



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Caracterização do comportamento tribológico de revestimentos autolubrificantes depositados por PVD

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Sistemas de Produção

Autor

Gonçalo José Pinho Paião

Orientador

Prof. Doutor Amílcar Lopes Ramalho

Co-orientador

**Prof. Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de
Carvalho**

Júri

Presidente

Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho
Professor Associado da Universidade de Coimbra
**Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de
Carvalho**

Vogais

Professor Catedrático da Universidade de Coimbra
Doutor Manuel Peralta Evaristo
Investigador do CEMUC da Universidade de Coimbra

Coimbra, Julho, 2012

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.”

Albert Einstein

Aos meus pais, amigos e família

Agradecimentos

O presente trabalho representa o término de um percurso académico e a sua realização só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Ao Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho, pelos conhecimentos transmitidos, pronta disponibilidade, dedicação e tempo despendido na ajuda à realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho, pelos conhecimentos transmitidos para a realização deste trabalho.

Ao Investigador Manuel Peralta Evaristo, pela ajuda, pronta disponibilidade, disponibilização dos materiais e transmissão de conhecimentos.

Aos meus amigos, por todo o apoio, momentos vividos durante este percurso académico, espírito de entreatajuda e companheirismo.

Aos meus pais e família, por todo o apoio incondicional, valores e conhecimentos transmitidos ao longo de todo este percurso, não só académico, mas também de vida.

Resumo

O objectivo deste trabalho é o estudo do comportamento tribológico de revestimentos DLC depositados com diferentes fluxos de metano, (CH_4). Diferentes fluxos de metano na câmara de deposição alteram a composição química dos revestimentos e, por sua vez, as propriedades mecânicas também vão ser diferentes.

Numa fase inicial foram estudadas as influências da composição química, das condições ambientais e da aplicação de elementos dopantes nas propriedades tribológicas.

As propriedades tribológicas estudadas são o coeficiente de atrito, a taxa de desgaste e a adesão do revestimento ao substrato. Assim sendo, a escolha das técnicas de caracterização a utilizar recaiu sobre o *scratch test* e o deslizamento alternativo, sendo as técnicas mais comuns para determinar as propriedades estudadas.

Os resultados experimentais foram avaliados aplicando modelos de tratamento de dados, previamente seleccionados, como o modelo de atrito de Amontons-Coulomb e o modelo linear de Archard-Czichos, para calcular a taxa específica de desgaste.

Após tratamento dos dados conclui-se que, no que à carga crítica de adesão diz respeito, fluxos intermédios de 20, 25 e 30 SCCM de CH_4 apresentam os melhores resultados. Quanto à adesão do revestimento ao substrato, os melhores resultados foram obtidos para revestimentos depositados em substrato de silício. O coeficiente de atrito obteve melhores resultados no substrato de silício e para fluxos de CH_4 de 30, 40 e 50 SCCM. A taxa específica de desgaste obteve os resultados esperados, sendo menor nos revestimentos mais duros, 10 e 15 SCCM de CH_4 , e foi aumentando gradualmente à medida que a percentagem de hidrogénio aumentou na composição química dos revestimentos.

Palavras-chave: Revestimentos, DLC, Desgaste, Coeficiente de atrito

Abstract

The main objective of the present work is the study of the tribological behaviour of DLC coatings deposited with different flows of methane, (CH_4). Different flows of methane in the deposition chamber change the chemical composition of the coatings and the mechanical properties.

In a first step, were studied the influence of chemical composition, environmental and thermal effects and doping elements on the tribological performance of DLC coatings.

The tribological properties studied are the coefficient of friction, wear rate and the adhesion properties. The characterization techniques used were the scratch test and the linear reciprocating ball-on-flat sliding wear test, the most common techniques used for this type of tests.

The experimental results were estimated by applying data processing models, previously selected, as the linear model of Archard-Czichos for wear and the Amontons-Coulomb model for friction.

The principal conclusions after data treatment show the coatings with medium flow of methane, 20, 25 and 30 SCCM have the best results for the coefficient of friction and adhesion properties. In the case of wear rate, the best results are obtained with low flow of methane, 10 and 15 SCCM.

Keywords Coatings, DLC, Wear, Coefficient of friction

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	ix
Simbologia e Siglas	x
Simbologia.....	x
Siglas	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Aplicações.....	5
2.2. Influências das condições ambientais e térmicas na performance tribológica	7
2.3. Influência do hidrogénio nas propriedades mecânicas dos revestimentos	10
2.4. Caracterização de materiais	13
3. Materiais, técnicas e procedimentos.....	17
3.1. Materiais	17
3.1.1. Substrato	17
3.1.2. Técnica e condições de deposição	18
3.2. Propriedades dos revestimentos.....	20
3.3. Técnicas de caracterização tribológica	22
3.4. Procedimentos.....	25
3.5. Procedimento de tratamento de dados	28
4. Apresentação e discussão de resultados	31
4.1. Apresentação de resultados.....	31
4.1.1. Scratch test.....	31
4.1.2. Deslizamento alternativo	40
4.2. Adesão dos revestimentos ao substrato.....	44
4.2.1. Tensões de Hertz	46
4.2.2. Energia acumulada por deformação elástica	50
4.2.3. Transferência	52
5. Conclusão	58
6. Bibliografia.....	60
7. Anexo A.....	62
7.1. Tribómetro para ensaios de escorregamento.....	62
7.2. Microscópios ópticos	63
7.3. Microscópio electrónico de varrimento	64
7.4. Medidor de dureza	64
7.5. Medição da rugosidade	65
7.6. Equipamento para efectuar Scratch test.....	66
8. Anexo B.....	67

9. Anexo C..... 71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do estudo dos DLC ao longo do tempo.....	3
Figura 2 – Diagrama de fase ternário	4
Figura 3 – Elementos de liga utilizados na dopagem de DLC	6
Figura 4 – Evolução do coeficiente de atrito com a humidade relativa	8
Figura 5 – Evolução da taxa de desgaste com o aumento da temperatura	9
Figura 6 – Ilustração da disposição dos electrões à volta do núcleo	10
Figura 7 – Número máximo de electrões por subnível de energia	11
Figura 8 – Orbitais p segundo as três direcções principais.....	11
Figura 9 – Ligações híbridas SP^3	12
Figura 10 – Promoção electrónica que origina as ligações híbridas.....	12
Figura 11 – Esquema de equipamento de indentação.....	14
Figura 12 – Esquema de equipamento de <i>scratch test</i>	15
Figura 13 – Método para determinação da espessura do revestimento	16
Figura 14 – Esquema de equipamento de <i>pin on disk</i>	16
Figura 15 – Ilustração do interior da câmara de deposição	18
Figura 16 – Variação da percentagem de H, a), e W, b), com as diferentes percentagens de metano usadas na deposição.....	21
Figura 17 – Variação da dureza e módulo de Young em função do fluxo de metano usado durante a deposição	21
Figura 18 – Representação esquemática do equipamento de deslizamento alternativo	24
Figura 19 – Gráficos obtidos no teste de Scratch para fluxos de 10, 15 e 20 SCCM de CH_4	32
Figura 20 – Gráficos obtidos no teste de Scratch para fluxos de 25, 30 e 40 SCCM de CH_4	33
Figura 21 – Gráficos obtidos no teste de Scratch para uma fluxos de 50 SCCM de CH_4 ...	34
Figura 22 – Gráficos comparativos do coeficiente de atrito para revestimentos depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM.....	35
Figura 23 – Scratch de passagens múltiplas para revestimentos depositados com 10 e 15 SCCM de CH_4	36
Figura 24 – Scratch de passagens múltiplas para revestimentos depositados com 20, 25 e 30 SCCM de CH_4	37

Figura 25 – Scratch de passagens múltiplas para revestimentos depositados com 40 e 50 SCCM de CH ₄	38
Figura 26 – Comparação entre o coeficiente de atrito obtido para revestimentos depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM.....	39
Figura 27 – Gráficos de deslizamento alternativo para revestimentos depositados com fluxos de 10 e 15 SCCM de CH ₄	40
Figura 28 – Gráficos de deslizamento alternativo obtidos para revestimentos depositados com fluxos de 20, 25 e 30 SCCM de CH ₄	41
Figura 29 – Gráficos de deslizamento alternativo obtidos para revestimentos depositados com fluxos de 40 e 50 SCCM de CH ₄	42
Figura 30 – Comparação entre o coeficiente de atrito médio obtido para revestimento depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM.....	43
Figura 31 – Comparação entre as diferentes taxas de desgaste obtidas para revestimentos depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM.....	43
Figura 32 – Variação das tensões no plano de contacto	48
Figura 33 – Variação das tensões no eixo de contacto ao longo da profundidade	48
Figura 34 – Exemplificação ilustrativa da energia acumulada por deformação elástica.....	51
Figura 35 – Transferência observada no indentador esférico com 1mm de diâmetro para revestimentos depositados com 10 SCCM de CH ₄	52
Figura 36 – Transferência observada no indentador esférico com 1mm de diâmetro para revestimentos depositados com 15, 20 e 25 SCCM de CH ₄	53
Figura 37 – Transferência observada no indentador esférico com 1mm de diâmetro para revestimentos depositados com 30, 40 e 50 SCCM de CH ₄	54
Figura 38 – Transferência observada no indentador esférico com 10mm de diâmetro para revestimentos depositados com 10, 15 e 20 SCCM de CH ₄	55
Figura 39 – Transferência observada no indentador esférico com 10mm de diâmetro para revestimentos depositados com 25, 30 e 40 SCCM de CH ₄	56
Figura 40 – Transferência observada no indentador esférico com 10mm de diâmetro para revestimentos depositados com 50 SCCM de CH ₄	57
Figura 41 – Montagem para ensaios de deslizamento alternativo.....	62
Figura 42 – Microscópio óptico <i>Nikon</i>	63
Figura 43 – Microscópio óptico <i>Zeiss</i>	64
Figura 44 – Microscópio electrónico de varrimento	64
Figura 45 – Durómetro	65
Figura 46 – Medidor de rugosidade.....	65
Figura 47 – Máquina CNC	66
Figura 48 – Célula de carga e ponteira de suporte do indentador	66

Figura 49 – Fotos tiradas aos <i>scratch</i> de 2 N para os revestimentos com 10 e 15 SCCM de CH ₄	67
Figura 50 – Fotos tiradas aos <i>scratch</i> de 2 N para os revestimentos com 20 e 25 SCCM de CH ₄	68
Figura 51 – Fotos tiradas aos <i>scratch</i> de 2 N para os revestimentos com 30 e 40 SCCM de CH ₄	69
Figura 52 – Fotos tiradas aos <i>scratch</i> de 2 N para os revestimentos com 50 SCCM de CH ₄	70
Figura 53 – Comparação entre perfis de desgaste para os diferentes revestimentos testados.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre propriedades dos Substratos	17
Tabela 2 – Principais condições de deposição.....	20
Tabela 3 – Propriedades dos revestimentos.....	22
Tabela 4 – Parâmetros usados durante o teste de <i>scratch</i>	26
Tabela 5 – Valores de humidade e temperatura registados antes dos testes de <i>scratch</i>	27
Tabela 6 – Parâmetros usados no teste de deslizamento alternativo	28
Tabela 7 – Comportamento dos revestimentos depositados sobre aço quanto a falhas adesivas	44
Tabela 8 – Comportamento dos revestimentos depositados sobre silício quanto a falhas adesivas	45
Tabela 9 – Tensões obtidas na zona de contacto para o substrato de aço	49
Tabela 10 – Tensões obtidas na zona de contacto para o substrato de silício	49

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

a – Dimensão do círculo de contacto Hertziano

E – Módulo de Elasticidade

E^* - Módulo de contacto Hertziano

F_a – Força de atrito

F_N – Força Normal

K – Taxa específica de desgaste

N – Carga normal

P – Força normal de contacto Hertziano

P_0 – Pressão máxima de contacto Hertziano

R – Raio de curvatura reduzida

V – Volume de material removido

x – Distância percorrida

ε – Deformação

μ – Coeficiente de atrito

σ_i – Tensão normal na direcção i

ν – Coeficiente de Poisson

τ – Tensão de corte

Siglas

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

DLC – Diamond-Like Carbon

PVD – Physical Vapor Deposition

SCCM – Standard Cubic Centimeters per Minute

UE – União Europeia

1. INTRODUÇÃO

A finalidade do trabalho aqui descrito tem como objectivo a dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

O objecto de estudo desta dissertação foi o comportamento tribológico de revestimentos de carbono, vulgarmente designados por Diamond-Like Carbon, DLC, dopados com Tungsténio, W, para aplicações tribológicas em que são necessários baixos valores de atrito e desgaste. Estes revestimentos foram obtidos através do processo de pulverização catódica reactiva, *reactive sputtering*, que é uma das variantes da deposição física na fase vapor, denominada por PVD.

A necessidade de efectuar este estudo tribológico recai sobre o facto de durante as deposições terem sido usados diferentes fluxos de gás metano, CH₄, com fluxos a variar entre os 10 e os 50 SCCM. Estes diferentes fluxos de gás metano na atmosfera de deposição provocam uma alteração da composição química dos revestimentos, fazendo com que propriedades tribológicas como o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste sejam diferentes entre revestimentos.

A tribologia é definida como a ciência que estuda a interacção entre superfícies que apresentam movimento relativo entre si. Esta procura compreender os fenómenos associados a essa interacção e as suas consequências, nomeadamente a fricção e o desgaste dela inerente, mas também do efeito da presença de lubrificantes.

Este trabalho faz parte de um projecto europeu designado por “Interface 2020” cujo objectivo passa por desenvolver lubrificantes sólidos para aplicar em motores de automóveis e assim poder reduzir o uso de lubrificantes sintéticos e o consumo de combustível, devido ao actual limite de emissões poluentes imposto pela UE. O financiamento para este projecto provém da UE e dos parceiros de investigação, que são: Volvo, SKF, The Lubrizol Corporation, Sulzer, Universidade de Coimbra, Universidade de Ljubljana, Josef Stefan Institute e Universidade de Groningen.

O presente trabalho divide-se em cinco capítulos, iniciando-se pela revisão bibliográfica, segundo capítulo, onde se introduz o tema e principais características dos

revestimentos DLC. No terceiro capítulo apresentam-se os métodos e procedimentos de teste, protocolos de ensaio seguidos e as propriedades dos materiais testados.

O quarto capítulo diz respeito à apresentação e discussão de resultados. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e são dadas algumas justificações para os comportamentos observados.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões delimitantes do presente estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido ao elevado número de documentos científicos publicados, a escrita deste capítulo baseou-se no livro (Donnet & Erdemir, 2008) do qual foram retiradas grande parte das figuras apresentadas.

O carbono é um dos mais notáveis elementos existentes na tabela periódica. Este elemento está presente em mais de 90% de todas as substâncias químicas conhecidas e é o elemento que contém o maior número de alótropos. Os materiais sólidos à base de carbono tanto podem apresentar excelentes propriedades, como a elevada dureza e condutividade térmica do diamante, como podem ser muito frágeis e ter boas propriedades lubrificantes, como é o caso da grafite.

Deste modo, não é de estranhar que a família de revestimentos DLC seja uma das mais estudadas hoje em dia, devido às imensas aplicações e propriedades que permitem obter. Estes revestimentos foram descobertos na década de 50 por Schmellenmeier mas na altura não despertaram grande atenção, até que duas décadas mais tarde o trabalho de Eisenberg e Chabot despertou o interesse por parte dos investigadores para este tema. A partir de então o número de investigadores e o número de publicações tem aumentado, tal como apresentado na Figura 1, retirada de (Donnet & Erdemir, Diamond-Like Carbon Films: A Historical Overview , 2008). Dados da Web of Science de 2011 mostram que o número de publicações aumentou para 530.

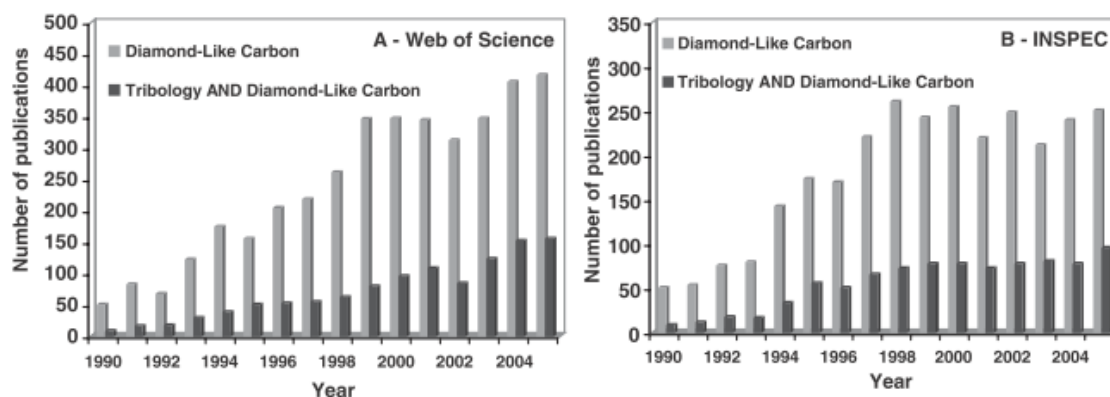


Figura 1 – Evolução do estudo dos DLC ao longo do tempo

Os revestimentos DLC são uma forma metastável de carbono amorfo que contém uma parte de ligações sp^3 , ligações encontradas no diamante, e outra parte de ligações sp^2 , ligações encontradas na grafite. Quando durante a deposição dos revestimentos se usam gases hidrocarbonetos, a composição química dos revestimentos é alterada e obtêm-se revestimentos hidrogenados. Na Figura 2, obtida de (Donnet & Erdemir, Diamond-Like Carbon Films: A Historical Overview, 2008), está representado o diagrama de fase ternário que mostra as composições possíveis de obter no que diz respeito à percentagem de ligações sp^2 , sp^3 e H.

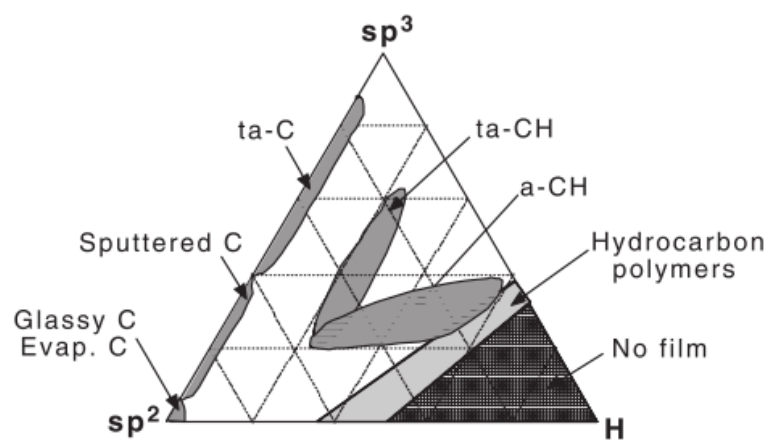


Figura 2 – Diagrama de fase ternário

De acordo com (Robertson, 2002), o diagrama de fase consiste em três regiões diferentes. A primeira região é a região livre de hidrogénio que se encontra ao longo do eixo esquerdo do gráfico. Nesta região, o carbono com maior percentagem de ligações sp^2 é denominado carbono vítreo e não é considerado um DLC. Apenas o carbono amorfo tetrahédrico com maior percentagem de ligações sp^3 que se encontra na parte superior do eixo, tipicamente depositado por *sputtering*, é considerado um DLC.

A segunda região encontra-se à direita do diagrama, onde a percentagem de hidrogénio é tão elevada que não permite que o material forme ligações entre si.

Entre estas duas regiões encontra-se a terceira zona, onde se formam os revestimentos DLC hidrogenados. Tal como referido acima, os revestimentos obtidos nesta zona do diagrama obtêm-se devido ao uso de gases hidrocarbonetos na atmosfera de deposição.

2.1. Aplicações

Desde o seu aparecimento na década de 50 os revestimentos DLC têm-se tornado um dos materiais da engenharia com uma gama de aplicações das mais abrangentes. Hoje em dia os maiores campos de aplicação destes materiais são a microelectrónica, a óptica, a biomédica, a indústria dos transportes e a indústria da produção.

A razão para o seu sucesso prende-se com o facto de os revestimentos DLC terem a capacidade de incrementar a performance, durabilidade e eficiência de muitos sistemas mecânicos da actualidade devido às suas propriedades mecânicas únicas tais como a elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste, etc.

Como exemplos de aplicações na indústria automóvel, indústria para a qual os revestimentos estudados neste trabalho são direccionados, temos os injectores de motores *diesel* que são revestidos com este tipo de material para evitar o desgaste do bico do injector devido às elevadas pressões de injeção que se utilizam hoje em dia. Além deste exemplo muitas partes de motores de competição já são revestidas com revestimentos DLC devido ao baixo coeficiente de atrito que oferecem em condições exigentes e por vezes com pouca lubrificação.

Actualmente, devido aos custos inerentes à energia, estão a ser estudados revestimentos que possibilitem a utilização em larga escala em determinados componentes de motor, pois estes esperam-se cada vez mais compactos, robustos e eficientes e como tal os revestimentos DLC com as suas características podem ser uma grande ajuda a este nível.

Outro assunto que é muito estudado actualmente é a dopagem dos revestimentos DLC com diferentes elementos químicos para melhorar as propriedades mecânicas e assim torná-las mais benéficas para o tipo de aplicação que se pretende, quando comparado com DLC puro. Na Figura 3, retirada de (Sánchez-López & Fernández, 2008), pode observar-se a quantidade de elementos, metálicos e não metálicos, que podem ser utilizados para fazer a dopagem do DLC, conferindo-lhe assim algumas melhorias ao nível das propriedades mecânicas, também na figura representadas.

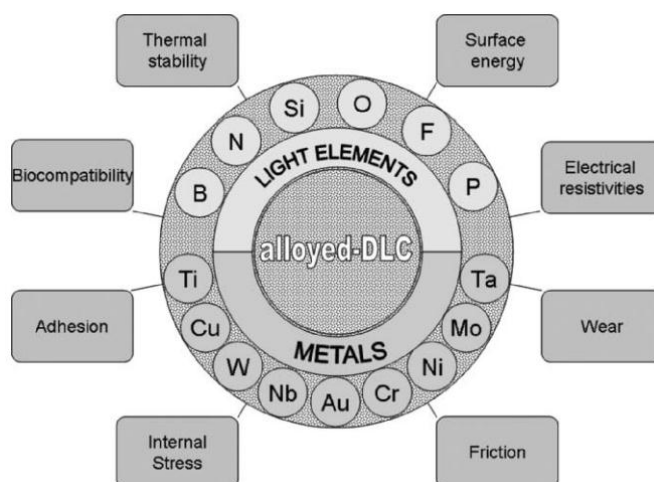


Figura 3 – Elementos de liga utilizados na dopagem de DLC

Apesar da grande variedade de estudos desenvolvidos acerca destes elementos dopantes é difícil prever qual a influência que cada um vai ter na resposta final do revestimento, pois o comportamento do revestimento varia conforme a composição química e percentagens de elemento dopante utilizado.

No caso dos elementos metálicos, o benefício mais conhecido da sua utilização tem a ver com o facto de estes elementos reduzirem as tensões internas de compressão, melhorarem a adesão do revestimento ao substrato e aumentarem a resistência ao desgaste. Contudo, apesar destes benefícios, estudos recentes revelam que percentagens de dopante metálico abaixo dos 30 % permitem um coeficiente de atrito entre os 0.10-0.25, enquanto se a percentagem de dopante for superior a este valor o coeficiente de atrito passa para valores da ordem dos 0.6, o que se torna prejudicial do ponto de vista tribológico.

Contudo e de acordo com (Moura e Silva, Branco, & Cavaleiro, 2009), em revestimentos dopados com tungsténio, W, a presença deste elemento tem um efeito indirecto sobre a dureza dos revestimentos, pois promove um aumento das tensões de compressão residuais e estas, por sua vez, são indicadas actualmente na literatura sobre revestimentos duros como um dos factores principais para a determinação da dureza do material. Além disso, o W liga-se ao C formando WC, o que faz com que a dureza aumente.

Apesar de todas as vantagens referidas acima, como as boas propriedades mecânicas e uma elevada gama de aplicações, os revestimentos DLC também apresentam algumas desvantagens que influenciam muito a sua utilização e o seu uso a larga escala. Uma das desvantagens diz respeito às condições de deposição e à adesão do revestimento

ao substrato. Os revestimentos normalmente aderem bem a substratos que contenham elementos que formam carbonetos, tais como o silício ou o titânio, mas para a maioria dos casos, como o aço por exemplo, é necessário depositar uma camada intermédia antes de depositar o revestimento DLC. Outro aspecto que contribuí para a fraca adesão diz respeito ao tratamento que é necessário efectuar nos substratos, pois estes têm de ter uma superfície o mais isenta de óxidos superficiais possível e uma limpeza muito boa, pois qualquer tipo de gordura não permite uma boa adesão do revestimento. Também a atmosfera de deposição e o próprio formato da superfície a revestir influenciam o processo, pois uma atmosfera muito contaminada afecta a qualidade da deposição e uma superfície irregular e com zonas de deposição difíceis leva a que seja necessário recorrer a equipamentos de deposição mais caros e dispendiosos.

Outra desvantagem importante é o facto de as condições atmosféricas como a temperatura e a humidade relativa afectarem o comportamento tribológico destes revestimentos, tema que será abordado seguidamente.

2.2. Influência das condições ambientais e térmicas na performance tribológica

Para falar sobre a influência das condições ambientais e térmicas na performance tribológica dos revestimentos é necessário dividir estes em duas famílias, os revestimentos DLC hidrogenados e os revestimentos DLC não hidrogenados. Este aspecto é muito importante pois é este elemento que condiciona o comportamento tribológico dos revestimentos em diferentes condições de humidade relativa e temperatura.

Os revestimentos hidrogenados contêm uma percentagem de hidrogénio que varia entre os 20 e os 40 %, enquanto os livres de hidrogénio apresentam uma percentagem residual deste elemento.

Estudos recentes mostram que os revestimentos hidrogenados apresentam um baixo coeficiente de atrito quando solicitados em ambientes secos ou com uma baixa percentagem de humidade relativa, coeficiente que tende a aumentar à medida que a humidade relativa vai aumentando. Por outro lado, os revestimentos não hidrogenados apresentam um comportamento oposto a este para as mesmas condições, tal como apresentado na Figura 4, (Ronkainen & Holmberg, 2008).

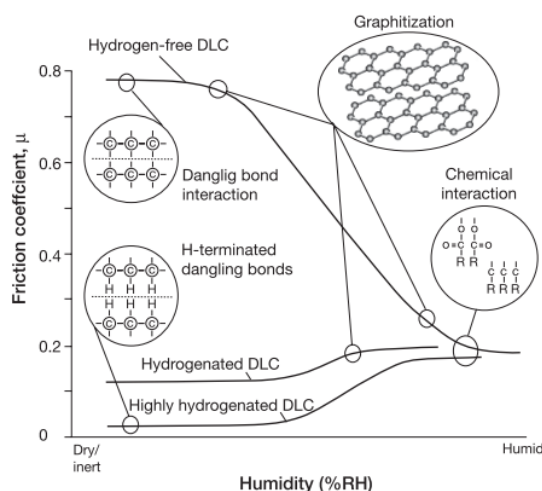


Figura 4 – Evolução do coeficiente de atrito com a humidade relativa

O baixo coeficiente de atrito obtido pelos revestimentos hidrogenados é atribuído às ligações de hidrogénio com fracas forças de Van der Waals que actuam no contacto entre superfícies. Estas ligações formam-se devido aos átomos de carbono efectuarem ligações covalentes com três átomos de carbono vizinhos e deixarem uma ligação livre, que se vai ligar a átomos de hidrogénio. Com o aumento da humidade relativa o oxigénio aumenta e vai interferir neste mecanismo, fazendo com que o coeficiente de atrito suba para valores dez vezes superiores.

Outro aspecto que normalmente origina uma redução do coeficiente de atrito em revestimentos hidrogenados quando se têm duas superfícies em contacto é a formação de uma camada de transferência entre a superfície antagónica e o revestimento DLC quando os testes são realizados em condições de ar ambiente. Em condições de escorregamento durante longos períodos em ambiente seco o hidrogénio acaba por ser removido da superfície e conseqüentemente o coeficiente de atrito aumenta devido às ligações que se formam entre o revestimento e a superfície antagónica.

Com os revestimentos não hidrogenados ocorre o contrário, apresentando um elevado coeficiente de atrito e desgaste em ambientes secos e inertes. Este aspecto pode ser explicado em parte devido à elevada percentagem de ligações sp^3 que se encontram na composição dos revestimentos não hidrogenados. Nas ligações sp^3 cada átomo de carbono está ligado ao vizinho por três ligações σ , deixando uma quarta livre, que em ambientes húmidos acaba por se ligar a moléculas de água, oxigénio ou hidrogénio, fazendo com que o coeficiente de atrito desça para valores idênticos aos dos revestimentos hidrogenados. Contudo, em casos de fricção entre duas superfícies, o aquecimento ou a própria fricção

leva a que as moléculas que se ligaram à quarta ligação livre sejam removidas, fazendo com que o coeficiente de atrito suba para valores muito elevados devido ao estabelecimento de fortes ligações covalentes entre a superfície do revestimento e a superfície antagonista.

Outro aspecto que influencia a performance tribológica dos revestimentos DLC é a temperatura de funcionamento a que os revestimentos vão estar sujeitos. A estabilidade térmica dos filmes DLC difere de acordo com a sua estrutura e composição. Nos revestimentos DLC hidrogenados tende a ocorrer a efusão do hidrogénio a altas temperaturas, acompanhada de grafitação, o que leva a um aumento da taxa de desgaste com o aumento da temperatura. Este aspecto pode ser observado na Figura 5, (Ronkainen & Holmberg, 2008).

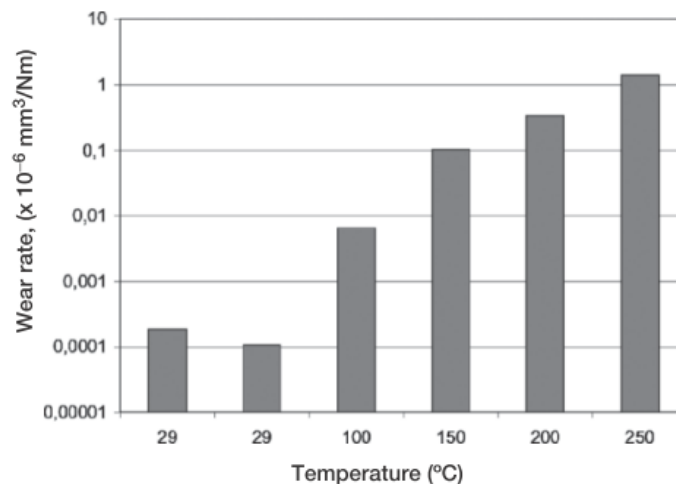


Figura 5 – Evolução da taxa de desgaste com o aumento da temperatura

Os revestimentos não hidrogenados resistem melhor à oxidação ou mudança de fase do que os revestimentos hidrogenados, pois apresentam uma estrutura tetraédrica que contém uma percentagem de ligações sp^3 superior. Apesar disso com o aumento da temperatura o coeficiente de atrito aumenta devido à remoção do vapor de água da superfície.

2.3. Influência do hidrogénio nas propriedades mecânicas dos revestimentos

O hidrogénio é um elemento que tem uma forte influência no comportamento dos DLC, não só a nível tribológico como referido acima mas também ao nível das propriedades mecânicas dos revestimentos.

De acordo com o artigo de (Moura e Silva, Branco, & Cavaleiro, 2009), onde se estudou a influência do hidrogénio no comportamento tribológico de revestimentos dopados com W, idênticos aos usados para este trabalho, determinou-se que o H tem um efeito contrário ao do W na dureza dos revestimentos. Para melhor se compreender a influência do H far-se-á uma breve introdução ao tema da hibridização do carbono e das ligações iónicas e covalentes que ocorrem entre os átomos.

A estrutura atómica segue um modelo planetário em que os átomos são constituídos por electrões que descrevem um movimento circular em redor do núcleo, Figura 6, (Cavaleiro). O movimento circular descrito pelos electrões foi mais tarde alvo de estudo e descobriu-se que estes ocupavam órbitas específicas em redor do núcleo e que em cada uma delas os electrões tinham energias quantizadas, ou seja, diferentes níveis de energia que eram maiores quanto mais longe do núcleo se encontrasse o electrão.

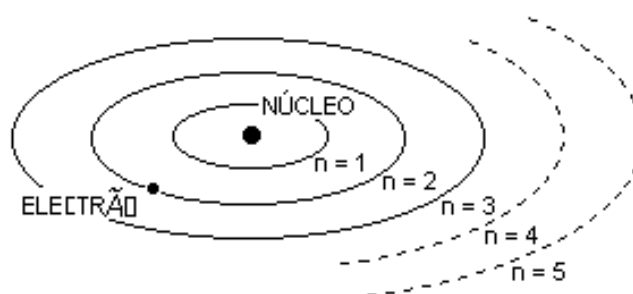


Figura 6 – Ilustração da disposição dos electrões à volta do núcleo

Cada um destes níveis principais de energia é constituído por orbitais e possíveis suborbitais, denominadas s, p, d, f. Por cada orbital, o nº de electrões máximo é dado por $2n^2$, sendo que cada nível só permite um certo número de electrões Figura 7 (Cavaleiro).

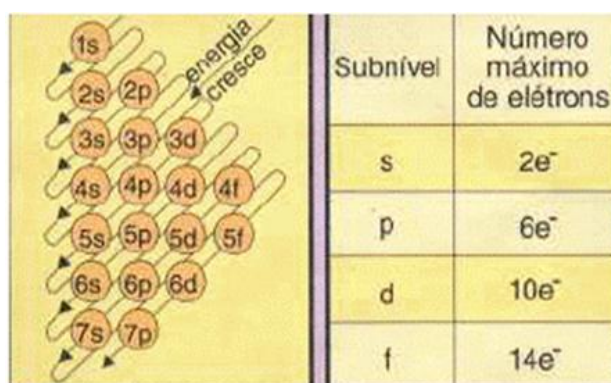


Figura 7 – Número máximo de electrões por subnível de energia

Na Figura 8 estão representadas as suborbitais p que se formam segundo as direcções dos três eixos, X, Y e Z.

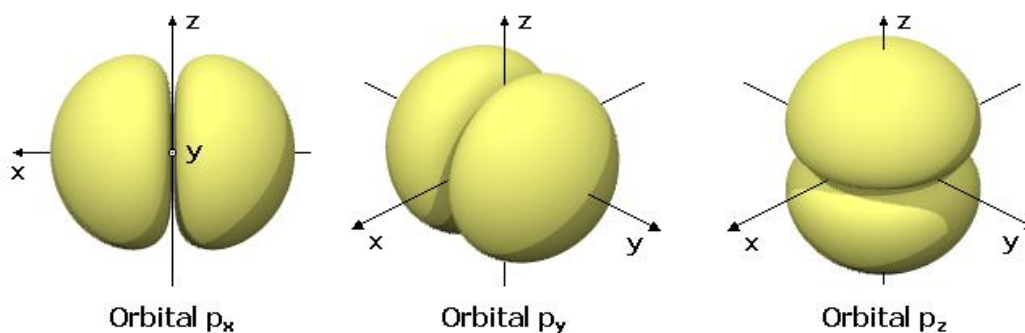
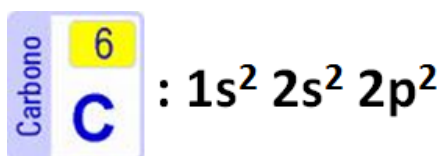


Figura 8 – Orbitais p segundo as três direcções principais

A ligação química entre os átomos só é possível se o valor da energia total do sistema for minimizado. Tal pode conseguir-se através da transferência de electrões (ligação iónica) e da partilha de electrões (ligação covalente e metálica).

Analisando então as ligações covalentes no caso particular do carbono e sabendo que cada átomo de carbono contém 6 electrões, a divisão destes electrões pelos níveis de energia é feita da seguinte maneira:



Como apenas temos dois electrões na suborbital p, segundo z não existirão quaisquer orbitais (p_z), Figura 9, (Cavaleiro).

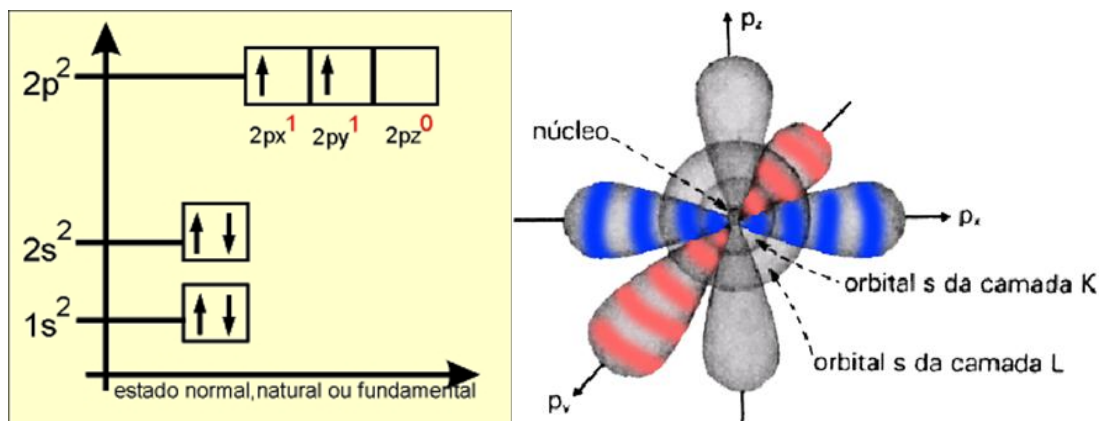


Figura 9 – Ligações híbridas SP^3

Conclui-se então que no seu estado fundamental o carbono iria ser bivalente. No entanto, no caso do CH_4 , o carbono apresenta um comportamento diferente. Este comportamento é explicado pela teoria da hibridização, sendo a hibridização definida como a mistura de orbitais pertencentes a um átomo, originando novas orbitais iguais entre si, mas diferentes das orbitais iniciais. As novas orbitais atômicas, orbitais híbridas, diferem das anteriores tanto na geometria como no nível de energia. Condição para Hibridização: o átomo deve apresentar, na camada de valência, uma orbital completa num subnível e uma orbital vazia noutro subnível de energia próximo. Haverá a promoção electrónica de um electrão da suborbital completa para a suborbital vazia aumentando, assim, o número de suborbitais semipreenchidas disponíveis para efectuar as ligações químicas. Na Figura 10 é explicada a hibridização sp^3 do carbono.

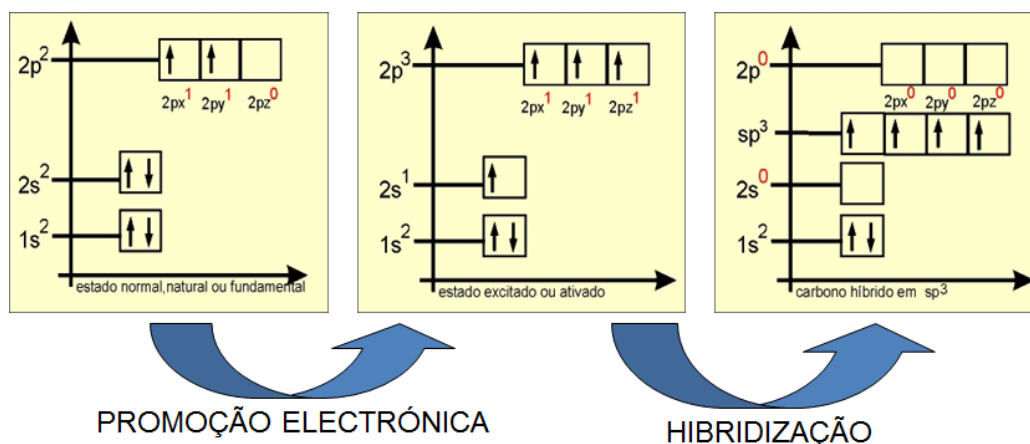


Figura 10 – Promoção electrónica que origina as ligações híbridas

Como se pode observar na Figura 10 (Cavaleiro), quando a suborbital p não está totalmente preenchida um electrão da orbital s é promovido electronicamente criando uma ligação híbrida sp^3 . O procedimento é idêntico para as ligações sp^2 e sp .

Voltando ao tema da influência do hidrogénio nas propriedades mecânicas do DLC, a explicação para a redução da dureza do revestimento quando existe uma elevada percentagem de hidrogénio advém do facto de o hidrogénio fechar todas as ligações pendentes nas estruturas do revestimento, formando ligações sp^3 . Mas como o átomo de hidrogénio apenas tem um electrão à sua volta e este vai ser usado para formar a ligação covalente com o carbono, o hidrogénio não é capaz de se ligar com mais nenhum átomo, cortando a ligação entre átomos e fragilizando a estrutura atómica do revestimento o que por sua vez leva a que a dureza diminua.

2.4. Caracterização de materiais

A caracterização de materiais pode ser definida como o uso de técnicas externas que permitem determinar as propriedades do material e a sua estrutura interna. Como exemplo pode referir-se a microscopia óptica como uma técnica de caracterização de materiais.

Este trabalho incide sobre a caracterização de revestimentos de carbono, pelo que seguidamente são apresentadas as principais técnicas de análise utilizadas actualmente para caracterizar revestimentos.

Dentro das várias técnicas existentes para caracterizar materiais, pode-se subdividir as mesmas em técnicas destrutivas e técnicas não destrutivas. As técnicas destrutivas são técnicas utilizadas para estudar o comportamento mecânico dos revestimentos e determinar propriedades do material, tal como a sua dureza, módulo de Young, coeficiente de atrito, etc. As técnicas não destrutivas são técnicas utilizadas para determinar os tipos de ligações existentes e as percentagens das mesmas, a composição química do material, etc.

Tal como referido acima, este trabalho tem como objectivo a caracterização de revestimentos de carbono no que diz respeito ao seu comportamento mecânico, pelo que apenas são utilizadas técnicas de caracterização destrutivas. Assim sendo, seguidamente vão ser analisadas as técnicas destrutivas mais utilizadas actualmente. Para tal, recorreu-se

ao fabricante *CSM Instruments*, que produz este tipo de equipamentos com as tecnologias mais modernas utilizadas na investigação científica hoje em dia.

As técnicas mais usuais para determinar as propriedades mecânicas dos revestimentos são:

- *Indentation test*
- *Scratch test*
- *Calotest*
- *Wear and friction test (pin on disk)*

A *indentation test* é uma técnica que permite determinar a dureza e o módulo de Young do material ou revestimento em estudo. Esta técnica tem o seguinte princípio de funcionamento: uma ponta indentador, usualmente de um material de elevada dureza tal como o diamante ou um carboneto, normal à superfície da amostra, penetra na mesma através da aplicação de uma carga crescente com um valor pré-definido. Após atingir o seu pico máximo, a carga é então gradualmente reduzida, até que ocorra a parcial ou completa relaxação do material. Este tipo de funcionamento produz um gráfico que é depois analisado com *software* específico e permite determinar a dureza e o módulo de Young em função da profundidade obtida. Devido aos vários tipos de revestimentos existentes actualmente estes equipamentos estão preparados para fazer testes em revestimentos finos com espessuras Ultra Nano, Nano e Micro. Na Figura 11, (Instruments, 2012), é possível observar o equipamento acima descrito.

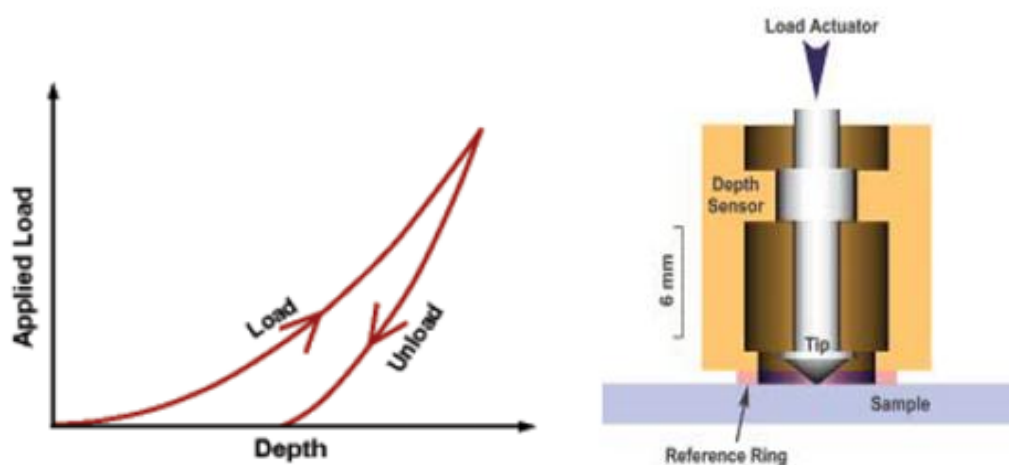


Figura 11 – Esquema de equipamento de indentação

O *scratch test* é uma técnica que consiste em fazer um risco na superfície da amostra. O risco é efectuado com uma carga constante ou com uma carga crescente, até que para uma determinada carga crítica o revestimento começa a falhar adesivamente. Graças aos equipamentos mais modernos é possível saber qual a força a que se deu a falha do revestimento com grande precisão. Estas forças são depois usadas para quantificar as propriedades adesivas do revestimento. Os equipamentos permitem determinar a força normal, a força tangencial e a profundidade de penetração da ponta do indentador. Existem actualmente equipamentos que permitem efectuar *scratch test* a escalas Nano, Micro e Macro, representado na Figura 12, (Instruments, 2012).

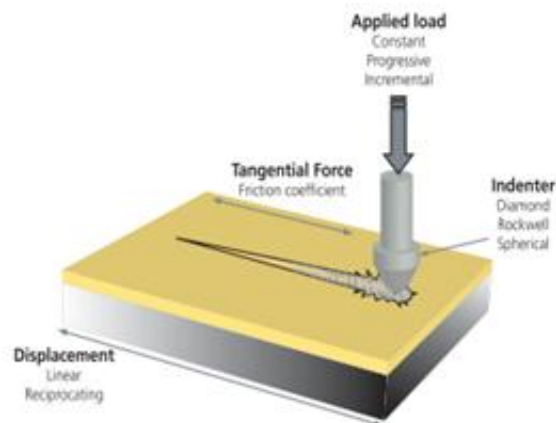


Figura 12 – Esquema de equipamento de *scratch test*

O *Calotest* é um teste que permite determinar a espessura do revestimento através da utilização de uma esfera de diâmetro conhecido que é pressionada contra a superfície do revestimento com uma carga pré-seleccionada. É então colocada uma pasta abrasiva entre as duas superfícies e forma-se uma depressão esférica sobre a esfera e o substrato. Calculando os parâmetros X e Y consegue-se determinar a espessura (D) do revestimento através de uma equação simples, como se pode ver na Figura 13, (Instruments, 2012).

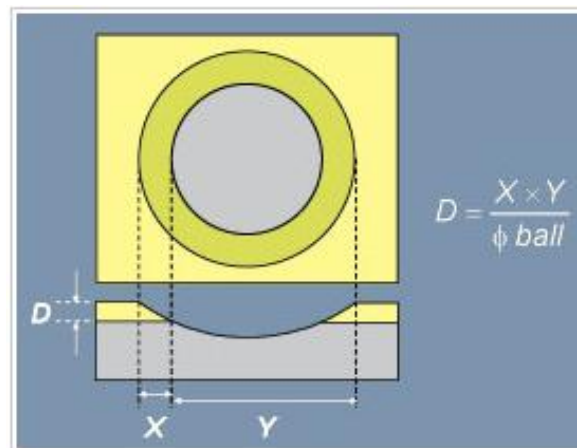


Figura 13 – Método para determinação da espessura do revestimento

Os testes de desgaste e atrito são efectuados com um equipamento designado por *pin on disk*, equipamento este que permite determinar a força de atrito e o desgaste entre duas superfícies. O princípio de funcionamento deste equipamento consiste em usar uma ponta esférica ou plana que é carregada contra a superfície a testar com uma força pré-determinada. Este sistema está ligado a um pino montado sobre um braço rígido, concebido com um transdutor de força, Figura 14, (Instruments, 2012). Outra particularidade é o facto de este equipamento poder simular diferentes parâmetros de teste, tais como a temperatura ou vácuo. Este equipamento permite testes a escalas Nano e Micro.

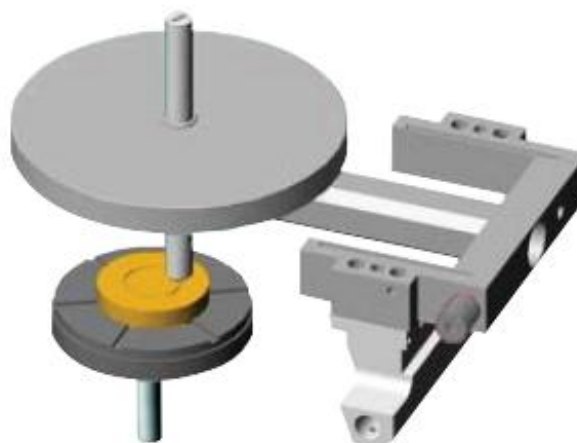


Figura 14 – Esquema de equipamento de *pin on disk*

3. MATERIAIS, TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo são apresentados todos os dados relativos aos revestimentos, como a composição e propriedades, os dados relativos à técnica, as condições de deposição e os procedimentos realizados para efectuar os testes de caracterização mecânica.

3.1. Materiais

3.1.1. Substrato

A deposição dos revestimentos usados neste trabalho foi efectuada em dois diferentes tipos de substratos, aço DIN 100 Cr 6 e silício. As amostras de Si e aço foram depositadas simultaneamente, tendo ambos os revestimentos as mesmas características. A utilização de diferentes substratos deve-se ao facto de que para as diferentes técnicas de caracterização usadas, numa ser melhor a utilização de amostras de Si e noutras de aço, sendo o substrato de aço mais apropriado para o *scratch test* convencional. Um dos objectivos do estudo destes revestimentos é determinar até que ponto estes podem ser usados sobre aço em aplicações automóveis e funcionar correctamente em condições reais e exigentes do ponto de vista tribológico. Na Tabela 1 são comparados os dois substratos quanto às principais propriedades mecânicas, retiradas dos sites (MatWeb) (Wikipédia).

Tabela 1 – Comparação entre propriedades dos Substratos

Substrato	Aço DIN 100 Cr 6	Silício
Dureza (GPa)	9	11
Módulo de Young (GPa)	210	164
Coefficiente de Poisson	0.3	0.22-0.28

3.1.2. Técnica e condições de deposição

A técnica utilizada para fazer a deposição dos revestimentos foi a pulverização catódica, denominada por *sputtering* no meio científico, neste caso assistida por 4 magnetrões para aumentar o rácio de deposição. Esta técnica é uma das mais comumente utilizada na indústria para a deposição de revestimentos DLC (Robertson, 2002). Na Figura 15 temos uma esquematização simples do sistema de deposição.

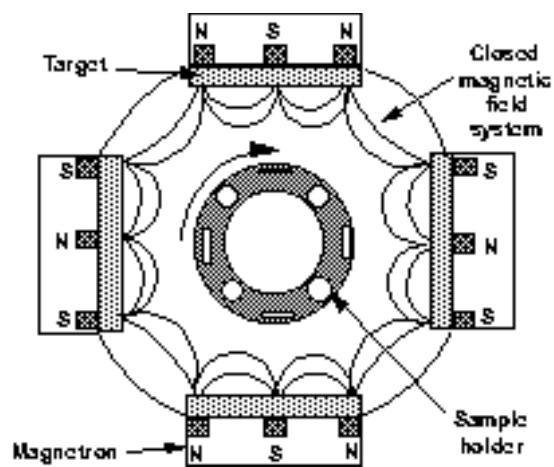


Figura 15 – Ilustração do interior da câmara de deposição

O princípio de funcionamento deste sistema consiste na aplicação de potencial eléctrico negativo no material que se pretende pulverizar com recurso a uma fonte de potência DC. Também a utilização de um campo magnético em cada alvo, gerado pelo magnetrão, tem como finalidade aumentar a eficiência da ionização, uma vez que cria uma espiral de electrões à volta deste. Este aspecto leva a um aumento da eficiência do processo de deposição. Ao serem ionizados, os átomos de árgon são atraídos para os alvos devido à diferença de potencial existente entre os dois e dá-se então a colisão entre os iões e o alvo, fazendo com que sejam removidas partículas do elemento a depositar, neste caso carbono. Estas partículas inertes de carbono saem “disparadas” dos alvos com elevada energia que depende do potencial aplicado ao alvo e vão-se depositar por toda a câmara, incluindo nos substratos, que estão num suporte ao centro da câmara de deposição.

Depois de referido o princípio de funcionamento do sistema de deposição resta saber quais as condições de deposição dos revestimentos usados neste trabalho. A começar pelos alvos utilizados, para depositar os revestimentos DLC sobre os substratos, utilizou-se

um alvo de cromo puro para efectuar a intercâmara de Cr entre o substrato e o revestimento DLC. A deposição da intercâmara de Cr tem como objectivo melhorar a adesão entre o substrato e o revestimento. Utilizaram-se também dois alvos de grafite pura que serviram de fonte de carbono para o revestimento e ainda um último de grafite com 14 pastilhas de tungsténio com 20 mm de diâmetro embutidas nas principais zonas de erosão do alvo, para fazer a dopagem do revestimento. A utilização de CH₄ na atmosfera de descarga é uma fonte adicional de carbono e de hidrogénio para os revestimentos que se depositaram.

Antes de iniciar a deposição, os alvos e os substratos foram limpos durante 40 minutos através de pulverização catódica com tensões de -600 V aplicadas aos substratos. Esta diferença de potencial leva a que haja uma remoção da contaminação superficial das amostras a revestir e impede que durante a limpeza dos alvos as partículas destes se venha a depositar nas amostras, uma vez que os iões de argon são acelerados contra os substratos. Desta maneira conseguem-se remover quaisquer impurezas dos alvos e substratos sem depositar qualquer tipo de material e sem necessidade de abrir a câmara de deposição entre a limpeza e a deposição. Também a atmosfera da câmara de deposição foi limpa de impurezas através de um sistema de vácuo que permite retirar qualquer gás do seu interior até pressões $\leq 6 \times 10^{-6}$ mbar.

Reunidas as condições necessárias iniciou-se a deposição dos revestimentos. A deposição demorou 150 minutos no total, sendo que durante os primeiros 20 se efectuou a deposição de uma camada de cromo com aproximadamente 300 nm de espessura. A potência aplicada nos dois alvos de grafite pura foi de 1750 W enquanto no alvo de grafite com pastilhas de tungsténio a potência aplicada foi de 400 W. Uma voltagem de -50 V foi aplicada aos substratos para beneficiar a adesão entre as partículas de carbono que se iam depositando.

No que diz respeito à atmosfera de deposição, esta era composta por um fluxo de 46 SCCM de Ar mais um fluxo de metano, CH₄, compreendido entre os 10 e os 50 SCCM. A pressão de deposição foi de $\leq 4.60 \times 10^{-3}$ mbar.

Na Tabela 2 estão resumidos todos os principais dados referentes às condições de deposição.

Tabela 2 – Principais condições de deposição

Deposição	Revestimento	Tempo de deposição (min)	Fluxo SCCM de Ar	Fluxo SCCM de CH ₄	Pressão (mbar)	Espessura (μm)
IF2020Dep29	DLCW:H	150	46	20	4.60×10^{-3}	1.4
IF2020Dep30	DLCW:H	150	46	30	4.60×10^{-3}	1.4
IF2020Dep31	DLCW:H	150	46	25	4.60×10^{-3}	1.3
IF2020Dep32	DLCW:H	150	46	40	4.60×10^{-3}	1.8
IF2020Dep33	DLCW:H	150	46	15	4.60×10^{-3}	1.3
IF2020Dep34	DLCW:H	150	46	50	4.60×10^{-3}	1.6
IF2020Dep35	DLCW:H	150	46	10	4.60×10^{-3}	1.2

3.2. Propriedades dos revestimentos

As amostras testadas no âmbito deste trabalho continham um revestimento DLC dopado com tungsténio, W. Este estudo faz parte de um projecto europeu realizado para tentar obter um revestimento para aplicações ao nível dos motores de automóveis com boas propriedades de desempenho, tais como: coeficiente de atrito, a taxa de desgaste e adesão ao substrato.

A variação do fluxo de metano (CH₄) entre 10 e 50 SCCM produziu uma grande influência na composição química dos revestimentos. O aumento da percentagem de hidrogénio na composição do revestimento leva a uma diminuição da dureza do mesmo e, também, a uma diminuição da percentagem de tungsténio. Na Figura16 a) e b) é possível confirmar os aspectos referidos anteriormente.

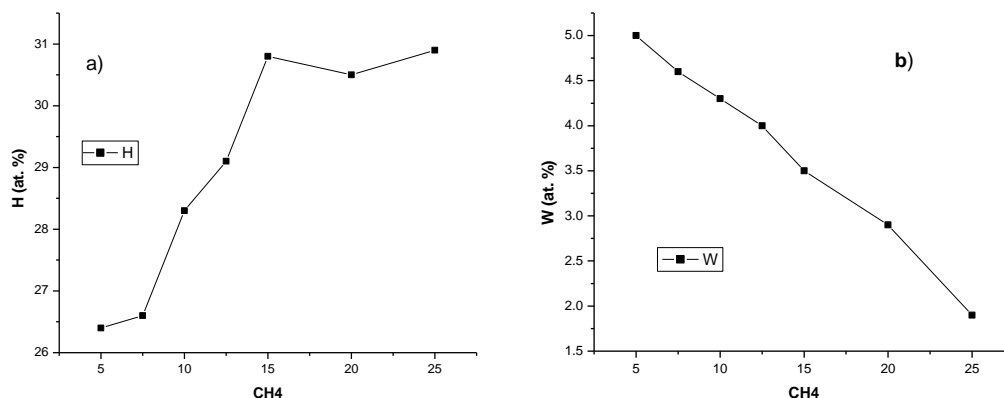


Figura 16 – Variação da percentagem de H, a), e W, b), com as diferentes percentagens de metano usadas na deposição

Na Figura 16 a) é possível observar o aumento da percentagem de hidrogénio à medida que o fluxo de CH_4 aumenta. É de referir que existe um erro associado ao cálculo do teor de hidrogénio dos revestimentos que se situa nos 10%. Na Figura 16 b) verifica-se o consequente decréscimo da percentagem de tungsténio. Observando a Figura 16 a) verifica-se que a partir dos 30 SCCM de CH_4 ocorre uma estabilização da percentagem de hidrogénio contida no filme. Este facto contraria o que em teoria seria esperado, como tal esta redução pode ser devida a erro de medição, dada a incerteza associada ao cálculo do teor de H, ou a qualquer problema de deposição e requer confirmação.

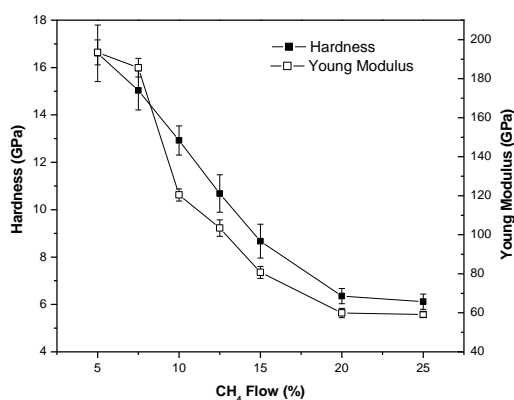


Figura 17 – Variação da dureza e módulo de Young em função do fluxo de metano usado durante a deposição

Na Figura 17 é apresentada a variação da dureza e do módulo de Young em função da percentagem do fluxo de metano na atmosfera de deposição. Consta-se que com o aumento do fluxo CH_4 ambas as propriedades apresentam uma descida progressiva que

tende para uma estabilização para teores superiores a 15%. A estabilização da dureza sugere que o teor de H também estabilize.

Na Tabela 3 resume-se a composição de todos os revestimentos testados. Tal como referido por (Ronkainen & Holmberg, 2008) a percentagem de hidrogénio nos revestimentos hidrogenados deve encontrar-se entre os 20 e os 40%.Constata-se pois que nestes revestimentos a percentagem se encontra dentro daquele intervalo. Na composição dos revestimentos, para além do carbono, do hidrogénio e do tungsténio, também se encontram percentagens residuais de elementos como o árgon e o oxigénio.

A Tabela 3 resume as principais propriedades previamente obtidas e referentes aos revestimentos testados no âmbito deste trabalho.

Tabela 3 – Propriedades dos revestimentos

Deposição	Fluxo SCCM de CH ₄	Composição (% atómica)	Dureza (GPa)	Erro (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Erro (GPa)	Carga crítica de adesão (N)
		C/H/W/Ar/O					
IF2020Dep29	20	64.90/28.30/4.30/1.00/1.50	12.93	±0.61	120.42	±3.08	42
IF2020Dep30	30	64.30/30.80/3.50/0.20/1.30	8.67	±0.71	80.73	±3.06	>50
IF2020Dep31	25	65.50/29.10/4.00/0.45/0.90	10.68	±0.79	103.45	±4.22	>50
IF2020Dep32	40	65.10/30.50/2.90/0.04/1.40	6.36	±0.32	59.91	±2.34	>50
IF2020Dep33	15	65.80/26.60/4.60/1.50/1.50	15.04	±0.82	185.60	±4.77	42
IF2020Dep34	50	63.30/30.90/1.90/0.06/3.80	6.12	±0.32	59.10	±1.38	47
IF2020Dep35	10	65.60/26.40/5.00/1.58/1.40	16.6	±1.19	193.46	±6.41	>50

A carga crítica de adesão apresentada na Tabela 3 foi determinada usando um indentador de 200 µm de diâmetro, tendo sido realizada externamente a este trabalho, mas que serve como ponto de partida para identificar o comportamento dos revestimentos.

3.3. Técnicas de caracterização tribológica

A realização dos ensaios contou com o uso de duas técnicas experimentais, sendo estas:

- *Scratch test* ou teste de riscagem.
- Deslizamento alternativo

Seguidamente é descrita cada uma das técnicas, identificando as suas vantagens e modo de funcionamento.

➤ *Scratch test*

O *scratch test* está projectado para avaliar a integridade mecânica de superfícies revestidas. A metodologia deste teste consiste em efectuar um risco sobre uma superfície com um indentador de forma definida, normalmente de diamante com uma geometria semelhante à utilizada nos ensaios de dureza Rockwell C. A carga normal aplicada ao indentador pode ser constante ou progressiva. A falha dos revestimentos é normalmente detectada através da observação do risco produzido ao microscópio.

As forças que levam à falha do sistema substrato-revestimento durante a realização de um risco por *scratch test* resultam duma combinação das tensões elasto-plásticas provocadas pelo indentador, forças de atrito e tensões internas presentes no revestimento. A força normal que leva à falha do revestimento é normalmente designada por carga crítica.

Actualmente existem três modos de efectuar o *scratch test* dependendo do tipo de avaliação que se queira realizar (BS EN, 2002). O primeiro modo consiste em fazer aumentar a carga progressivamente à medida que o indentador avança sobre a superfície com velocidade constante. O segundo modo consiste na aplicação de uma carga constante, mas neste caso a carga vai sendo incrementada degrau a degrau, ou seja, é efectuado um risco numa zona com uma certa carga e seguidamente aumenta-se a carga dentro de um intervalo estipulado e efectua-se outro risco numa zona diferente. Este procedimento é repetido várias vezes até que se encontre uma força que leve à falha do revestimento. O terceiro e último modo de teste consiste em efectuar várias passagens com o indentador sobre o mesmo sítio e com a carga a permanecer constante. Após um certo número de passagens analisa-se o revestimento para identificar e localizar a falha.

A aquisição de dados foi efectuada usando uma célula de carga resistiva que media as forças segundo o eixo X e Y, ou seja, as componentes de força nas direcções normal e de atrito. Os dados desta célula são adquiridos por um programa de computador de aquisição de dados National Instruments. O equipamento que foi utilizado é representado nas Figuras 47 e 48 e encontram-se no Anexo A.

As vantagens e desvantagens deste método são:

- Permite aplicar carga constante e com variação progressiva.
- Permite medir facilmente o coeficiente de atrito e a carga crítica de adesão.
- Método com grande campo de aplicação.
- Dependendo do equipamento a carga pode ser demasiado elevada para o revestimento em estudo, o que leva a que as tensões de Hertz não sejam aplicadas no revestimento como é suposto, mas sim no substrato.
- Ponta do indentador tem por vezes um raio muito elevado.

➤ Deslizamento alternativo

Este tipo de teste foi projectado para simular o movimento que ocorre numa parte significativa das aplicações mecânicas. O modo de funcionamento consiste em utilizar um indentador esférico e uma amostra plana que são colocados a escorregar entre si com movimento linear e simulando determinadas condições, tais como superfícies lubrificadas ou secas. A força normal é aplicada no indentador esférico verticalmente à amostra plana. Parâmetros como a carga aplicada, curso, frequência e forma de onda, temperatura, duração do teste, lubrificação e atmosfera ambiente são os parâmetros que podem ser controlados e alterados para efectuar este tipo de teste. Na Figura 18, (ASTM, 2002), está representado esquematicamente o modo de funcionamento do equipamento. Como é visível na figura, a medição das forças é efectuada com recurso a duas células de carga resistivas que medem as forças normal e de atrito, sendo depois os dados adquiridos através de um programa desenvolvido em plataforma Labview.

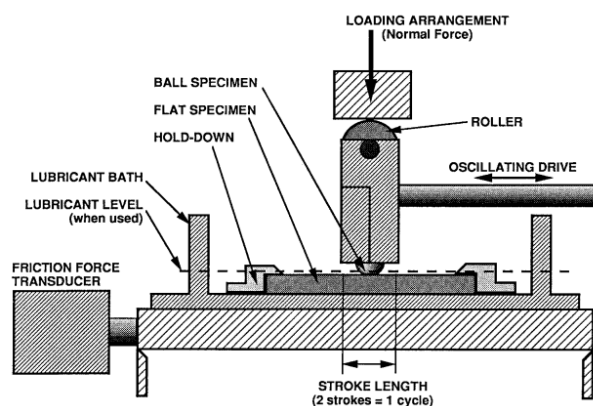


Figura 18 – Representação esquemática do equipamento de deslizamento alternativo

As vantagens deste método são as seguintes:

- Permite efectuar o teste sem necessitar de uma elevada área de superfície da amostra, quando comparado com testes como o pino-disco por exemplo.
- Permite um curso de teste elevado quando comparado com equipamentos electromagnéticos.
- Permite a simulação de uma grande variedade de condições de funcionamento.
- Possibilita o funcionamento com uma gama de frequências muito elevada.

3.4. Procedimentos

Nesta secção é descrito o que foi medido, como foi medido e também o protocolo de ensaio usado em cada um dos testes.

Começando pelo *scratch test*, e como já referido acima, este teste tem como objectivo a determinação do atrito e da carga crítica à qual o revestimento começa a falhar adesiva ou coesivamente. Este ensaio foi realizado recorrendo a dois tipos de indentadores, um de carboneto de tungsténio, cónico com 90 μm de diâmetro de ponta e outro de aço DIN 100 Cr 6, com 1 mm de diâmetro. Para o indentador de carboneto de tungsténio efectuaram-se dois testes, um com a força a variar progressivamente entre 0 e 1 N e o outro com a força a variar progressivamente entre 0 e 2 N. Efectuou-se uma única passagem para cada um dos testes. No caso do indentador de aço efectuaram-se também dois testes, estando a diferença no nº de passagens efectuadas e na força utilizada. A força variou progressivamente entre 0 e 2 N nos dois ensaios mas num caso efectuou-se uma única passagem enquanto no outro se efectuaram 5 passagens no mesmo sítio. Com recurso ao programa de aquisição de dados obtiveram-se os gráficos correspondentes à evolução da força de atrito e da força normal, cujos valores foram posteriormente tratados através do programa de cálculo Excel. Na Tabela 4 estão sumarizados os dados relativos aos testes, como a velocidade, curso de ensaio, etc.

Tabela 4 – Parâmetros usados durante o teste de *scratch*

Indentador	Força Normal (N)	Velocidade (mm/s)	Curso (mm)	Nº Passagens
Aço	0-2	0.42	5	1
	0-2			5
WC	0-1	0.42	5	1
	0-2			1

Seguidamente é descrito o protocolo seguido para realizar os ensaios de *scratch test*:

1. Limpeza do provete.
 - 1.1 Colocação da amostra num banho de álcool e limpeza em tina de ultra-sons durante 5 minutos.
 - 1.2 Limpeza da superfície de contacto com recurso a um toalhete de papel.
2. Fixação do provete ao suporte porta-provetes.
3. Fixação do indentador (ou da esfera de $\phi 1$ mm) na pinça porta amostras superior.
4. Determinação do zero da máquina encostando o indentador à superfície do provete onde se vai iniciar o primeiro ensaio, a detecção do zero é identificada pela variação da força normal.
5. Colocação da máquina em posição de iniciar o ensaio.
6. Realização do primeiro ensaio.
7. Após conclusão do primeiro ensaio, programação da máquina para realizar outro deslocando o zero 2 mm lateralmente ao primeiro.
8. Realização do segundo ensaio.
9. Conclusão do teste e remoção da amostra do porta amostras inferior.

O ensaio de deslizamento alternativo é utilizado para medir o atrito ao longo do tempo e para determinar a taxa de desgaste provocada pelo movimento relativo. Neste teste usou-se uma esfera de aço DIN 100 Cr 6 com 10 mm de diâmetro. Para cada provete foi efectuado um teste de desgaste usando 5 N como força normal durante 60 minutos a uma

velocidade de 0.025 m/s (velocidade máxima). O nº de ciclos nominal foi de 12000 ciclos. A aquisição de dados e o controlo do equipamento foi efectuada com recurso a um programa implementado em Labview que adquiria 1000 amostras a cada 5 segundos, ou seja, uma frequência de aquisição de 200 amostras por segundo. A força de atrito foi determinada calculando a média quadrática correspondente a cerca de 17 ciclos. Os dados adquiridos foram posteriormente tratados com recurso ao programa de cálculo Excel onde se traçaram os gráficos de comportamento ao longo do tempo.

Devido aos efeitos que as condições ambientais têm sobre o comportamento dos revestimentos DLC, a temperatura e a humidade relativa foram registadas antes de cada ensaio. Na Tabela 5 estão os valores obtidos.

Tabela 5 – Valores de humidade e temperatura registados antes dos testes de *scratch*

Provete	Substrato			
	Silício		Aço	
	Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)
IF2020Dep29	20	41	21	34
IF2020Dep30	21	39	21	34
IF2020Dep31	22	36	21	35
IF2020Dep32	22	38	22	34
IF2020Dep33	20	42	21	33
IF2020Dep34	22	39	21	35
IF2020Dep35	22	35	20	33

Com recurso a um rugosímetro obteve-se a profundidade de desgaste. Utilizando novamente o Excel determinou-se, pela regra dos trapézios, qual a área de desgaste obtida e calculou-se a taxa de desgaste final para cada provete.

Na Tabela 6 estão todos os dados relativos aos ensaios efectuados.

Tabela 6 – Parâmetros usados no teste de deslizamento alternativo

Indentador	Força Normal (N)	Velocidade (m/s)	Curso (mm)	Tempo (min)	Nº ciclos
Aço	5	0.025	2.35	60	≈12000

Seguidamente é apresentado o protocolo do ensaio de deslizamento alternativo:

1. Limpeza do provete.
 - 1.1 Colocação do provete em banho de álcool.
 - 1.2 Limpeza em tina de ultra-sons durante 1 minuto.
 - 1.3 Secagem do álcool com recurso a um toalhete de papel.
2. Fixação do provete no suporte de teste.
3. Colocação da esfera encostada ao provete e verificação da horizontalidade.
4. Realização do *reset* ao sistema de aquisição de dados.
5. Aplicação da força normal de 5 N com recurso ao aperto de uma mola e à sua leitura em balança apropriada.
6. Definição do período de aquisição, registo da humidade relativa e temperatura.
7. Início do ensaio.
8. Após conclusão do ensaio retirar a amostra.

3.5. Procedimento de tratamento de dados

Neste subcapítulo é apresentado o procedimento usado no tratamento dos resultados. O tratamento dos resultados passou por, a partir dos dados recolhidos pelas células de carga e respectivos programas de aquisição, obter o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste para os diferentes testes.

Como já referido anteriormente, o objectivo deste trabalho é a determinação das propriedades tribológicas de revestimentos DLC que foram depositados com diferentes condições e, como tal, apresentam diferenças ao nível das propriedades mecânicas.

Assim sendo, seguidamente é demonstrado o procedimento efectuado para obter os resultados apresentados no Capítulo 4.

➤ Coeficiente de atrito

No que diz respeito ao coeficiente de atrito, μ , este foi determinado da seguinte maneira: antes de iniciar os testes de *scratch* e deslizamento alternativo, e tal como referido no protocolo de ensaio, a força normal, F_n , já estava previamente definida. Pelo modelo de atrito de Amontons-Coulomb sabemos que a:

$$F_a = \mu \times F_n \quad (3.1)$$

Logo, apenas é necessário saber qual a força de atrito registada pela célula de carga para se poder determinar o coeficiente de atrito.

No caso do *scratch test*, para os dois tipos de indentadores, os resultados foram apresentados graficamente em função da força de atrito e da força normal, sendo o coeficiente de atrito igual ao declive da recta obtida.

No ensaio de deslizamento alternativo os resultados também foram apresentados graficamente, mas de maneira diferente, estando representada a variação do coeficiente de atrito com o tempo. Neste ensaio, o coeficiente de atrito foi determinado dividindo o valor adquirido pela célula de carga que mediu a força segundo X, F_a , pelo valor da força normal, F_n , sendo esta igual a 5N.

➤ Taxa de desgaste

A taxa de desgaste apenas foi determinada para o ensaio de deslizamento alternativo e o procedimento passou pelas seguintes etapas: primeiro efectuaram-se várias medições do perfil de desgaste, em diferentes zonas, para determinar a profundidade do mesmo. Seguidamente usou-se a regra dos trapézios para determinar a área de desgaste em cada zona medida.

Para determinar a taxa específica de desgaste, K , seguiu-se o modelo linear de Archard-Czichos:

$$K = \frac{V}{N \times x} \quad (3.2)$$

Sendo: V – Volume de material removido (m^3)

N – Carga normal (N)

x – Distância percorrida (m)

O volume foi obtido multiplicando a área de cada zona pelo comprimento da mesma e a distância percorrida é determinada multiplicando o nº de ciclos por duas vezes o curso percorrido pela esfera.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos e é realizada a discussão dos mesmos.

A apresentação dos dados é efectuada por técnica de teste, primeiro o *scratch test* e depois o deslizamento alternativo.

4.1. Apresentação de resultados

4.1.1. Scratch test

A técnica de *scratch*, como referido no capítulo 3, foi efectuada com recurso a dois tipos de indentadores diferentes. Esta abordagem teve como objectivo analisar dois aspectos distintos, ou seja, para o indentador cónico de 90 μm de diâmetro, o objectivo do ensaio é avaliar a adesão do revestimento com uma técnica que induza um reduzido volume de deformação no substrato, daí o facto de se usarem cargas baixas. No caso do indentador esférico com 1 mm de diâmetro, o objectivo é avaliar o comportamento do atrito com cargas crescentes e múltiplas passagens.

4.1.1.1. Indentador cónico

O ensaio com o indentador cónico foi efectuada nos provetes com substrato de aço e de silício, pelo que seguidamente se procede à comparação de resultados entre eles. Em cada gráfico, da evolução da força de atrito em função da força normal, encontram-se representados os dois testes que foram efectuados em cada amostra, respectivamente para forças normais de 0 a 1 N e de 0 a 2 N.

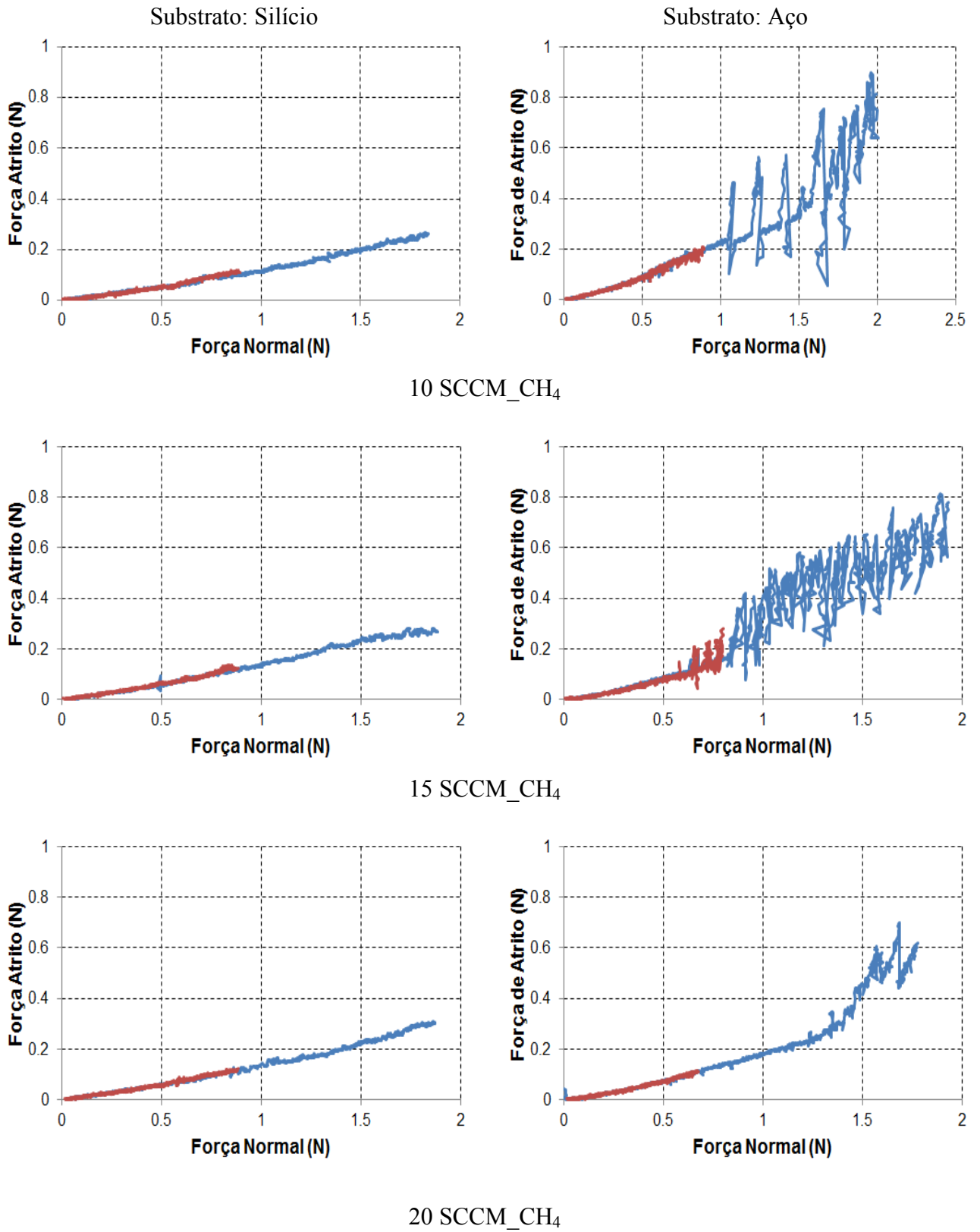


Figura 19 – Gráficos obtidos no teste de Scratch para fluxos de 10, 15 e 20 SCCM de CH₄

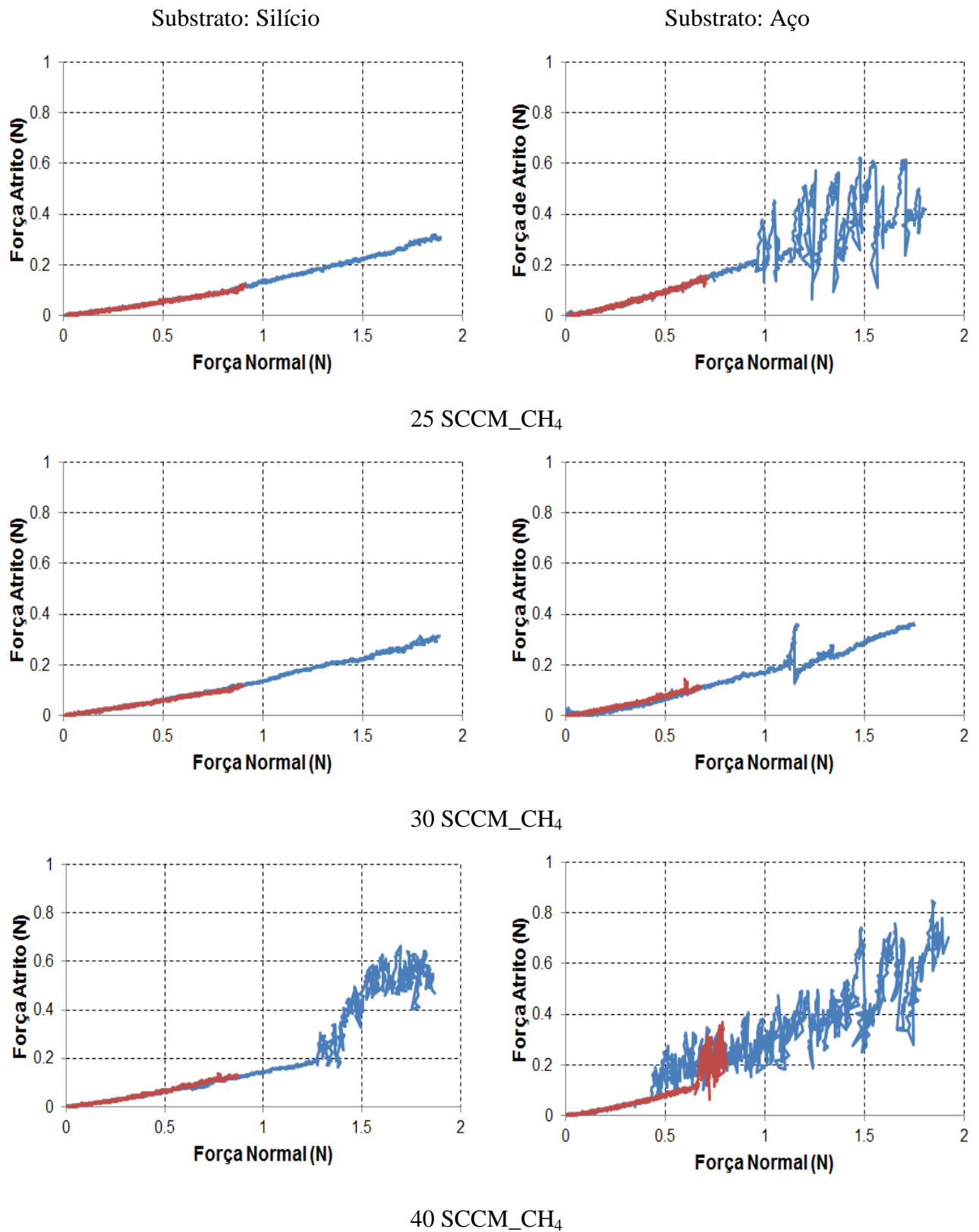


Figura 20 – Gráficos obtidos no teste de Scratch para fluxos de 25, 30 e 40 SCCM de CH₄

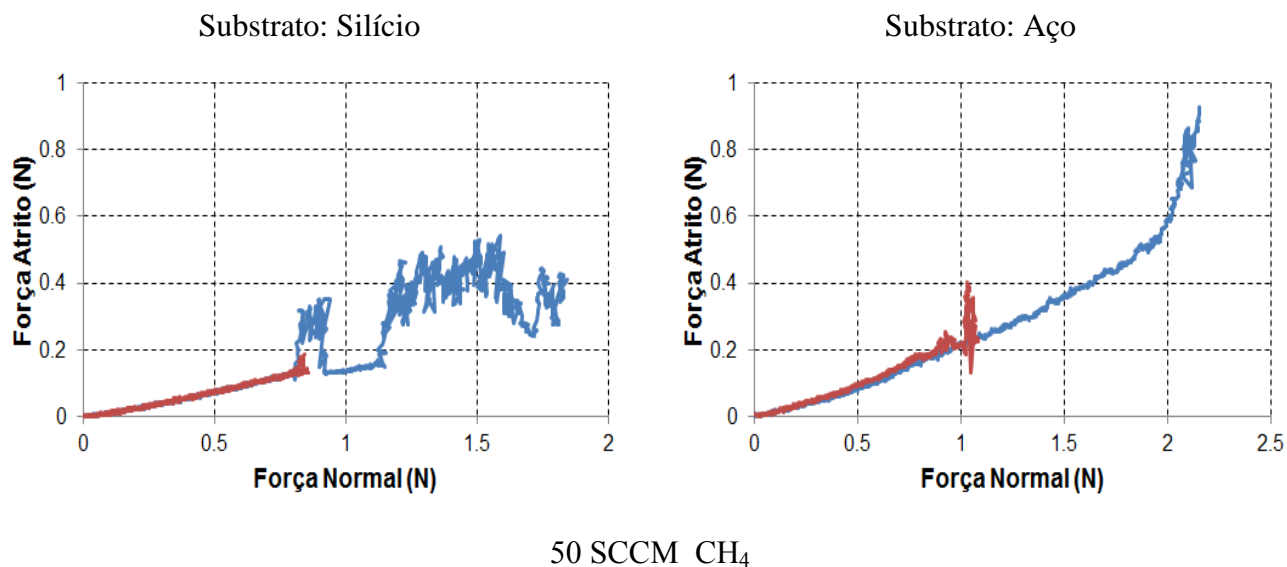


Figura 21 – Gráficos obtidos no teste de Scratch para uma fluxos de 50 SCCM de CH₄

Após a visualização das Figuras 19, 20 e 21 é possível retirar algumas conclusões. A primeira conclusão que se retira desta observação é o facto de os resultados terem uma boa repetibilidade entre os testes com cargas máximas de 1 N e 2 N, ou seja, terem uma boa aproximação entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma grandeza, efectuadas nas mesmas condições. Este aspecto é bem visível nos gráficos, pois as medições efectuadas com 1 N ficam sobrepostas às medições efectuadas com 2 N. Outro aspecto que diferencia os testes realizados nos dois substratos é a forma das curvas de evolução do atrito. Enquanto os ensaios realizados com o substrato de silício são caracterizados por uma evolução progressiva e regular do atrito, excepto para os revestimentos depositados com maior teor de metano, no caso do substrato de aço o atrito tem irregularidades para os filmes depositados com todos os teores de metano. A observação e medição dos traços produzidos por *scratch*, respectivamente por microscopia e por perfilometria, revelou que o aparecimento das irregularidades do atrito é devido a falhas de adesão dos revestimentos, Figuras 49, 50, 51 e 52 em anexo B. Como se pode verificar também pelos perfis transversais dos traços de *scratch*, as irregularidades na curva de atrito correspondem a falhas de adesão do revestimento. Comparando os gráficos dos dois substratos é notório que no aço a falha adesiva se dá mais cedo do que no substrato de silício. Este aspecto pode ser devido à intercâmara de cromo, que pode aderir melhor no substrato de silício do que no substrato de aço, devido às diferenças em termos

de rugosidade da superfície ou riscos que possam ter ficado do polimento, já que o substrato de silício já vem polido do fornecedor. As diferenças existentes no comportamento entre os dois substratos podem estar relacionadas com as propriedades mecânicas do aço e silício. Um outro aspecto a ter em consideração são as tensões internas existentes nos revestimentos e estas estão dependentes do substrato em que o revestimento foi depositado.

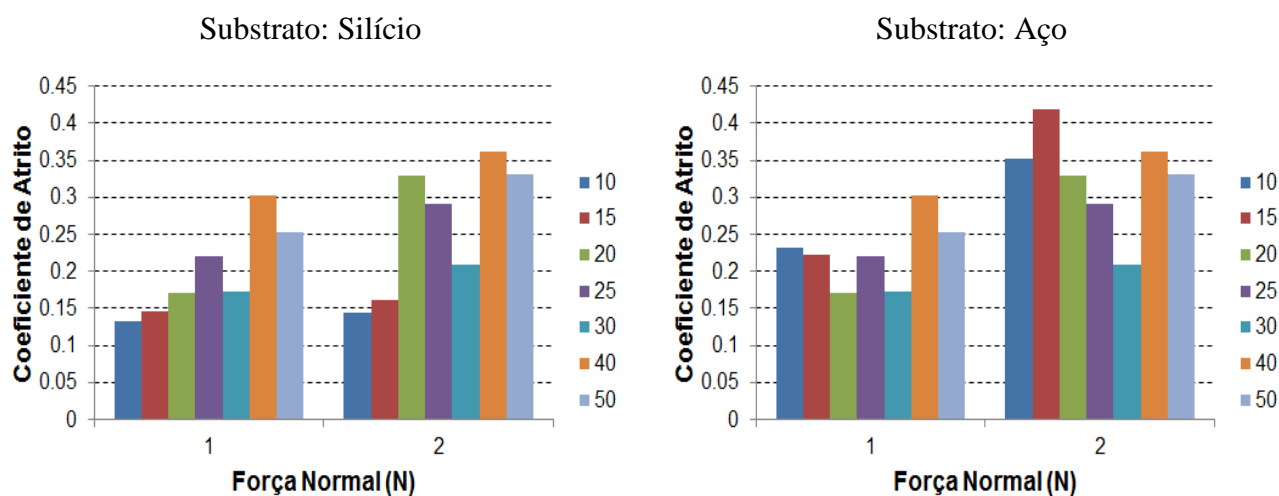


Figura 22 – Gráficos comparativos do coeficiente de atrito para revestimentos depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM

Na Figura 22 são apresentados os gráficos comparativos do coeficiente de atrito. Neste caso é notório que o menor coeficiente de atrito foi obtido para as amostras em substrato de silício. A razão para este facto não é totalmente clara, mas provavelmente deve-se à sobreposição de dois factores: maior deformação plástica do substrato de aço, uma vez que é menos duro, e diferença existente ao nível da adesão. Pelos resultados é possível verificar que para o substrato de silício existe uma tendência clara de aumento do atrito com o incremento do teor de metano, enquanto para o substrato de aço não existe uma tendência definida. Como o deslizamento ocorre contra um indentador cónico, a principal parcela do atrito é devida a deformação plástica por lavragem, justificando-se que o atrito é tanto maior quanto menor a dureza do revestimento.

As forças usadas para efectuar os testes foram 1 N e 2 N, mas como é facilmente perceptível nos gráficos, as forças máximas medidas pela célula de carga ficaram sempre aquém desses valores nominais.

4.1.1.2. Indentador esférico

No caso do indentador esférico foram efectuados dois tipos de ensaio, ambos com carga variável de 0 a 2 N, um com uma passagem e outro com cinco passagens. Nas Figuras 23, 24 e 25 estão os resultados obtidos para os filmes depositados sobre substratos de aço e de silício.

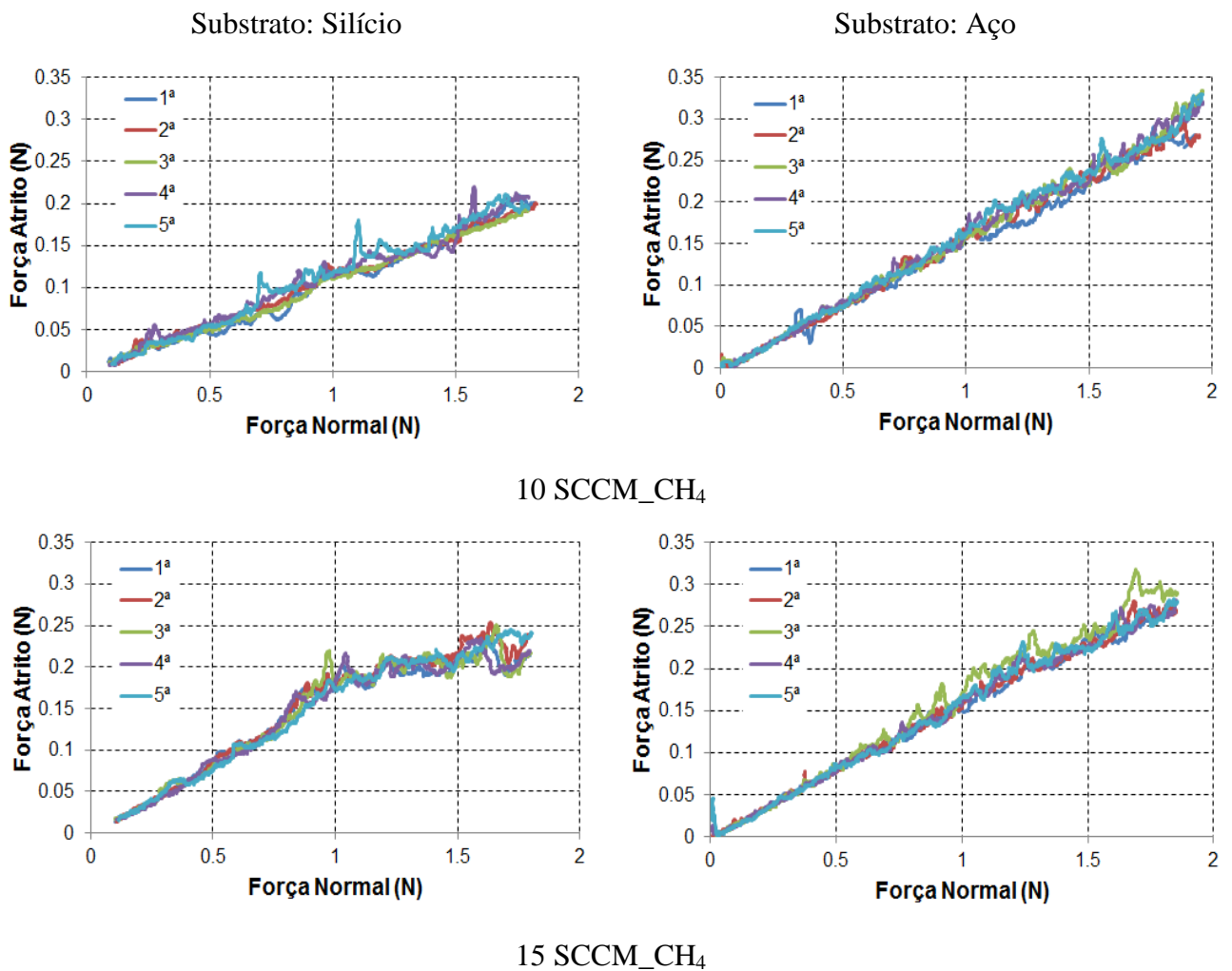


Figura 23 – Scratch de passagens múltiplas para revestimentos depositados com 10 e 15 SCCM de CH₄

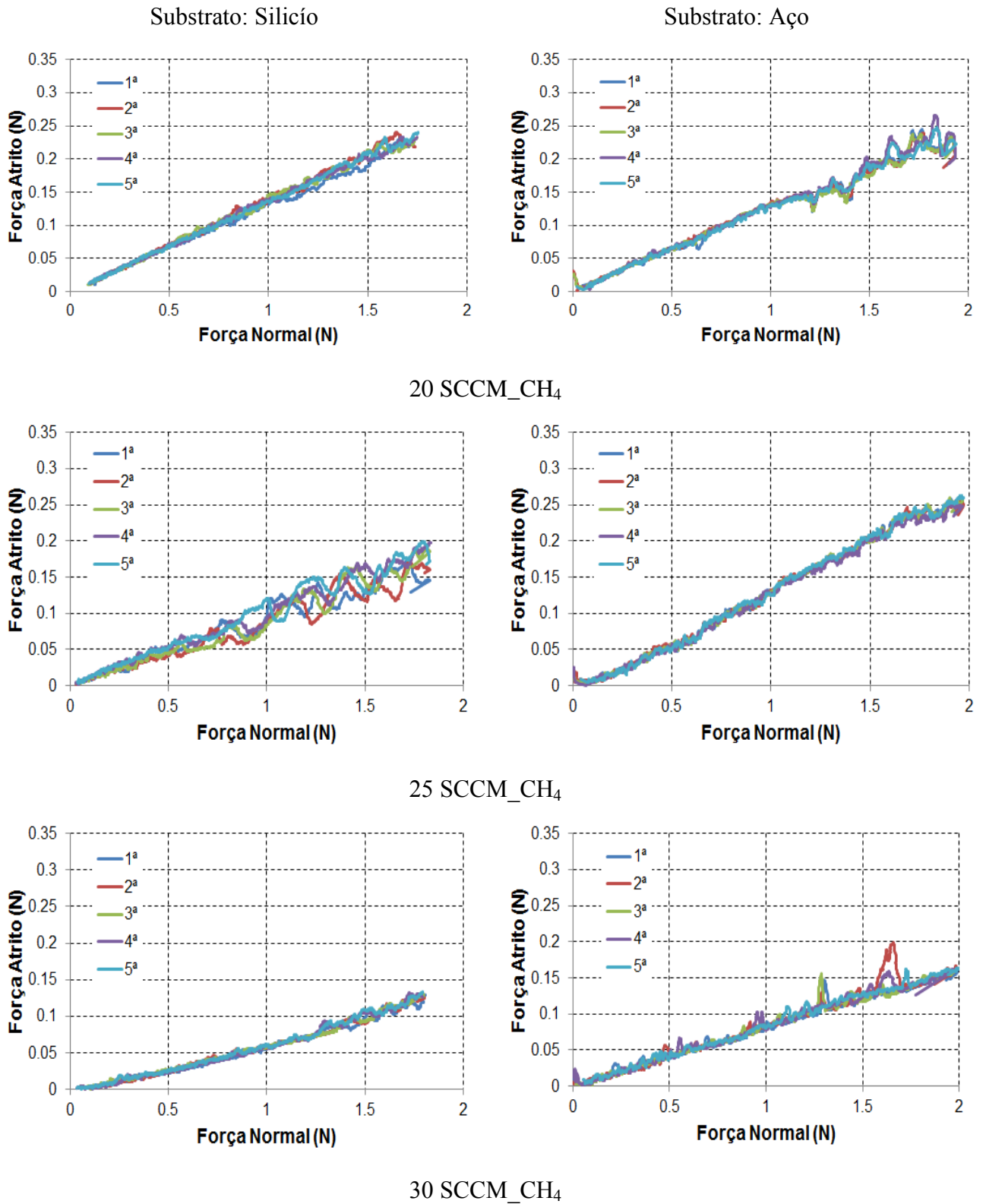


Figura 24 – Scratch de passagens múltiplas para revestimentos depositados com 20, 25 e 30 SCCM de CH₄

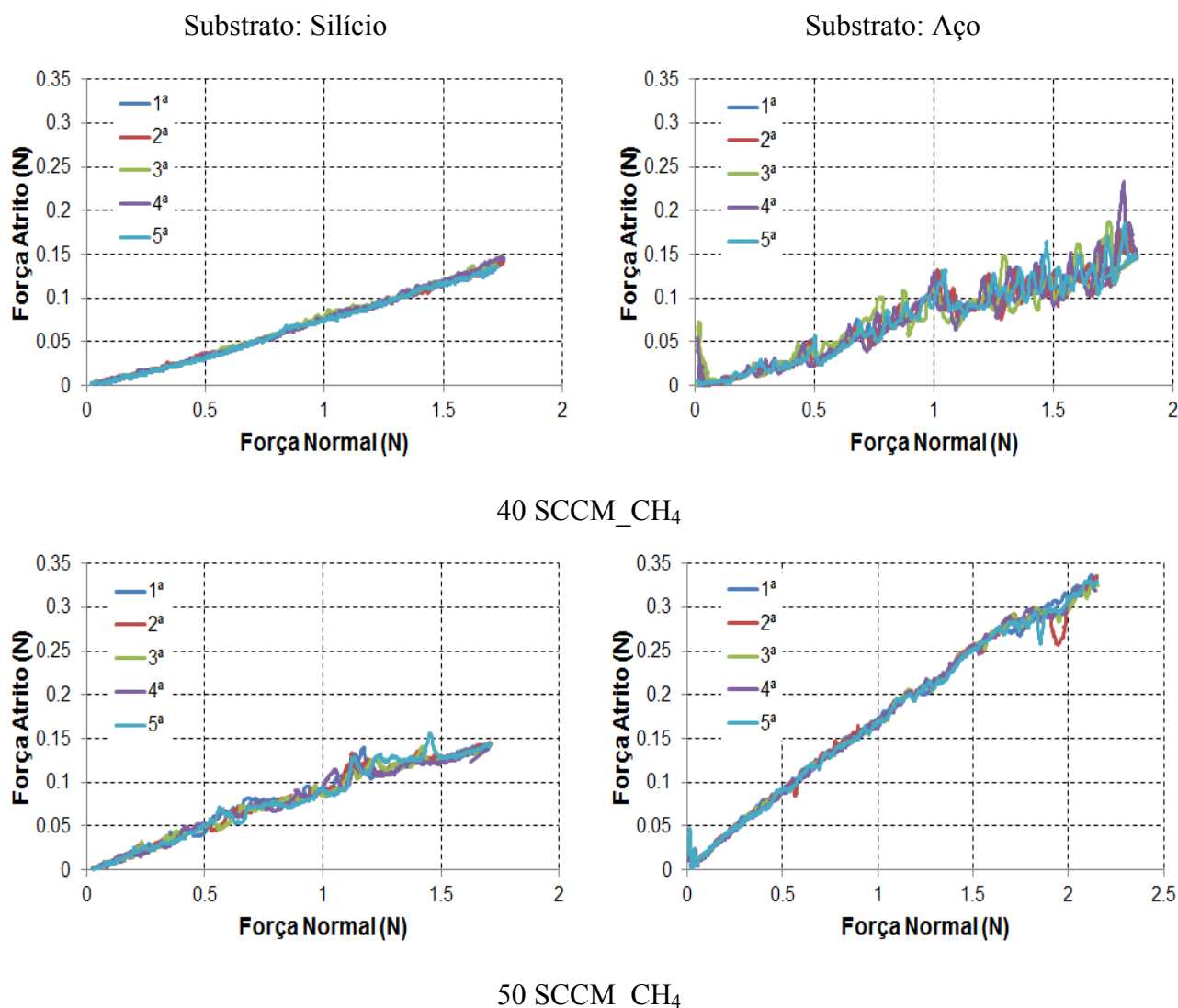


Figura 25 – Scratch de passagens múltiplas para revestimentos depositados com 40 e 50 SCCM de CH₄

Este teste tem como objectivo avaliar o atrito com carga crescente e o comportamento do mesmo sob várias passagens. Como tal constata-se que a repetibilidade destes testes é boa, pois apesar das cinco passagens efectuadas os resultados são idênticos entre si. Quanto ao coeficiente de atrito, existe uma clara diferença entre os dois tipos de substratos como é visível na Figura 26 onde se sumarizam os resultados obtidos.

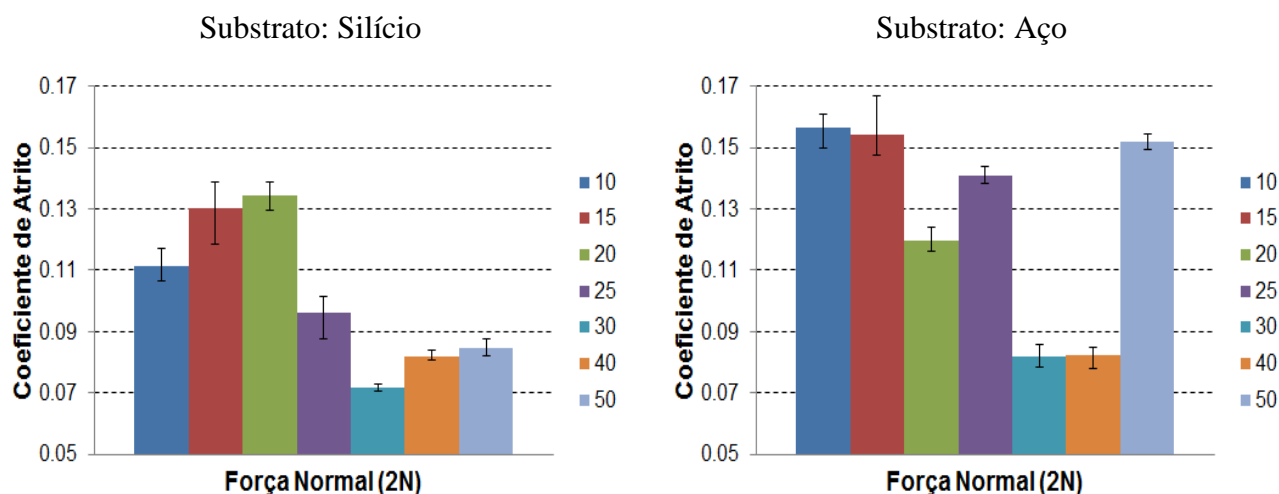


Figura 26 – Comparação entre o coeficiente de atrito obtido para revestimentos depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM

Na maioria dos casos, e tirando uma ou outra exceção, o coeficiente de atrito é inferior nas amostras com substrato de silício, tal como foi já antes verificado para o *scratch test*. As razões para este fenómeno deverão ser coincidentes com as que já foram apontadas para os ensaios de *scratch test*. Em ambos os materiais, verificou-se uma tendência para que os filmes depositados com maior teor de metano apresentassem valores de atrito mais reduzidos, a única exceção ocorreu para o revestimento depositado sobre aço e com maior teor de metano. (Ronkainen & Holmberg, 2008) verificaram uma tendência semelhante tendo indicado como justificação para esta evolução o facto dos átomos de hidrogénio estabelecerem ligações tipo Van-der-Waals fracas, promovendo a redução do atrito.

Tal como no *scratch test*, o valor de 2 N inicialmente proposto para o teste nem sempre se conseguiu obter, ficando na maioria dos casos aquém deste valor. Outro aspecto avaliado nas 5 passagens foi o fenómeno de transferência. Apesar de apenas com 5 passagens não se ter notado uma variação significativa de passagem para passagem, uma análise ao microscópio óptico permitiu identificar a formação de uma camada de transferência, como se pode observar nas Figuras 35, 36 e 37. De facto, o revestimento depositado com maior teor de metano apresenta a superfície limpa não tendo sido possível identificar a camada de transferência, justificando por isso a ocorrência de um atrito mais elevado.

4.1.2. Deslizamento alternativo

O ensaio de deslizamento alternativo tem como objectivo avaliar a evolução e estabilidade dos valores de atrito e a resistência ao desgaste produzido por um número elevado de ciclos de movimento. Seguidamente são apresentados os resultados obtidos para os diferentes provetes, mantendo o formato já utilizado para o *scratch test*.

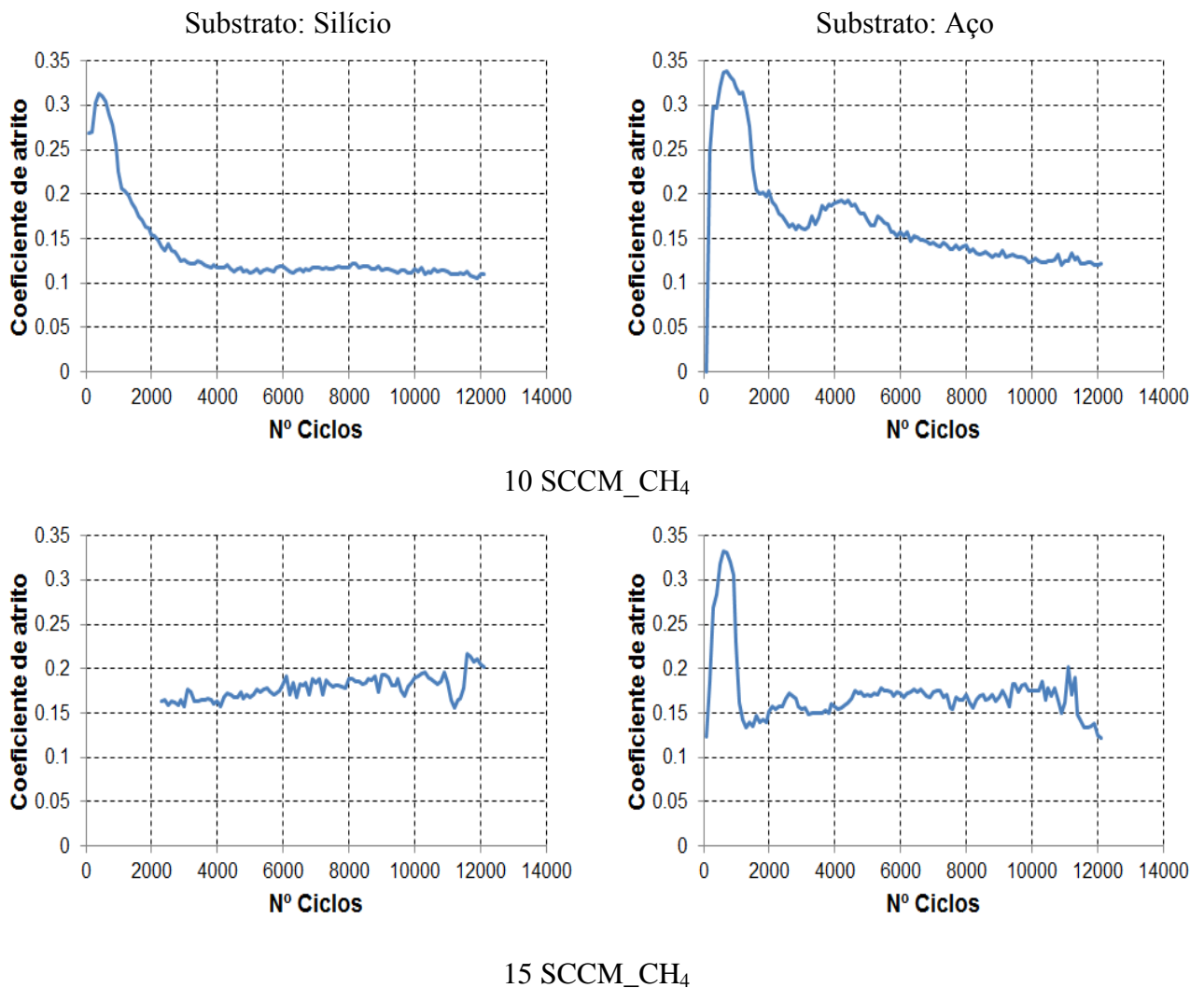


Figura 27 – Gráficos de deslizamento alternativo para revestimentos depositados com fluxos de 10 e 15 SCCM de CH₄

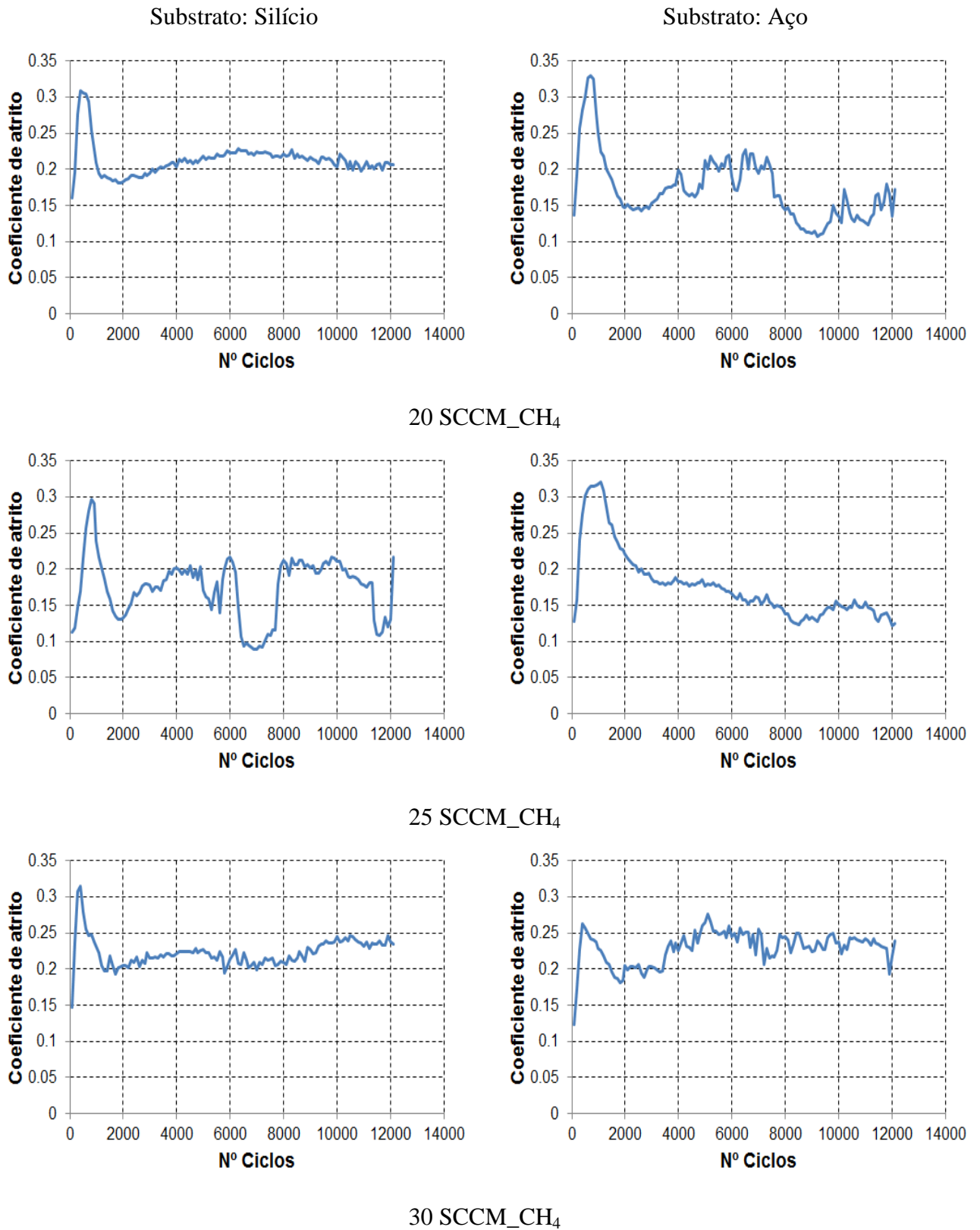


Figura 28 – Gráficos de deslizamento alternativo obtidos para revestimentos depositados com fluxos de 20, 25 e 30 SCCM de CH₄

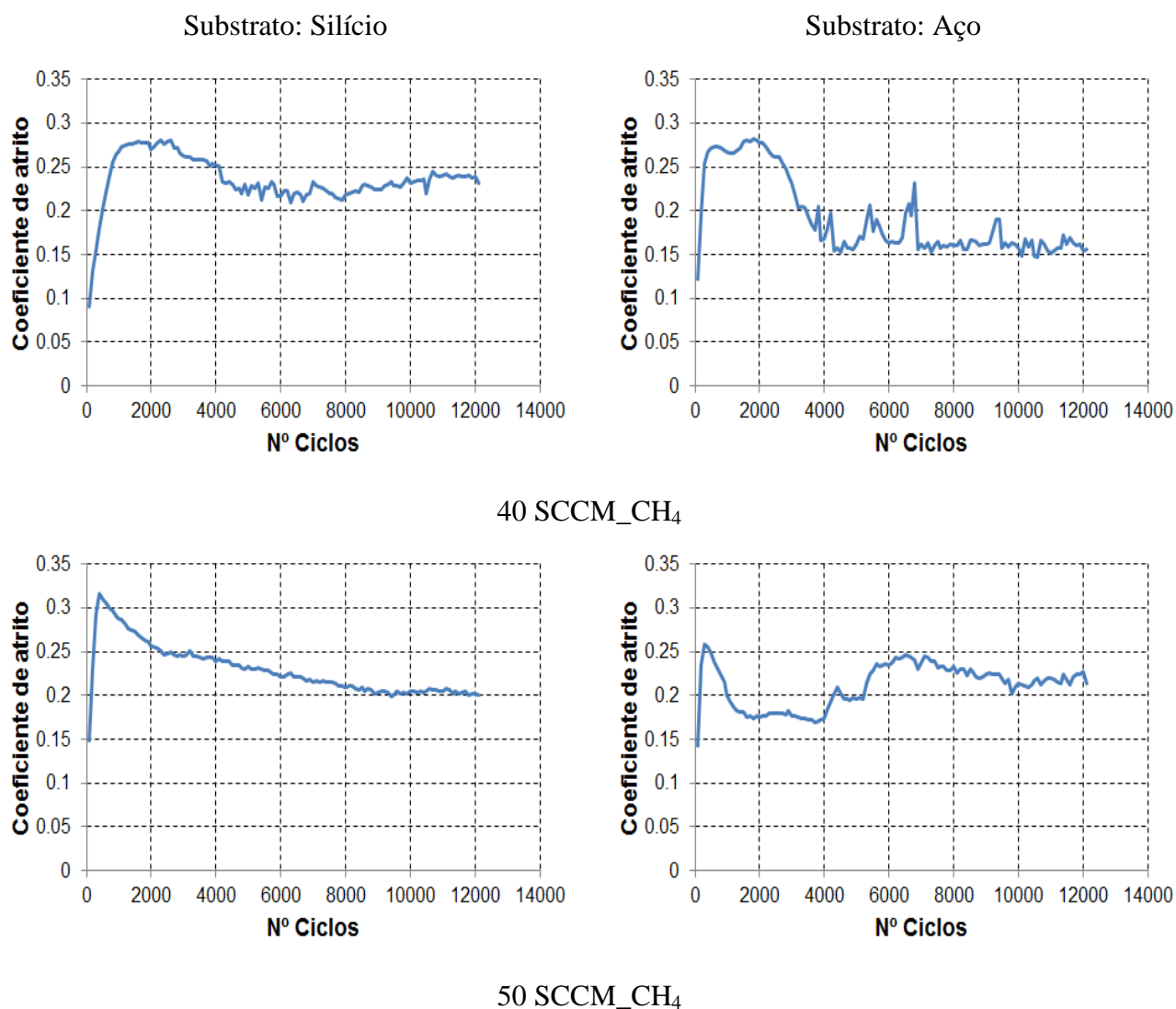


Figura 29 – Gráficos de deslizamento alternativo obtidos para revestimentos depositados com fluxos de 40 e 50 SCCM de CH₄

A evolução do atrito ao longo do tempo foi idêntica para ambos os substratos. A maior parte dos revestimentos mostraram necessitar de um período de rodagem de aproximadamente 2000 ciclos, Figuras 27, 28 e 29, para obter um regime de atrito razoavelmente estacionário. O comportamento apresentado pela evolução do atrito é devido, em princípio, à transferência de matéria da amostra revestida para o antagonista. Quanto ao efeito da percentagem de metano parece claro que, nestes testes de longa duração, o atrito apresentou valores mais reduzidos para os filmes com maior dureza, logo depositados com teores de metano mais reduzidos, como apresentado na Figura 30.

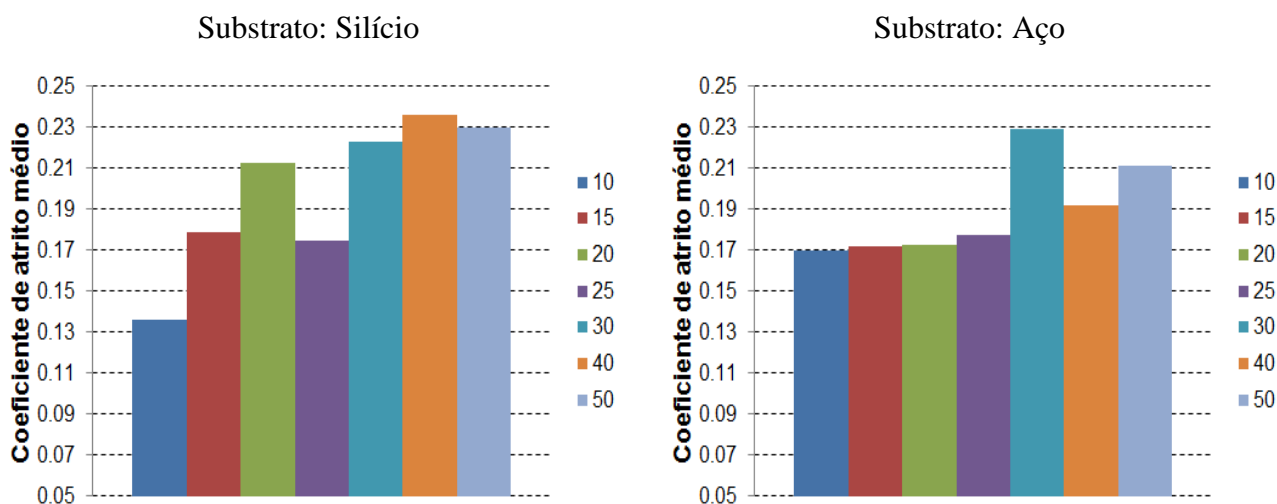


Figura 30 – Comparação entre o coeficiente de atrito médio obtido para revestimento depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM

No que se refere ao desgaste, na Figura 53 do anexo C são comparados os perfis transversais médios medidos nas marcas de desgaste. O cálculo do volume removido permitiu avaliar a taxa específica de desgaste cujos valores estão reunidos na Figura 31.

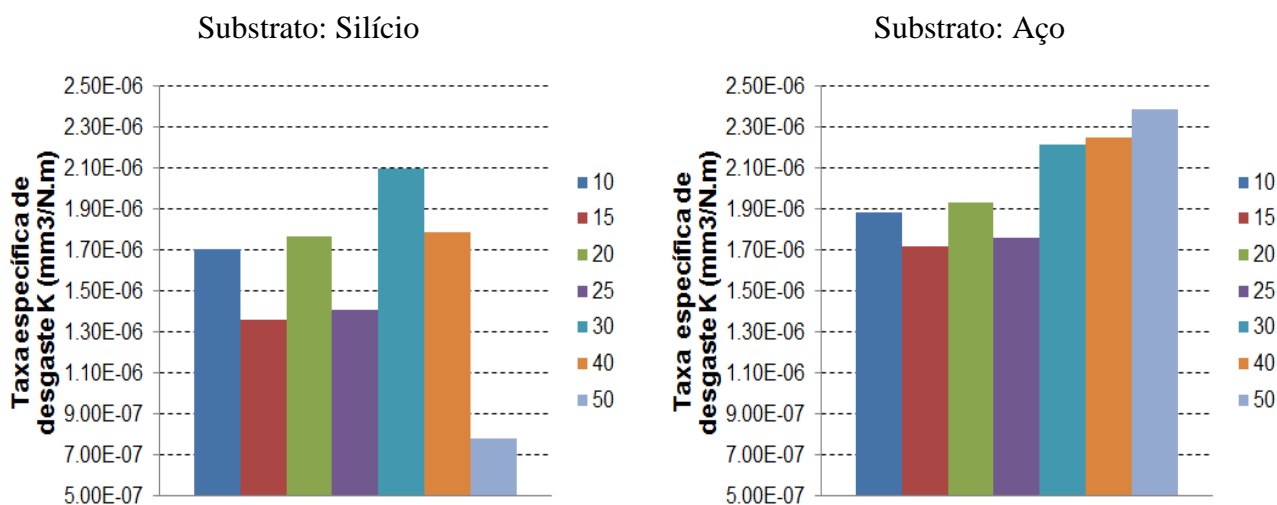


Figura 31 – Comparação entre as diferentes taxas de desgaste obtidas para revestimentos depositados com fluxos de metano a variar entre 10 e 50 SCCM

O desgaste obtido encontra-se para todos os provetes na mesma ordem de grandeza, excepto para o revestimento depositado com 50 SCCM de CH₄ que apresenta um comportamento fora do normal, mas que após contraprova se provou ter uma maior resistência ao desgaste. Tal como esperado, à medida que a dureza do revestimento baixa, a taxa de desgaste aumenta.

Para concluir, é necessário referir que para o gráfico obtido no teste com 15 SCCM_CH₄ só se apresentam os resultados de atrito a partir dos dois mil e poucos ciclos,

pois ao iniciar o teste houve uma falha na aquisição de dados que só foi detectada mais tarde.

4.2. Adesão dos revestimentos ao substrato

Conforme já foi referido no Capítulo 3 na secção 3.2, as propriedades mecânicas dos revestimentos sofrem variações significativas conforme na sua composição se encontre uma baixa ou alta percentagem de hidrogénio. Como tal, as durezas e módulo de Young dos revestimentos podem variar entre valores superiores aos do substrato até valores inferiores aos destes. Este facto leva a que haja uma diferença significativa nos resultados dos vários revestimentos. Nas Tabelas 7 e 8 é analisado o comportamento dos revestimentos no que toca a falhas de adesão e à carga crítica de adesão.

A remoção do revestimento durante os ensaios de *scratch* vai ser classificada de duas maneiras, falha adesiva, se ocorrer entre o revestimentos e o substrato e falha coesiva, se ocorrer apenas no revestimento, ou seja, se a falha ocorrer dentro da espessura do revestimento e não na interface substrato/revestimento. Dentro da falha adesiva podemos ter uma falha local, se esta ocorrer apenas em certos pontos aleatórios, ou falha contínua, se se verificar que o arrancamento ocorreu durante uma extensão considerável.

A carga crítica é a força à qual se iniciou a falha adesiva ou coesiva do revestimento.

A questão remanescente refere-se ao facto de ser possível detectar a falha adesiva através da análise do gráfico da força de atrito, ou seja, verificar se a falha se inicia quando a força de atrito aumenta e se torna irregular.

Tabela 7 – Comportamento dos revestimentos depositados sobre aço quanto a falhas adesivas

Substrato: Aço				
Fluxo SCCM de CH ₄	Força (N)	Falha	Carga crítica de adesão (N)	Detectável
10	1	Falha coesiva	-	Não
	2	Falha adesiva local	1.05	Sim
15	1	Falha adesiva local	0.55	Sim

	2	Falha adesiva contínua	0.8	Sim
20	1	Sem falha	-	Não
	2	Falha adesiva local	1.35	Sim
25	1	Falha adesiva local	0.7	Não
	2	Falha adesiva local	0.95	Sim
30	1	Sem falha	-	Não
	2	Falha adesiva local	1.1	Sim
40	1	Falha adesiva contínua	0.65	Sim
	2	Falha adesiva contínua	0.4	Sim
50	1	Falha adesiva local	0.8	Sim
	2	Falha adesiva contínua	1.9	Sim

Tabela 8 – Comportamento dos revestimentos depositados sobre silício quanto a falhas adesivas

Substrato: Silício				
Fluxo SCCM de CH ₄	Força (N)	Falha	Carga crítica de adesão (N)	Detectável
10	1	Falha adesiva contínua	-	Não
	2	Falha adesiva contínua	-	Não
15	1	Falha adesiva contínua	0.8	Sim
	2	Falha adesiva contínua	-	Não
20	1	Sem falha	-	Não
	2	Falha adesiva contínua	-	Não
25	1	Sem falha	-	Não
	2	Falha adesiva contínua	-	Não
30	1	Sem falha	-	Não
	2	Sem falha	-	Não
40	1	Falha coesiva	-	Não
	2	Falha adesiva contínua	1.25	Sim
50	1	Falha coesiva	-	Não
	2	Falha adesiva contínua	0.8	Sim

Por observação das Tabelas 7 e 8 é possível concluir que no substrato de silício existem mais provetes onde não ocorreu falha, mas quando esta ocorreu, na sua grande maioria foi falha adesiva contínua. No caso do substrato de aço, a falha adesiva ocorreu mais vezes, mas neste caso foi mais diversificada, variando entre falha adesiva local, contínua e falha coesiva.

Outra conclusão que se retira da observação diz respeito ao facto dos provetes de aço onde não ocorreu falha se encontrarem na zona intermédia de fluxo de CH₄, neste caso os provetes de 20, 25 e 30 SCCM.

De seguida vai ser feita uma análise da distribuição de tensões de Hertz efectuada para os dois tipos de indentadores utilizados, para tentar perceber porque existe esta diferença entre os dois tipos de substrato.

4.2.1. Tensões de Hertz

Através da análise das tensões de Hertz consegue-se determinar qual a área de contacto, a pressão máxima exercida na zona de contacto, quais as tensões normais e de corte máximas e ainda a profundidade a que as mesmas ocorreram, recorrendo às seguintes equações, (Williams & Dwyer-Joyce, 2001):

$$a = \{3PR/4E\}^{1/3} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (4.3)$$

$$P_0 = 3P/2\pi a^2 \quad (4.4)$$

$$\frac{\sigma_{rr}}{P_0} = \frac{1 - 2\nu}{3} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \left\{ 1 - \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} - \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$\frac{\sigma_{\theta\theta}}{P_0} = \frac{1 - 2\nu}{3} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \left\{ 1 - \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} - 2\nu \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

$$\frac{\sigma_{zz}}{P_0} = - \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Para o cálculo da profundidade as equações são:

$$\frac{\sigma_{rr}}{P_0} = \frac{\sigma_{\theta\theta}}{P_0} = -(1 + \nu) \left\{ 1 - \left(\frac{z}{a} \right) \arctan \left(\frac{a}{z} \right) \right\} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{z^2}{a^2} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

$$\frac{\sigma_{zz}}{P_0} = - \left(1 - \frac{z^2}{a^2} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

$$\tau = \frac{1}{2} |\sigma_{zz} - \sigma_{rr}| \quad (4.10)$$

Sendo: a – Dimensão do círculo de contacto Hertziano (m)

$E_{1(2)}$ – Módulo de elasticidade do material 1 ou 2 (Pa)

E^* – Módulo de elasticidade equivalente do contacto Hertziano (Pa)

P – Força normal no contacto Hertziano (N)

P_0 – Pressão máxima no contacto Hertziano (Pa)

$R_{1(2)}$ – Raio de curvatura do indentador 1 ou 2 (m)

R – Raio de curvatura reduzida (m)

Z – Profundidade (m)

σ_i – Tensão normal na direcção i (Pa)

$\nu_{1(2)}$ – Coeficiente de Poisson do material 1 ou 2

τ – Tensão de corte (Pa)

Nas Figuras 32 e 33 estão representadas as curvas obtidas na análise das tensões de Hertz. As figuras são iguais para os dois substratos, apenas diferindo os valores devido ao raio de cada indentador.

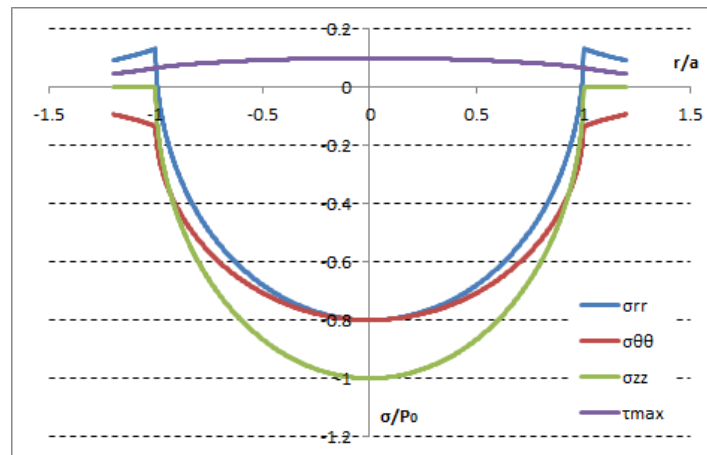


Figura 32 – Variação das tensões no plano de contacto

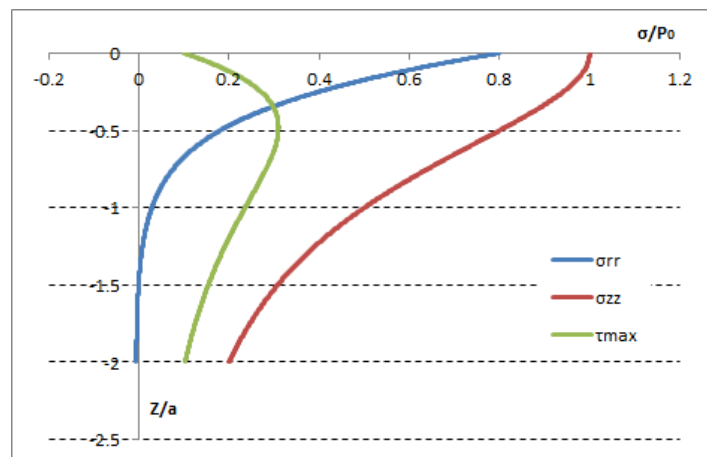


Figura 33 – Variação das tensões no eixo de contacto ao longo da profundidade

A partir destes gráficos é possível fazer uma análise completa da zona de contacto entre superfícies. As Tabelas 9 e 10 apresentam os valores das tensões calculadas.

Tabela 9 – Tensões obtidas na zona de contacto para o substrato de aço

Substrato: Aço										
R (μm)	E ₁ (GPa)	E ₂ (GPa)	ν_1	ν_2	a (μm)	P ₀ (MPa)	$\sigma_{Z\text{max}}$ (MPa)	$\sigma_{R\text{max}}$ (MPa)	τ_{max}	
									Valor (MPa)	Prof. (μm)
500	210	210	0.3	0.3	18.7	2740	2740	365	274	9.3
45	210	550	0.3	0.24	7.4	17400	17400	2310	1740	3.7

Tabela 10 – Tensões obtidas na zona de contacto para o substrato de silício

Substrato: Silício										
R (μm)	E ₁ (GPa)	E ₂ (GPa)	ν_1	ν_2	a (μm)	P ₀ (MPa)	$\sigma_{Z\text{max}}$ (MPa)	$\sigma_{R\text{max}}$ (MPa)	τ_{max}	
									Valor (MPa)	Prof. (μm)
500	164	210	0.25	0.3	19.6	2480	2480	414	311	9.8
45	164	550	0.25	0.24	7.9	15100	15100	2520	1890	3.9

Analisando os resultados pode observar-se que, apesar de os valores serem da mesma ordem de grandeza dos do substrato de aço, devido aos valores mais baixos do módulo de Young e do coeficiente de Poisson, para o silício, a área, a pressão máxima e as tensões vão ser mais baixas. Assim sendo, pode estar aqui uma explicação para o facto de nos provetes com substrato de silício existirem menos falhas adesivas, pois como a pressão máxima é inferior, a carga crítica para iniciar a falha adesiva ocorre mais tarde.

Contudo as tensões $\sigma_{R\text{max}}$ e τ_{max} são superiores no silício, aspecto que pode explicar a maior percentagem de falhas adesivas contínuas existentes, pois as tensões de corte ao serem mais elevadas levam a que o revestimento “descole” do substrato quando o indentador está a passar, devido às diferentes propriedades mecânicas existentes entre o substrato e o revestimento. Este aspecto leva ao estudo de outra hipótese para o facto de ocorrer a falha adesiva na interface entre substrato e revestimento, hipótese essa que tem por base a energia acumulada por deformação elástica.

Apesar de neste trabalho se terem utilizado forças normais baixas aquando da realização dos testes, a profundidade onde as tensões de corte são máximas encontra-se já na zona do substrato, aspecto que não é de todo desejável, pois sendo o objectivo do trabalho a caracterização dos revestimentos, todas estas tensões deviam ser aplicadas no revestimento e não no substrato.

4.2.2. Energia acumulada por deformação elástica

Quando se aplica uma força sobre um corpo este sofre primeiramente uma deformação elástica. Se a força aplicada for aumentando e se se tornar muito elevada, ocorre deformação plástica do material, fazendo com que a forma do material se altere e com que esta nunca mais recupere. Não se conhecem sistemas perfeitamente elásticos nem perfeitamente plásticos, pelo que durante um ensaio de tracção, por exemplo, a curva de tracção do material apresenta dois domínios, um elástico e outro plástico, sendo que o domínio plástico não é linear.

No entanto, existem leis físicas que permitem uma boa aproximação ao comportamento elástico e plástico dos materiais. Uma dessas leis é a lei de Hooke que relaciona a tensão aplicada a um material com a sua deformação elástica:

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (4.11)$$

Sendo: σ – Tensão (Pa)

E – Módulo de elasticidade ou módulo de Young (Pa)

ε – Deformação (m)

A partir desta equação é fácil perceber que materiais com módulos de elasticidade diferentes e sujeitos a tensões iguais vão sofrer deformações diferentes. Logo, no caso em estudo, em que temos um revestimento ligado a um substrato com diferentes propriedades mecânicas, quando se efectua o ensaio de *scratch test* a forma da distribuição das tensões provocadas pelo indentador vai ser a mesma nos dois materiais, mas, devido ao diferente módulo de elasticidade, os valores máximos das distribuições serão diferentes. Assim, ao traçar a curva tensão/deformação, vamos obter uma deformação elástica diferente nos dois materiais, sendo que o material com menor módulo de elasticidade deforma mais para iguais valores de tensão. Já a deformação plástica depende apenas da dureza do material, estando o seu comportamento dependente desta propriedade. Esta diferença entre propriedades mecânicas conduz a diferentes deformações entre o revestimento e o substrato, levando a que se fique com uma energia acumulada por deformação elástica entre os dois materiais e que pode ser um factor influente na falha adesiva entre o

revestimento e o substrato. Na Figura 34 está exemplificado graficamente o comportamento acabado de descrever para materiais elásticos perfeitamente plásticos.

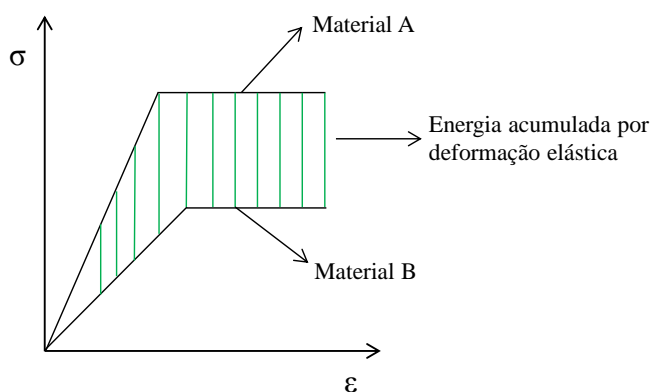


Figura 34 – Exemplificação ilustrativa da energia acumulada por deformação elástica

Apesar de tudo, esta hipótese apenas considera um de vários factores que têm influência na falha adesiva dos revestimentos. Isto porque, ao observar os resultados e comparando as propriedades mecânicas dos diferentes revestimentos com os respectivos substratos, é fácil perceber que os revestimentos que têm módulo de elasticidade mais próximo do substrato apresentam falhas adesivas, caso do 10 e 15 SCCM, enquanto revestimentos com módulo de elasticidade mais baixo e consequentemente sujeitos a valores superiores de energia acumulada por deformação plástica não apresentam falha, como é o caso do revestimento com 30 SCCM de fluxo de CH_4 .

Daqui pode retirar-se outra observação que tem a ver com o facto de, apesar da energia acumulada por deformação ser superior, os revestimentos com módulo de elasticidade mais baixo também apresentam durezas mais baixas e, portanto, aguentam melhor a deformação provocada pela passagem do indentador. Este aspecto é também uma explicação plausível, pois ao observar os resultados nota-se que onde existe menos falha adesiva é nos revestimentos que têm valores de dureza mais aproximados do substrato.

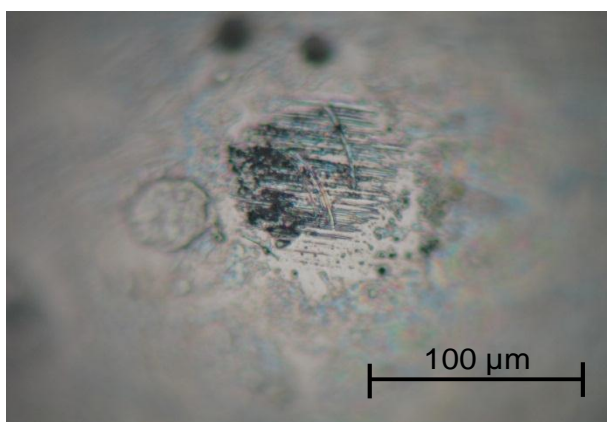
Os aspectos referidos acima não passam de hipóteses, pois não é possível isolar cada factor para saber qual a sua influência na adesão do revestimento e também não se sabe qual o papel que a composição química de cada revestimento tem na adesão. Além disso, ainda existe outro factor importante que são as tensões internas a que ficam sujeitos os revestimentos aquando da deposição e, no caso em estudo, as tensões internas não foram medidas, logo não é possível fazer comparações entre revestimentos.

4.2.3. Transferência

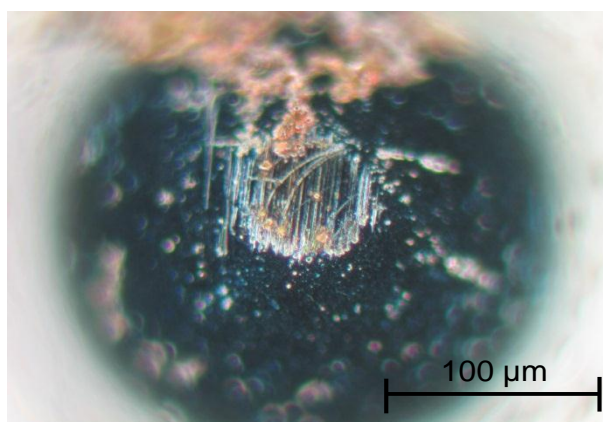
O fenómeno de transferência é um mecanismo bem conhecido actualmente e que ocorre com frequência neste tipo de revestimentos. Este fenómeno é caracterizado pela ocorrência, aquando do contacto por escorregamento entre um aço e um revestimento, de uma percentagem de material removido por desgaste que se vai depositar na face antagonista, neste caso uma esfera de aço, fazendo com que ao fim de algum tempo em escorregamento, o par tribológico seja predominantemente DLC/DLC e não DLC/Aço.

Nos testes efectuados neste trabalho, a transferência foi detectada tanto no *scratch test*, contra esfera de aço, como no teste de deslizamento alternativo, como se pode ver nas Figuras 35, 36, 37, 38, 39 e 40. No teste de *scratch* a influência da transferência no resultado final não é significativa, pois no máximo efectuaram-se 5 passagens e como o curso é pequeno não ocorreu grande desgaste nos provetes de teste. Quanto ao teste de deslizamento alternativo, aí já é perceptível a influência da transferência, pois em todos os gráficos, independentemente do substrato, é possível observar que a força de atrito aumenta nos minutos iniciais, atingindo um pico máximo e começando a descer progressivamente a partir daí. Este comportamento pode ser devido à transferência entre o indentador e o revestimento. O aumento e diminuição súbitos do atrito que ocorrem em alguns casos, como por exemplo nos 25 SCCM de fluxo de CH_4 , em que a força de atrito desce repentinamente e volta a subir para os valores normais, também podem ser explicados devido à remoção súbita do material transferido e à sua progressiva reposição.

Substrato: Silício



Substrato: Aço

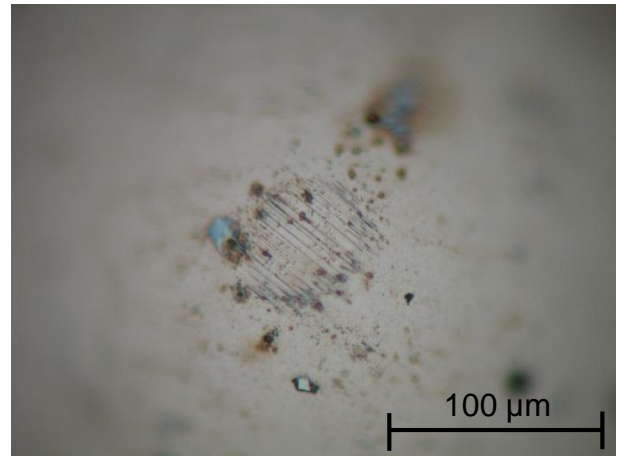


10 SCCM_ CH_4

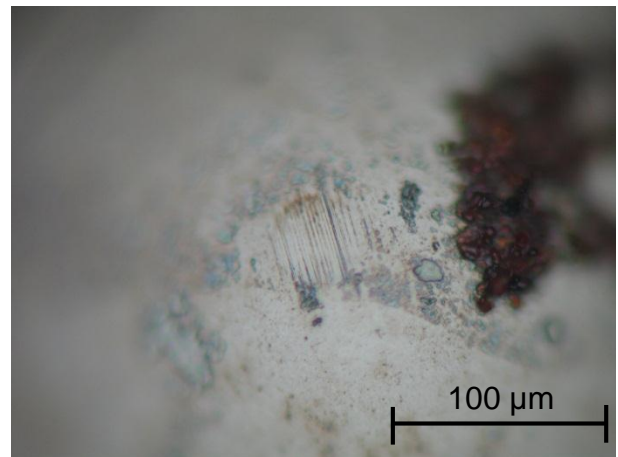
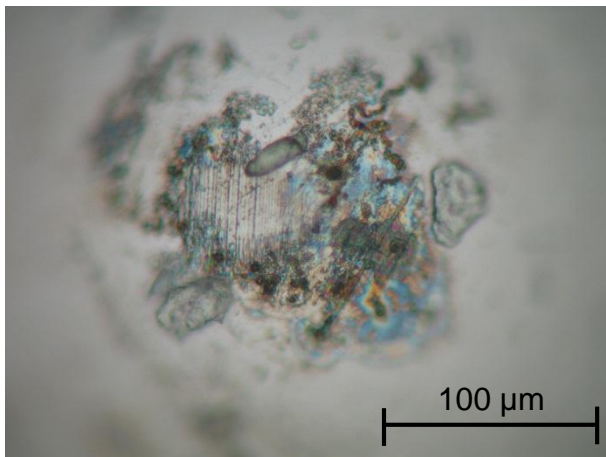
Figura 35 – Transferência observada no indentador esférico com 1mm de diâmetro para revestimentos depositados com 10 SCCM de CH_4

Substrato: Silício

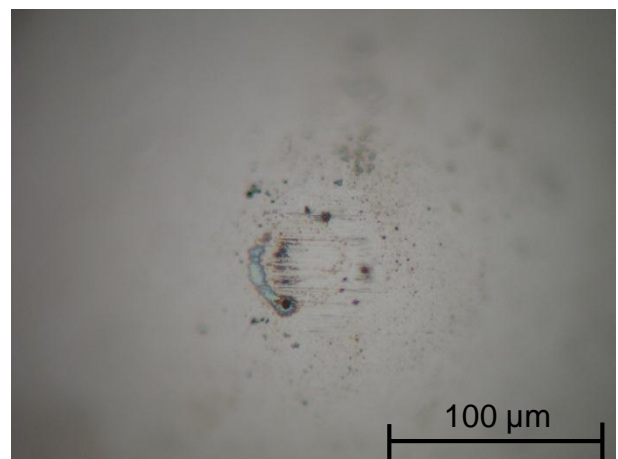
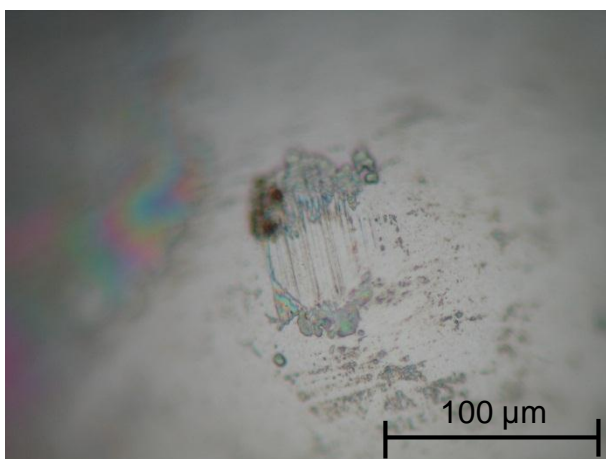
Substrato: Aço



15 SCCM_CH₄



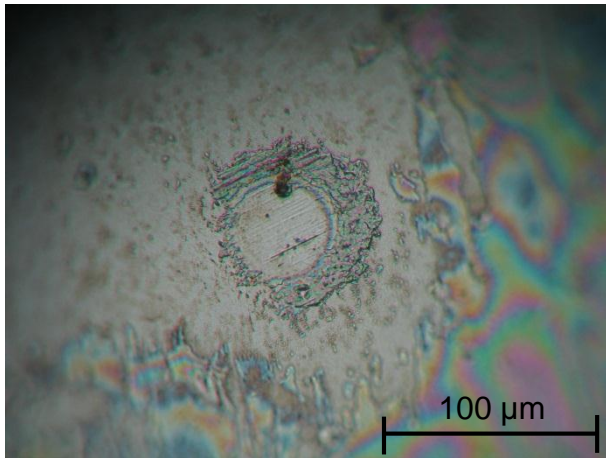
20 SCCM_CH₄



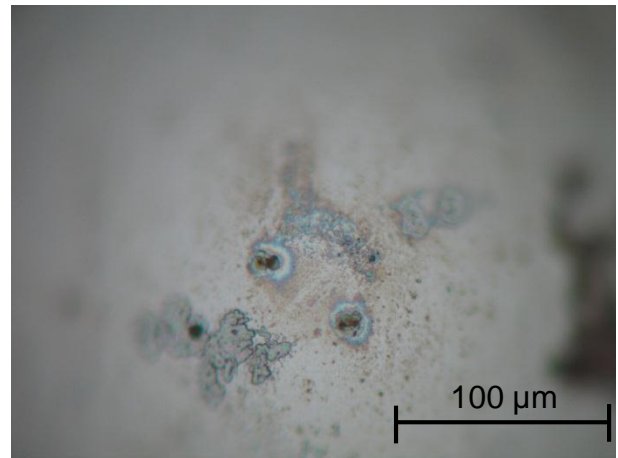
25 SCCM_CH₄

Figura 36 – Transferência observada no indentador esférico com 1mm de diâmetro para revestimentos depositados com 15, 20 e 25 SCCM de CH₄

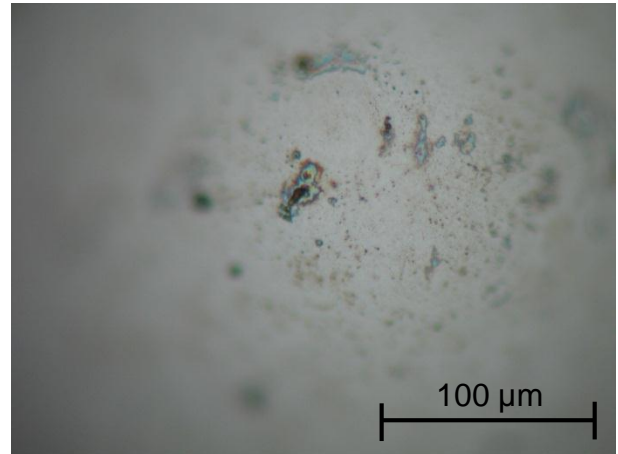
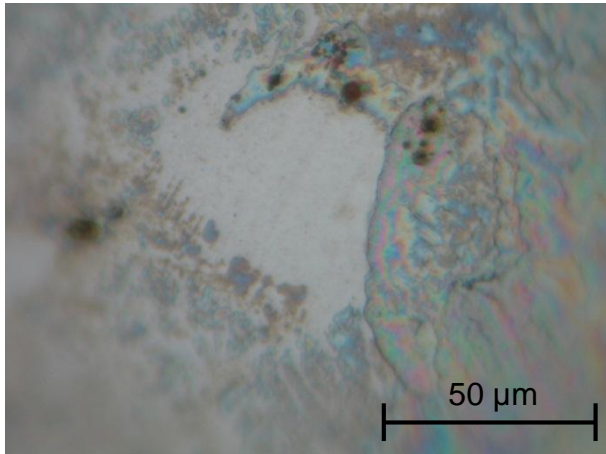
Substrato: Silício



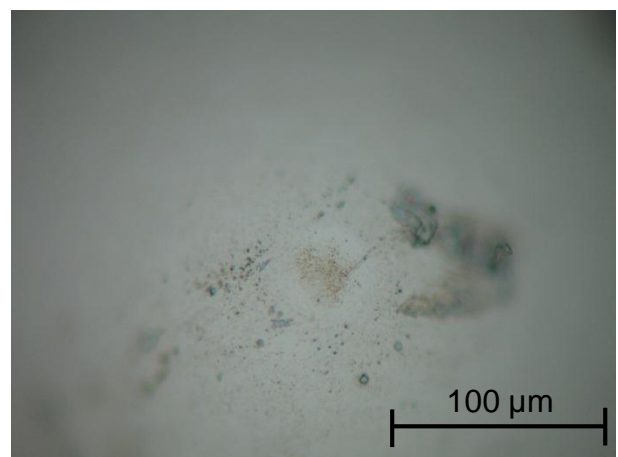
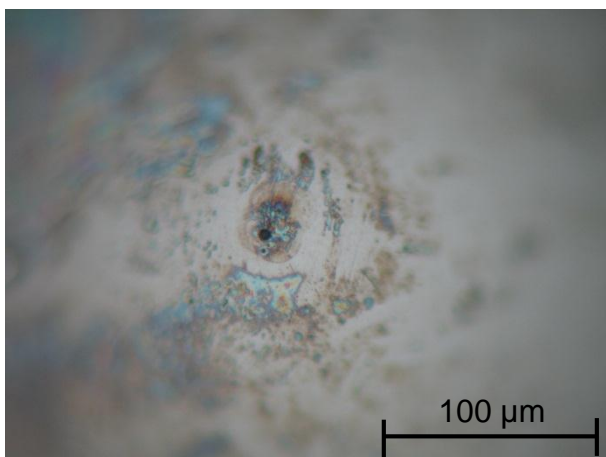
Substrato: Aço



30 SCCM_CH₄



40 SCCM_CH₄

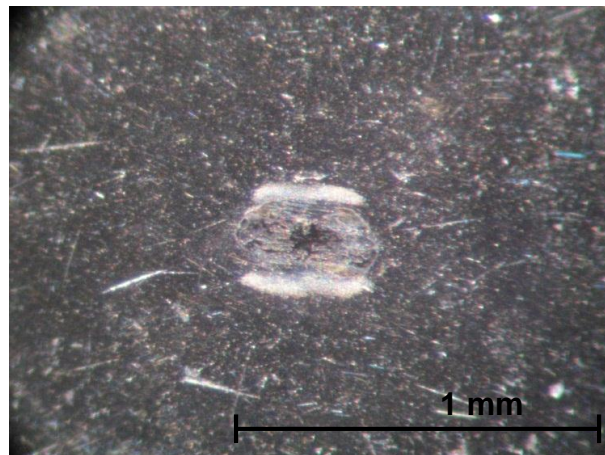
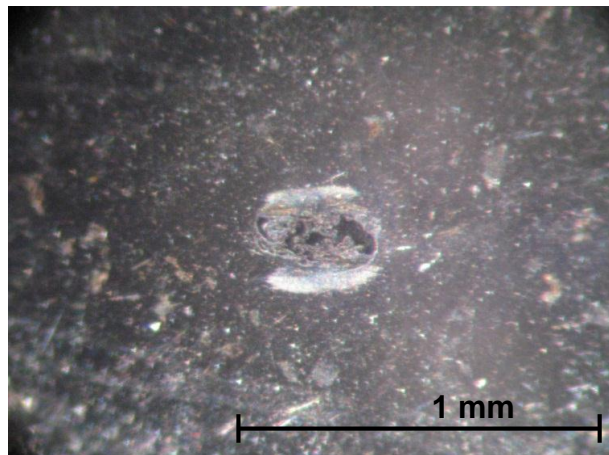


50 SCCM_CH₄

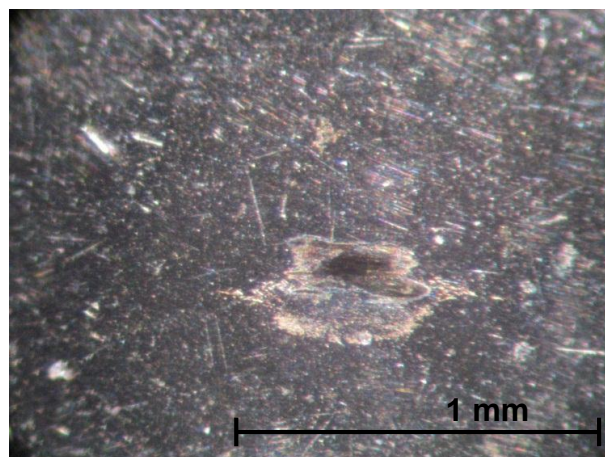
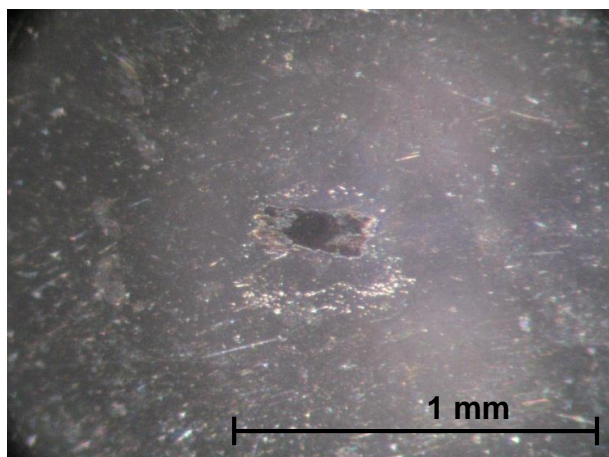
Figura 37 – Transferência observada no indentador esférico com 1mm de diâmetro para revestimentos depositados com 30, 40 e 50 SCCM de CH₄

Substrato: Silício

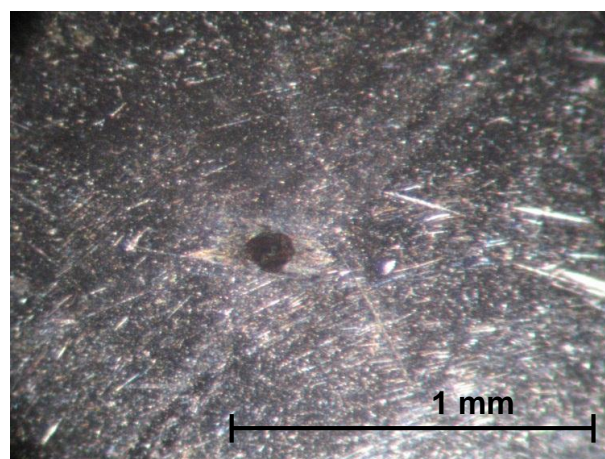
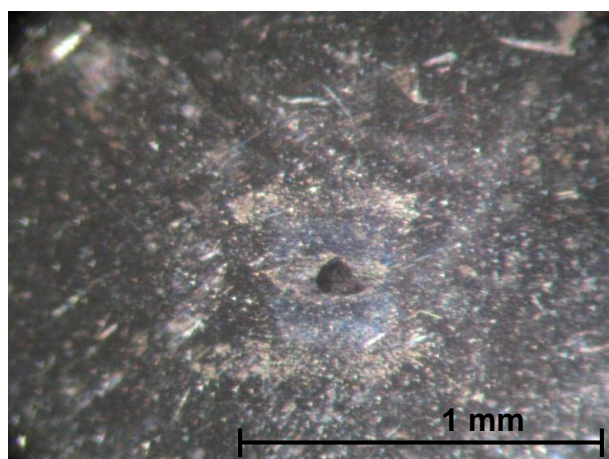
Substrato: Aço



10 SCCM_CH₄



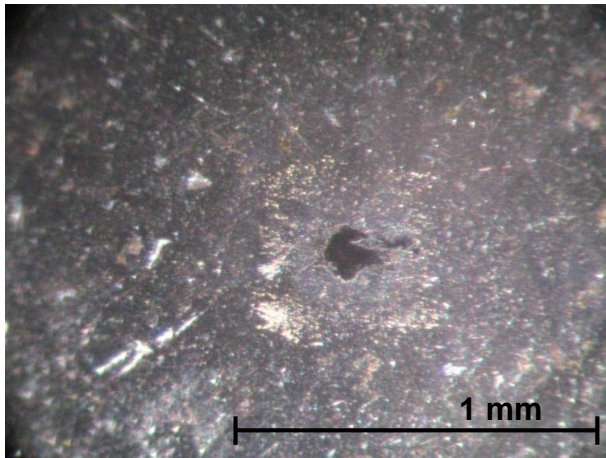
15 SCCM_CH₄



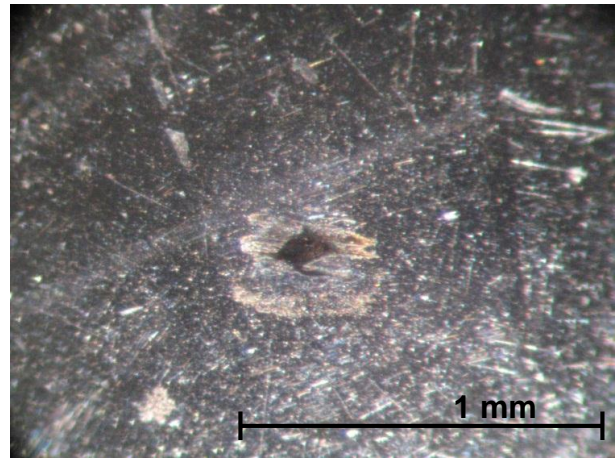
20 SCCM_CH₄

Figura 38 – Transferência observada no indentedor esférico com 10mm de diâmetro para revestimentos depositados com 10, 15 e 20 SCCM de CH₄

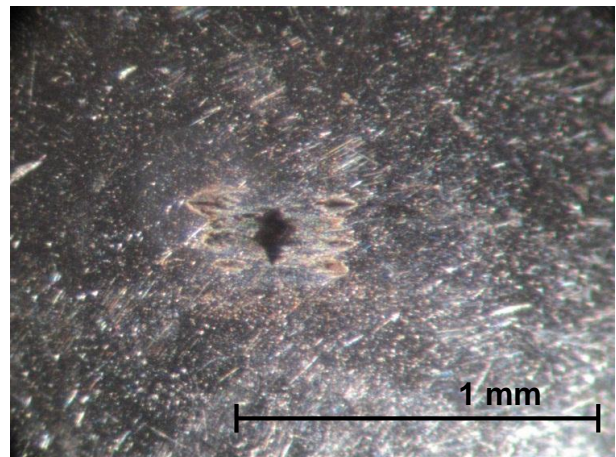
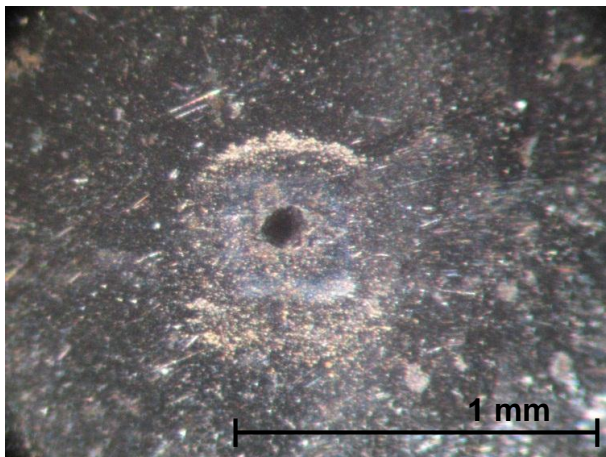
Substrato: Silício



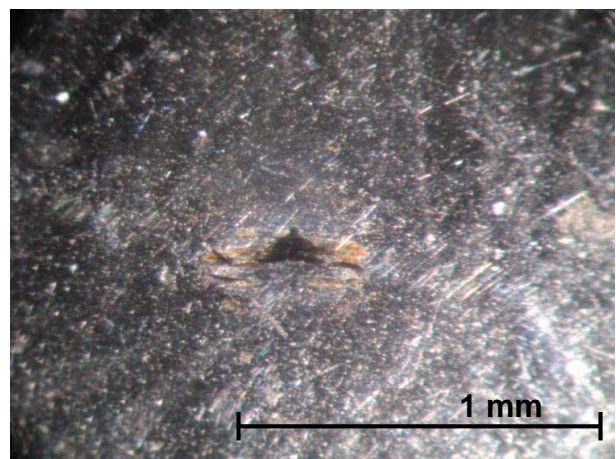
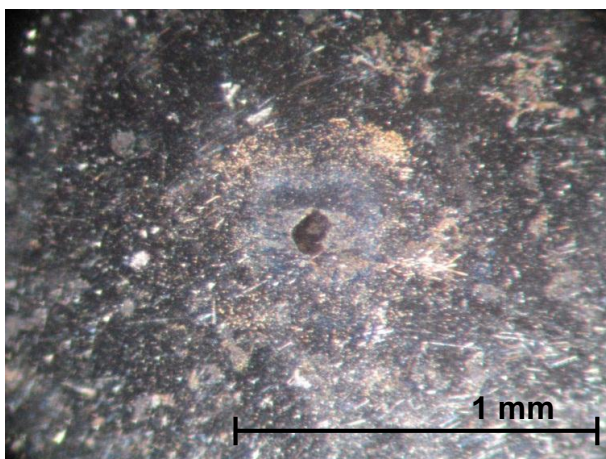
Substrato: Aço



25 SCCM_CH₄



30 SCCM_CH₄



40 SCCM_CH₄

Figura 39 – Transferência observada no indentedor esférico com 10mm de diâmetro para revestimentos depositados com 25, 30 e 40 SCCM de CH₄

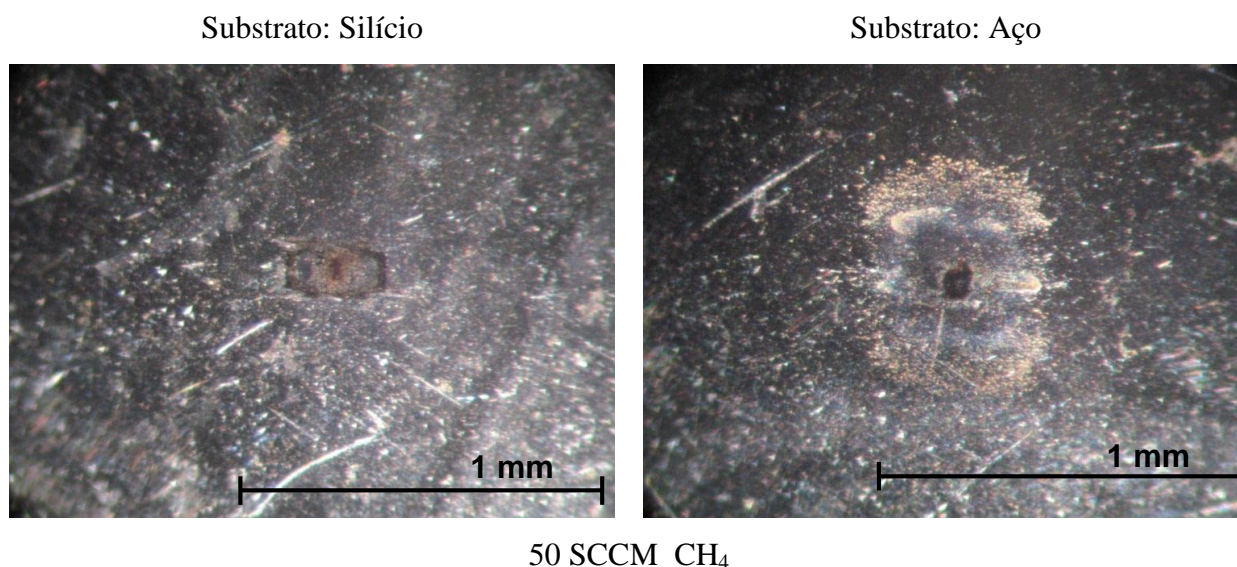


Figura 40 – Transferência observada no indentedor esférico com 10mm de diâmetro para revestimentos depositados com 50 SCCM de CH₄

Pelas observações feitas ao microscópio óptico conclui-se que a camada de transferência é maior nos provetes onde os revestimentos foram depositados com um fluxo de CH₄ inferior, indo decrescendo progressivamente à medida que o fluxo de CH₄ aumentou. A conclusão é igual para os dois testes, *Scratch* e deslizamento alternativo, observando-se o mesmo comportamento em ambos os casos.

No Anexo B, para os provetes com substrato de aço, são mostrados os perfis obtidos transversalmente aos vários riscos produzidos por *scratch* junto com as respectivas fotos. Ao observar estas imagens nota-se que a profundidade obtida no perfilómetro também é um indicador da falha adesiva que ocorreu nos revestimentos, pois nestes casos a profundidade medida é igual à espessura do revestimento

5. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como principal objectivo o estudo tribológico de revestimentos DLC depositados com diferentes fluxos de metano. Como tal, a caracterização tribológica incidiu sobre dois testes principais, o *scratch test* e o deslizamento alternativo, ambas técnicas de caracterização destrutiva.

A partir destas técnicas foi possível obter as conclusões que são referidas mais à frente. Com a técnica de *scratch test* determinou-se o coeficiente de atrito dos vários provetes e determinou-se o comportamento adesivo dos revestimentos. Quando o *scratch test* foi efectuado com um indentador esférico de maior diâmetro permitiu determinar o comportamento do atrito durante várias passagens e determinar a ocorrência de transferência do revestimento para o indentador.

Já no que ao ensaio de deslizamento alternativo diz respeito, este permitiu tirar conclusões acerca do comportamento do atrito quando em contacto durante um elevado número de ciclos, permitindo também estudar a taxa de desgaste produzida em cada provete no fim de vários ciclos de escorregamento.

Apesar de todos os testes efectuados ainda ficaram muitas perguntas sem resposta. Para melhor compreender o comportamento destes revestimentos seria necessário fazer mais alguns testes para tentar comparar os resultados obtidos com outros já feitos. Para complementar este trabalho seria necessário realizar uma análise de tensões internas de maneira a tentar perceber a influência destas na adesão dos revestimentos. O facto de o substrato de aço ter tido um pior comportamento a nível adesivo deve-se muito provavelmente às tensões internas de compressão, que são maiores no aço do que no silício. Neste trabalho não é possível provar se o aspecto referido anteriormente é verdade, pois como já dito as tensões internas não foram medidas, mas de acordo com outros estudos as tensões internas de compressão são superiores no aço. Também uma análise à camada intermédia de cromo usada nos dois substratos seria interessante, pois não se sabe qual o comportamento desta por si só ao nível adesivo.

Assim, a caracterização efectuada no âmbito desta dissertação permitiu tirar as seguintes conclusões:

1. O Substrato de Silício permite melhores resultados a nível adesivo e do coeficiente de atrito.
2. A taxa de desgaste, como era previsível, é menor nos revestimentos mais duros, 10 e 15 SCCM de CH₄, aumentando progressivamente conforme aumenta o fluxo de CH₄.
3. O fenómeno de transferência apresenta um comportamento oposto ao referido anteriormente. Para revestimentos depositados com menor fluxo de CH₄ a camada de transferência é maior, decrescendo progressivamente à medida que esta percentagem aumenta.
4. O revestimento que apresenta o melhor comportamento geral é do de 30 SCCM de CH₄, pois apesar de não ser o melhor em nenhum dos testes apresenta um comportamento bom em todos os parâmetros estudados, sendo por isso o mais polivalente.

6. BIBLIOGRAFIA

- ASTM, G 133-95. (2002). *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*.
- BS EN, 1071-3. (2002). *Advanced technical ceramics – Methods of test for ceramic coatings – Part 3: Determination of adhesive and other mechanical failure modes by a scratch test*.
- Cavaleiro, A. (s.d.). *Comunicação privada*.
- Donnet, C., & Erdemir, A. (2008). Diamond-Like Carbon Films: A Historical Overview . In C. Donnet, & A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* (pp. 1-10). Springer.
- Donnet, C., & Erdemir, A. (2008). *Tribology of Diamond-Like Carbon Films - Fundamentals and applications* . Springer.
- Instruments, C. (2012). Obtido em 20 de Fevereiro de 2012, de Web site da CSM Instruments: <http://www.csm-instruments.com/en/Catalogs>
- MatWeb. (s.d.). Obtido de MatWeb:
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=7d1b56e9e0c54ac5bb9cd433a0991e27>
- Moura e Silva, C. W., Branco, J. R., & Cavaleiro, A. (2009). How can H content influence the tribological behaviour of W-containing. *Solid State Sciences*.
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon . *Materials Science and Engineering* , 131-133.
- Ronkainen, H., & Holmberg, K. (2008). Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings. In C. Donnet, & A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. (pp. 155-196). Springer.
- Sánchez-López, J. C., & Fernández, A. (2008). Doping and alloying Effects on DLC Coatings. In C. Donnet, & A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications* (pp. 311-338). Springer.
- Wikipédia. (s.d.). Obtido de Wikipédia: <http://pt.wikipedia.org/wiki/A%C3%A7o>

Williams, J. A., & Dwyer-Joyce, R. S. (2001). Contact Between Solid Surfaces. In B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook: Volume One* (pp. 121-137). CRC Press LLC.

7. ANEXO A

7.1. Tribómetro para ensaios de escorregamento

Os ensaios de atrito e desgaste alternativo foram efectuados no equipamento representado na Figura 41. Este equipamento foi construído no Departamento de Engenharia Mecânica, tendo como base um torno mecânico que foi alterado para seguir a norma ASTM G133 – 95. (2002).

Esta consiste num contacto de cilindros cruzados, em que o cilindro de contra prova se encontra em repouso e o eixo a ensaiar desloca-se com um movimento linear paralelo ao cilindro em repouso, sendo que a amplitude de movimento é de 2.35 mm. Este movimento é aplicado por um rolamento e um veio excêntrico, acoplado ao torno, que permite uma ampla gama de rotações. A força normal é aplicada através de um sistema de mola e porca, e é determinada com elevada precisão através de uma célula de carga e um sistema de medição de uma balança. A força de atrito entre os dois corpos em contacto é medida por uma célula de carga e uma placa de aquisição de dados ligada a um computador. O sistema que permite à célula de carga medir a força de atrito é composto por uma calha de rolamentos na base do suporte do cilindro de contra prova. Assim permite o deslocamento na direcção do movimento do eixo a ensaiar, e como a célula de carga se encontra imóvel, a força que o eixo a ensaiar exerce sobre o cilindro de contra prova (força de atrito) é registada pela mesma.

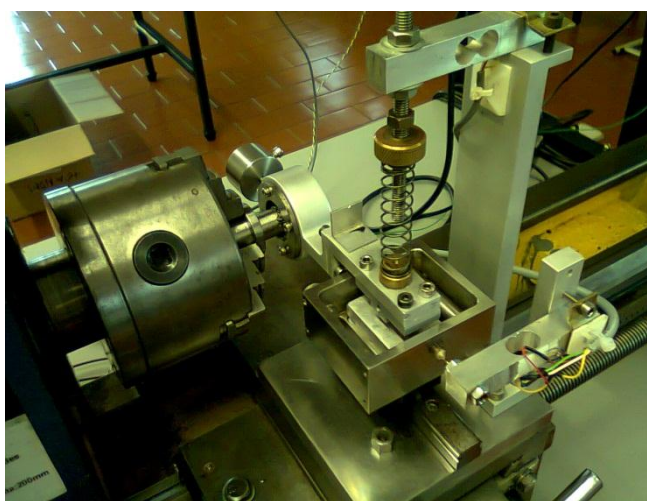


Figura 41 – Montagem para ensaios de deslizamento alternativo

7.2. Microscópios ópticos

Para efectuar as observações dos ensaios de escorregamento e scratch foi utilizado um microscópio óptico Nikon Stereo Photo SMZ – 10 com uma máquina fotográfica Cannon PowerShot A620, a partir da qual se obtiveram algumas das fotografias apresentadas neste trabalho. A iluminação é adicionada por fibra óptica através de um equipamento VOLPI Intralux 500, Figura 42.



Figura 42 – Microscópio óptico Nikon

Devido ao facto de este microscópio não ter uma grande capacidade de ampliação (160x) foi necessário recorrer a outro microscópio mais potente, apresentado na Figura 43. Este microscópio óptico Zeiss modelo *Axiotech* permite ampliações de 50, 100, 200, 500 e 1000x. Este microscópio está ligado a uma máquina fotográfica Canon Powershot G5 que por sua vez se encontra ligada a um computador a partir do qual se obtêm as fotografias.



Figura 43 – Microscópio óptico Zeiss

7.3. Microscópio electrónico de varrimento

A análise da morfologia dos revestimentos e dos mecanismos de desgaste nos mesmos foram analisados com recurso a um microscópio electrónico de varrimento, Philips® XL30 TMP, Figura 44. Possui uma resolução máxima de $3,5 \times 10^{-9}$ m, e análise por espectrometria de dispersão de energia (EDS) EDAX – Genesis XM2.



Figura 44 – Microscópio electrónico de varrimento

7.4. Medidor de dureza

As medições da dureza dos substratos foram tomadas com o auxílio de um medidor de durezas, ou Durómetro, da marca Struers Duramin, Figura 45. Possui uma resolução máxima de $0,01 \mu\text{m}$ e efectua medições em Vickers, Knoop, Brinell e Rockwell. Efectua

medições de micro e macro – dureza, com intervalo de carga aplicada de 10 – 2000 gf. O período de medição demora 15 segundos e tem sistema automático de intercâmbio de cargas. O posicionamento das amostras é controlado por uma mesa de medição micrométrica com dois graus de liberdade.



Figura 45 – Durómetro

7.5. Medição da rugosidade

A obtenção dos perfis de rugosidade foi feita através do uso de um medidor de rugosidade portátil da marca Mitutoyo, modelo Surftest- SJ-500/P Series 178, Figura 46. Possui uma distância de medição de 50 mm, a escala varia entre 800 μ m, 80 μ m e 8 μ m e possui um controlador ligado a um computador com a respectiva interface. Esta unidade permite a medição em componentes com dimensões muito reduzidas.



Figura 46 – Medidor de rugosidade

7.6. Equipamento para efectuar Scratch test

Os ensaios de scratch test foram efectuados com recurso a um equipamento CNC, com um programa específico. Este equipamento, da marca Mikron VCE 500, ver Figura 47, é um equipamento de maquinagem com três eixos. A este equipamento ligou-se uma célula de carga, que registou a força normal e força de atrito, e uma ponteira onde foi inserido o indentador de WC, com uma mola trapezoidal, ver Figura 48.



Figura 47 – Máquina CNC

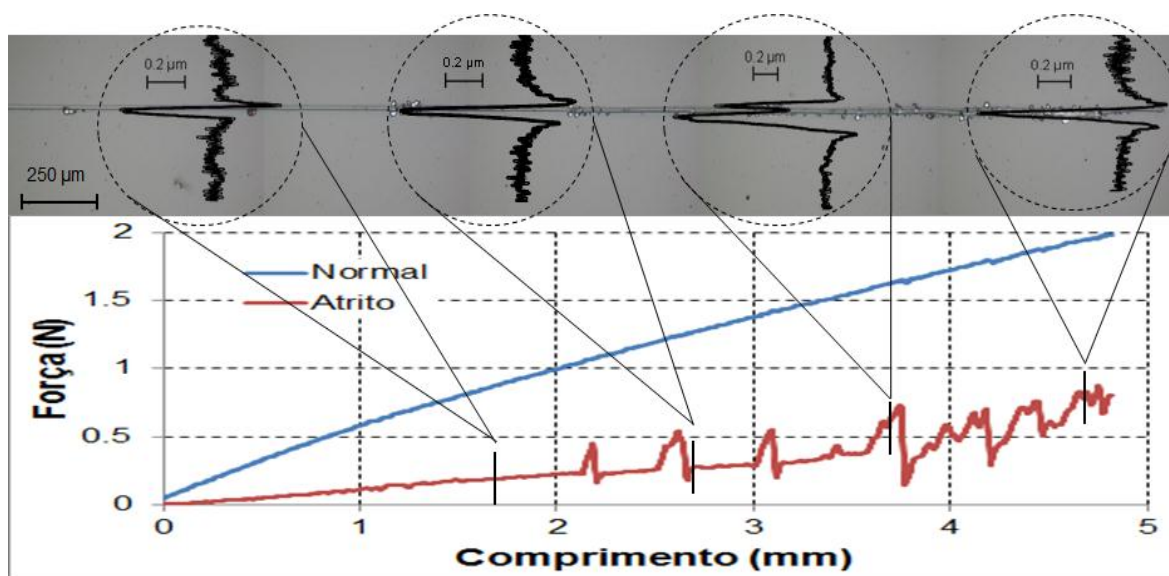


Figura 48 – Célula de carga e ponteira de suporte do indentador

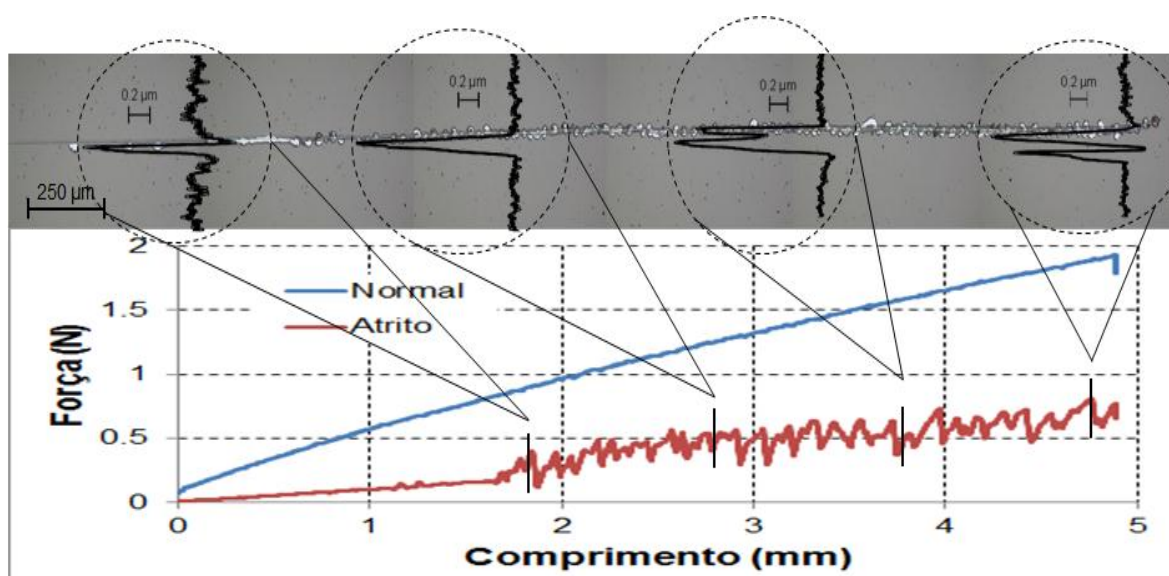
8. ANEXO B

Neste anexo são mostradas as fotografias tiradas aos riscos efectuados nos revestimentos depositados em substrato de aço e também os respectivos perfis medidos e o local ao qual dizem respeito.

Substrato: Aço



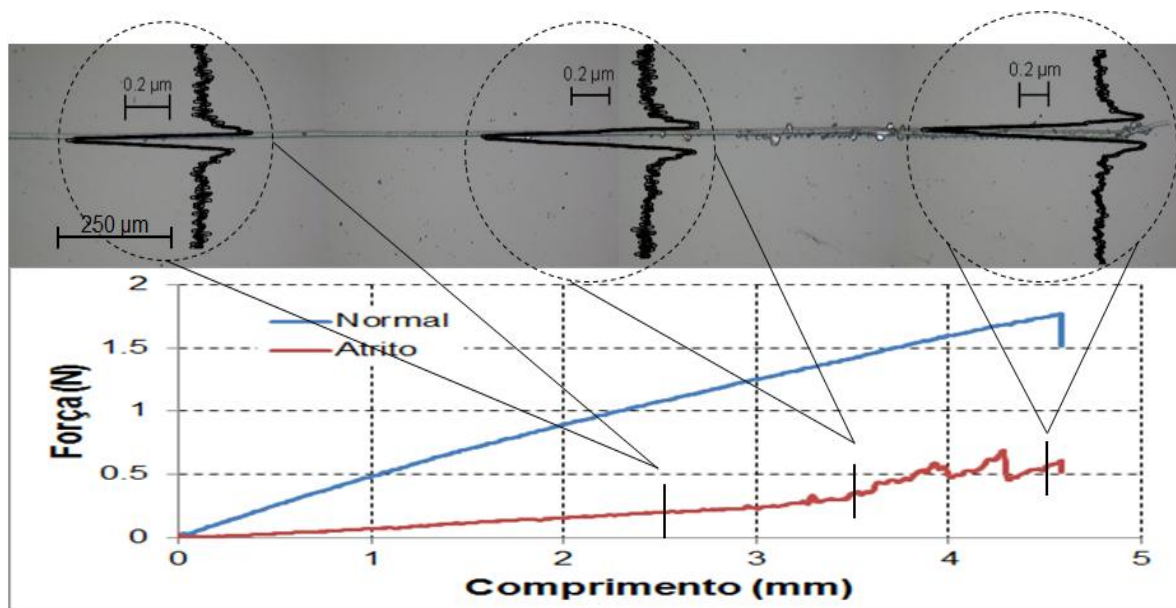
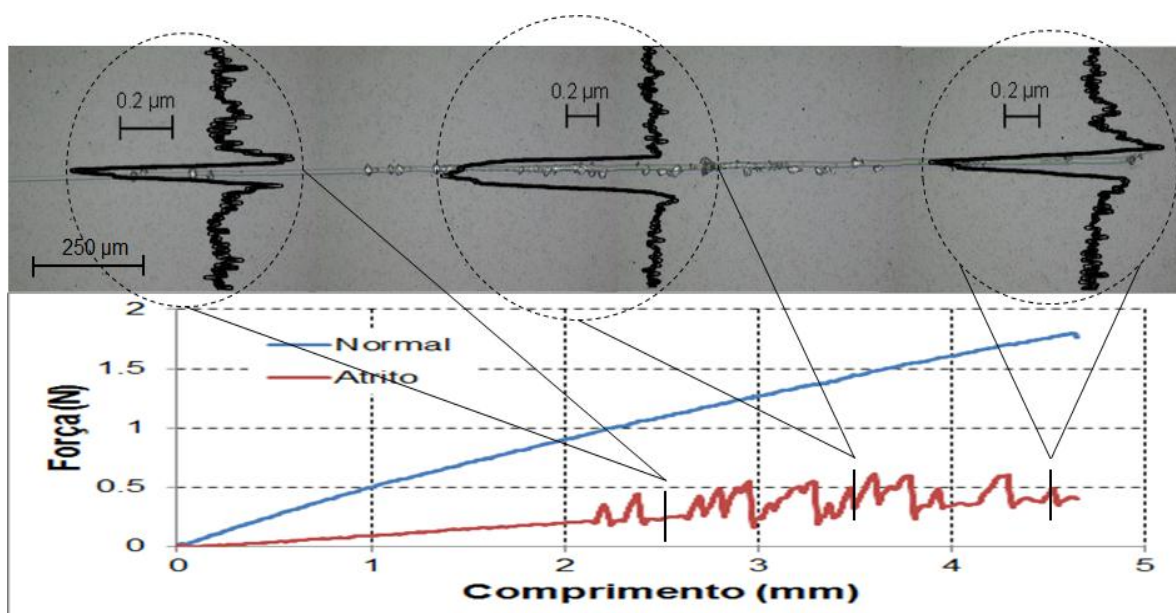
10 SCCM_{CH4}



15 SCCM_{CH4}

Figura 49 – Fotos tiradas aos *scratch* de 2 N para os revestimentos com 10 e 15 SCCM de CH₄

Substrato: Aço

20 SCCM_{CH4}25 SCCM_{CH4}Figura 50 – Fotos tiradas aos *scratch* de 2 N para os revestimentos com 20 e 25 SCCM de CH₄

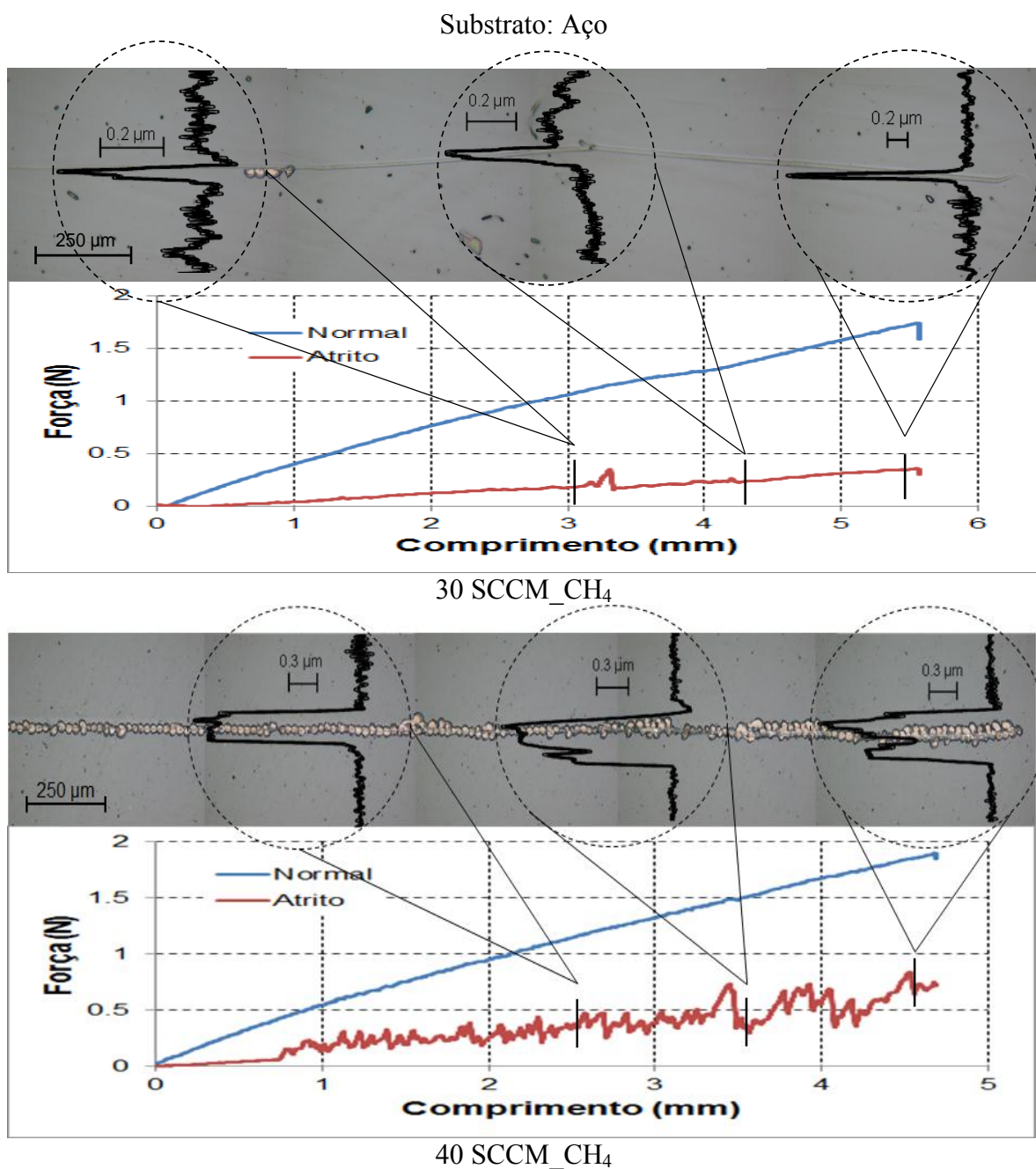
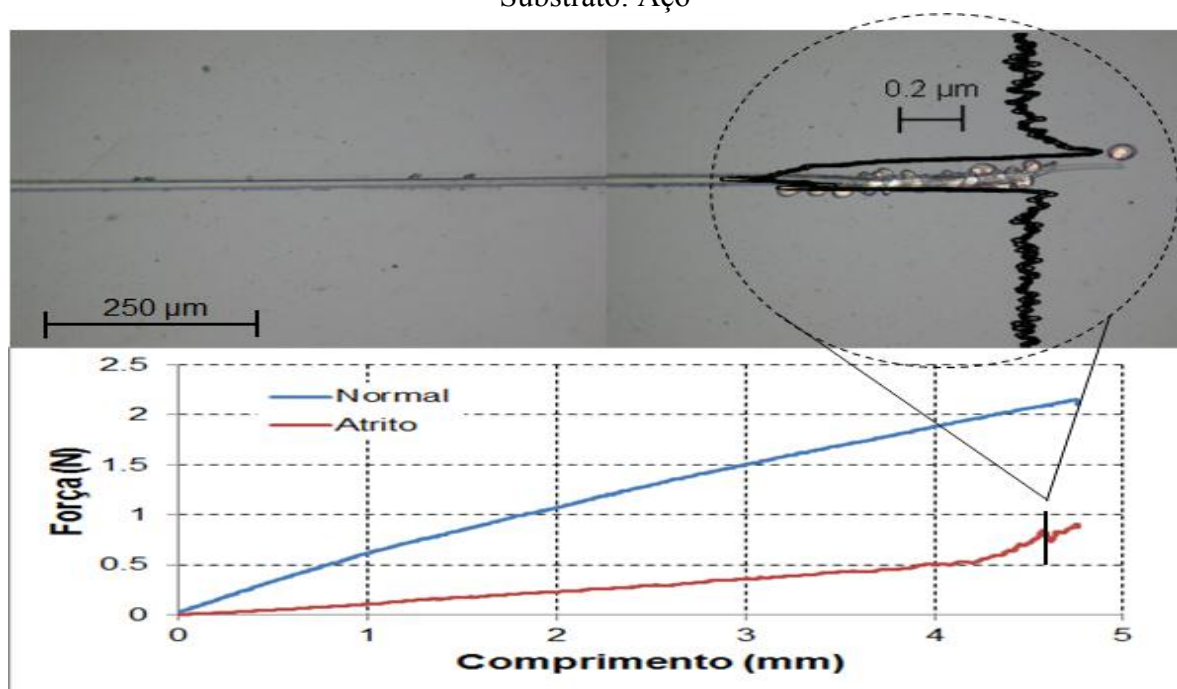


Figura 51 – Fotos tiradas aos *scratch* de 2 N para os revestimentos com 30 e 40 SCCM de CH₄

Substrato: Aço

50 SCCM_CH₄Figura 52 – Fotos tiradas aos *scratch* de 2 N para os revestimentos com 50 SCCM de CH₄

9. ANEXO C

Na Figura 53 estão os perfis de rugosidade medidos após o teste de deslizamento alternativo nos diferentes revestimentos testados. Desta maneira é possível determinar qual a profundidade da cratera de desgaste derivada do deslizamento entre a esfera de aço e o revestimento.

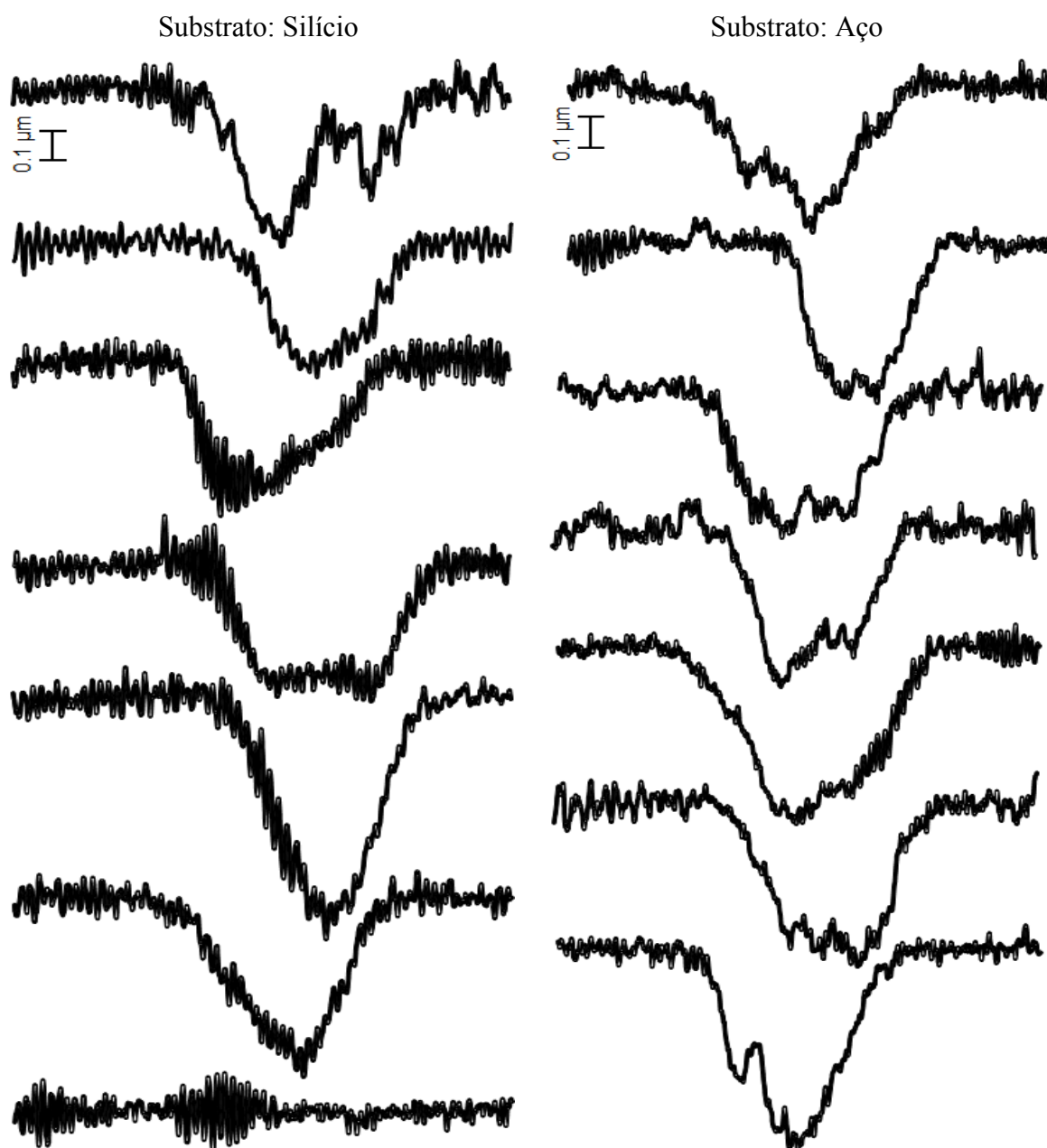


Figura 53 – Comparação entre perfis de desgaste para os diferentes revestimentos testados

Os perfis estão ordenados de cima para baixo, iniciando-se nos 10 SCCM de CH₄ e acabando nos 50 SCCM de CH₄.