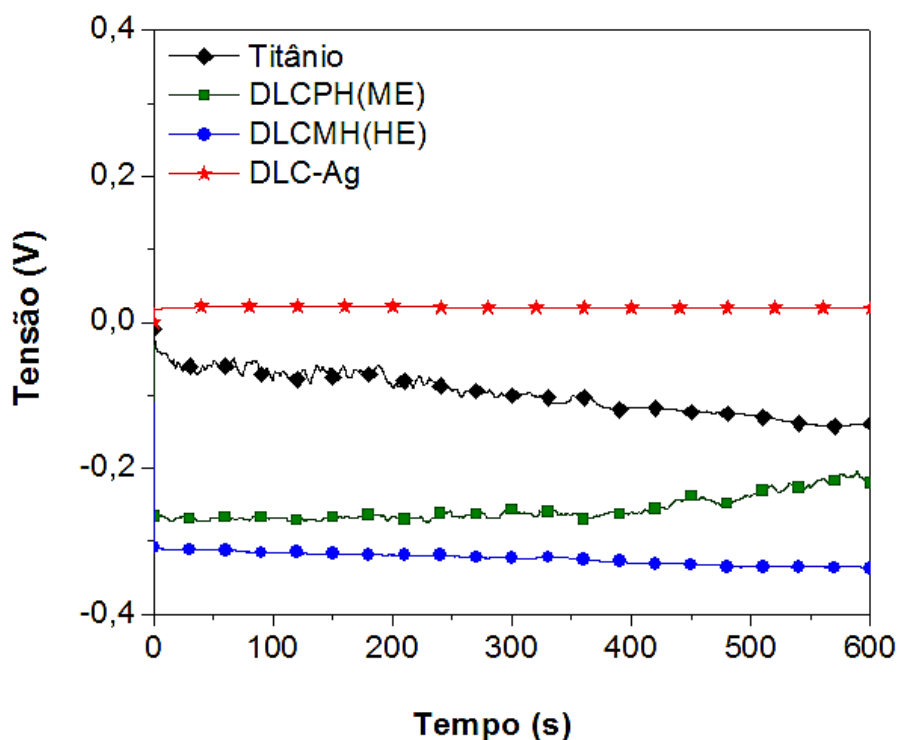


Figura 4.37 - Gráfico do potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras de liga titânio (Ti6Al4V) sem recobrimento e recoberto com três diferentes filmes de DLCPH(ME), DLCSMH(HE) e DLC-Ag.

O filme de prata apresentou durante todo o ensaio um potencial de +0,02 V. A adição das nanopartículas de prata causaram passivação da superfície do filme de DLCSMH(HE) fazendo com que o OCP aumentasse de -0,31 V para +0,02 V.

4.2.2 - Polarização eletroquímica

São apresentados abaixo os resultados do ensaio polarização eletroquímica. Nesse ensaio as amostras foram submetidas a uma varredura com potenciais variando de -250 mV até +250 mV e a corrente foi medida para a obtenção da curva potenciodinâmica.

A Figura 4.38 mostra as imagens fotográficas da superfície das placas submetidas à polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV. Pode-se observar que a amostra de liga de titânio (Ti6Al4V) sofreu corrosão em toda a área exposta e que todas as peças recobertas por filmes apresentaram



corrosão puntiforme. Esses pontos de corrosão podem ser derivados de porosidade presente nos filmes de DLC o que já foi reportado em outros artigos [72] ou pode ser devido à composição da liga de titânio que causa o aparecimento da corrosão na superfície do filme durante a polarização eletroquímica. Apesar da corrosão puntiforme nos filmes pode se observar uma diferença significativa no estado da superfície do material após o ensaio. Independentemente da composição, o filme de DLC protegeu a superfície do material em relação à amostra sem filme. Devido a limitações das lentes de aumento do perfilômetro óptico, não foi possível medir toda a superfície da amostra para que fosse feito o cálculo total do desgaste. Dessa forma o desgaste por corrosão não foi calculado nessa tese.

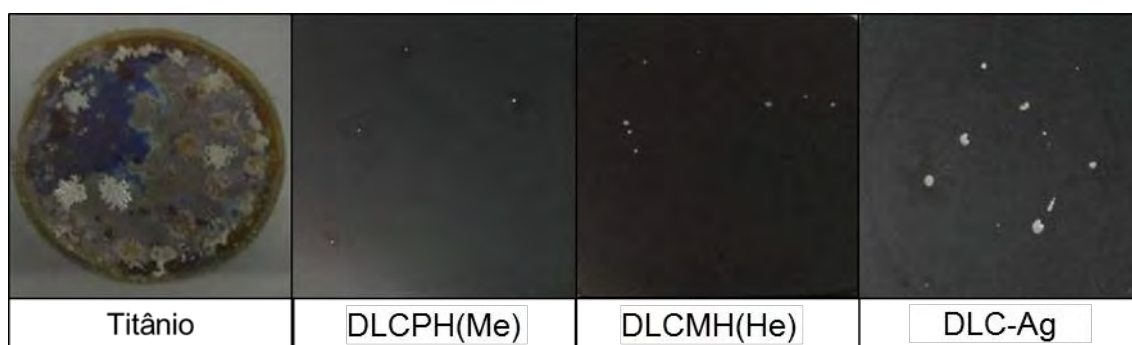


Figura 4.38 - Imagens fotográficas da superfície das placas submetidas à polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV.

A Figura 4.39 mostra as curvas potenciodinâmicas obtidas no ensaio de polarização eletroquímica sem atrito.

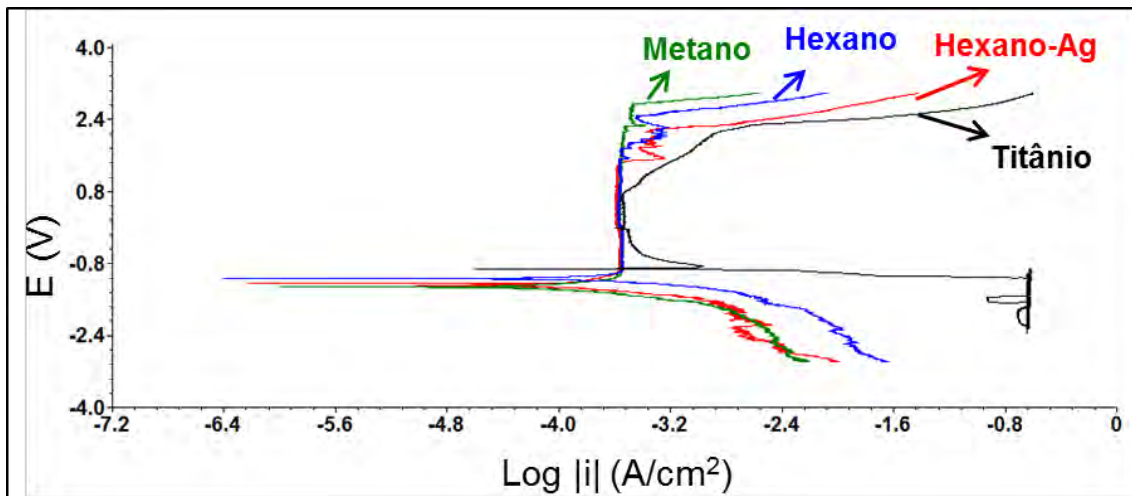


Figura 4.39 - Curvas potenciodinâmicas obtidas a partir dos ensaios de polarização eletroquímica sem atrito.

As curvas potenciodinâmicas são curvas calculadas obtidas a partir dos valores de corrente em função do potencial aplicado. Através do método de extrapolação das curvas de Tafel foi possível obter-se o potencial de corrosão (E_{corr}) e o logaritmo da densidade de corrente de corrosão ($\log i_{\text{corr}}$), conforme modelo demonstrado na Figura 2.11. A figura 4.40 mostra a região utilizada para a aplicação do método de extrapolação das curvas de Tafel da Figura 4.39 para a obtenção do E_{corr} e da i_{corr} .

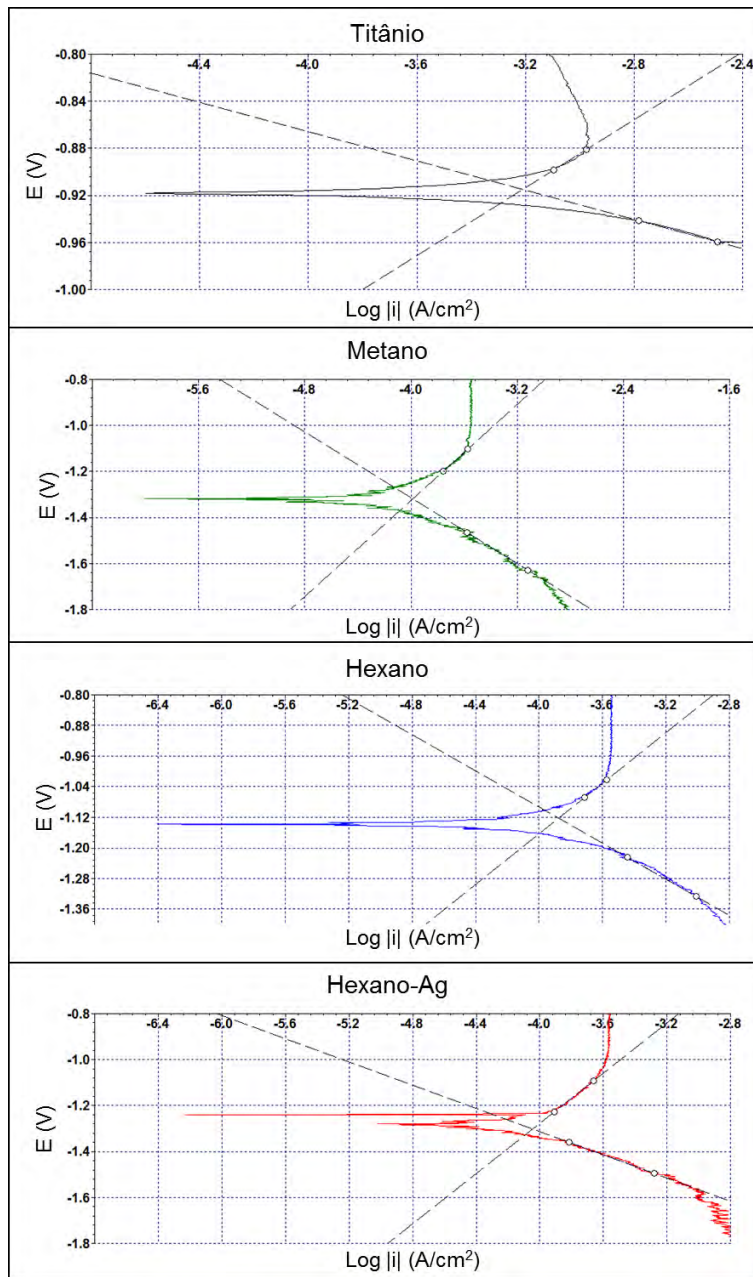


Figura 4.40 - Extrapolação das curvas de Tafel utilizadas para a obtenção do E_{corr} e da i_{corr} para os ensaios de polarização eletroquímica.

A Figura 4.41 mostra os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel mostrada na Figura 4.40.

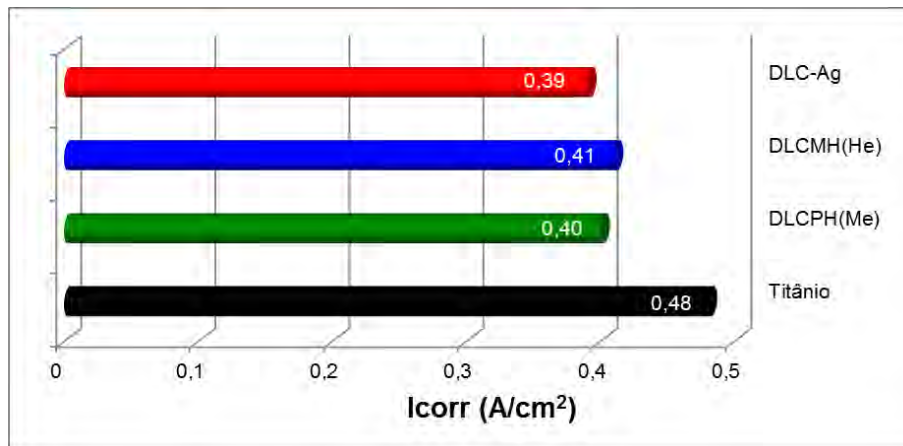


Figura 4.41 - Densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) obtida por extrapolação da curva de Tafel dos ensaios de polarização eletroquímica.

Pode-se observar que a liga de titânio (Ti6Al4V) é a que apresentou maior I_{corr} (0,48 A/cm²) e o filme de DLC-Ag foi o que apresentou menor I_{corr} (0,39 A/cm²).

A partir dos valores de I_{corr} , foi calculada a eficiência protetiva dos filmes de DLC utilizando-se a Equação (2.1).

Tabela 4.4 - Eficiência protetiva dos filmes de DLC para os ensaios de polarização eletroquímica.

Filme	Eficiência Protetiva (%)
DLCPH(Me)	17
DLCMH(He)	15
DLC-Ag	19

A Figura 4.42 mostra os potenciais de corrosão E_{corr} obtidos a partir da extrapolação das curvas de Tafel do ensaio de polarização eletroquímica. Pode-se observar que os filmes de DLC deslocaram o E_{corr} para valores negativos. Quanto mais negativo o E_{corr} maior a proteção da superfície do metal. Pode ser observado que o filme de DLCPH(ME) apresentou proteção um pouco maior que o filme de DLC-Ag, o que pode ser observado também nas imagens da Figura 4.38.

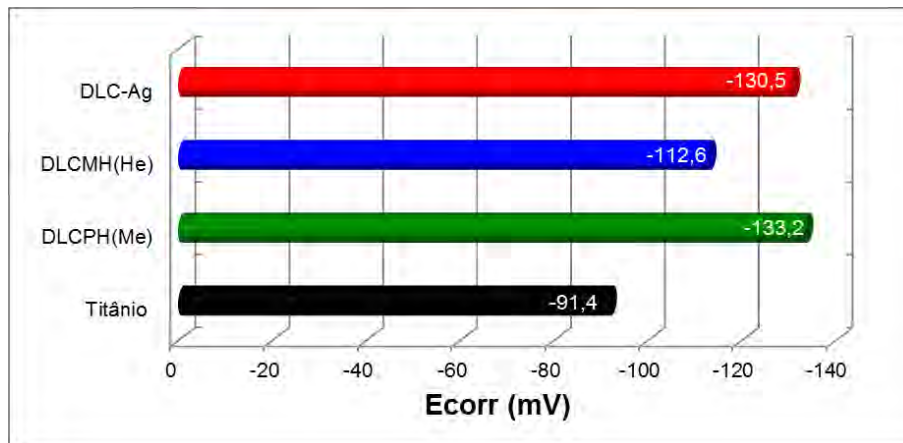


Figura 4.42 - Potencial de corrosão E_{corr} obtidos a partir da extrapolação das curvas de Tafel obtidas no ensaio de polarização eletroquímica.

4.2.3 - Polarização eletroquímica com atrito e desgaste

São apresentados abaixo os resultados do ensaio polarização eletroquímica com atrito e desgaste. Nesse ensaio além do ensaio de atrito, com carga de 5N, e velocidade de 2 mm/s, as amostras foram submetidas a uma varredura com potenciais variando de -250 mV até +250 mV e a corrente foi medida para a obtenção da curva potenciodinâmica.

A Figura 4.43 (a) mostra a imagem fotográfica da superfície da liga de titânio submetida à polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV e ensaio de atrito e desgaste.

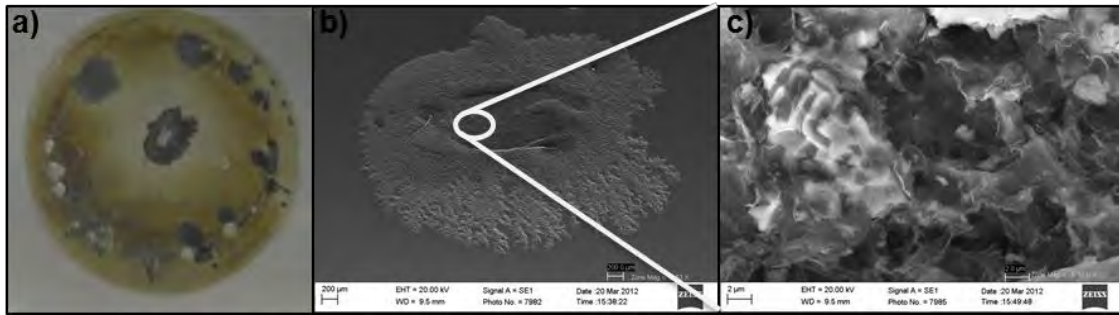


Figura 4.43 - (a) Imagens fotográficas obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (b) 50 vezes e (c) 8000 vezes da superfície da liga de titânio após o ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV.

Pode-se observar na Figura 4.43 (a) que o atrito promoveu uma concentração da corrosão na borda na região exposta da amostra e na lateral da trilha atritada. As Figuras (b e c) mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 50 e 8000 vezes, respectivamente. A Figura 4.43 (c) mostra a ocorrência de corrosão no interior da trilha.

A Figura 4.44 mostra o perfil e a imagem 3D do perfil da trilha obtido através do ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica na amostra de liga de titânio (Ti6Al4V). Pode-se observar que a profundidade da trilha foi maior nas bordas do que no centro. Mostrando que a corrosão do filme foi aumentada em função do atrito, mostrando desgaste por corrosão nas laterais da trilha. Conforme pode ser visto na Figura 4.44 (b) a taxa de desgaste desse filme na trilha foi de $1,6 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

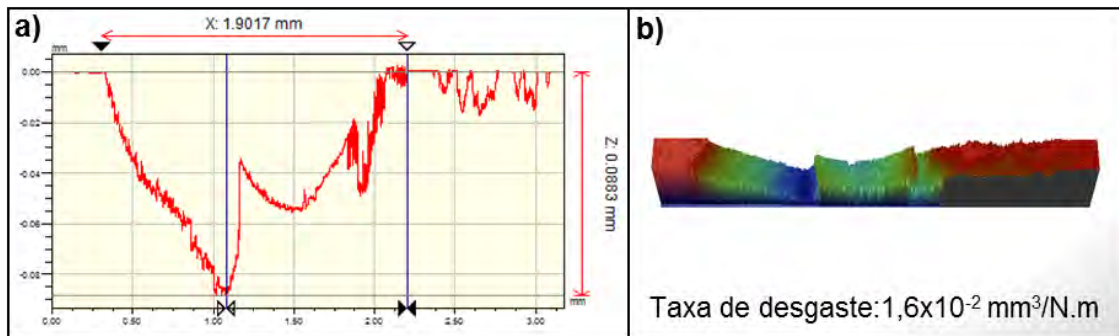


Figura 4.44 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio; (b) imagem 3D do perfil da trilha da liga de titânio e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A Figura 4.45 (a) mostra a imagem fotográfica da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) após ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica.

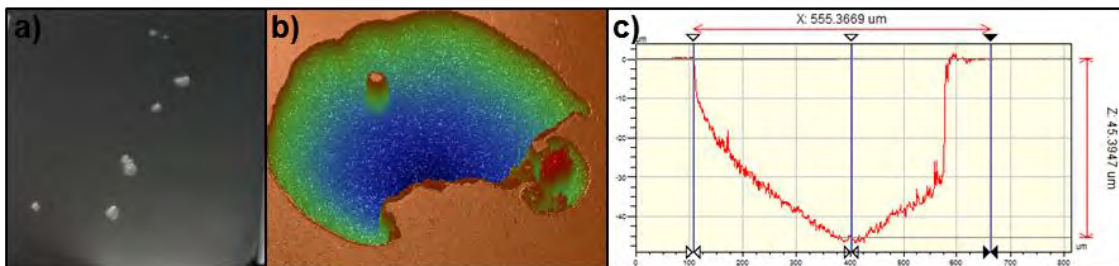


Figura 4.45 - a) Imagem fotográfica da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) após ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica; (b) imagem obtida por perfilometria óptica do maior ponto de corrosão observado na superfície da amostra e (c) perfil do ponto de corrosão demonstrando sua maior largura e profundidade.

Pode ser observado que o filme não foi removido por atrito, mas houve alguns pontos de corrosão. A Figura 4.45 (b) mostra a imagem obtida por perfilometria óptica do maior ponto de corrosão observado na superfície da amostra e (c) perfil desse ponto de corrosão na região de maior largura e profundidade que foram de 555,4 e 45,4 μm , respectivamente.



A Figura 4.46 mostra o perfil da trilha obtido no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME).

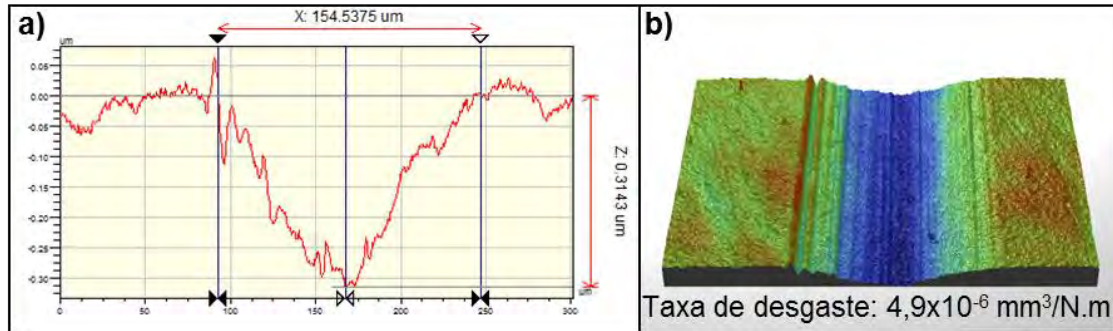


Figura 4.46 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME); (b) imagem 3D do perfil da trilha e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

Conforme pode ser visto na Figura 4.46 (b) a taxa de desgaste desse filme dentro da trilha foi de $4,9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

A Figura 4.47 (a) mostra a imagem fotográfica da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) após o ensaio de desgaste com polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV. Pode-se observar que o filme foi totalmente arrancando na região da trilha. Podem ser observados também alguns pontos de corrosão na superfície da amostra. Na Figura 4.47 (b) e (c) obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 50 vezes e 500 vezes, respectivamente, pode ser observado que apesar da delaminação do filme não houve corrosão na lateral da trilha e também a superfície da amostra ficou menos danificada que para a amostra sem filme.



Figura 4.47 - a) Imagem fotográfica da superfície da amostra. E imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de (b) 50 vezes e (c) 500 vezes da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLCMH(HE) após o ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica de -250 mV até +250 mV.

A Figura 4.48 mostra o perfil da trilha obtido no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLCMH(HE). O perfil da trilha mostra que não houve corrosão significativa no interior da trilha o que pode ser evidenciado pelo formato semi-esférico da trilha. Conforme pode ser visto na Figura 4.48 (b) a taxa de desgaste desse filme dentro da trilha foi de $1,4 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

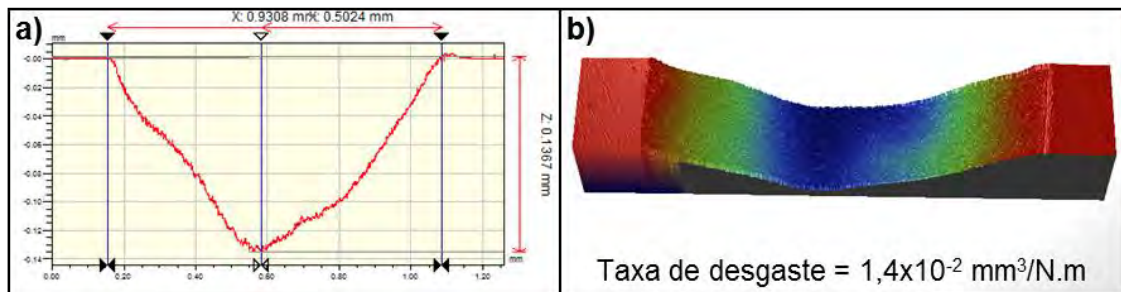


Figura 4.48 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLCMH(HE); (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A figura 4.49 (a) mostra a imagem fotográfica da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag após ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica. Pode ser observado que o filme permaneceu íntegro no interior da trilha e que houve apenas um ponto de corrosão na borda da superfície exposta do filme. A figura 4.49 (b) mostra imagem obtida por



perfilometria óptica desse ponto de corrosão. Pode ser visto na figura 4.49 (c) que a largura e a profundidade máximas do ponto de corrosão foram de 695,0 e 52,9 μm respectivamente.

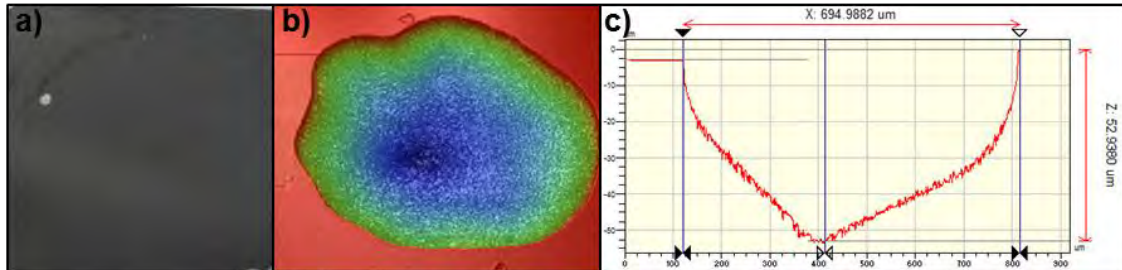


Figura 4.49 - a) Imagem fotográfica da superfície da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag após ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica; (b) imagem obtida por perfilometria óptica do ponto de corrosão observado na superfície da amostra e (c) perfil do ponto de corrosão demonstrando sua maior largura e profundidade.

A figura 4.50 (a) mostra o perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag.

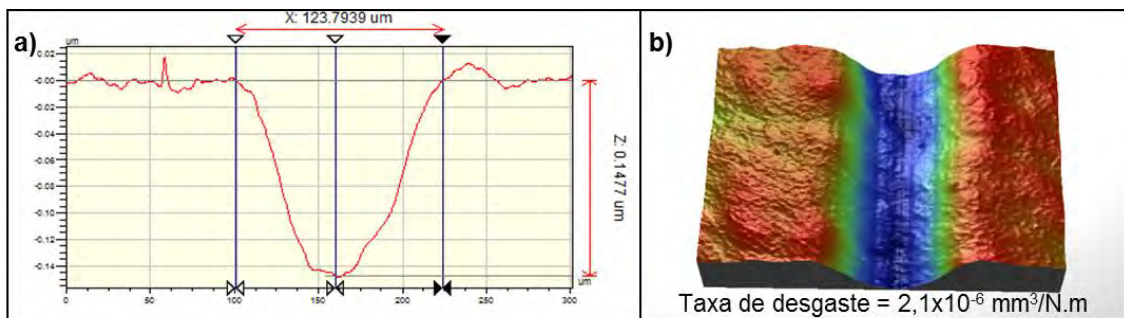


Figura 4.50 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag; (b) imagem 3D do perfil da trilha e o volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

Pode ser visto na figura 4.50 (b) que a taxa de desgaste foi de $2,1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.



Os filmes de DLCPH(ME) e DLC-Ag apresentaram volume desgastado da ordem de 10.000 vezes menor que o titânio sem recobrimento e recoberto com DLCPH(HE).

A Figura 4.51 mostra as curvas de coeficiente de atrito obtidas nos ensaios de atrito com polarização eletroquímica. Pode ser observado que o titânio sem recobrimento foi o que apresentou maior coeficiente de atrito (entre 0,2 e 0,4). Para as amostras recobertas com os filmes o coeficiente de atrito ficou entre 0,8 e 1,5.

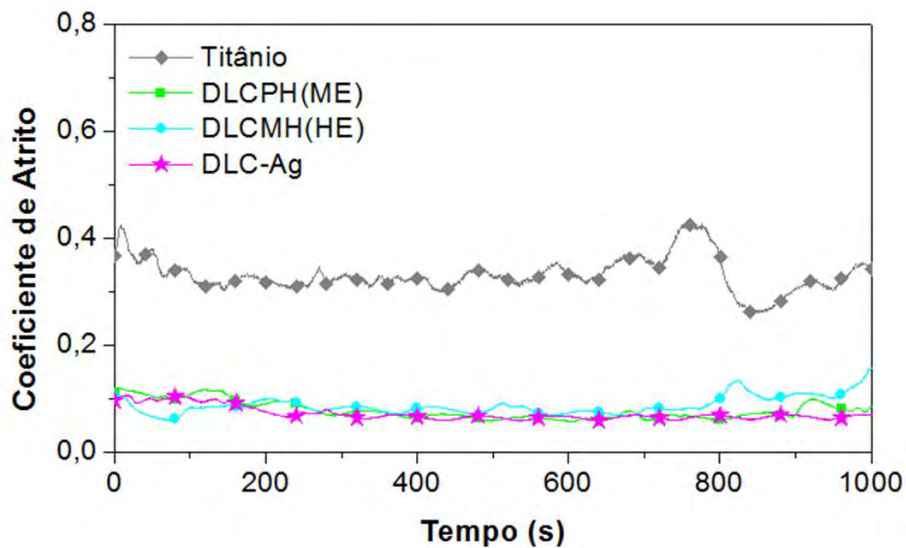


Figura 4.51 - Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de atrito e desgaste com polarização eletroquímica.

A Figura 4.52 mostra um gráfico comparativo entre as curvas obtidas nos ensaios de atrito e desgaste com polarização eletroquímica.

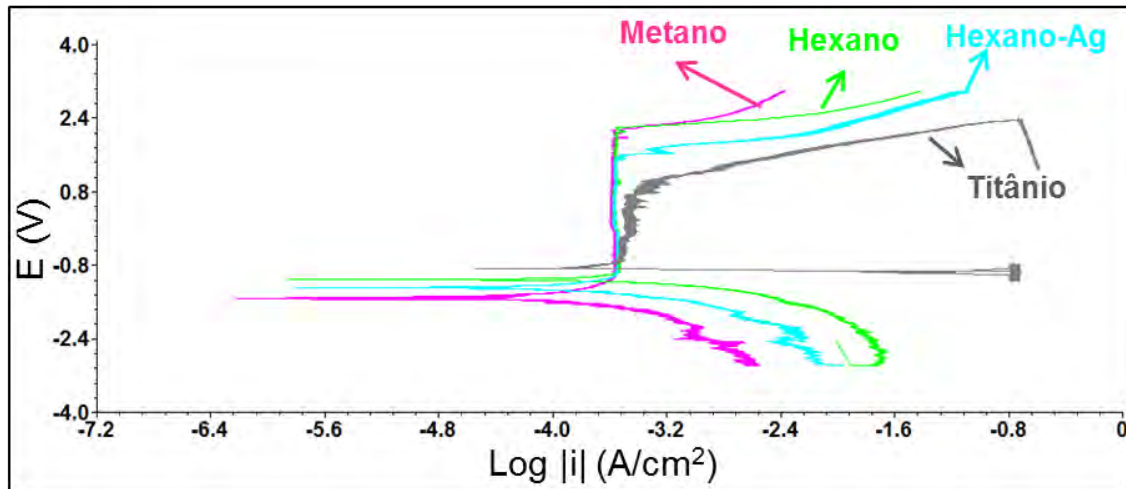


Figura 4.52 - Curvas de Polarização potenciodinâmica obtidas a partir dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica.

As curvas de Tafel mostrando a extrapolação para a obtenção de I_{corr} e E_{corr} podem ser observadas na figura 4.53.

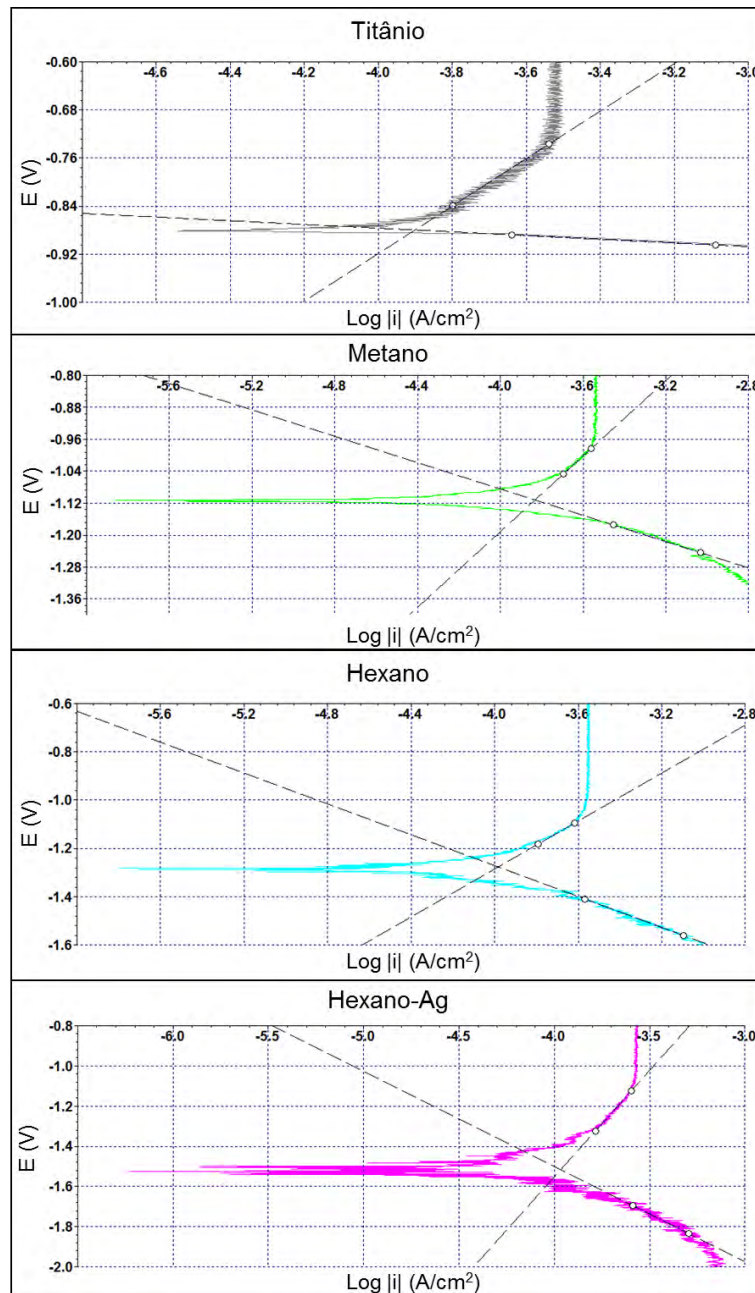


Figura 4.53 - Extrapolação das curvas de Tafel utilizadas para a obtenção do E_{corr} e da i_{corr} por os ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica.

A Figura 4.54 mostra os valores de densidade de corrente (i_{corr}) obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel mostradas na Figura 4.53. Pode-se observar que a liga de titânio (Ti6Al4V) e o titânio recoberto com filme de DLCPH(ME) apresentara a mesma densidade de corrente ($0,41 \text{ A}/\text{cm}^2$) e os filmes de



DLCMH(HE) e DLC-Ag apresentaram densidade de corrente um pouco menor ($0,4 \text{ A/cm}^2$).

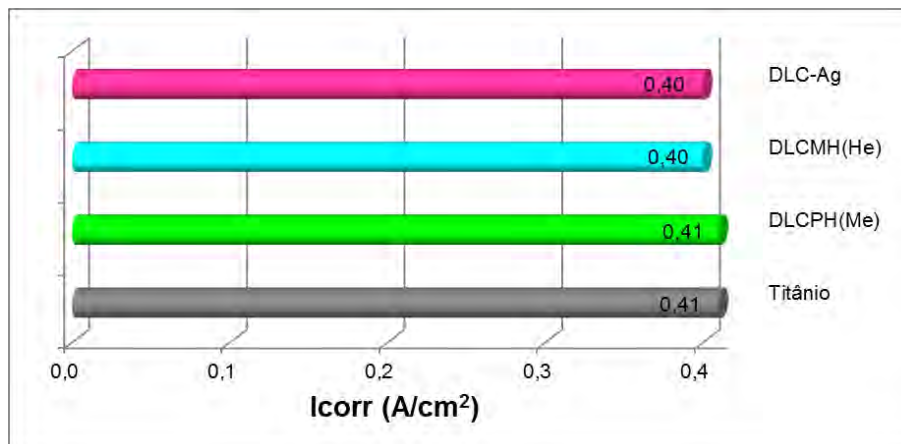


Figura 4.54 - Densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtida por extrapolação da curva de Tafel dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica.

A partir dos valores de i_{corr} , foi calculada a eficiência protetiva dos filmes de DLC.

Tabela 4.5 - Eficiência protetiva dos filmes de DLC para os ensaios de atrito com polarização eletroquímica.

Filme	Eficiência Protetiva (%)
DLCPH(Me)	0
DLCMH(He)	2
DLC-Ag	2

Como a eficiência protetiva é calculada em relação à amostra sem o filme, e nesse ensaio o i_{corr} do titânio foi menor que no teste de polarização eletroquímica e visualmente o desgaste por corrosão também foi menor, isso fez com que a eficiência protetiva ficasse menor.

A figura 4.55 mostra o potencial de corrosão desses filmes.

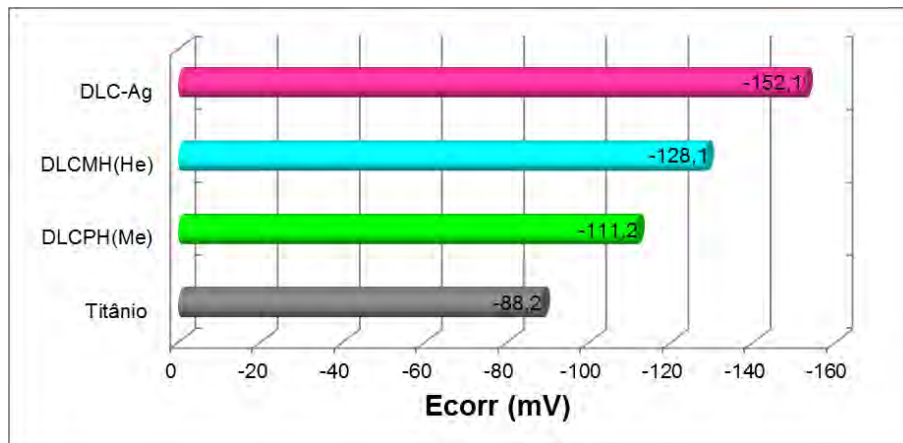


Figura 4.55 - Potencial de corrosão E_{corr} obtidos a partir da curva de Tafel obtidas no ensaio de polarização eletroquímica.

Pode-se observar que o filme de DLC-Ag foi o que apresentou maior proteção à corrosão o que também foi observado através da imagem fotográfica da superfície da amostra após o ensaio mostrada na Figura 4.49.

4.2.4 - Atrito e desgaste em potencial constante (+1 V)

São apresentados abaixo os resultados do ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1V. Nesse ensaio além do ensaio de atrito, com carga de 5N, e velocidade de 2 mm/s, as amostras foram submetidas a um potencial constante de +1 V para proteger a superfície da amostra de corrosão.

A Figura 4.56 mostra as imagens fotográficas da superfície das placas submetidas ao ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V.

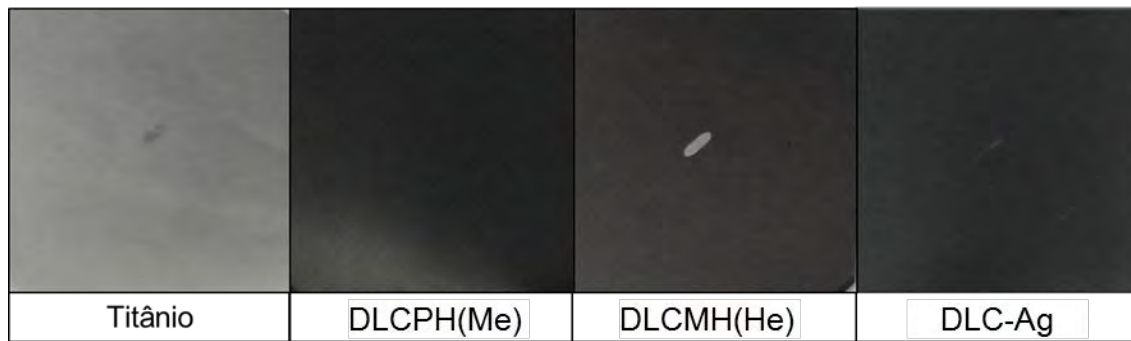


Figura 4.56 - Imagens fotográficas da superfície das placas submetidas ao ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V.

Pode ser observado na figura acima, que apenas o filme de DLCMH(HE) foi totalmente desgastado pelo atrito em potencial constante e que o filme de DLC-Ag sofreu mais desgaste que o filme de DLCPH(ME) pois é possível observar uma trilha bem sutil no centro da amostra de DLC-Ag.

A Figura 4.57 (a) mostra o perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V para a liga de titânio. Pode ser observado houve maior desgaste nas laterais da trilha e deposição de material nas bordas. Para a amostra de titânio sem recobrimento a taxa de desgaste foi de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

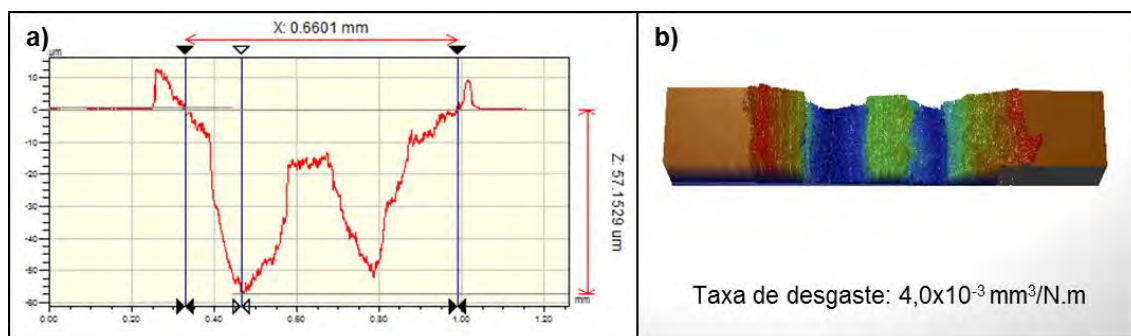


Figura 4.57 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A Figura 4.58 (a) mostra o perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com filme de DLCPH(ME). Na Figura 4.58 (b) que o volume desgastado foi de $3,9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$.

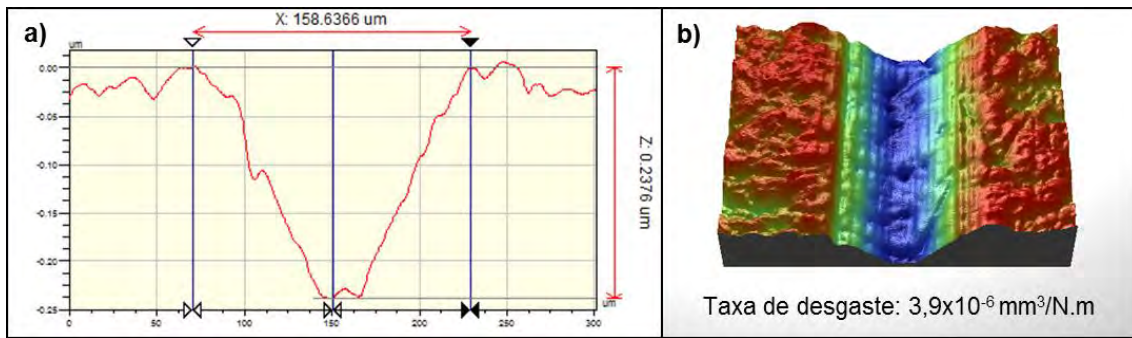


Figura 4.58 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) (b) imagem 3D do perfil da trilha e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A Figura 4.59 mostra o perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com filme de DLCPH(ME). Pode ser observado na figura 4.59 e na Figura 4.56 que o filme foi arrancado e que a taxa de desgaste foi de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

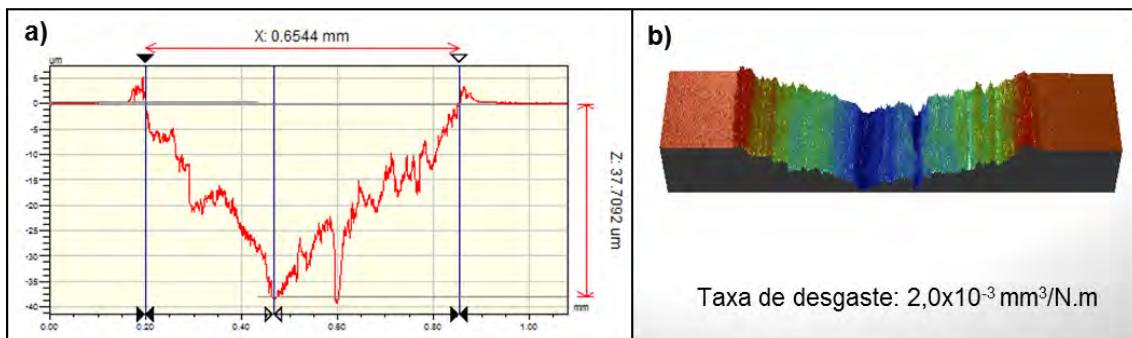


Figura 4.59 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A Figura 4.60 mostra o perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com filme de DLC-Ag. A Figura 4.59 indica que o filme foi totalmente arrancando, porém, na Figura 4.56 não é possível visualizar o substrato. A taxa de desgaste foi de $2,8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

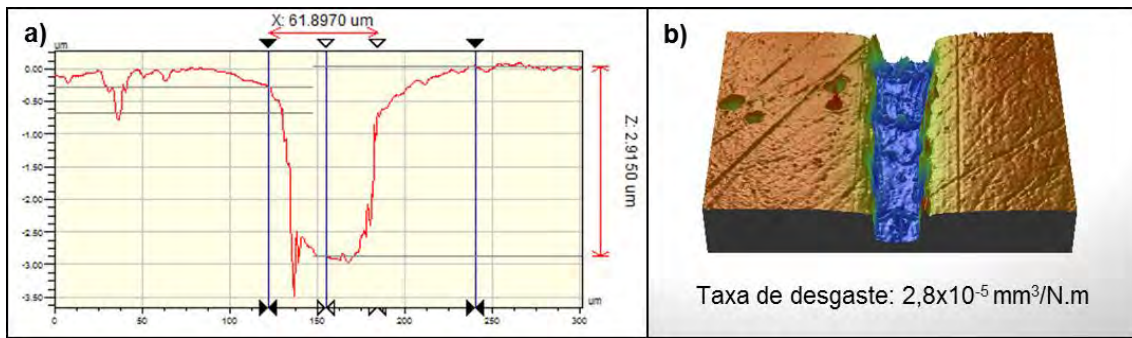


Figura 4.60 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V da liga de titânio recoberta com o filme de DLC-Ag (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

O filme de DLCPH(ME) apresentou volume desgastado da ordem de 1000 vezes menor que o titânio sem recobrimento e recoberto com DLCPH(HE) e de 10 vezes menor que o filme de DLC-Ag.

A Figura 4.61 mostra as curvas obtidas no ensaio de atrito e desgaste com potencial constante em +1 V.

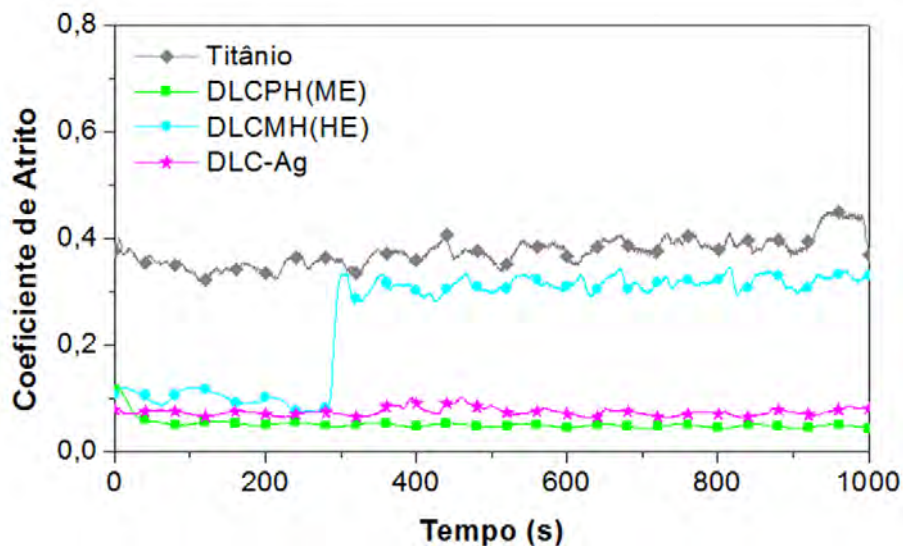


Figura 4.61 - Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de atrito com potencial constante em +1 V.

Pode ser observado, na figura acima, que a liga titânio apresentou o maior coeficiente de atrito. O filme de DLCPH(HE) se rompeu após 300 segundos de



ensaio, o que pode ser evidenciado pelo aumento do coeficiente de atrito equivalente ao do titânio se recobrimento. Os filmes de DLCPH(ME) e DLC-Ag apresentaram valores de coeficiente de atrito abaixo de 0,1.

4.2.5 - Atrito e desgaste em ambiente corrosivo

São apresentados abaixo os resultados de ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo. Esse ensaio simula a condição em que o material e submetido a atrito e desgaste em ambiente corrosivo quando nenhuma tensão externa é imposta. O ensaio de tribocorrosão é o que mais se aproxima da condição de uso em aplicações biológicas.

A Figura 4.62 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica da superfície das placas submetidas ao ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo. Pode-se observar que o filme de DLCPH(ME) foi completamente arrancado e que os filmes de DLCPH(ME) e DLC-Ag se mantiveram íntegros na trilha.

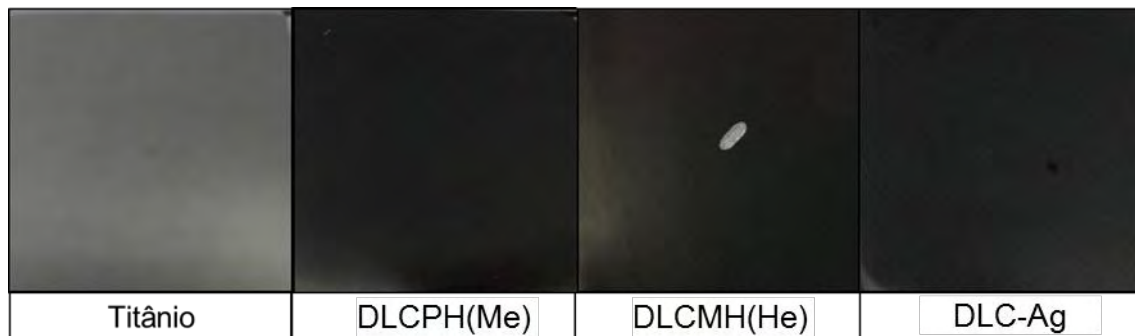


Figura 4.62 - Imagens fotográficas da superfície das placas submetidas ao ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo.

A Figura 4.63 (a) mostra o perfil da trilha obtida para a liga de titânio no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo. A Figura 4.63 (b) mostra que a taxa de desgaste desse filme foi de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

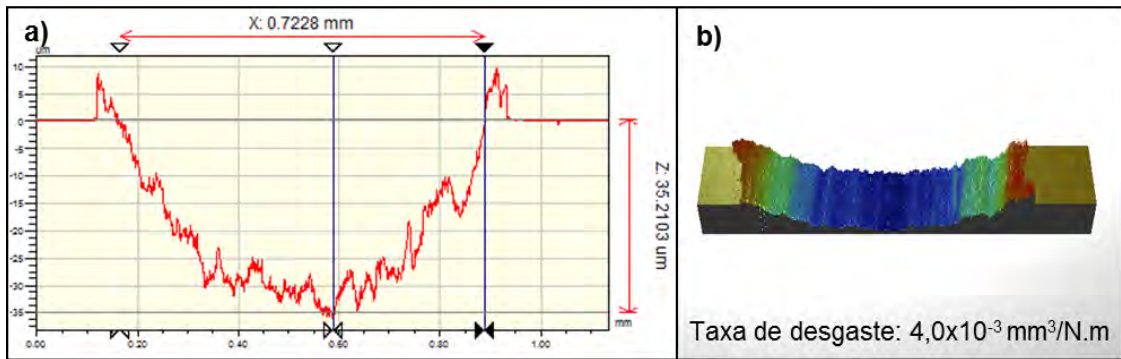


Figura 4.63 - (a) Perfil da trilha obtida para a liga de titânio no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A Figura 4.64 (a) mostra o perfil da trilha obtida para o filme de DLCPH(ME) no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo. A Figura 4.64 (b) mostra que a taxa de desgaste do DLCPH(ME) foi de $7,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

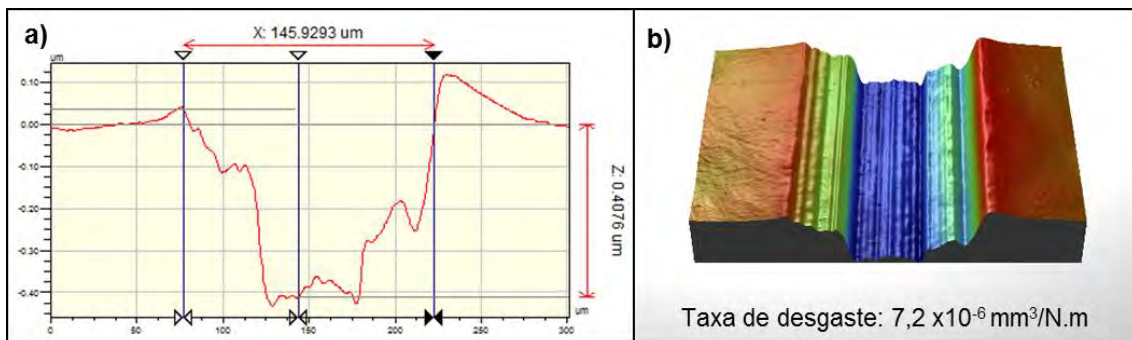


Figura 4.64 - (a) Perfil da trilha obtida para a liga de titânio recoberta com o filme de DLCPH(ME) no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A Figura 4.65 (a) mostra o perfil da trilha obtida no ensaio atrito e desgaste em ambiente corrosivo para o filme de DLCMH(HE). A Figura 4.65 (b) mostra a taxa de desgaste desse filme foi igual ao do titânio sem recobrimento, ou seja, $4,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

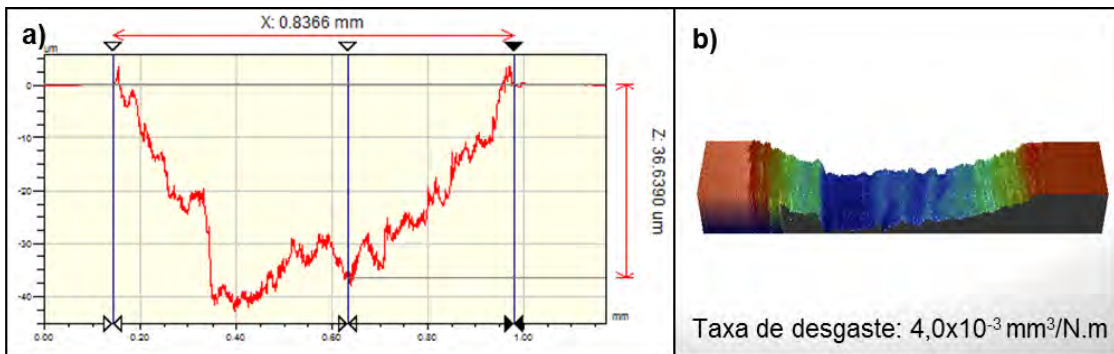


Figura 4.65 - (a) Perfil da trilha para a liga de titânio recoberta com o filme de DLCMH(HE) obtida no ensaio atrito e desgaste em ambiente corrosivo (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

A Figura 4.66 (a) mostra o perfil da trilha obtida para o filme de DLC-Ag no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo. A taxa de desgaste do DLC-Ag (Figura 4.66 (b)) foi de $3,6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

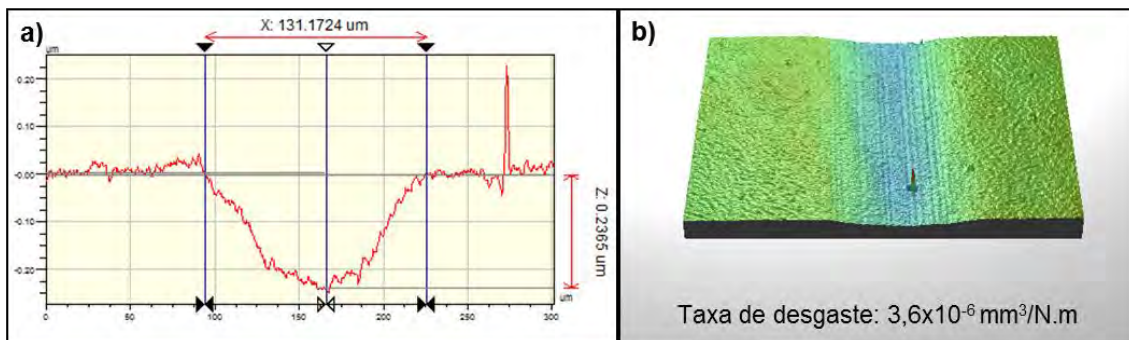


Figura 4.66 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de atrito e desgaste em ambiente corrosivo para o filme de DLC-Ag (b) imagem 3D do perfil da trilha da e volume desgastado calculado a partir da área do perfil de desgaste.

Os filmes de DLCPH(ME) e DLC-Ag apresentaram volume desgastado na ordem de 1000 vezes menor do que o titânio sem recobrimento e recoberto com filme de DLCMH(HE)

A Figura 4.67 mostra as curvas de coeficiente de atrito obtidas nos ensaios de atrito e desgaste.

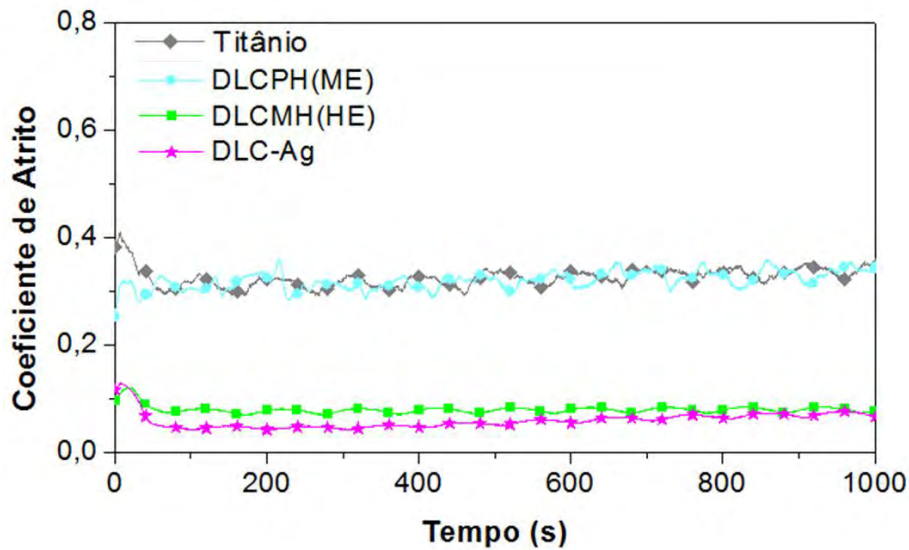


Figura 4.67 - Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de atrito e desgaste em ambiente corrosivo.

O titânio sem recobrimento e o titânio recoberto com filme de DLCMH(HE) apresentaram o mesmo coeficiente de atrito (da ordem de 0,3) e os filmes de DLCPH(ME) e DLC-Ag apresentaram coeficiente de atrito médio de 0,06 e 0,08 respectivamente. Pode-se observar também que o filme de DLCMH(HE) apresentou coeficiente de atrito próximo ao do titânio sem recobrimento desde o início do ensaio indicando que o mesmo foi arrancado assim que o ensaio começou.

A taxa de desgaste, das amostras estudadas, está apresentada abaixo em função do ensaio realizado e para cada tipo de amostra estudada.

A Figura 4.68 mostra a taxa de desgaste do titânio sem recobrimento em função dos ensaios de atrito e desgaste com polarização eletroquímica (de -250 a +250 mV), com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo nenhuma tensão é imposta. A maior taxa de desgaste foi obtida para o ensaio com polarização eletroquímica ($16,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). Para os ensaios com proteção catódica e em ambiente corrosivo, o volume desgastado foi o mesmo ($4,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$).

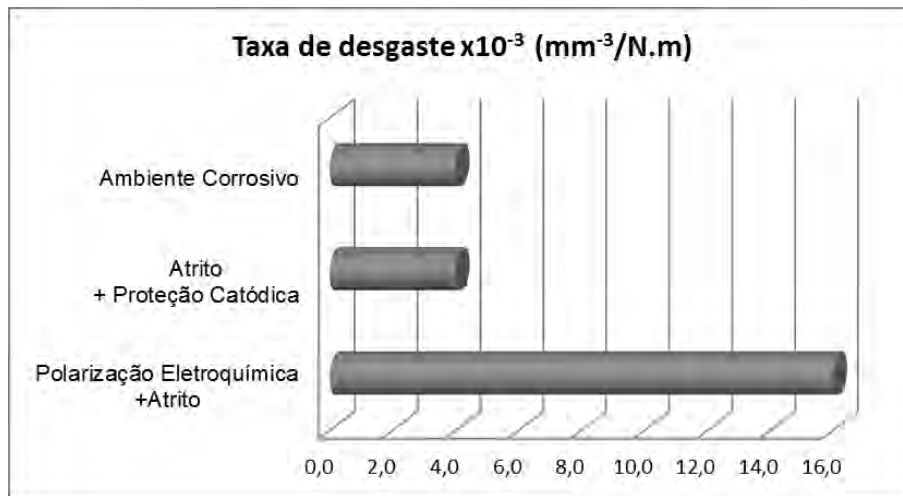


Figura 4.68 - Taxa de desgaste para o titânio sem recobrimento em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo.

A Figura 4.69 mostra o volume desgastado do titânio recoberto com o filme de DLCPH(ME) em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica, proteção catódica e em ambiente. A maior taxa de desgaste foi obtida para o ensaio em ambiente corrosivo ($7,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) e a menor foi obtida para o ensaio com proteção catódica ($3,8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). Esse comportamento indica efeito antagônico entre o desgaste corrosivo e o desgaste mecânico, ou seja quando uma tensão de corrosão é imposta o desgaste diminui, porem mais testes precisam ser realizados para comprovar esse efeito.

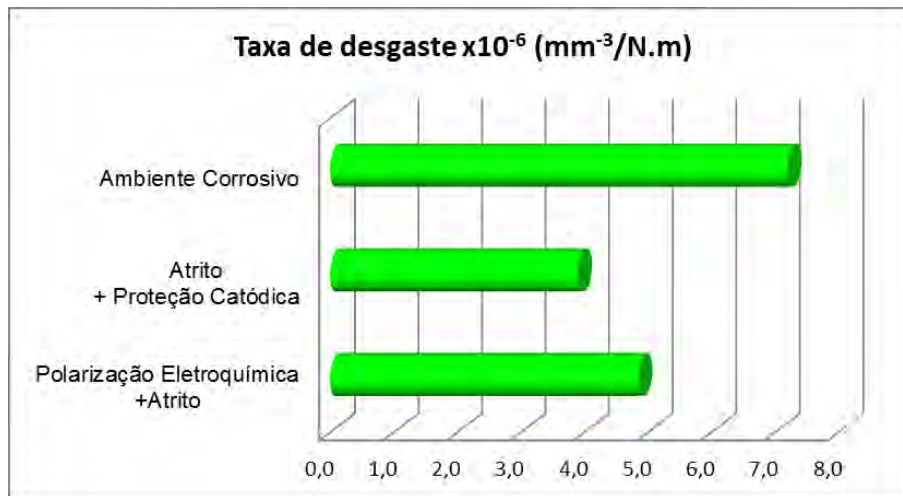


Figura 4.69 - Taxa de desgaste do filme de DLCPH(ME) em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo.

A Figura 4.70 mostra a taxa de desgaste do filme de DLCPH(ME) em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica, com proteção catódica e em ambiente corrosivo. A maior taxa de desgaste foi obtida para o ensaio com polarização eletroquímica ($14,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). e a menor foi para o ensaio com proteção catódica ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$).

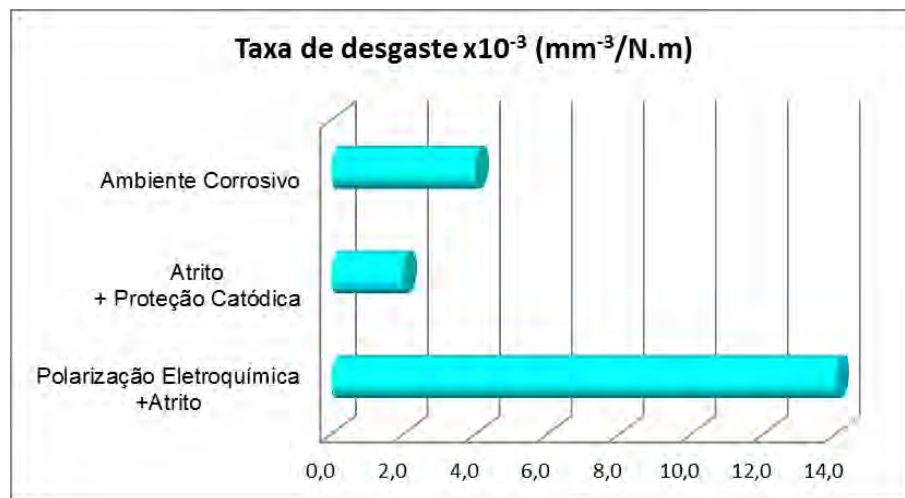


Figura 4.70 - Taxa de desgaste do filme de DLCMH(HE) em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo onde nenhuma tensão é imposta.

A Figura 4.71 mostra a taxa de desgaste do filme de DLC-Ag em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica, com proteção catódica e em ambiente corrosivo onde nenhuma tensão é imposta. A maior taxa de desgaste foi obtida para o ensaio com proteção catódica ($3,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) e a menor para o ensaio atrito com polarização eletroquímica ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$).

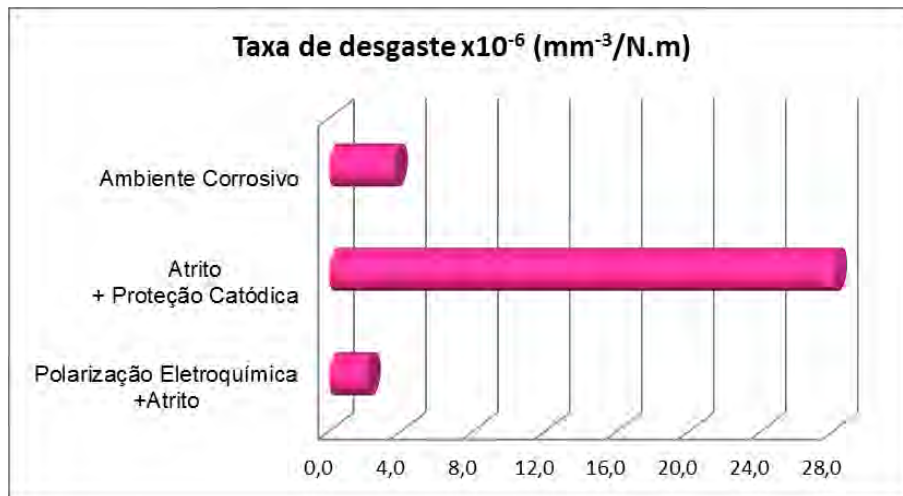


Figura 4.71 - Taxa de desgaste do filme de DLC-Ag em função dos ensaios de atrito com polarização eletroquímica de -250 a + 250 mV, com proteção catódica (potencial constante em +1 V) e em ambiente corrosivo onde nenhuma tensão é imposta.

Pode-se observar nas Figuras (4.68 a 4.71) que para cada amostra houve um tipo de ensaio onde o desgaste foi maior. Para a amostra titânio sem recobrimento a maior taxa de desgaste foi observada no ensaio de atrito e desgaste com polarização eletroquímica e nos ensaios em ambiente corrosivo e com proteção catódica a taxa de desgaste foi a mesma. Isso indica efeito sinérgico entre o desgaste mecânico e o desgaste por corrosão. Para o filme de DLCPH(ME) a maior taxa de desgaste foi observada para o ensaio realizado em ambiente corrosivo indicando efeito antagônico entre o desgaste mecânico e o desgaste por corrosão. Para o filme de DLCPH(HE) a menor taxa de desgaste foi observada para o ensaio com proteção catódica e a maior para o ensaio com polarização eletroquímica. Já para o filme de DLC-Ag a maior taxa de desgaste foi observada para o ensaio com proteção catódica mostrando que para esse filme a proteção catódica não foi eficiente, mais estudos devem ser realizados para verificar o efeito da proteção anódica. A taxa de desgaste para o ensaio com polarização eletroquímica foi menos que para o ensaio em ambiente corrosivo indicando também efeito antagônico entre o desgaste mecânico e o desgaste por corrosão para o DLC-Ag.



4.3 - Estudo de caso para aplicação de filmes de DLCMH(HE) em peças de satélite

São apresentados abaixo os resultados do estudo de caso para aplicação de filme de DLCMH(HE) em peças de satélite realizados em colaboração com a empresa FIBRA FORTE. Esse estudo consistiu em crescer filmes de DLCMH uniformemente sobre as peças de Ti6Al4V e com alta aderência.

O porta-amostra projetado permitiu a deposição de pinos, parafusos e anéis para aplicação espacial. A Figura 4.72 mostra imagens fotográficas das amostras montadas sobre o porta-amostras e prontas para receberem os filmes de DLCMH(HE). Antes desse desenvolvimento eram produzidos apenas 4 pinos por vez. Atualmente é possível depositar até 20 amostras por experimento.

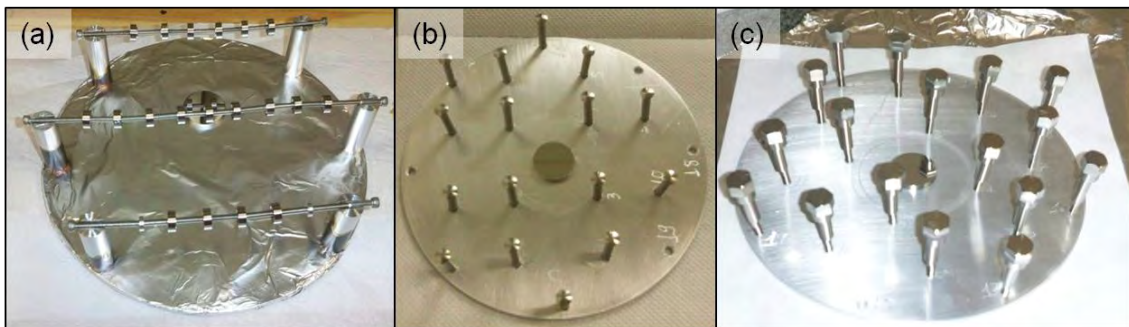


Figura 4.72 - Imagens fotográficas das amostras posicionadas no porta amostras antes de serem levadas à câmara para a deposição do filme de DLC. (a) *Spherical Bearing Spacer to Inner Ring - Lower Sag Hinge*, (b) *Locked Pin* e (c) *Pulley Fixing Bolt*.

O suporte produzido permitiu a deposição de um filme homogêneo em todos os pinos. A Figura 4.73 mostra imagens fotográficas dos parafusos “*Pulley Fixing Bolt*” utilizado em dobradiças do painel solar de satélites, antes e após a deposição do filme de DLCMH(HE).

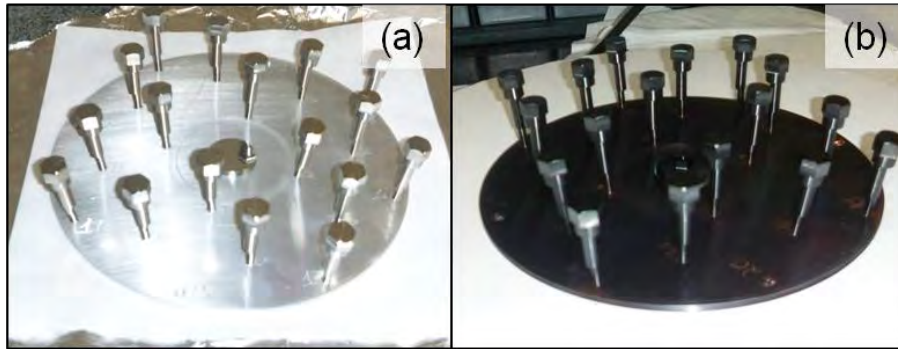


Figura 4.73 - Imagens fotográficas dos parafusos “*Pulley Fixing Bolt*” utilizados em dobradiça de painel solar (a) antes e (b) após a deposição.

Após a deposição, a homogeneidade do filme nas peças foi avaliada por meio de inspeção óptica, peça por peça, pela equipe de analistas da empresa FIBRA FORTE, e então guardadas em embalagens individuais devidamente identificadas. As propriedades dos filmes obtidos, ou seja, hidrogenação, espessura e resistência ao risco foram avaliadas nos corpos-testemunha. Os ensaios de esclerometria foram realizados em triplicata e o menor valor de carga crítica observado foi considerado como sendo a carga crítica. Considerando o menor valor de carga crítica garante-se que o filme resiste no mínimo àquela carga aplicada, sendo assim um resultado mais confiável.

A Figura 4.74 mostra os espectros obtidos por espectroscopia Raman dos filmes de acordo com os lotes de amostras.

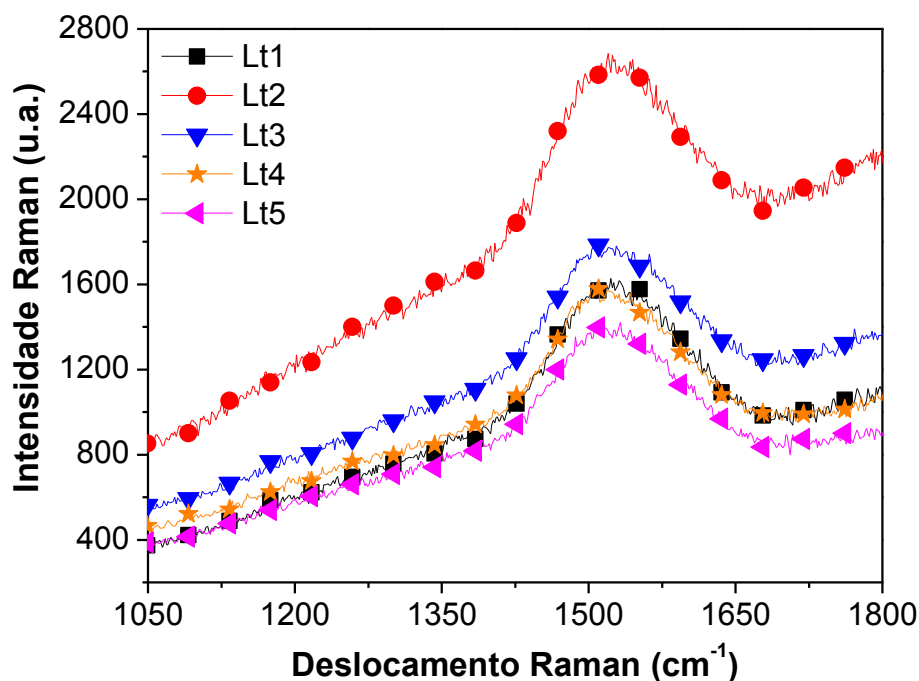


Figura 4.74 - Espectro Raman de filmes de DLC obtidos para os lotes obtidos no estudo de caso para aplicação em peças de satélite.

Apesar de as condições terem sido as mesmas para todos os lotes o lote 2 apresentou uma hidrogenação maior que os outros filmes. Isso pode ter ocorrido devido a pequenas variações de fluxo de gás ou de pressão dentro da câmara, pois esses parâmetros são controlados manualmente. A Tabela 4.6 mostra os valores de espessura, hidrogenação e adesão dos filmes de acordo com cada lote.

Tabela 4.6 - Resultado da avaliação dos corpos de prova para cada lote obtidos no estudo de caso para aplicação em peças de satélite.

Amostra	Espessura do Filme (μm)	Carga Crítica (N)	% H
Lote 1	1,60	15,98	39,8
Lote 2	1,64	10,81	43,0
Lote 3	1,69	20,29	41,3
Lote 4	1,63	12,46	38,8
Lotes 5	1,99	16,19	38,1



Os requisitos mínimos para essas peças eram espessura maior que 1,5 μm , carga crítica acima de 10 N e hidrogenação acima de 35%. Como todos os resultados, de espessura, carga crítica e hidrogenação, obtidos foram acima do requerido para a aplicação desejada, essas peças foram consideradas aprovadas. O processo de escalonamento permitiu aumentar em 5x o número de peças preparadas, reduzindo o custo e o tempo de preparo das amostras. As peças obtidas foram montadas e testadas, pela empresa FIBRA-FORTE em duas temperaturas (+87 e -88 °C) e em condições ambiente e de vácuo (pressão $< 1 \times 10^{-5}$).

A Figura 4.75 mostra um desenho esquemático do sistema de abertura de um painel solar, para satélites, que foi montado utilizando peças recobertas com DLCMH(HE). Foram feitos ensaios de abertura desse painel contendo algumas peças recobertas com o filme de DLCMH(HE).

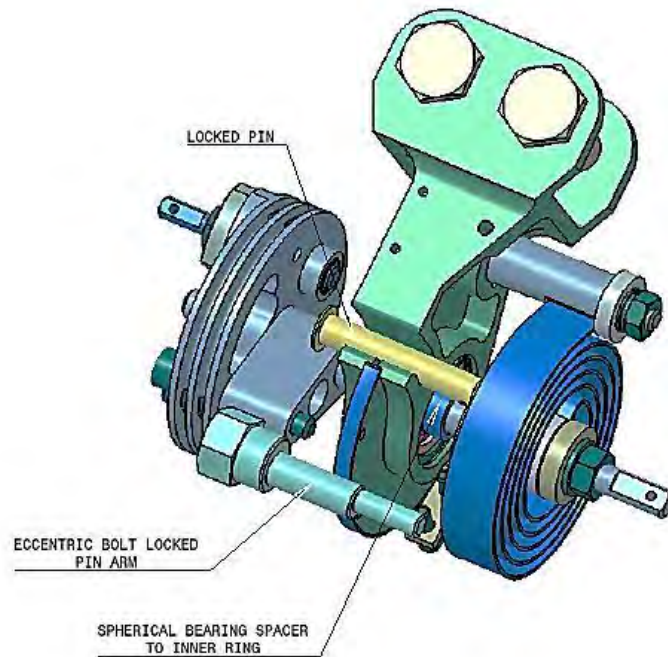


Figura 4.75 - Desenho esquemático do sistema de abertura de uma painel solar, para satélites, mostrando as peças recobertas com DLC.

Fonte: Imagem cedida pela empresa FIBRA-FORTE.

A Tabela 4.7 mostra os resultados do tempo de abertura de um painel solar em diferentes condições. Foi relatado no relatório de testes que após as peças serem submetidas a todos os testes nas diversas condições, não foi observado nenhuma evidencia de dano no filme. Foi relatado que, embora não tenha sido o objetivo dos testes, as dobradiças foram submetidas a níveis muito elevados de vibração ao longo dos 3 eixos para um total de 42 minutos. Não foram observados indícios de degradação nas dobradiças.



Tabela 4.7 - Resultados obtidos em diferentes condições na abertura do painel utilizando em satélites. Resultados cedidos pela empresa FIBRA-FORTE.

Sequência	Medidas Realizadas	Temperatura	Pressão	Tempo Médio (s)
Antes do Teste	15	Ambiente	Ambiente	5,91
Verificação	5	Ambiente	$<1 \times 10^{-5}$	4,42
Ensaio a quente	1	+87°C	$<1 \times 10^{-5}$	4,4
Após ensaio a quente	5	Ambiente	Ambiente	5,62
Ensaio a frio	1	-88°C	$<1 \times 10^{-5}$	3,8
Após o ensaio a frio	15	Ambiente	Ambiente	6,17

Foi observado que para os ensaios em vácuo houve redução no tempo de abertura do painel para todas as temperaturas e que a maior redução do tempo foi para a temperatura de -88 °C.





5 - CONCLUSÕES

Seguem abaixo as conclusões, dessa tese, divididas de acordo com os tópicos abordados.

5.1 - Estudo do efeito da composição do filme de DLC por meio de planejamento fatorial.

O planejamento fatorial permitiu a avaliação mais detalhada do comportamento do coeficiente de atrito para os filmes de DLC com diferentes hidrogenações. Permitiu também a avaliação da interação entre os fatores estudados levando à construção de mapas tribológicos utilizando um número reduzido de experimentos. A adição de um número maior de variáveis que possam afetar o coeficiente de atrito pode melhorar o entendimento do mecanismo de desgaste e de atrito dos filmes bem como gerar catálogos do material estudado facilitando assim a escolha de materiais de acordo com a aplicação.

Os resultados mostraram que a adição de partículas de 4 nm no filme reduz a rugosidade do filme e melhora as propriedades de atrito e de resistência mecânica do filme. A adição de nanopartículas na segunda camada do filme de DLC-D (ou seja, estágio com hexano) não afetou a adesão dos filmes, evidenciada pelo ensaio de esclerometria. Como o tamanho de partícula foi determinado pelo pó que se tinha e não por ele disperso, mais estudos devem ser realizados para determinar se as partículas estão totalmente dispersas no filme ou se estão aglomeradas.

As nanopartículas com 4 nm de diâmetro foram as que apresentaram melhores resultados nas propriedades tribológicas. A concentração de nanopartículas com 4 nm de diâmetro que apresentou melhores resultados tribológicos foi a de 0,5 g/L. Os filmes de DLC com nanopartículas de diamante apresentaram baixo atrito em vácuo e baixa taxa de desgaste com carga de 10 N. Mais estudos serão realizados com o objetivo de aumentar ainda mais a hidrogenação dos filmes para reduzir ainda mais o coeficiente de atrito.



Os filmes de DLC com nanopartículas de diamante apresentaram redução de atrito quando submetido à atmosfera de vácuo. A carga de desgaste não foi afetada pelo ambiente e apresentou melhores taxas de desgaste para a maior carga, mostrando que os filmes são adequados para aplicação espacial, onde os materiais são submetidos altas cargas e também a ambiente de vácuo.

A utilização do hexano líquido como precursor de carbono e hidrogênio se mostrou vantajosa em relação ao metano quando se deseja aumento da hidrogenação do filme. Adicionalmente, a utilização do Hexano permitiu a introdução de nanopartículas no filme sem prejudicar suas características mecânicas e tribológicas.

5.2 - Estudo do efeito da umidade no comportamento de atrito e do desgaste de filmes de DLCMH(HE) por meio de planejamento fatorial.

Durante o ensaio de atrito e desgaste foi observado que para os ensaios em vácuo, umidade de 40% e imerso em água, o coeficiente de atrito aumentou com a velocidade. Para o ensaio realizado em atmosfera com 80% de umidade houve a inversão desse efeito e o atrito diminuiu com o aumento da velocidade indicando assim, efeito de capilaridade ou de composição do tribo-filme formado, que interfere no atrito em nível macroscópico. Mais estudos precisam ser realizados para verificar a composição química do terceiro corpo.

5.3 - Efeito da composição na proteção contra tribocorrosão

A adição de nanopartículas de prata no filme de DLCMH(HE) não alterou o perfil Raman nem sua resistência ao risco obtido através do ensaio de esclerometria.

Todos os filmes de DLC demonstraram proteger a superfície do titânio e os filmes de DLCPH(ME) e DLCMH(HE) foram os que apresentaram os melhores resultados de proteção do filme. A eficiência protetiva dos filmes foi calculada e o DLC-Ag apresentou maior eficiência protetiva (19%) e o DLCMH(HE) foi o



que apresentou menor eficiência (15%). Estudos adicionais precisam ser realizados a fim de melhorar a eficiência protetiva dos filmes de DLC.

A adição de nanopartículas de prata no filme de DLCMH(HE) melhorou significativamente as propriedades de corrosão dos filmes. O potencial de circuito aberto para o filme de DLC-Ag mostrou que as nanopartículas causaram passivação da superfície fazendo com que o OCP aumentasse de -0,3 V para o filme de DLCMH(HE) para +0,02V. O filme de DLC-Ag apresentou comportamento de desgaste e atrito semelhante ao filme de DLCPH(ME) porém com melhorias nas propriedades de corrosão. O filme de DLC-Ag em comparação com o filme de DLCMH(HE) possui propriedades muito superiores em relação ao atrito e ao desgaste.

5.4 - Escalonamento para produção de peças de satélite

Houve deposição uniforme em todas as peças. Foram obtidos filmes com hidrogenação média de 40% com espessura acima de 1,5 μm e com carga crítica acima de 10 N. O protocolo de análise tribológica e estrutural dos filmes se mostrou satisfatório para a qualificação dos filmes e atendeu aos requisitos da garantia do produto do INPE. Dessa forma os requisitos necessários para a aplicação dos filmes foram atendidas, assim as amostras foram aprovadas para os ensaios em condições que simulam a aplicação espacial e na conformação que serão utilizados. As peças foram testadas extensivamente e não foi observado nenhum dano ao filme. O teste de abertura do painel e atmosfera ambiente e em vácuo, e em diferentes temperaturas, realizados pela empresa FIBRA-FORTE demonstraram que o tempo de abertura do painel em vácuo foi cerca de 65% menor que em atmosfera ambiente. O filme de DLCMH(HE) apresentou comportamento tribológico satisfatório em todos os testes realizados, por isso já estão sendo aplicados em algumas peças de satélites que são montados no INPE.





6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Estudar o efeito de outras variáveis, tais como, temperatura de contato e adesão, que possam afetar o coeficiente de atrito para melhorar o entendimento do mecanismo de desgaste e de atrito dos filmes bem como gerar catálogos do material estudado, facilitando assim, a escolha de materiais de acordo com a aplicação.

Realizar estudos de tribocorrosão em diversos meios corrosivos e com diferentes pHs, conforme aplicações desejadas.

Realizar ensaios de tempo de vida dos filmes de DL_{CMH}(HE) para aplicação espacial.





7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TRAVA-AIROLDI, V.J., CORAT, E.J., DELBOSCO, E., LEITE, N.F. Hot filament scaling-up for CVD diamond burr manufacturing. **Surface & Coatings Technology**, v. 77 n. 1-3, p. 797-802, Dec 1995.
- [2] CORAT, E.J., GOODWIN, D.G. Temperature-dependence of species concentrations near the substrate during Diamond Chemical-Vapor-Deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 74 n. 3, p. 2021-2029 Aug 1993.
- [3] AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N.G.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Bias enhanced nucleation of NCD on high adherent diamond/Ti6Al4V films. **International Journal of Nano Manufacturing**, v. 2, n. ½, p. 70 -79, 2008.
- [4] V.J. TRAVA-AIROLDI, B.N. NOBREGA, E.J. CORAT ET AL. Low-temperature chemical-vapor-deposition of diamond on tungsten carbides using cf_4 gas doping for machine-tool applications. **Vacuum**, v. 46, n.1, p. 5-8, 1995.
- [5] BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, n.1, p. 375-379, 2006.
- [6] TRAVA-AIROLDI, V.J.; CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; SANTOS, L.V.; RADI, P.A.; CORAT, E.J. Deposition of hard and adherent DLC films inside steel tubes by pulsed-DC discharge. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACES, COATINGS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (NanoSmat 2007), 2007, Algarve, Portugal. **Proceedings...** Algarve: SNN, 2007.
- [7] BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E.J.; SANTOS, L.V. Adherent a-C:H films deposited by IBAD method. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 25, n. 4, p. 227-231, 2006.
- [8] SANTOS, L.V.; CAPOTE, G.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Influência da intercamada de silício amorfo na tensão total e na aderência de filmes de DLC em substratos de Ti6Al4V. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 1, p. 5-10, 2006.
- [9] RADI, P. A.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Estudo do coeficiente de atrito e do desgaste de titânio e de filme de DLC. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA - XII ENCITA ITA, 12., São José dos Campos. **Anais...**São José dos Campos: ITA, 2006.



- [10] CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E.J. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 12, p. 4011-401730, Apr 2008.
- [11] RADI, P. A.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; RODRIGUES, G. C.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Friction and Wear Maps of Titanium Alloy Against a-C:H20% (DLC) Film. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATINGS AND THIN FILMS (ICMCTF 2008), 35., 2008, San Diego, California. **Proceedings...** 2008.
- [12] TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; RADI, P. A.; CORAT, E.J. Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by an enhanced and low-cost pulsed-DC discharge. **International Journal Surface Science and Engineering**, v.1, n. 4, p. 417-428, 2007.
- [13] PONTAROLLI, M. L.; IHA, K.; RADI, P. A.; SANTOS, L. V.; PARDINI, L. C. Propriedades Tribológicas de Compósitos de Fibras de Carbono-Resina Fenólica. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 2007, Gramado - RS. ANAIS DO IV CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, p. 1-7, 2007.
- [14] TRAVA-AIROLDI, V.J., CORAT E.J., PENA, A.F.V., LEITE, N.F., BARANAUSKAS V., SALVADORI, M.C. Columnar CVD diamond growth-structure on irregular surface substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 4, v. 11, p.1255-1259, Oct 1995.
- [15] KALIN, M. Influence of flash temperatures on the tribological behaviour in low-speed sliding: a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 374, n. 1-2, p. 390-397, Jun 2004.
- [16] ERDEMIR, A. Solid Lubricants and Self-Lubricant films. **Modern Tribology Handbook**, v.2 Cap. 22. CRC Press LLC 2001. Print ISBN: 978-0-8493-8403-5
- [17] WILLIANSON, M. Keeping Space Moving. **Space Magazine**,v. 11, p.5, 1995.
- [18] CANSHEIMER, J. A review on chemical reactions of solid lubricants during friction. **ASLE Transactions**, v. 15, n. 244, p. 338-143, 1972.
- [19] SANCHEZ-LOPEZ, J.C, BELIN, M, DONNET, C, QUIROS, C, ELIZALDE, E. Friction mechanisms of amorphous carbon nitride films under variable environments: a triboscopic study. **Surface and Coatings Technology**, vol. 160, n. 2-3, p. 138-144, Oct 2002.



- [20] GRILL, A.; PATEL, V. Tribological properties of diamond-like carbon and related materials. **Diamond and Related Materials**, v. 2, n.(1993) 597 Volume 2, n. 5-7, p. 597-605, Apr 1993.
- [21] ROBERTS, E. W. ; TODD, M. J. Space and vacuum tribology. **Wear**, v. 136, n. 1, p. 157-167, Feb 1990.
- [22] SINGER, I. L.; DVORAK, S. D.;K. J. WAHL, T.W. SCHARF. Third body processes and friction of solid lubricants studied by in situ optical and Raman tribometry. **Tribology Series**, v. 40, p. 327-336, 2002.
- [23] ERDEMIR, A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 292-297, Sep 2001.
- [24] JACOBSON, B. The Stribeck memorial lecture. **Tribology International** v. 36, n. 11, p. 781-789, 2003.
- [25] ROBERTSON, J. Diamond-Like Amorphous Carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v.37, n. 4-6, p. 129-281 May 2002.
- [26] TRAVA-AIROLDI, V. J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. V.; CORAT, E.J. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 202,n. 3, p. 549-554, Dec 2007.
- [27] TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J. A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; RADT, P. A.; SANTOS, L. V.; CORAT. E. J.; DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2-4, p. 272-276, Dec 2007.
- [28] CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Adherent diamond-like carbon coatings on metals via PECVD and IBAD. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n.3B, p.986-989, 2006.
- [29] HAUERT, R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. **Tribology International**, v. 37, n. 11-12, p. 991-1003, Nov 2004.
- [30] JACOB, W.; MÖLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 13, p.1771-1773, Jul 1993.
- [31] MORRISON, M. L. et al. Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike Carbon-Metal Composite Films. **Diamond Related Material**, v. 15, p. 183-146, 2006.



- [32] WANG, Q, YU, H, ZHONG, L, LIU, J, SUN, J; SHEN, J. Incorporation of Silver ions into ultrathin titanium phosphate films: in situ reduction to prepare silver nanoparticles and their antibacterial activity. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 1988-1994, 2006.
- [33] LIAN, G. D, DICKEY, E. C, UENO, M, SUNKARA, M.K. Nanocrystalline Diamond in Ru-Doped DLC Films. **Microscopy and Microanalysis**, v. 8, p. 1146-1147, 2002.
- [34] MARCIANO, F. R.; ALMEIDA, E. C.; BONETTI, L. F.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Improvement of diamond-like carbon electrochemical corrosion resistance by addition of nanocrystalline diamond. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n. 2, p. 636-637, Feb 2010.
- [35] MARCIANO, F. R.; ALMEIDA, E. C.; LIMA-OLIVEIRA, D. A.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Crystalline diamond particles into diamond-like carbon films: The influence of the particle sizes on the electrochemical corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2600-2604, May 2010.
- [36] MICHÉL, M. D; Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes de carbono amorfo hidrogenado. 2005, p. 137. Tese (doutorado em Física), Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, 2005. Disponível em:
<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/2457/MILTON%20OMINGOS%20MICH%C3%89L%20em%20cores.pdf?sequence=1>
- [37] Hiratsuka, M.; Azuma, A.; Nakamori, H.; Kogo, Y.; Yukimura, K. Extraordinary deposition rate of diamond-like carbon film using HIPIMS technology. *Surface and Coatings Technology*, Available online 13 June 2012, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2012.06.016.
- [38] Eskusson, J.; Jaaniso, R.; Lust, E. Synthesis of DLC films by PLD from liquid target and dependence of film properties on the synthesis conditions. *Applied Physics A*, v. 93 n. 3, p. 745 - 749, Nov 2008.
- [39] BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais) Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 2008.
- [40] PULKER, H.K.; PERRY, A. J.; BERGER, R. Adhesion. **Surface Technology**, v. 14, n. 26, 1981.
- [41] ASTM Definition of the Term Relating to Adhesion D907-70, ASTM, Philadelphia, PA, 1970.



- [42] OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.113, p. 86-102, 1999.
- [43] ALARCON, O.; WEINGAERTNER, W.; ROMAN, H.; SOUSA, F.; PEREIRA, M.; SPILLER, A.; TRIDAPALLI, D. Design and development of an apparatus to measure the scratch hardness of ceramic floor tiles. **Qualicer 2004**, Castellón, Espanha, v. 2, p. 283-295, 2004.
- [44] BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99-114, 2006.
- [45] <http://platit.com/scratch-tester>. Consultado em: 10.9.2012
- [46] <http://www.rbdinstruments.com/Products/CSM%20Info/CSM%20Techniques.html>. Consultado em: 10.9.2012.
- [47] BLEES, M. H. et al. The effect of friction on scratch adhesion testing: application to a sol-gel coating on polypropylene. **Thin Solid Films**, v. 359, n. 1, p. 1-13, 2000.
- [48] LANDOLT, D. **Corrosion and surface chemistry of metals**. 1. ed. EFPL Press. May 2007.
- [49] NUNES, L.P. LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 246p.
- [50] RADI, P.A. **Estudos de Fenômenos Tribológicos em Materiais Carbonosos**. 2008, 148f. Dissertação (Mestrado em Física e Química de Materiais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 2008.
- [51] ASTM G119 - 09 Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, DOI: 10.1520/G0119-09, www.astm.org.
- [52] VOEVODIN, A.A, ZABINSKI, J.S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 741- 748, Oct. 2005.
- [53] D. H. BUCKLEY. **Surface effects in adhesion, wear and lubrication**. Amsterdam: Elsevier, 1981. 513 p.
- [54] D. LANDOLT, S. MISCHLER, M. STEMP. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3913-3929, 2001.



- [55] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. p. 148.
- [56] MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímico e influência da nitretação a plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1**. 2007, 111p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 111p.
- [57] YAN, Y., NEVILLE, A., DOWSON, D., WILLIAMS, S. Tribocorrosion in implants—assessing high carbon and low carbon Co-Cr-Mo alloys by in situ electrochemical measurements. **Tribology International**, v.39, n.12, p. 1509-1517, Dec 2006.
- [58] ALBERTI, E.L. **Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão de pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas**. 2004, p. 94. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná UFPR. Curitiba-PR, 2004. 94p.
- [59] NAM, N. D, LEE, S. H, KIM, J. G, YI, J. W, LEE. Effect of stress on the passivation of Si-DLC coating as stent materials in simulated body environment. **Diamond & Related Materials**, v.18, n. 9, p. 1145-1151, Sep 2009.
- [60] IMELIC, B, VEDRINE, J.C. **Catalyst characterization: physical techniques for solid materials**. New York: Springer,1994. 740 p.
- [61] ROBERTSON, J. Deposition mechanism of diamond-like carbon. In: SILVA, S.R.P., ROBERTSON, J., MILNE, W.I., AMARATUNGA, G.A.J. (eds.). **amorphous carbon: state of the art**. Singapore: World Scientific Publishing, 32-45.
- [62] SHRODER, R, NEMANICH, R, GLAUSS, J. Analysis of the Composite Structures in Diamond Thin Films by Raman Spectroscopy. **Physical Review B**. v. 41, n. 6, p. 3738-3745, 1990.
- [63] CASIRAGHI, C, FERRARI, A.C, ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, p. 1-14, 2005.
- [64] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, D J. S. **Statistics for experimenters - an introduction to design, data analysis, and model building**. John Wiley and Sons. 1978.



- [65] KHURI, A.Z.; CORNELL, J.A. Response surface design and analysis. New York: Marcel Dekker, 1987. p. 405.
- [66] MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. **applied statistics and probability for engineers**. New York: Wiley, 1994.
- [67] 81NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. Consultado em: 18 de Abril de 2010.
- [68] TEOFILO, R. F. E FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova [online]**. 2006, v.29, n.2, p. 338-350. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>.
- [69] OEHLERT, G. W. **A first course in design and analysis of experiments**. [S.l.]: CRC Press. 2000, p. 696.
- [70] BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook**. CRC PRESS LLC, V.1, 2001.
- [71] RADI, P. A.; MARCIANO, F. R.; LIMA-OLIVEIRA, D.A.; SANTOS, L. V.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Influence of crystalline diamond nanoparticles on diamond-like carbon friction behavior (*Original Research Article*). **Applied Surface Science**, v.257, n. 17, p. 7387-7393, Jun 2011.
- [72] AZZI, M., BENKAHOUL, M., SZPUNAR, J.A., KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU. Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel. **Wear**, v. 267, n. 5-8, p. 860-866, 2009.



ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 - Produção científica

A.1.1 - Artigos Publicados em Periódicos

RADI, P.A., MARCIANO, F.R., LIMA-OLIVEIRA, D.A., SANTOS, L.V., CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J. Influence of crystalline diamond nanoparticles on diamond-like carbon friction behavior (*Original Research Article*). Applied Surface Science, Volume 257, Issue 17, 15 June 2011, Pages 7387-7393.

A.1.2 - Trabalhos Apresentados em Congressos

RADI, P. A., SANTOS, L. V., BONETTI, L. F., CAPOTE, G., TRAVA-AIROLDI, V. J. Friction and Wear Maps of titanium Alloy Against DLC Films With Different Hydrogen Concentration. In: SBPmat 7th Brazilian MRS Meeting 2008, Guarujá. Proceedings...2008.

RADI, P. A., SANTOS, L.V., STATUTI, R.P.C.C., BONETTI, L., TRAVA-AIROLDI, V. J. Friction and Wear maps as a function of Humidity Gradient for DLCH35% Film. In: STLE- XVIII STLE 64th Annual Meeting & Exhibitio, 2009, Orlando Florida. STLE- Abstract Book XVIII STLE 64th Annual Meeting & Exhibitio. Chicago : STLE, 2009.

RADI, P. A., SANTOS, L. V., TRAVA-AIROLDI, V. J. Tribological studies on self-lubricant composites. In: WOM 17th International Conference - on Wear of Materials, 2009, Las Vegas, USA. WOM Abstract Book 17th International Conference - on Wear of Materials. San Diego : Elsevier, 2009. v. 1. p. 45-45.

RADI, P. A., MARCIANO, F. R., LIMA -OLIVEIRA D. A., CORAT, E. J., TRAVA-AIROLDI, V. J., LÚCIA V. S. Effect of Diamond Nanoparticles Addition and Test Conditions on Tribological DLC Films Properties for Space Applications. In: International Conference on Metalurgical Coatings & Thin Films, 2011, San Diego. Program Technical Sessions abstracts Exhibition. San Diego, CA, USA : Advanced SurfaceEngineering Division of AVS, 2011.

A.2 - Produção científica decorrente de cooperação

A.2.1 - Artigos Publicados em Periódicos

STATUTI R.P.C.C., **RADI P. A.**, SANTOS, L. V., TRAVA-AIROLDI V.J. A Tribological Study of the Hybrid Lubrication of DLC Films with Oil and Water. Wear. 2009; 267:1208-1213. doi:10.1016/j.wear.2008.11.033.

TRAVA-AIROLDI, V.J., CAPOTE, G., BONETTI, L.F., FERNANDES, J., BLANDO, E., HÜBLER, R., **RADI, P.A.**, SANTOS, L.V., CORAT, E.J. Deposition of hard and adherent diamond-like carbon films inside steel tubes using a pulsed-DC discharge. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009 Jun;9(6):3891-7.

A.2.2 - Trabalhos Apresentados em Congressos

STATUTTI, R. P. C. C., **RADI, P. A.**, SANTOS, L. V., CAPOTE, G., BONETTI, L. F., TRAVA-AIROLDI, V. J. Tribological Study of the Hybrid Lubrication of DLC Films with Water and Oils. In: MRS 7th Brazilian MRS Meeting (VII Encontro da SBPMat), 2008, Guarujá SP. MRS Proceedings of 7th Brazilian MRS Meeting (VII Encontro da SBPMat). Rio de Janeiro : SBPmat, 2008.

SANTOS, L. V., TRAVA-AIROLDI, V. J., BONETTI, L. F., **RADI, P. A.**, STATUTI R.P.C.C. Mechanical and tribological studies of DLC films on stainless steel substrates. In: SBPmat 7th Brazilian MRS Meeting 2008, 2008, Guarujá. SBPmat Proceedings of 7th Brazilian MRS Meeting 2008. Rio de Janeiro : SBPMat, 2008.

SANTOS, L. V., TRAVA-AIROLDI, V. J., CAPOTE, G, BONETTI, L. F., **RADI, P. A.**, STATUTI R.P.C.C. Tribological Studies of Hydrogenated DLC Films for Space and Industrial Application. In: MRS XVII International Materials Research Congress, 2008, Cancun. MRS XVII International Materials Research Congress. Cancun : Sociedade Mexicana de Materiales, 2008.

SANTOS, L. V., TRAVA-AIROLDI, V. J., STATUTI R. P. C. C, **RADI, P. A.**, ALMEIDA E. C. Friction Coefficient, Chemical Corrosion, and Wear of DLC:H Films In Ethanol and Gasoline. In: ICAM 11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, 2009, Rio de Janeiro. ICAM Abstract book 11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009. Rio de Janeiro : SBPMat, 2009.

SANTOS, L. V., TRAVA-AIROLDI, V. J., AZEVEDO, A. F., STATUTTI, R. P. C. C., **RADI, P. A.** When and Why a-c:H Films are Hydrophobic?. In: ICMCTF 2009 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, 2009, San diego. ICMCTF Abstract Book 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego. San Diego : Elsevier.

TRAVA-AIROLDI, V. J, SANTOS, L. V., BONETTI, L. F., **RADI, P. A.**, STATUTTI, R. P. C. C. High adherence of DLC films on Iron based material. In: ICMCTF The 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2009, San Diego. ICMCTF 2009 The 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. San Diego : Elsevier, 2009. v. 1. p. 35-35.

SANTOS, L., TRAVA-AIROLDI, V. J., BONETTI, L. F., **RADI, P. A.** Development of Diamond-Like Carbon Films for Application from Deep Ocean to Orbit Space. In: STLE Annual Meeting & Exhibition 2009, 2009, Orlando Florida. STLE Abstract Book Program-at-a-Glance. Chicago, 2009.

SANTOS, L. V., **RADI, P. A.**, FARIAS, M. C. M., BONETTI, L. F., TRAVA-AIROLDI, V. J. Measured and Simulated Wear and Friction Maps of DLCH20% and DLCH35% Films. In: ICMCTF 2009 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2009, San Diego. ICMCTF Abstract Book ICMCTF 2009 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. Chicago : AVS, 2009. v. 1. p. 5-5.

STATUTI R.P.C.C., SANTOS, L. V., **RADI, P. A.**, TRAVA-AIROLDI, V. J. Friction Coefficient Comparison of the Dlc Films in Ocean Water, Air and Vacuum. In: STLE Annual Meeting & Exhibition, 2009, Orlando Florida. STLE Abstract Book 2009 STLE Annual Meeting & Exhibition, 2009.

STATUTI R.P.C.C., **RADI, P. A.**, SANTOS, L. V., TRAVA-AIROLDI, V. J. Comparative Study of the Friction Coefficient and Wear Volume With Silane and Carbonitrided Interlayer in 316L Stainless Steel Samples in Hybrid Lubrication Conditions. In: ICMCTF - The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films, 2009, San Diego, California, USA. ICMCTF- Abstract Book The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films, 2009.

LIMA-OLIVEIRA, D.A., MARCIANO, F. R., **RADI, P.A.**, CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J. "Adherent amorphous diamond-Like Carbon films deposited on Ti6Al4V after carbonitriding". XXXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Campos do Jordão/SP. 26-29 setembro 2010.

TRAVA-AIROLDI, V. J., **RADI, P. A.**, MARCIANO, F. R., SANTOS, L. V., LIMA-OLIVEIRA, D. A., CORAT, E. J. Recent Developments on DLC Films and Tribomechanical Characterizations. In: ICMCTF-37TH International Conference On Metallurgical Coatings & Thin Films, 2010, San Diego. ICMCTF-37TH International Conference On Metallurgical Coatings & Thin Films, 2010.

SANTOS, L. V., FISSMER, S. F., OLIVEIRA M. S., SANTOS L.C.D., C.A. ALVES., **RADI, P.A.**, MASSI, M., MACIEL, H. S. Surface Energy and Tribochemistry of Ti-DLC Coatings. In: International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films, 2011, San Diego. Program Technical Sessions abstracts Exhibition. San Diego, CA, USA : Advanced SurfaceEngineering Division of AVS.

FISSMER, S. F., SANTOS, L. V., **RADI, P. A.**, MASSI, M., TRAVA-AIROLDI, V. J. Incorporation of silver nanoparticles in amorphous carbon films for spatial application. In: International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films, 2011, San Diego. Proceedings of the 38th International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films, 2011. p. 114-114.

ANEXO B - MENÇÃO HONROSA

Menção Honrosa ao melhor trabalho na forma de pôster concedida pela Sociedade Brasileira de Vácuo e Comitê Organizador ao trabalho: **Statistics tools for tribological studies: test parameters effect and tribological maps**, apresentado no XXX congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na ciência, em Campos do Jordão.

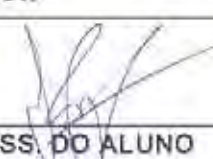


ANEXO C - CO-ORIENTAÇÃO CONCLUÍDA

Durante o doutorado houve co-orientação de monografia de conclusão de curso de graduação do aluno José Ricardo Soria Porto com o título: Avaliação do Cold Welding para aplicação na Indústria, no período de janeiro a dezembro de 2010.

**ANEXO 1
FOLHA DE APRESENTAÇÃO DE PROPOSTA - FAP**


NOME: José Ricardo Soria Porro						PRONTUÁRIO: 082551						
TÍTULO: Avaliação do Cold Welding para Aplicação na Indústria												
DATA: 12/03/2010												
APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA: A tribologia é a ciência que se dedica ao estudo do desgaste, do atrito e a lubrificação entre duas superfícies. Por volta de 1940, foi reconhecido que quando duas superfícies de metais similares são colocadas em contato no vácuo, podem sofrer forte adesão, ou seja, eles podem sofrer soldagem a frio (CW = Cold Welding). Satélites e veículos espaciais possuem vários dispositivos mecânicos com partes móveis em contato como buchas e rolamentos presentes em mecanismos de abertura de painéis solares, controle de giroscópios, caixa de engrenagens. Esse contato pode gerar o surgimento do Cold Welding ocasionando a perda ou comprometimento da missão.												
OBJETIVO DO TRABALHO: Mostrar a ocorrência do fenômeno de Cold Welding através da caracterização tribológica e mecânica de alguns materiais quando colocados sob pressão um contra o outro em ambiente de vácuo e mostrar que o uso de lubrificantes pode minimizar ou eliminar esse fenômeno.												
LOCAL ONDE SERÁ REALIZADO O TRABALHO: Fibraforte Eng. Ind. e Com. Ltda. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE												
ENDEREÇO: Rua José Alves dos Santos, 281- Floradas São José – São José dos Campos / SP												
COMPLEMENTO: Salas 306/307												
CEP: 12230-081				TELEFONE (s): 12 – 3937 1416								
HOME PAGE: www.fibraforte.com.br												
ETAPAS												
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Estudo: Tribologia												
Estudo: Cold Welding												
Preparação e Compra dos Corpos de Prova, determinação e familiarização com a metodologia												
Aplicação de filmes lubrificantes												
Realização dos Ensaíos												
Estudo e avaliação microscópica dos corpos de prova												
Avaliação dos Resultados												
Confecção do Relatório												
Apresentação												
ORIE. TÉCNICO: Eng. Lauro Benassi Msc Polyana Alves Radi						CREA: 0601229545						
FORMAÇÃO PROFISSIONAL: Engenheiro Industrial Mecânico / Lic. e Bach. Em Química												
LOCAL DE TRABALHO: Fibraforte Eng. Ind. e Com. Ltda. / LAS - INPE												
FUNÇÃO: Engenheiro Garantia de Produto / Doutoranda												
TELEFONE PARA CONTATO: 12 – 3937 1416 / 12 – 3945 6558												
OBS.:												


ASS. DO ALUNO

e-mail: ricardo.soria@fibraforte.com.br


ASS. ORIE. TÉCNICO

e-mail: lauro.benassi@fibraforte.com.br


ASS. DO ORIE. ACADÊMICO

e-mail: jose.salgueiro@etop.edu.br


ASS. DO CO-ORIE. TÉCNICO

e-mail: polyana@las.inpe.br