

**UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE
MATERIAIS E CATÁLISE**

TARCÍSIO ANTÔNIO

**RECROBRIMENTO COM FILME DE CARBONO SOBRE ROLOS
CILÍNDRICOS DE ROLAMENTOS**

São José dos Campos, SP

2016

TARCÍSIO ANTÔNIO

**RECROBRIMENTO COM FILME DE CARBONO SOBRE ROLOS
CILÍNDRICOS DE ROLAMENTOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais e Catálise, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Processamento de Materiais e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa.

Co-orientador: Profa. Dra. Lúcia Vieira Santos

São José dos Campos, SP

2016

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Antônio, Tarcísio

RECROBRIMENTO COM FILME DE CARBONO SOBRE ROLOS CILÍNDRICOS DE ROLAMENTOS / Tarcísio Antônio; orientador, Rodrigo Sávio Pessoa; co-orientador Lúcia Vieira. - São José dos Campos, SP, 2016.

81 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. PECVD. 3. plasma. 4. carbono. 5. fricção. I. Pessoa, Rodrigo Sávio, orient. II. Vieira, Lúcia, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. IV. Título.

Eu, Tarcísio Antônio, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 26 de Outubro de 2016.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 29, 02, 2016

TARCISIO ANTONIO

“RECOBRIMENTO COM FILME DE CARBONO SOBRE ROLOS CILÍNDRICOS DE ROLAMENTO.”

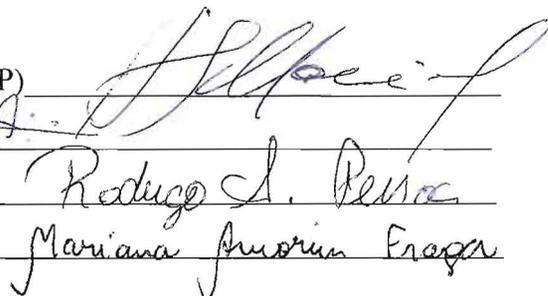
Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processamento de Materiais e Catálise, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. **HOMERO SANTIAGO MACIEL** (UNIVAP)

Profª. Dra. **LUCIA VIEIRA** (UNIVAP)

Prof. Dr. **RODRIGO SÁVIO PESSOA** (UNIVAP)

Profª. Dra. **MARIANA AMORIM FRAGA** (INPE)



Profª. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa

Diretor do IP&D – UniVap

São José dos Campos, 29 de fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha existência, e por iluminar meus caminhos.

A todos aqueles que colaboraram no desempenho deste trabalho, bem como do desenvolvimento desta área de conhecimento direta ou indiretamente.

À minha família e em especial esposa e filhos pelo grande apoio e companheirismo em todas as horas, bem como na credibilidade depositada em minha capacidade de superar os desafios para a realização deste projeto.

Ao Professor Dr. Rodrigo Sávio Pessoa por colaborar com a realização deste trabalho e aos demais professores e colegas que além de transmitirem seus conhecimentos tiveram importante participação na execução deste trabalho.

Aos colegas (Polyana Radi, Jhonatan Lima, Fernanda Lucas, Felipe Miranda) e demais pessoas do laboratório de plasma, pela ajuda nas informações disciplinares e técnicas, nos experimentos, nos estudos e incentivos.

À empresa VTX Desenvolvimento Tecnológico LTDA EPP e aos meus colegas da empresa (Turbomachine) onde trabalho, pela colaboração e flexibilização de horários cedidos do meu horário de trabalho, o que muito me ajudou na realização deste projeto.

DEDICATÓRIA

À minha família:

Esposa Saleti Rangel e meus filhos: Tarcisio Rangel e César Rangel, pelo incentivo e apoio para que eu chegasse a este objetivo.

“O homem sábio é aquele que controla a mente e purifica o coração, preenchendo-o com bons pensamentos”.

(Sathya Sai Baba)

RECROBRIMENTO COM FILME DE CARBONO SOBRE ROLOS CILÍNDRICOS DE ROLAMENTOS

RESUMO: Devido aos revestimentos de carbono, como o diamante tipo amorfo (DLC – do inglês *Diamond-Like Carbon*), apresentarem funções protetoras com boas propriedades como a elevada dureza, resistência ao desgaste e com baixo coeficiente de atrito e inércia química, tornou-se interessante seu uso como lubrificante sólido em elementos de máquinas visando a melhoria do tempo de vida útil. Este trabalho consistiu em estudar as propriedades estruturais, químicas e superficiais do recobrimento baseado em DLC e grafite depositados sobre rolos cilíndricos de rolamentos fabricados em aço SAE 52100. Os filmes foram sintetizados por processo a plasma tipo PECVD (do inglês – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Este plasma foi gerado por fonte DC pulsada em eletrodo tipo catodo oco utilizando os gases metano e argônio. Por meio desta técnica, os rolamentos foram recobertos uniformemente por filmes de DLC ou grafite, demonstrando a viabilidade da técnica para deposição tridimensional. Foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica e Varredura e esclerometria para análise das propriedades físicas, químicas, morfológicas e tribológicas dos recobrimentos. Analisando os espectros de difração de raios-X foi observado a formação de filmes grafíticos. Através do ensaios tribológicos, foi possível observar que os recobrimentos apresentaram baixo coeficiente de atrito, porém alguns possuem baixa resistência mecânica, como o grafítico. Estas propriedades mostram-se relevantes para aplicação em rolamentos de motores.

Palavras-chave: PECVD. Plasma. Carbono. Rolamento. Fricção.

COATINGS OF CARBON FILMS ON CYLINDRICAL ROLLS APPLIED IN BEARINGS

ABSTRACT: Due to the carbon coatings such as Diamond-Like Carbon present protective functions with good properties such as high hardness, wear resistance, low coefficient of friction and chemical inertness, it has become interesting their use as a solid lubricant for machine elements in order to improve the lifetime. This work study the structural, chemical and surface properties of the coating of DLC and graphit on cylindrical bearings made of steel coils SAE 52100. The films were synthesized by plasma process type PECVD (English - plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). This plasma was generated by DC pulsed source in hollow cathode type electrode using a methane and argon. Through this technique, the bearings were evenly covered DLC films or graphite, demonstrating the feasibility of three dimensional deposition technique. X-ray diffraction, Raman spectroscopy, electron microscopy and scanning and sclerometry technique were used for analysis of physical, chemical, morphological and tribological of the carbon-based coatings. Analyzing the X-ray diffraction spectra was observed the formation of graphitic films. Through the tribological tests, it was observed that the coatings had low coefficient of friction, but some have low mechanical strength, such as graphitic. These material properties shown relevant for application in engine bearings.

Keywords: PECVD. Plasma. Carbon. Bearing. Friction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Índice de falhas em motores assíncronos.....	19
Figura 2: (A) Rolamento com falha causada pela deficiência na lubrificação (Braskem/Triunfo, 2007 apud Trevisan, 2010), (B) Rolamento com falha causada por contaminação do lubrificante com água.....	20
Figura 3: (A) Projeto do rolamento de Leonardo da Vinci, (B) Projeto criado em computador, baseado no desenho e diagrama de Da Vinci, (C) Mecanismo de Da Vinci reinventado no século XVIII, eixo equipado com anel de esferas rolando nas ranhuras de seção transversal semicircular.....	21
Figura 4: (A) Rolamento rígido de esferas, (B) Rolamentos de rolos cilíndricos de fileira única.....	23
Figura 5: (a) e (b) contatos conforme entre superfícies, (c) e (d) contatos não conformes entre superfícies.....	31
Figura 6: Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste.....	32
Figura 7: Esquemas de vários tipos de deposição para DLC.....	36
Figura 8: Modelo adaptado de Robertson, descrição esquemática dos componentes do processo de crescimento de filmes a-C:H.....	38
Figura 9: Potencial de um catodo oco de PECVD na região luminescente.....	39
Figura 10: Mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura), distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura).....	41
Figura 11: Representação esquemática do efeito de catodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (a) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 460 V (b).....	42
Figura 12: Processos que ocorrem durante o efeito catodo oco.....	43
Figura 13: Ligação de estados eletrônicos de hibridização sp ³ , sp ² e sp ¹	44
Figura 14: Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono.....	45
Figura 15: Representação da ligação sp ³ do CH ₄ (metano).....	45
Figura 16: Representação da ligação sp ² do C ₂ H ₂ (eteno).....	46
Figura 17: Representação da ligação sp ¹	46
Figura 18: “Diagrama de fases ternária”.....	47
Figura 19: Representação gráfica do sistema de cátodo oco instalado no reator.....	50
Figura 20: Reator automatizado PECVD NPE-4000 NAN—MASTER.....	51
Figura 21: Esquema representativo raios-X incidentes nos planos cristalinos de distância interplanar “d”, paralela a uma face do cristal.....	55
Figura 22: Microscópio eletrônico de varredura do IP&D/Univap.....	57
Figura 23: Efeito de espalhamento Raman.....	58
Figura 24: Espectro Raman de um filme de a-C:H obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano e V _b = -350 V.....	58
Figura 25: Diagrama de um teste de aderência (scratch test) no teste de riscamento.....	60

Figura 26: Reator PECVD NPE-4000 – Nanomaster Inc. Em detalhe, eletrodo de catodo oco durante o processo de deposição dos filmes de DLC.....	65
Figura 27: Espectros de raios-X dos substratos (a) aço ANSI 52100 recoberto com filme de grafite; (b) espectro da grafite pirolítico, amostra NPE-04-04.....	67
Figura 28: Espectros Raman substratos (a) aço ANSI 52100 recoberto com filme de diamante tipo amorfo DLC; (b) espectro do diamante cristalino; (c) amostras NPE-02, NPE-04-01 e NPE-04-04.....	69
Figura 29: Imagens de MEV das amostras: (a) NPE 01; (b) NPE-02; (c) NPE-04-01 e (d) NPE-04-04.	70
Figura 30: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (rosa) em função da força aplicada (preta) sobre a amostra NPE-02.....	73
Figura 31: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (linha rosa) em função da força aplicada (linha preta) sobre a amostra NPE-03.....	73
Figura 32: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (linha rosa) em função da força aplicada (linha preta) sobre a amostra NPE-04-01.....	74
Figura 33: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (rosa) em função da força aplicada (linha preta) sobre a amostra NPE-04-04.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do aço SAE 52100 (%) [16].....	25
Tabela 2: Parâmetros de limpeza e deposição dos filmes	53
Tabela 3: Processos e caracterizações realizadas nos recobrimentos de DLC sobre rolamentos de aço AISI/SAE 52100.....	62
Tabela 4: Processos e caracterizações realizadas nos recobrimentos de DLC da série NPE-04.....	64
Tabela 5: Variação da uniformidade dos filmes em função da pressão de trabalho.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVD – (do Inglês: Physical Vapor Deposition) – Deposição Física de Vapor;

CVD – (do Inglês: Chemical Vapor Deposition) – Deposição Química de Vapor;

PECVD – (do inglês: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) – Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma;

DLC – (do Inglês: Diamond Like Carbon) – Carbono tipo diamante;

ta-C – (do Inglês: Tetrahedral Amorphous Carbon) – Carbono Amorfo Tetraédrica;

a-C:H – (do Inglês: Hydrogenated Amorphous Carbon) – Carbono Amorfo Hidrogenado;

ta-C:H – (do Inglês: Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon) – Carbono Amorfo Tetraédrica Hidrogenado

EDX / EDS – (do Inglês: Energy Dispersive x-ray)

MEV– microscopia eletrônica de varredura

IR – (do Inglês: infrared) – infravermelho;

IBAD – (do Inglês: Íon beam assisted deposition) – deposição por feixe de íons;

IBA – (do Inglês: Íon Beam Analysis) – Análise por Feixe de Íons;

r.f. – radio frequência;

Ar – Argônio

Univap – Universidade do Vale do Paraíba

ABNT– Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI – (do Inglês: American Iron and Steel Institute)

ANSI – (do Inglês: American National Standards Institute)

SAE – (do Inglês: Society of Automotive Engineers) – Sociedade dos Engenheiros Automotivos

ppc – parte por cento;

ppm – parte por milhão;

sccm – (do Inglês: standard cubic centimeter per minute) – centímetro cúbico por minuto;

kHz – Kilo Hertz

mHz – Megahertz

µm – Micron

mm – Milímetro

L/seg – Litro por segundo

N/min – Newton por minuto

cm⁻¹ – Centímetro a menos um

g/cm⁻³ – Grama por centímetro cúbico

V – Volt

eV – Elétron-volt

VPL – Tensão da bainha catódica

VB – (do Inglês: self-bias) – potencial de auto-polarização

GPa – Giga Pascal

HRC – (do inglês Rockwell hardness C – Dureza Rockwell C)

HV10 – (do Inglês Hardness Vickers 10) Dureza Vickers 10

NoWearTM – Este revestimento, (do Inglês: NoWear trademarked) – NoWear marca registrada SKF

LISTA DE SÍMBOLOS

π – Número Pi

σ – Sigma

$^{\circ}$ – Grau

Δ – Delta

λ – Lâmbda

μ – Micro

% – Por cento

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Relevância do tema.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Mancais de Rolamentos	21
2.2	Características e aspectos construtivos dos rolamentos	22
2.3	Aço SAE 52100.....	23
2.3.1	<i>Fadiga em aços SAE 52100</i>	24
2.3.2	<i>Aço carbono-cromo para rolamentos</i>	25
2.3.3	<i>Tratamento térmico dos aços para rolamentos</i>	26
2.4	Tribologia	28
2.4.1	<i>Breve relatos históricos da tribologia</i>	28
2.4.2	<i>Mecanismos básicos do atrito</i>	29
2.4.3	<i>Contatos Mecânicos</i>	31
2.4.4	<i>Mecanismos de desgaste</i>	32
2.5	Lubrificação	33
2.5.1	<i>Lubrificantes sólidos</i>	33
2.5.2	<i>Lubrificação de rolamentos</i>	34
2.5.3	<i>Lubrificação com graxa</i>	35
2.6	Recobrimento de superfícies por tecnologia de plasma.....	35
2.6.1	<i>Descarga elétrica e região luminescente</i>	38
2.6.2	<i>Descarga elétrica linear e de catodo oco</i>	40
2.7	Estruturas e fases do carbono tipo diamante (DLC)	44
2.8	Deposição de filmes de DLC por processo (CVD).....	48
2.9	Deposição de filmes de DLC por PECVD	48
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	50
3.1	Técnicas e equipamentos utilizados para deposição de DLC	50
3.2	Condições de deposição dos filmes de DLC	52
3.3	Descrição dos procedimentos experimentais	53
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	53
4.1	Análise estrutural e morfológica.....	54
4.1.1	<i>Caracterização física (difratômetro de raios-X) XRD</i>	54

4.1.2	<i>Caracterização química/morfológica (MEV/EDS)</i>	55
4.1.3	<i>Análise química por espectroscopia Raman</i>	57
4.1.4	<i>Análise tribológica</i>	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1	Condições de deposição dos recobrimentos	61
5.2	Aspecto visual dos recobrimentos e uniformidade.....	65
5.3	Análise estrutural	67
5.4	Análise morfológica	70
6	CONCLUSÕES.....	75
7	TRABALHOS FUTUROS.....	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

Máquinas e motores são geralmente compostos de partes girantes que operam com elementos de máquinas interligando componentes desde os mais simples até os mais complexos, onde estes sofrem com a ação de esforços, cargas mecânicas e movimentos relativos de rotação, resultando nas interações de efeitos das solicitações cíclicas, ocorrendo então os fenômenos físicos de desgaste e fadiga devido ao contato superficial entre estes corpos. A fadiga de contato é responsável pelas falhas em rolamentos, engrenagens, eixos e demais acoplamentos e transmissões que transferem potência através de discos de atrito, mancais ou rolamentos. Estas falhas também chamadas de *pitting* (do inglês trinças ou microfissuras) são causadas pelos esforços mecânicos e iniciados logo abaixo da superfície onde ocorre o stresse iniciando então uma rachadura superficial [1].

Os sistemas girantes/rolantes geralmente estão sujeitos a diversos tipos de falhas como desgaste e corrosão, resultando em alterações nas tolerâncias dimensionais e geométricas e na precisão das medidas com agravamento na perda de massa e da funcionalidade destes no sistema, causando danos e falhas prematuras com prejuízos [2].

Atualmente se tem utilizado recobrimentos baseados em carbono como o carbono tipo diamante DLC cuja principal propriedade é atuar como lubrificante sólido com baixo coeficiente de atrito, além de possuir uma boa inércia química. Estes filmes são mais aderentes a substratos metálicos, diversificando assim as aplicações desde ambientes de condições de atmosferas adversas ou agressivas até aplicações em cargas de maiores severidades [3].

Neste trabalho foi feito o tratamento por tecnologia de plasma em rolos cilíndricos de rolamentos, visando melhorias de suas propriedades mecânicas superficiais. Para isso foi utilizada a técnica de deposição por vapor químico assistido a plasma, PECVD (do inglês – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). O material utilizado para o recobrimento foi o DLC crescido em amostras de rolamentos de rolos cilíndricos de fileira única da SKF fabricado em aço rolamento (SAE 52100) [4]. Tal material é utilizado na produção de esferas, roletes, anéis e trilhas de rolamentos, tendo como características principais a alta resistência

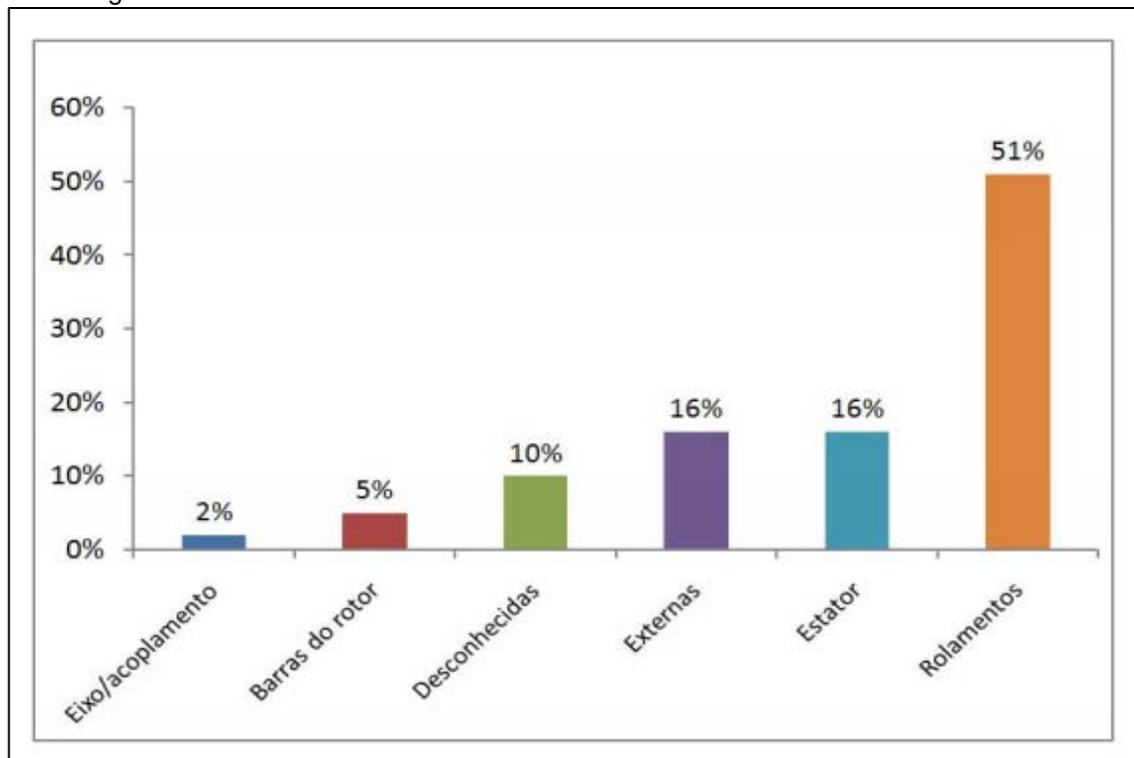
mecânica, elevada resistência à corrosão, alta estabilidade dimensional e alta resistência à abrasão, visando a melhoria das características mecânicas da superfície de contato devido sua utilização em rolamentos de turbinas aeronáuticas e estacionárias [5].

1.1 Relevância do tema

Os fatores limitantes no uso dos rolamentos em motores a reação, por exemplo, se concentram no sistema girante no que tange à velocidade de rotação dos rolamentos em primeiro momento, na condição de temperatura máxima de trabalho especificado, na carga aplicada, e conseqüentemente na eficiência da lubrificação quando ocorre a solicitação mecânica em alta carga e temperatura e condições severas de trabalho com lubrificação contaminada quando utilizado no sistema recirculante [6].

Segundo Araújo [7], as estatísticas das principais falhas em motores elétricos mostram que os rolamentos constituem cerca de 51% das ocorrências de avarias nestes motores assíncronos como mostrado na Figura 1, aumentando assim, os custos de manutenção, tornando o principal custo operacional em uma planta industrial de manufatura e de produção [7].

Figura 1: Índice de falhas em motores assíncronos.



Fonte: [7].

Rolamentos são geralmente sujeitos a esforços pesados e repetitivos, o que torna necessário sua fabricação com materiais especiais quanto a dureza, resistência à fadiga de rolagem e ao desgaste e com boa estabilidade dimensional, principalmente quando utilizado sob altas temperaturas. A inclusão de impurezas não metálicas (óxidos) nas superfícies de contato do aço, nos anéis e nos corpos rolantes diminui sua vida útil na solicitação de esforços mecânicos por rolagem, ocasionando alteração dimensional e/ou diminuição da dureza nas superfícies de contatos, devido ao desgaste por fadiga de contato, sendo este a causa mais comum de fadiga em rolamentos [8].

As falhas podem ser previamente identificadas a partir do ruído provocado pelas vibrações nos rolamentos, inicialmente em altas frequências e acima do som audível e posteriormente com frequências audíveis, provocado por deficiência na lubrificação como no exemplo da Figura 2A ou pela presença de contaminantes no lubrificante mostrado na Figura 2B, e também por desgaste em função destes dois

fatores além do desgaste normal pelos esforços mecânicos, quando a falha já está pronunciada, conforme mostrado nas Figuras 2A e 2B [9].

Figura 2: (A) Rolamento com falha causada pela deficiência na lubrificação (Braskem/Triunfo, 2007 apud Trevisan, 2010), (B) Rolamento com falha causada por contaminação do lubrificante com água.



Fonte: [9].

Com isso, as empresas fabricantes vêm desenvolvendo pesquisas no campo de novos materiais e tratamentos térmicos, aumentando assim a vida útil destes rolamentos. O revestimento é um método bem estabelecido de aprimorar materiais e dotar os rolamentos de características adicionais para condições de aplicação específicas. A SKF desenvolveu métodos de tratamento térmico e técnicas de fabricação de aços e processos para diferentes materiais de rolamentos. Entre eles estão: aço-cromo para têmpera contendo aproximadamente 1% de carbono e 1,5% de cromo e aço manganês e molibdênio para superior temperabilidade. Aço para cementação, como os aços cromo-níquel e cromo-manganês, com aproximadamente 0,15% de carbono, os mais usados para rolamentos. Aços a serem utilizados em temperatura de trabalho acima de +125°C devem passar por um tratamento especial (estabilização) para que não ocorra alteração dimensional na estrutura do material dos anéis e corpos rolantes, porém não são estabilizados em temperatura superiores à temperatura real de trabalho. Aços para ambientes corrosivos: aços inoxidáveis à base de cromo ou cromo-molibdênio, mas com dureza mais baixa e conseqüentemente com capacidade de carga mais baixa necessitando de cuidados para não haver amassamentos nas montagens [10].

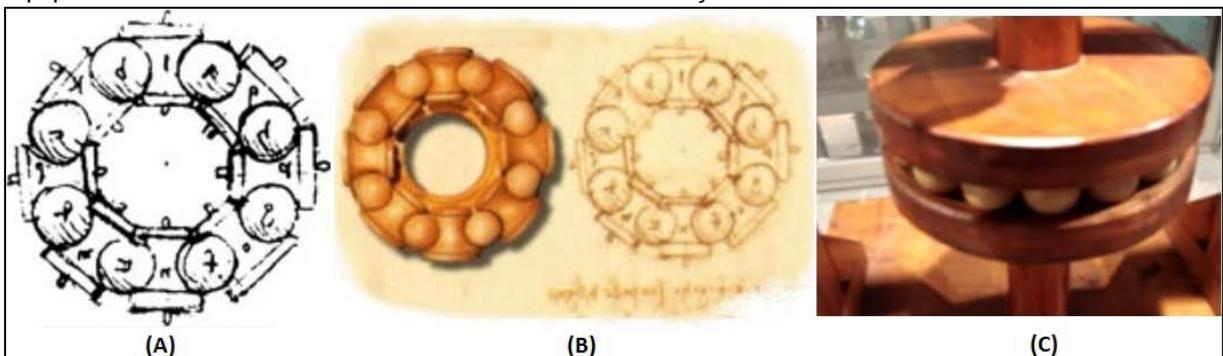
A SKF utiliza um revestimento de processo físico de deposição de vapor chamado *NoWear*, feito à base de carbono resistente ao desgaste aplicado aos corpos rolantes e pistas dos anéis internos. O revestimento tem espessura de 1 a 3 μm e Dureza Vickers de 1.200 HV10 (do inglês *Hardness Vickers 10*) com a finalidade de aumentar a vida útil e robustez do rolamento [11].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mancais de Rolamentos

O desenvolvimento de elementos rolantes, ainda de madeira, para o uso no transporte de cargas, remonta desde antes de Cristo, na antiga Assíria e Egito. Já na década de 1920 na Itália, após drenagem do lago Nemi, foram encontrados mancais de rolamentos rudimentares, os quais usavam elementos esféricos de uma plataforma giratória de um navio do imperador Calígula (aproximadamente 37 a.C). Leonardo da Vinci (1452 – 1519) projetou os primeiros modelos de mancais de rolamentos em madeira e bronze (Figura 3), quando descobriu o princípio de rotação, e percebeu que o atrito seria reduzido se as esferas não se tocassem, utilizando separadores para que as esferas se movessem livremente. Somente em 1760 foram construídos modelos similares aos atuais por E. Coulomb [12,13].

Figura 3: (A) Projeto do rolamento de Leonardo da Vinci, (B) Projeto criado em computador, baseado no desenho e diagrama de Da Vinci, (C) Mecanismo de Da Vinci reinventado no século XVIII, eixo equipado com anel de esferas rolando nas ranhuras de seção transversal semicircular



Fonte: [12].

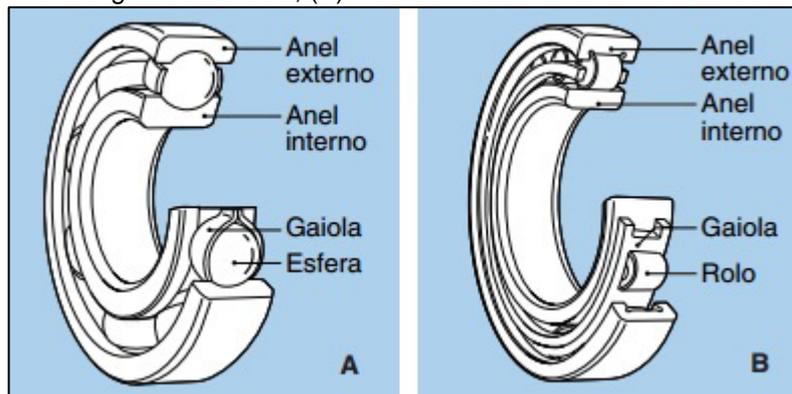
Após as contribuições científicas de Da Vinci, através de seus desenhos, diagramas e manuscritos, projetos de mancais de rolamentos tiveram maior viabilidade de utilização após o desenvolvimento de novos materiais, melhorando o acabamento e conseqüentemente o atrito. Da Vinci mencionou a importância do acabamento superficial dos componentes em contato, distinguindo entre atrito por escorregamento e atrito por rolamento. Deixava de ser fabricado em madeira para ser usado o cobre, e posteriormente ferro fundido (século XIX) com melhor acabamento superficial [13].

2.2 Características e aspectos construtivos dos rolamentos

Segundo Campanha [14], o mancal de rolamento, ou simplesmente rolamento, é um dos projetos mecânicos mais bem desenvolvidos, e estão entre os elementos de máquinas mais utilizados [14]. Têm a função de minimizar o atrito de contato entre as partes móveis e ainda suportar cargas, podendo ser de rolamento, deslizamento, magnético, pneumático, etc. Na maioria são constituídos de anéis com pistas (anel interno e anel externo), copos rolantes (esferas, rolos ou agulhas) e elemento retentor, denominado de separador ou gaiolas. Pista é a superfície onde os elementos rolantes giram ou rolam durante sua operação, enquanto a gaiola tem como objetivo garantir o espaçamento geométrico entre os elementos rolantes, além de prevenir que estes caiam durante o manuseio, como um elemento retentor destes corpos rolantes.

Os rolamentos são classificados em dois grupos principais: rolamentos de esferas Figura 4 (A) e rolamentos de rolos ou cilíndricos Figura 4 (B). Os rolamentos de esferas são classificados de acordo com a configuração de seus anéis: rígidos de esferas, de contato angular e axiais, e os rolamentos de rolos quanto a forma dos rolos: cilíndricos, agulhas, cônicos e esféricos. Os rolamentos de rolos podem ser subclassificados como rolamentos radiais de acordo com a direção da carga aplicada, portanto rolamentos radiais suportam cargas radiais, e rolamentos axiais suportam cargas axiais [14].

Figura 4: (A) Rolamento rígido de esferas, (B) Rolamentos de rolos cilíndricos de fileira única



Fonte: [15].

Os rolamentos de rolos cilíndricos que possuem apenas uma carreira de rolos são utilizadas em aplicações onde se exige principalmente cargas, podendo ser cargas pesadas e combinadas com alta rotação, suportando cargas maiores em relação aos de esferas (axiais). Os rolos de formato cilíndrico têm a carga distribuída por uma área maior, no entanto, a maioria dos tipos de rolamentos suportam cargas radiais e axiais ao mesmo tempo. As esferas têm contato pontual com a superfície das pistas dos anéis, enquanto que os rolos e agulhas atuam em contato linear [15].

2.3 Aço SAE 52100

O aço 52100 (SAE 52100) é também conhecido como aço mola ou aço rolamento, já referido neste trabalho. É um dos aços mais comuns na fabricação de rolamentos, devido suas importantes características.

2.3.1 Fadiga em aços SAE 52100

Segundo a linha de pesquisa de Pearson 1990,1995 (apud Silva, 2001), a vida em fadiga de um componente pode ser estimada pelo uso da Lei de Paris, dentro da abordagem da “Mecânica da Fratura”, aplicada à fadiga e estabelecido para estruturas. Mas não totalmente aplicável para rolamentos onde a vida em fadiga destes componentes corresponde à região de baixa taxa de crescimento de trincas (região limiar da fadiga). Esclarecendo também sobre a ocorrência de fraturas transversais em rolamentos ou componentes de alta resistência mecânica, onde a iniciação e propagação não se relaciona diretamente com a fadiga por contato (tensões Hertzianas), mas com tensões trativas com a degradação dos materiais, quando em operações e resultante de mecanismos de fadiga. Nos rolamentos as falhas ocorrem devido a uma complexa interação de efeitos, tais como: tensões aplicadas e tensões residuais, microconcentradores de tensões (inclusões não metálicas e imperfeições superficiais), sendo o mais comum destes efeitos a fadiga por contato paralelo à pista de rolamento, formando nucleação superficial ou sub-superficial, com a formação de microfissuras (do inglês pites) e lascamentos (do inglês spallings). O aço SAE 52100 temperado e revenido para rolamentos são fornecidos com microestrutura esferoidizada, a fim de permitir sua manufatura (usinagem), mas são utilizados na condição de temperados e revenidos para uma dureza final de 58 HRC (do inglês Rockwell hardness C – Dureza Rockwell C) ou superior, resultando em excelente resistência ao desgaste e à fadiga por contato, porém, com baixa resistência à fadiga no modo “I” de carregamento. No entanto, estes aços quando cementados não fraturam de forma radial ou transversal, devido aos efeitos benéficos das tensões residuais compressivas na superfície. Mas este tratamento é pouco aceitável, devido seus custos. Então recentemente tem sido sugerido o emprego do SAE 52100 processado por tratamento isotérmico para obtenção de bainita inferior, que apresenta microestrutura com maior resistência à fadiga de contato por rolamento e resistência à propagação de trinca por fadiga. As interações de efeitos, como as solicitações cíclicas, podem provocar falhas por fadiga em componentes submetidos a esforços de cargas mecânicas repetitivas,

principalmente quando em temperatura elevada, com alteração permanente de sua estrutura, podendo ser progressivo e localizado ou em vários pontos, culminando em desgastes, microfissuras, lascamentos, trincas ou fraturas drásticas [13].

2.3.2 Aço carbono-cromo para rolamentos

O aço carbono-cromo temperado contém aproximadamente 1% de carbono e 1,5% de cromo, de acordo com a ISO 683-17:1999 ou equivalente (ABNT 52100; SAE 52100; DIN 100Cr6, AISI 52100) conforme (tabela 1) [16].

Tabela 1: Composição química do aço SAE 52100 (%) [16].

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu
0,98 a 1,10	0,25 a 0,45	Max	Max	0,15 a 0,35	1,30 a 1,60	Max	Max	Max
		0,025	0,025			0,25	0,06	0,035

Por meio de processos rigorosos de limpeza, redução de oxigênio e inclusões não metálicas nocivas, melhoraram-se significativamente as propriedades destes aços para rolamentos. Este possui alta temperabilidade, ou seja, a possibilidade de endurecimento superficial na faixa de 58 a 65 HRC, e alta resistência ao atrito e ao desgaste, que pelo processo de têmpera (por indução de superfície) oferece melhorias na dureza superficial das pistas (anel interno e externo) onde os corpos rolantes giram. Estes rolamentos são fabricados em formatos de esferas ou de rolos, exceto a gaiola, fabricada com outros materiais. Sua aplicação é restrita em alta temperatura, que varia entre 120°C e 200°C. Para rolamentos que operam em temperaturas elevadas (até 250°C) devem ter tratamento térmico especial (estabilização), porém, com redução da capacidade de carga. Nestas temperaturas mais elevadas (superiores a 250°C) por longos períodos, devem ser fabricados de

aços altamente ligados (ex.: 80MoCrV42-16), pois preservam suas características de desempenho de rolamento e dureza mesmo sob condições de temperaturas extremas. Para aplicações que requerem alta resistência à corrosão é utilizado o aço inoxidável martensítico, com adição de grande parcela de cromo, para se atingir esta resistência à corrosão. Embora a liga aço-mola tenha sido evoluída da composição química das superligas, bem como dos métodos para a sua obtenção ao longo dos últimos 60 anos, essas ligas foram estudadas por muito tempo, principalmente com o intuito de superar a desvantagem significativa causada por sua baixa resistência ao desgaste sob alta temperatura e velocidade de rotação, quando então ganhou maior presença na indústria, após ter sua principal aplicação na fabricação de rolamentos para aplicação aeronáutica, dentre outras peças de uso em motores aeronúticos à reação [13,16,17,18].

2.3.3 Tratamento térmico dos aços para rolamentos

Há muitos séculos, o homem descobriu que com aquecimento e resfriamento podia modificar as propriedades mecânicas de um aço, isto é, torná-lo mais duro, mais mole, mais maleável, etc. Mais tarde descobriu também que a rapidez com que o aço era resfriado e a quantidade de carbono que possuía influenciava decisivamente nessas modificações, visando alterar suas propriedades, processo este que foi então denominado como tratamento térmico. Dentre os tipos de tratamento térmico, serão destacados sucintamente aqueles mais relevantes no uso em aço.

Têmpera: aumenta consideravelmente a dureza do aço, conseqüentemente aumentando também sua fragilidade. A temperatura de aquecimento deve ser elevada lentamente para não provocar defeitos no aço. A temperatura de pré-aquecimento lento: 600°C. Temp de têmpera: 875°C. Resfriamento em óleo ou água.

Revenimento: este tratamento térmico se faz em aços já temperados, com a finalidade de diminuir a fragilidade do aço temperado e torná-lo menos quebradiço, porém, aumentando consideravelmente sua resistência ao choque. O revenimento

também traz uma estabilização microestrutural, reduzindo assim, a sensibilidade dimensional nas condições de funcionamento. Aquece a peça temperada até a temperatura requerida e resfria rápido em seguida em óleo ou água. Geralmente toda peça temperada passa por um revenimento. O tempo de revenimento para aço carbono varia entre 210°C e 320°C. A peça sofre aquecimento a uma temperatura que varia de acordo com o material a ser recozido (entre 500°C e 900°C), dependendo do aço a ser tratado.

Recozimento: neste tratamento é importante a manutenção da temperatura por algum tempo até que as modificações sejam atingidas em toda massa da peça. Em seguida o resfriamento deve ser mais lento quanto maior a porcentagem de carbono, e dentro de recipiente coberto por materiais, como cal, cinza ou areia. Este tratamento elimina a dureza de um aço temperado anteriormente, fazendo-o voltar a sua dureza normal, melhorando a ductilidade do aço, tornando-o facilmente usinável.

Cementação: utilizada para aços de baixa porcentagem de carbono que necessitam ter elevada dureza externa para resistirem ao desgaste, entretanto, internamente precisam permanecer mais dúcteis, “moles”, para suportarem choques. Este tratamento aumenta a porcentagem de carbono numa fina camada superficial, adquirindo elevada dureza, mantendo as partes internas sem alterações. A cementação é feita aquecendo-se a peça de aço de baixo teor de carbono, junto a um material rico em carbono (carburante). Quando a peça atinge alta temperatura (750°C a 1.000°C) passa a absorver parte do carbono do carburante. Quanto mais tempo a peça permanecer aquecida com o carburante, mais espessa se tornará a camada. Os carburantes podem ser sólidos (grãos ou pós), líquidos ou gasosos. A qualidade dos carburantes influi na rapidez com que se forma a camada. No aquecimento, as peças são mergulhadas no carburente, permanecendo o tempo recomendado para que se obtenha a espessura de carbono desejada. Então é feito um resfriamento lento dentro do próprio recipiente de aquecimento, após a peça pode ser temperada.

Nitretação: é um processo semelhante à cementação, que se faz aquecendo o aço a uma temperatura de 500°C a 525°C, na presença de gás Nitrogênio. Após algum tempo, obtém-se uma fina camada, extremamente dura, não havendo necessidade de se temperar o aço [19].

2.4 Tribologia

Neste tópico será abordado um breve histórico sobre tribologia, e na sequência, comentários sobre o assunto em diversas situações e configurações utilizadas.

2.4.1 Breve relatos históricos da tribologia

Tribologia, do grego Τριβο (tribo-esfregar, atritar, friccionar) e Λογος (Logos – estudo), definida em 1966 como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados”. O uso do conhecimento do atrito remonta desde o período Paleolítico, no uso da madeira e pedra como ferramentas, posteriormente em deslocamento de instrumentos e objetos por arrasto no transporte. Desde então o homem já iniciou seu conhecimento no domínio do atrito, tornando possíveis trabalhos com menores esforços físicos. Assim, a tribologia reuniu conhecimentos das áreas de aplicação da física, química, mecânica e ciência dos materiais para explicar e prever o comportamento de sistemas físicos que são utilizados em sistemas mecânicos, contribuindo com os estudos dos fenômenos de lubrificação, atrito e desgaste, já feitos anteriormente, como os propostos por Da Vinci. Leonardo da Vinci estudou e mediu as forças de atrito em planos horizontais e inclinados, demonstrando que são dependentes da força normal ao deslizamento dos corpos e independentes da área de contato aparente. Propôs uma distinção entre atrito de escorregamento e de rolamento e introduziu o coeficiente de atrito como sendo proporcional à força normal. Estabeleceu também a importância dos lubrificantes, considerando o efeito da

rugosidade no deslizamento, e demonstrou que a interposição de esferas ou objetos que permitem rolamento entre corpos, diminui a resistência ao movimento [20,21].

2.4.2 Mecanismos básicos do atrito

Segundo Campanha [14], não se sabe as verdadeiras causas do fenômeno de atrito sólido, mas sabe-se que se deve provavelmente a mecanismos que agem de forma conjunta, porém aparecendo em diferentes proporções e circunstâncias [14].

Descreve-se atrito como a dissipação gradual de energia cinética em diversas situações, onde corpos ou substâncias apresentam um movimento relativo entre si, tais como: o atrito interno por vibração mecânica, atrito viscoso em líquidos, superficial em meio fluido como o ar e sólido por movimentos relativos entre corpos sólidos, causando resistência ao movimento, caracterizados por deslizamento e rolamento. Estes tipos de atrito provocados por eventos microscópicos de natureza física, química ou material deram origem à formulação de algumas leis formuladas por Leonardo da Vinci, Guilherme Amontons e Charles Augustin Coulomb, tais como:

- a) Independência da área de contato, onde se afirma que o atrito não é condicionado à área aparente de contato;
- b) Lei de Amontons: destaca-se a propriedade entre a força de atrito e a carga aplicada, e que o coeficiente de atrito estático é superior ao dinâmico;
- c) Lei de Coulomb, que diz que a força de atrito é independente da velocidade.

As formulações descritas atendem ao atrito deslizante e sem o processo de lubrificação, sendo portanto genéricas e conseqüentemente não aplicáveis a todas situações, dentre as quais se pode destacar alguns dos mecanismos básicos:

a) atrito deslizante

No atrito deslizante objetiva-se entender a força ou o coeficiente de atrito e não o conceito ou fenômeno de atrito envolvido. Força de atrito é a força

tangencial, que deve ser transposta para que a região de contato de um corpo sólido se movimente em relação ao outro. Esta força deve ter uma carga inicial maior quando em atrito estático, pois em movimento, atinge atrito dinâmico. Logo após carga inercial de partida, a carga em movimento (dinâmico) torna-se menor;

b) atrito rolamento

Atrito rolamento é a ação de rolar uma superfície sobre a outra ao invés de deslizar por contato direto, gerando atrito mais baixo e de fácil rolagem em materiais de elevada dureza, devido a menor elasticidade destes materiais envolvidos, a resistência ao rolamento é chamada de atrito rolamento e geralmente extremamente baixo;

c) microdeslizamento na interface de contato

Este fenômeno é caracterizado quando ocorre carga de trabalho entre os dois corpos com propriedades elásticas diferentes, acentuando-se quando o elemento rolante sofre grandes cargas inerciais, gerando tração, ou seja, grandes forças e momentos transmitidos a estes corpos através das áreas de contatos, ocasionando microdeslizamentos devido as diferentes velocidades no sentido de rolagem entre pistas e elementos girantes;

d) perdas por histerese elástica

A rolagem dos elementos girantes sobre a superfície da pista pode gerar um canal permanente se não tiver uma zona de contato em compressão elástica, onde o material é comprimido elasticamente. Essa deformação tem histereses elásticas, que correspondem às perdas de energia entre os sólidos;

e) rugosidade da superfície

A rugosidade contribui para o aumento da energia dissipada no atrito entre os sólidos, devido às irregularidades e imperfeições superficiais, aumentando assim, a dissipação de energia com o aumento da velocidade rotacional;

f) topografia da superfície

As superfícies das pistas e elementos rolantes, além de serem de material de dureza elevada, são também polidos de forma a minimizar os

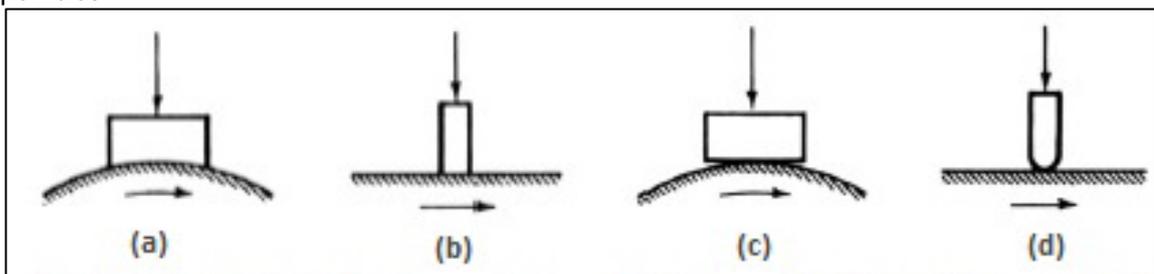
microeventos de irregularidades, fazendo com que sua forma geométrica tenha um acabamento superficial com rugosidade em escala atômica. Sua precisão varia conforme tratamento térmico e ferramenta utilizada para corte ou desbaste, tendo suas medições feitas por ferfilômetro ou por rugosímetro e até mesmo por sistemas óticos de medição [14].

2.4.3 Contatos Mecânicos

Para descrever o mecanismo de fadiga de contato, deve-se primeiramente analisar as interações entre dois corpos em contato, interação classificada como sendo conforme ou não conforme. Interação conforme ocorre quando os corpos têm o encaixe da superfície com maior área de contato, sem gerar concentrações de tensões pontuais ou lineares, como exemplo mancais de deslizamento e guias lineares. Interação não conforme atua com menor área de contato nos perfis de superfícies.

Segundo Campanha [14], este contato sem deformações pode ser pontual, como é o exemplo de um rolamento de esferas, ou ser linear como nos contatos entre rolos e as pistas de rolagem dos rolamentos de rolos cilíndricos. A Figura 5 mostra alguns exemplos de contatos conforme e contatos não conforme, considerando carregamento tangencial e normal (HUTCHINGS, 1992 apud SANTOS, 2012) [22].

Figura 5: (a) e (b) contatos conforme entre superfícies, (c) e (d) contatos não conformes entre superfícies

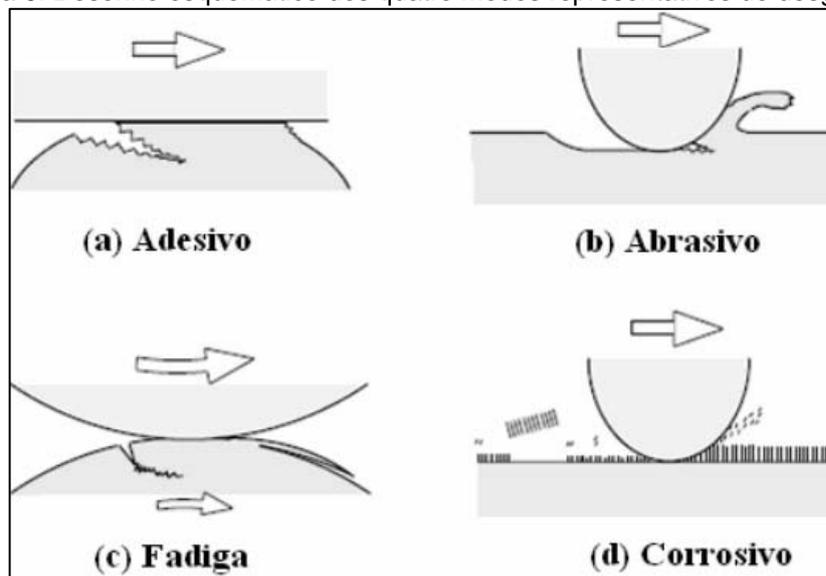


Fonte: [22].

2.4.4 Mecanismos de desgaste

Considerando não somente o mecanismo de fadiga de contato, mas também os mecanismos de desgaste como fatores tribológicos ocasionado pelo contato nos sistemas mecânicos. Tradicionalmente são aceitos quatro modos de desgastes, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6: Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste



Fonte: [20].

Os modos de desgastes podem ocorrer através de diversos mecanismos de desgaste, alguns destes são descritos por Kato, 2001 (apud Radi, 2007) como:

- desgaste adesivo: ocorre quando o contato físico resiste ao deslizamento, ocasionando deformação plástica, e em função deste contato ocorre a

formação de trinca, e conseqüentemente a formação de terceiro corpo e transferência de material;

- b) desgaste abrasivo: ocorre remoção de material da superfície em função do formato e da dureza dos dois materiais em contato;
- c) desgaste por fadiga: ocorre o desgaste pelas repetições de movimentos;
- d) desgaste corrosivo: acontece pelas interações químicas e eletroquímicas em meios corrosivos, líquidos ou gasosos. Há formação de produtos resultantes das reações triboquímicas, produzindo intercamadas na superfície, removida posteriormente.

O desgaste descrito por Peterson, 1980 (apud Radi, 2007), ocorre em função da cinemática do sistema, podendo variar entre deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão, dependendo do tipo de interação e do movimento das interfaces. A erosão pode ainda ser classificada pelo estado físico do contra-corpo, sólido ou líquido, ou pelo ângulo de ação, alto ou baixo, e os processos de desgaste quanto ao elemento interfacial, podendo ser de desgaste de 2-corpos ou de 3-corpos sob ação de partículas sólidas pressionadas entre duas superfícies, por exemplo, poeira em lubrificantes ou minerais em rochas sob pressão [20].

2.5 Lubrificação

O lubrificante tem a função de fazer a interposição na formação de uma película mínima necessária entre as superfícies em movimento relativo, permitindo no movimento o mínimo de atrito possível entre as partes móveis, a fim de se evitar o aquecimento, ruído e desgastes dos mesmos.

2.5.1 Lubrificantes sólidos

Nas aplicações tribológicas, em sua maioria, são usados lubrificantes líquidos (óleos/graxas), enquanto que nas condições mais severas de pressão e temperatura alta ou baixa, incluindo vácuo ou cargas extremas, os recobrimentos de lubrificantes sólidos se tornam uma boa opção para a redução do desgaste e atrito. Com isso tem sido crescente a utilização de filmes de DLC como lubrificante sólido, devido suas excelentes propriedades nas aplicações mecânicas, tais como: baixo coeficiente de atrito, materiais mais resistentes e boa aderência aos substratos metálicos. Além da ampla aplicação, desde ambientes de atmosferas agressivas, até aplicações em cargas severas em materiais metálicos, a lubrificação seca contribui também para redução do atrito entre outras diversas classes de materiais, o que torna possível aplicações na área têxtil, alimentícia, automotiva e espacial [21,23].

2.5.2 Lubrificação de rolamentos

A mais importante propriedade de um lubrificante é a formação de um filme de óleo que separa as superfícies e previne o contato entre metal com metal. Uma lubrificação adequada tem grande importância, desde a inibição ao desgaste até a retirada de calor, resultante do trabalho das partes girantes. Fornece proteção às superfícies dos corpos rolantes contra a corrosão, evitando-se o desgaste por atrito no contato direto entre metais. O processo de lubrificação se estende desde o tipo do lubrificante até as condições operacionais para os quais são exigidos, como a temperatura, velocidade, trabalho mecânico e condições ambientais. A lubrificação adequada para condição operacional se obtém quando se usa a partir de uma quantidade mínima de lubrificante, o necessário para que ocorra a lubrificação favorável para o funcionamento e, em quantidades adicionais, quando se requer vedação ou dissipação de calor. Faz-se necessário a filtragem e renovação do

lubrificante em intervalos regulares, para que não ocorra envelhecimento ou contaminação do óleo com perdas de propriedades. Já os rolamentos com placa de proteção ou vedantes integrados não têm previsão para relubrificação da graxa quando em conformidade, pois sua vida útil excede a vida do rolamento quando utilizado em temperatura controlada [24,25].

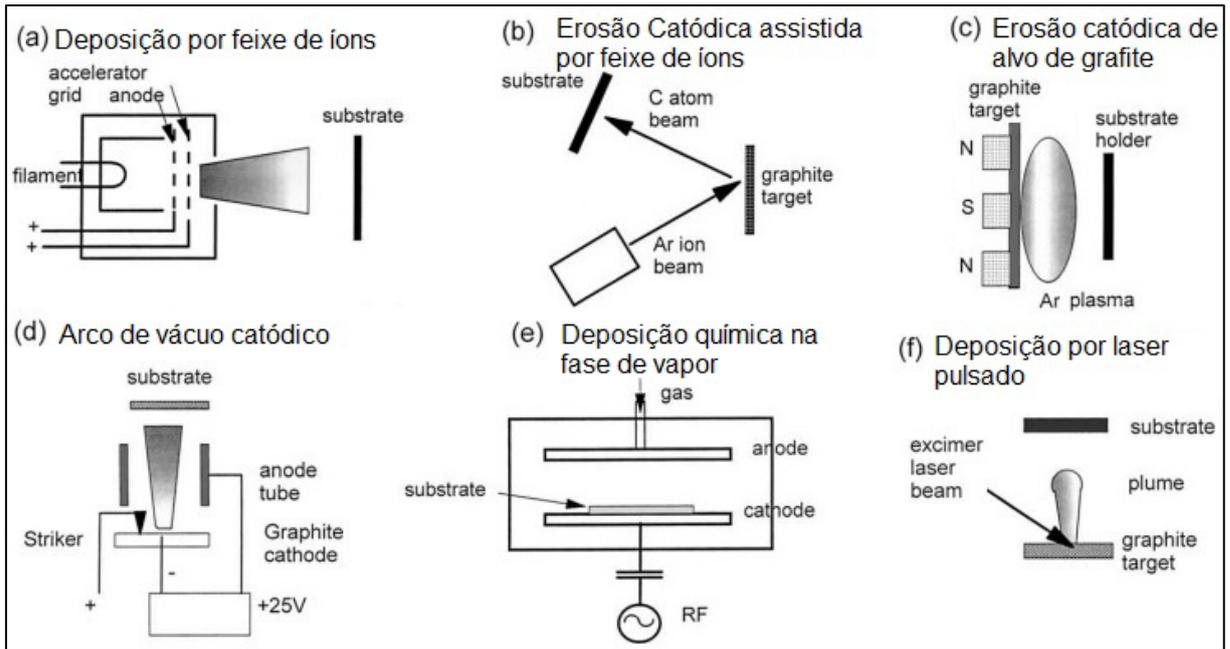
2.5.3 Lubrificação com graxa

As graxas utilizadas nos rolamentos são fabricadas a base de lítio e óleo mineral, compostos de óleo sintético ou mineral combinado com um espessante , e como os sabões metálicos ou poliureia (para aplicação em altas temperaturas) onde atuam como lubrificantes e também como vedação nos rolamentos de esferas. Por sua vez, outros fabricantes usam “graxa sólida”, composta basicamente de graxa lubrificante e polietileno de ultra-alta densidade. A graxa sólida tem a mesma viscosidade da graxa normal à temperatura ambiente, mas como resultado de um tratamento térmico especial, a graxa se solidifica, retendo nela uma grande proporção de lubrificante. Graças à esta solidificação, a graxa não vaza facilmente do rolamento, mesmo com o rolamento sujeito a vibrações ou força centrífuga, ajudando a aumentar a vida do rolamento. Como vedante, a adere no arranjo do rolamento como barreira contra contaminantes, corrosão, umidade ou água e demais agentes poluentes do meio ambiente. No entanto, o excesso pode causar aumento da temperatura em altas velocidades iniciais, sendo usual o preenchimento da caixa quando opera em baixas velocidades. Por ter melhor aderência que o óleo a graxa tem sua aplicação mais vantajosa no arranjo de rolamento quando utilizada para lubrificação em condições normais de operação, contribuindo para vedação, especialmente quando se usa eixos inclinados ou na posição vertical [25,26].

2.6 Recobrimento de superfícies por tecnologia de plasma

Sabe-se que as propriedades dos recobrimentos protetores à base de carbono (filmes de DLC) são dependentes dos processos de deposição ou recobrimento de superfícies. Estas técnicas de deposição de filmes finos são divididas em dois principais grupos, a deposição química de vapor (do inglês CVD – chemical vapour deposition) e a deposição física a vapor PVD (do inglês – physical vapor deposition), podendo ainda serem classificados quanto ao tipo de precursor (sólido, líquido ou gasoso), entre outros. As diversas técnicas de deposição têm sido desenvolvidas a fim de melhorar a produção e as propriedades dos filmes, com redução de custos, e facilitar os processos (Figura 7). Dentre os principais estão: deposição por arco catódico FCVA (do inglês filtered cathodic vacuum arc), deposição assistida por feixe de íons IBAD (do inglês ion beam assisted deposition), ressonância eletrônica ciclotrônica (REC-CVD), deposição por vaporização anódica (do inglês DC/sputtering) e deposição de vapores químicos estimulados a plasma (PECVD), etc. Dentre estas técnicas, a deposição química na fase vapor, assistida por plasma, utilizando descarga de elétrons por r.f. (rádio frequência) na frequência de 13,56MHz com acoplamento capacitivo e descarga DC (direct current ou corrente contínua), demonstra ser a técnica de melhor relação custo/benefício para crescimento de filmes de DLC, por apresentar altas taxas de deposição, permitindo ainda deposições em 3-dimensões (3D) com menor custo e, também, por apresentar facilidade de escalonamento. Ainda os métodos de CVD incluem o CVD de baixa pressão (LPCVD – Low pressure CVD) e o CVD assistido por laser (LECVD – laser enhanced CVD) [23,27,28].

Figura 7: Esquemas de vários tipos de deposição para DLC



Fonte: [27].

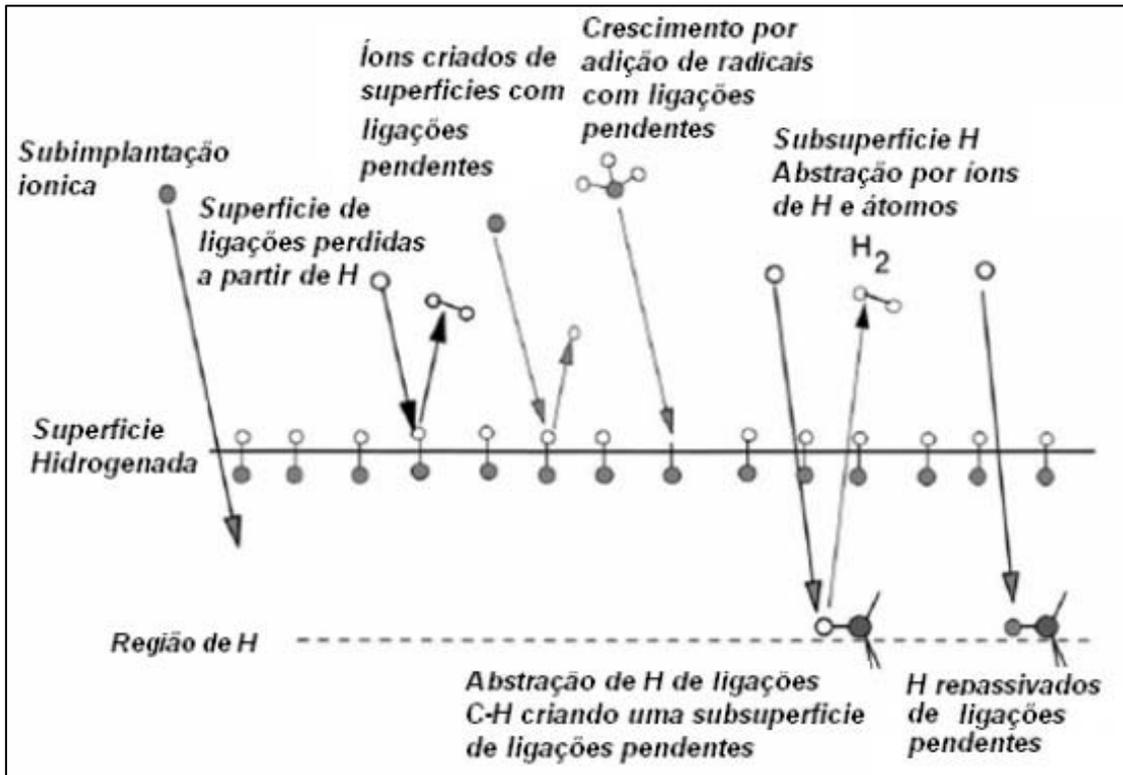
Pode se verificar os diferentes processos utilizados no crescimento de filmes de a-C:H através de diversos mecanismos, e a forte dependência da tensão de autopolarização (self-bias voltage) na energia de bombardeamento dos íons para as características e propriedades dos filmes. Estes filmes podem ser depositados de diferentes precursores, como CH₄, C₂H₂, C₂H₄ e C₆H₆, podendo variar a densidade dos filmes com a tensão de autopolarização de acordo com cada gás, na escala de tensão de polarização por átomo de carbono (C) atômico na molécula deste gás. A ação do íon acelerado pelo potencial de self-bias com alta energia cinética vai até uma subimplantação secundária, deslocando átomos ligados de hidrogênio, criando ligações pendentes próximos à superfície do material na geração do filme.

Na subimplantação pode ocorrer novas ligações, ativando redes de carbono (C) ou deslocando-os, ou também fazendo a retirada (abstração) de hidrogênios (H) mais profundos do que de átomos de carbono (C) acelerados, assim, hidrogenando, saturando ou erodindo o carbono ligado, enquanto radicais neutros acelerados carregam átomos de C para a superfície do sólido na formação do filme.

Estes processos de crescimento de filmes ocorrem devido a três estágios básicos de deposição do plasma: reações no plasma (dissociação, ionização, etc.),

interação do plasma-superfície e reações subsuperficiais na película. Os espécies incidentes no crescimento do filme consistem de íons e espécies neutros (atômicas e moleculares) carregando carbonos, íons de hidrogênio e hidrogênio atômico entre outras, como mostrado na Figura 8 [27].

Figura 8: Modelo adaptado de Robertson, descrição esquemática dos componentes do processo de crescimento de filmes a-C:H



Fonte: [27].

2.6.1 Descarga elétrica e região luminescente

Um campo elétrico aplicado através dos eletrodos anodo e catodo, geram descargas elétricas e aceleração dos elétrons, provocando colisões com os átomos e moléculas da atmosfera de hidrocarbonetos. O plasma na região luminescente é resultado da ionização nas colisões dos átomos e moléculas do gás e na formação de espécies ativas, o que resulta em novas ionizações através das diversas reações entre moléculas, elétrons, íons e radicais neutros. Estas espécies são resultado dos seguintes processos colisionais: ionização, excitação, dissociação, relaxação e recombinação [29].

Ionização: $e + ar \rightarrow e + e + ar^+$;

Excitação: $e + ar \rightarrow e + ar^*$;

Dissociação: $e + H_2 \rightarrow e + H + H$;

Relaxação: $ar^* \rightarrow ar + hv\downarrow$;

Recombinação: $e + ar^+ + parede \rightarrow ar$;

Sendo:

Ar = argônio;

H = hidrogênio;

símbolo + = espécie ionizada;

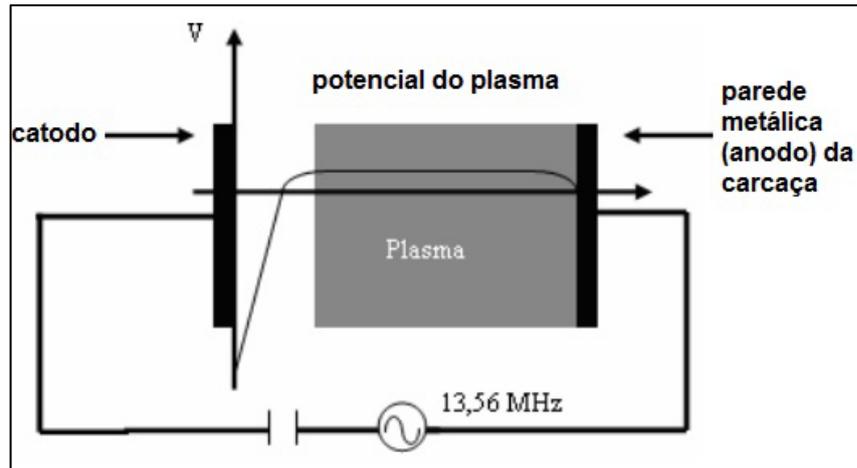
e = elétron;

símbolo * = espécie excitada;

$hv\downarrow$ = quanta de luz.

O catodo onde está o porta substrato é ligado à fonte de radiofrequência (r.f.) através de casador de impedâncias com acoplamento capacitivo (capacitor), mantendo o confinamento das cargas negativas. Com isso o eletrodo se mantém em média no potencial negativo (V_B) ou potencial de auto-polarização (self-bias), conforme Figura 9. Este potencial negativo, ou self-bias, extrai os íons do plasma, acelerando-os em direção ao eletrodo (bombardeando o cátodo) na descarga elétrica de catodo oco, resultando na formação de filmes no substrato. Enquanto no plasma os elétrons têm maior mobilidade que os íons, fazendo com que as paredes aterradas da câmara, e ligadas ao anodo, fiquem carregadas negativamente [29,30].

Figura 9: Potencial de um catodo oco de PECVD na região luminescente



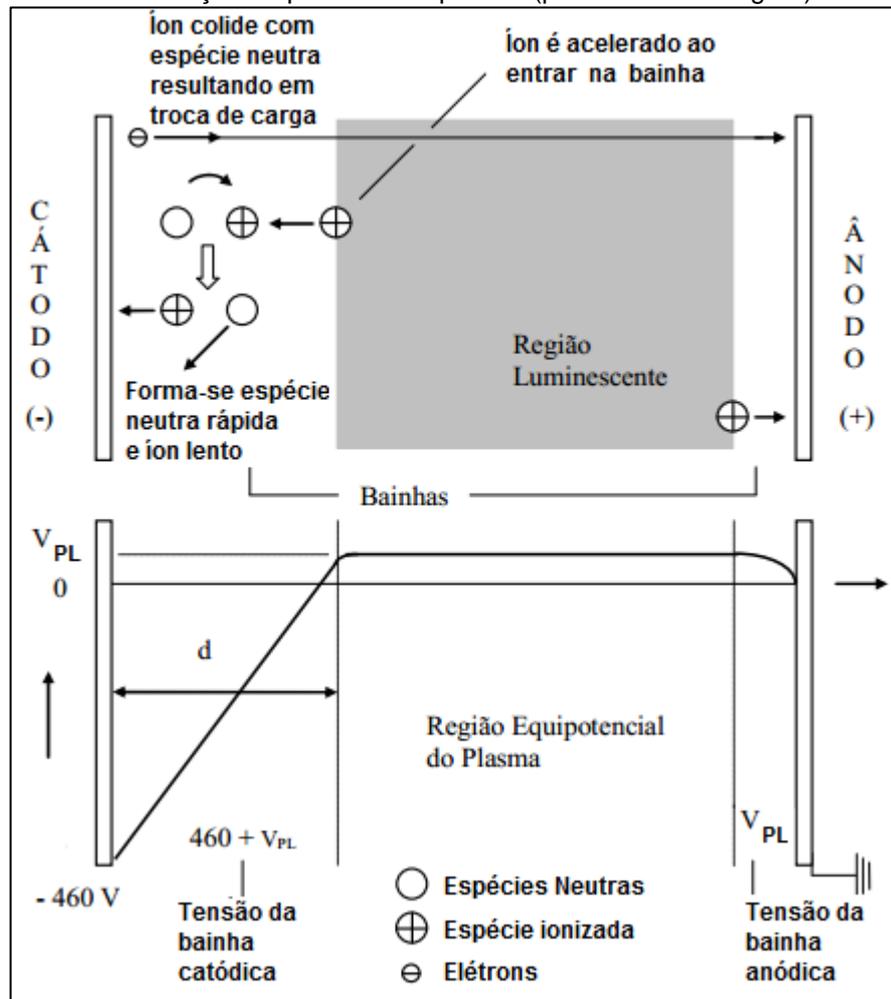
Fonte: [30].

2.6.2 Descarga elétrica linear e de catodo oco

A concepção do efeito de catodo oco em descarga linear, como o proposto por Horwitz et al. [31], consiste em polarizar catodicamente duas placas em contato elétrico e paralelas (planar) com acoplamento capacitivo através de fonte de radiofrequência, fazendo com que os elétrons emitidos por esta fonte de r.f. sejam repelidos entre estas placas repetidas vezes antes de sair de seu interior, provocando o efeito de catodo oco. Os elétrons temporariamente confinados entre as placas provocam grande número de colisões entre os átomos presentes no gás precursor injetado, fazendo a luminescência, ou brilho de grande intensidade de ionização (plasma), no interior da câmara, provocando a formação de alta densidade de íons e com alto grau de ativação em descarga de não equilíbrio, e consequente aumento de temperatura. A concentração destas espécies excitadas são geradas a partir das colisões entre átomos, elétrons e íons dos gases precursores [30,32].

Na descarga elétrica linear (Figura 10), observa-se a formação de bainhas catódicas e anódica, formadas pelos campos elétricos em torno dos eletrodos com potencial constante na região luminescente, onde ocorrem as descargas de r.f. em regime anormal (de não equilíbrio) [29].

Figura 10: Mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura), distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura)



Fonte: [29].

Ao ligar o polo positivo da fonte de r.f. ao anodo (carcaça do reator), obtém-se o potencial da bainha catódica ($+V_{PL}$ – Tensão da bainha catódica), que decresce até zero, enquanto o potencial do cátodo está diretamente associado aos valores das tensões aplicadas na fonte, variando entre 300V e 800 V.

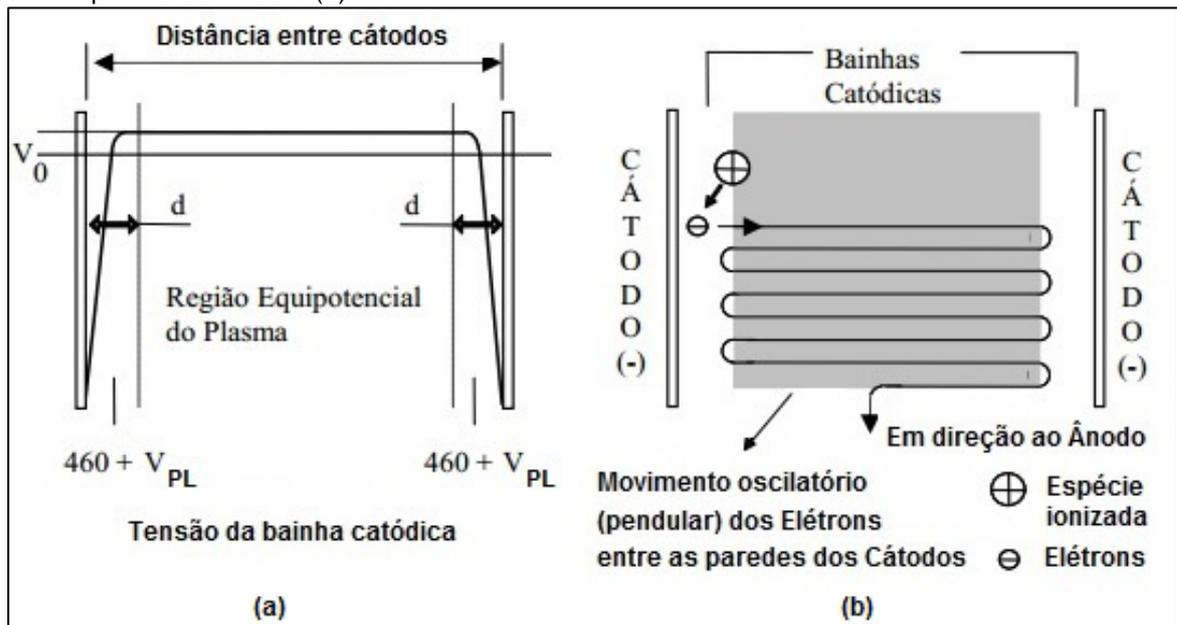
Ainda na Figura 10 acima, observa-se na região da bainha catódica a troca de cargas nas colisões entre as espécies, átomos, moléculas neutras e íons, os quais são acelerados pelo campo elétrico atingindo o cátodo com elevada energia cinética, aquecendo-o durante a formação do plasma nestas colisões.

Mantendo-se a pressão constante e aumentando a tensão no cátodo, causa a diminuição da espessura da bainha catódica, decorrente do aumento da quantidade de íons (espécies) com energia elevada alcançando e bombardeando o

cátodo, arrancando átomos metálicos da superfície no efeito *sputtering* e, com elevação da pressão, a energia média das espécies diminui, influenciando na espessura (contração) da bainha, porém, não linearmente com a pressão [25,29].

A descarga elétrica de catodo oco se diferencia da descarga luminescente linear basicamente em função da geometria de catodo oco, tendo como característica principal a deposição de filmes de DLC em 3D. A formação de catodos ocos ocorre nas cavidades, furos ou peças onde a concentração da descarga luminescente de r.f. no interior da cavidade fica confinado, aumentando assim, a intensidade da ionização e densidade de corrente nesta região. Na Figura 11 tem-se a representação esquemática do efeito catodo oco para cilindros idênticos e independentes com distribuição de potencial ao longo da descarga (-460 V) [29].

Figura 11: Representação esquemática do efeito de catodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (a) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 460 V (b)



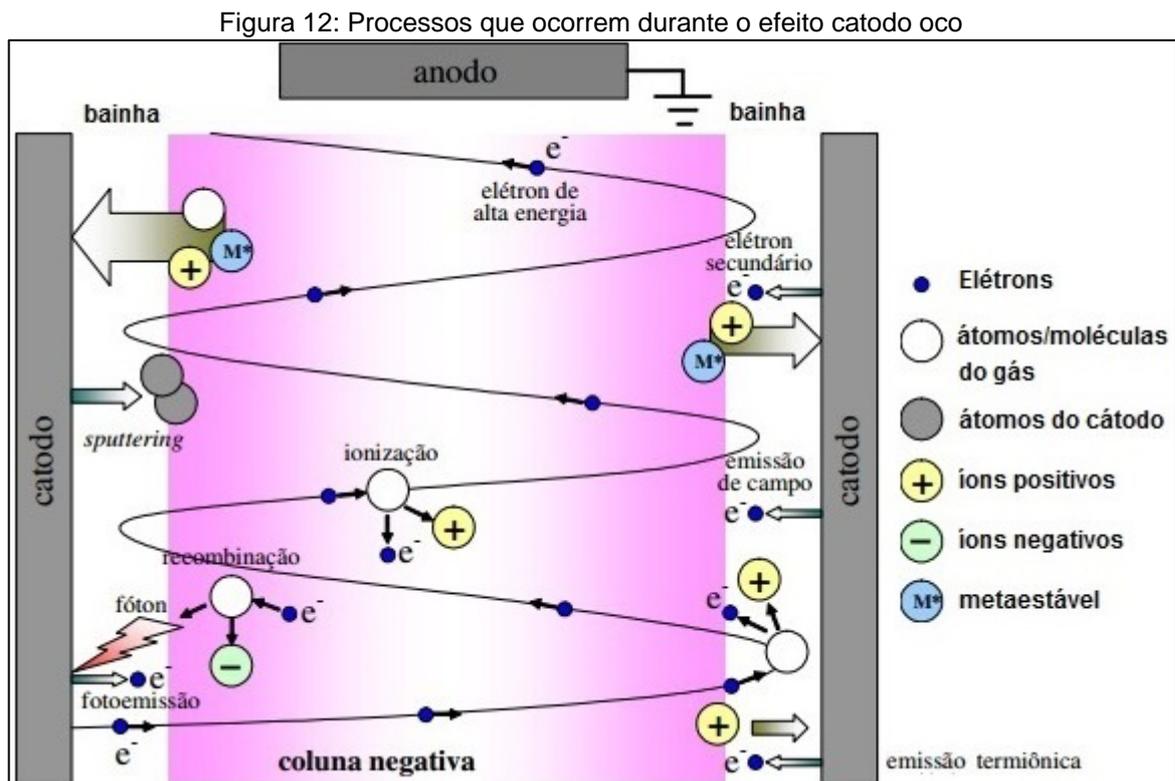
Fonte: [29].

Na região do catodo oco devido o confinamento eficiente de elétrons ocorre a intensificação da ionização e conseqüentemente da excitação mais intensa, resultando na redução (contração) das espessuras das bainhas, como descrito na descarga elétrica linear. A formação destas bainhas são decorrentes do efeito gerado pelo potencial negativo nas superfícies opostas ao cátodo, repelindo os feixes de elétrons e íons secundários emitidos em cada face da geometria ou

cavidade do cátodo. Estes feixes altamente energizados de elétrons secundários são as espécies arrancadas pelos íons ao colidirem com as superfícies do cátodo, atravessando toda a área da região luminescente num movimento pendular ao longo de toda descarga pela ação do potencial negativo das respectivas bainhas. Após ter perdido grande parte de sua energia cinética devido as colisões de ionização e dissociação do plasma, o elétron secundário acaba por atingir o ânodo por difusão.

A técnica de deposição de DLC por catodo oco está cada dia mais simples devido aos constantes estudos na área de r.f. PECVD por catodo oco, com o objetivo de se fazer o crescimento de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado, porém ainda há muito a ser explorado [29].

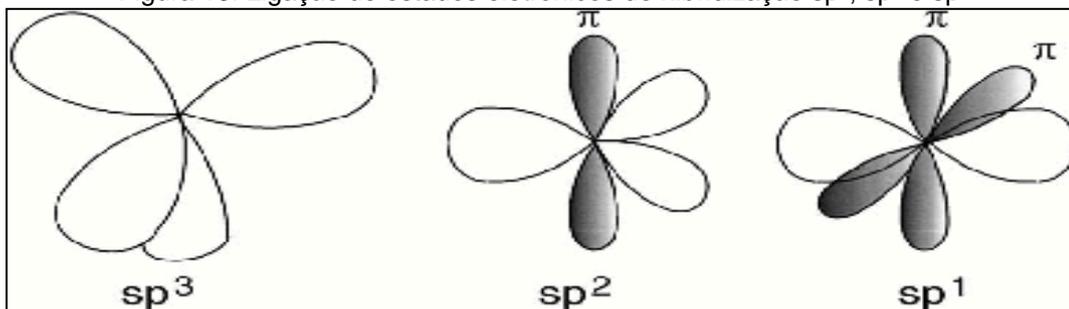
A Figura 12 ilustra os processos decorrentes do efeito catodo oco no interior de um cátodo [33].



2.7 Estruturas e fases do carbono tipo diamante (DLC)

O filme de DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo contendo uma fração significativa de ligações sp^3 . Semelhante ao diamante por possuir alta dureza mecânica, alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, inércia química, transparência óptica, resistência elétrica e semicondutora, com aplicações amplamente difundidas como revestimentos de proteção. Novos métodos sintetizam DLC com carbonos desordenados e de diferentes formas alotrópicas e estruturas bem definidas, como a grafite, fulerenos, nanotubos, diamante, etc. De tamanho nanométrico formando uma grande variedade de cristalinos e estruturas distorcidas, tem possibilidade de existir em três hibridações, sp^3 , sp^2 e sp^1 , conforme Figura 13, que determinam as propriedades físicas (mecânica, óptica elétricas, etc) do material. [27].

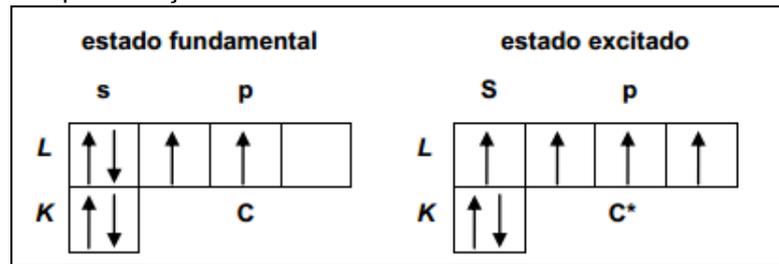
Figura 13: Ligação de estados eletrônicos de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1



Fonte: [27].

Hibridação é a combinação de uma orbital (s) com 1 orbital (p) resultando na formação de duas novas orbitais (sp). No caso do carbono, este pode formar ligações simples, duplas e triplas apresentando orbitais híbridos do tipo sp, sp^2 e sp^3 . O carbono no estado excitado corresponde à configuração $2s^1 2p^3$, na qual um elétron ocupa o orbital 2s e os outros três, o orbital 2p (p_x , p_y , p_z) como mostra a Figura 14 [27].

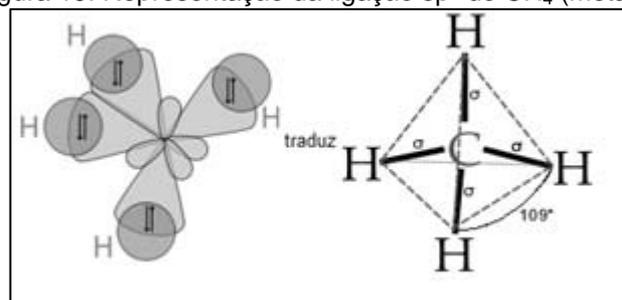
Figura 14: Representação dos estados fundamental e excitado do átomo de carbono



Fonte: [34]

Na hibridação sp^3 com formação tetraédrica (como no metano CH_4) com um átomo central de carbono e de quatro (4) elétrons de valência ocorrendo 4 ligações fortes e covalentes simples do tipo (σ), cada um direcionado para um plano tetraédrico na orbital sp^3 , formando ângulos de $109^\circ 5'$ para um átomo adjacente conforme Figura 15 [27].

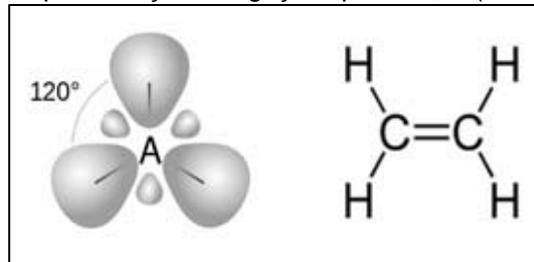
Figura 15: Representação da ligação sp^3 do CH_4 (metano)



Fonte: [34].

Na hibridação sp^2 configurando um grafite (Figura 16), tres dos quatro elétrons de valência estão orientados na direção trigonal da órbita sp^2 , os quais formam forte ligações (σ) em um plano (basal), e o quarto elétron no orbital puro ($p\pi$) formando outra ligação (σ) neste plano. Este orbital (π) forma uma ligação (π) mais fraca com um orbital (π) em um ou mais átomos adjacentes. Ou seja, a hibridização ocorre em 4 ligações covalentes entre elétrons e uma ligação (π) que interliga a dupla de átomos de carbono adjacentes. As 3 ligações (σ) no plano basal formam ângulos de 120° entre os eixos da geometria triangular plana, a tetraédrica de $(109,28)^\circ$ e a linear plana de 180° [27,34].

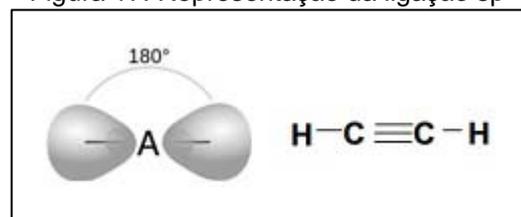
Figura 16: Representação da ligação sp^2 do C_2H_2 (eteno)



Fonte: [34].

Na hibridização sp^1 dois dos quatro elétrons de valência do carbono com duas ligações duplas formam ligações nas orbitais (σ), orientado ao longo do eixo (x) e outros dois elétrons nas orbitais ($p\pi$) nas direções (y) e (z) em ângulos lineares de 180° . Na ligação tripla ocorre a combinação dos orbitais (s) e (p) em composto carbono-carbono de geometria linear com formação de ângulo a 180° , mostrado na Figura 17, sendo uma ligação sigma (σ) e duas (π) de orbitais (p) não híbridos, resultando em quatro ligações covalentes, duas ligações são do tipo (σ) e duas do tipo (π) [21,27,34].

Figura 17: Representação da ligação sp^1



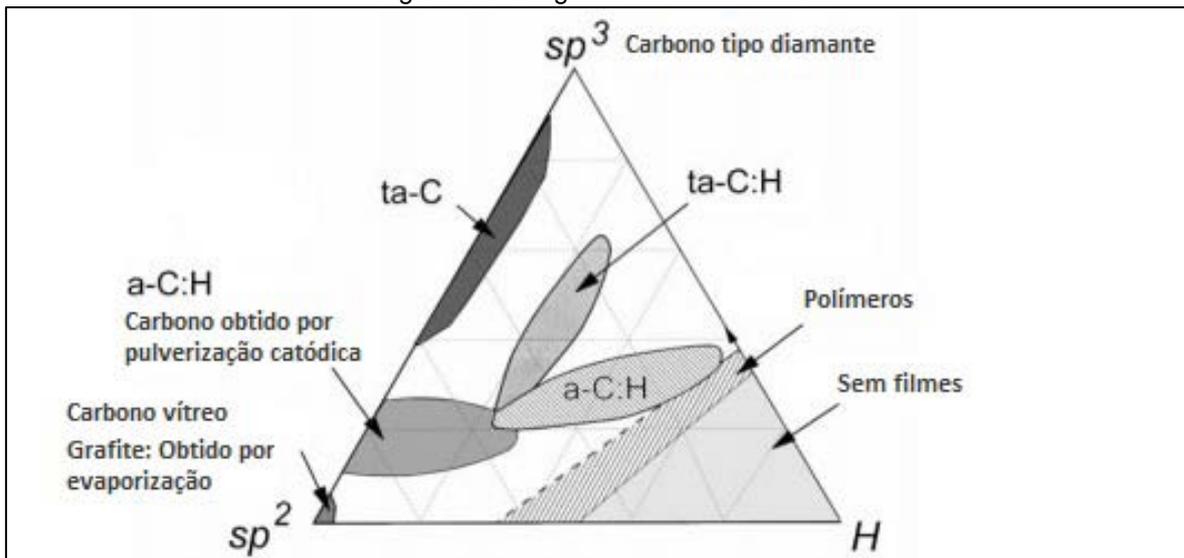
Fonte: [34].

Filme de DLC compreende uma gama de materiais de carbono amorfo que faz do carbono tipo diamante ter algumas propriedades físicas semelhantes a do diamante natural; porém, as propriedades do filme são interdependentes da porcentagem de hidrogênio e da razão de carbono sp^3/sp^2 , bem como, dependentes dos parâmetros e das técnicas de deposição [23].

A formação do DLC consiste nas composições de várias formas amorfas do carbono amorfo C-H, como o amorfo puro (a-C) e o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) como apresentado no diagrama de fases pela primeira vez por Jacob e Moller e

mostrado na Figura 18, proposto por Robertson (1998), apresentando o “Diagrama ternário de fases do carbono amorfo”. No canto inferior esquerdo ocorre as estruturas gráficas desordenadas a-C na formação de carbono vítreo e negro de fumo. Já no canto inferior direito há formação de polímeros de hidrocarboneto polietileno $(CH_2)_n$, e poliacetileno $(CH)_n$ que definem os limites do triângulo além das formações de C-C que não formam filmes [27,30].

Figura 18: “Diagrama de fases ternária”



Fonte: [27].

No diagrama os filmes de a-C:H são as formações com grande concentração de átomos de carbono em ligações com até 50% de hibridização sp^3 , que conferem características semelhantes às do diamante. Nos filmes carbono amorfo tetraédrico (ta-C) a porcentagem é de até 85% ou mais de ligações sp^3 , apresentada numa cadeia amorfa com elevada densidade e intercruzamentos por camadas. As camadas de a-C:H apresentam alta dureza e elevada tensão interna pelas ligações sp^3 , limitando sua aplicação devido a laminação quando se requer maior espessura. A elevada tensão interna é causada pelo grande número de coordenação e conseqüentemente pelo grande número de ligações covalentes, causando tensões na rede devido ao ângulo e comprimento de ligações. Outros materiais podem ser derivados de filmes de a-C:H, tendo suas propriedades melhoradas ou modificadas com a incorporação de outros elementos, como o nitrogênio, silício, flúor ou átomos de metais ao DLC, promovendo modificações nas

características estruturais visando reduzir tensões internas, coeficiente de atrito, etc [27,35].

2.8 Deposição de filmes de DLC por processo (CVD)

A deposição química de vapor CVD (do inglês chemical vapor deposition) produz filmes finos, os quais também são de uma categoria de lubrificantes sólidos, como a grafite.

Na técnica de processos de CVD a difusão dos radicais na superfície é muito mais rápido que nos processos normais de PECVD (plasma frio) a baixas temperaturas, devido às temperaturas mais elevadas necessárias nestes processos por CVD, o que facilita a adsorção e formação de filmes na superfície do material, porém, com subseqüente alterações estruturais físicas e químicas alterando as propriedades mecânicas do substrato em alguns casos. As elevadas temperaturas para deposição de filmes por CVD são as principais desvantagens deste processo na geração de DLC [35], pois é necessário a reação química entre o composto volátil do material a ser depositado e do gás precursor, resultando numa deposição atômica no substrato. A técnica CVD difere do método PVD, que através de mecanismos físicos atomizam os átomos do alvo a entrarem na fase gasosa durante a deposição sem que haja a reação química. Nestes processos são utilizados aquecimentos por resistências e feixes de elétrons para aquecimento e evaporação na pulverização catódica (sputtering) [28].

2.9 Deposição de filmes de DLC por PECVD

A técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD – Enhanced Chemical Vapor Deposition) baseia-se no processo de deposição de filmes finos utilizando uma câmara de vácuo pelo método de

deposição química em plasma frio por r.f (rádio frequência), produzindo uma grande variedade de filmes.

O crescimento de filmes é feito utilizando a técnica de deposição química a partir de gases precursores quimicamente reativos a base de carbono (Ex. CH_2 , C_2H_2 e CH_4 , etc) sob condições de plasma frio numa superfície (substrato) previamente preparada, a fim de se obter um padrão de deposição.

A grande vantagem deste processo é a formação de filmes com alto grau de uniformidade devido o envolvimento do plasma em todo o substrato, permitindo assim a obtenção de filmes com deposição 3D de grande qualidade e uniformidade.

A versatilidade da técnica permite aumentar a energia cinética dos elétrons sem o aumento excessivo da temperatura na câmara, evitando assim, o aquecimento e a degradação do substrato. Com o acoplamento capacitivo entre as paredes da câmara fazendo a função de ânodo e o porta amostras com função de cátodo torna-se possível a descarga de r.f. para a formação do plasma entre estes eletrodos. Esse plasma é gerado pela descarga de r.f. com frequência de 13,56 MHz ligado através de acoplador de impedância, ocorrendo colisões dos elétrons acelerados com os átomos e/ou moléculas da atmosfera precursora. A formação do plasma é de aspecto luminoso com ionizações nas reações entre elétrons, íons, moléculas e radicais neutros promovendo o parecimento de região com excesso de íons e radicais neutros, chamada de bainhas (*sheath*). Nestas bainhas ocorrem tensões de autopolarização e conseqüente bombardeamento iônico, que interagem com a superfície do substrato no processo de deposição, formando o filme.

A técnica PECVD permite produzir filmes a base de carbono amorfo de baixa densidade, carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) de média densidade com dureza próxima de 40 GPa e carbono grafítico, de estrutura altamente ordenada e de baixa dureza e grande concentração de hibridização sp^2 . Para o crescimento de filmes ta-C, obtendo camadas duras com características similares ao diamante, possuem conseqüentemente grande concentração de átomos de carbono com hibridização sp^3 , tornando os filmes mais duros com valores de dureza entre 30–80 GPa. Para filmes ta-C são geralmente usados alvos de carbono de alta pureza e baixas pressões de gás (tipicamente entre 0,01 Torr e 10 Torr) na câmara, condições adequadas para se produzir plasma frio com grau de ionização próximo

de 10^{-3} na deposição de filmes finos, porém, dependentes dos parâmetros de deposição [32,35,36,37].

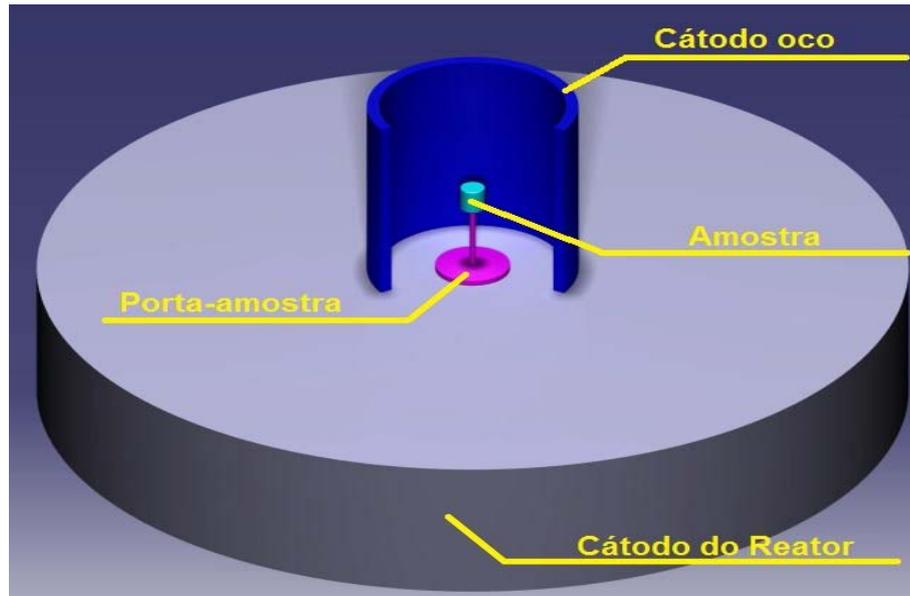
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais, materiais utilizados e as técnicas e métodos de caracterização empregados.

3.1 Técnicas e equipamentos utilizados para deposição de DLC

Para realização deste trabalho foi utilizado um reator da marca NANO-MASTER modelo: NPE4000. A câmara do reator possui um volume próximo de 30L, tendo o catodo oco com diâmetro de 30mm x 40mm de altura, e a amostra posicionada no porta amostras na altura de 20mm. O equipamento está instalado no Laboratório de Nanotecnologia e Processos a Plasma – IP&D (Univap), integrando o sistema PECVD para crescimento de filmes finos de DLC. O reator PECVD gera descarga dc pulsada através de eletrodo, formando um plasma luminescente entre os eletrodos do catodo, onde está o porta amostras e do anodo, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Representação gráfica do sistema de cátodo oco instalado no reator



Fonte: [4].

O sistema PECVD utiliza uma câmara em baixa pressão $1,33 \times 10^{-5}$ Pa, utilizando bomba turbomolecular com capacidade de 250 L/s com uma bomba mecânica auxiliar de 1,65 L/s. A unidade padrão possui três linhas de gases reativos e um inerte e quatro controladores de fluxo de massa. O equipamento apresentado na Figura 20 é automatizado, garantindo assim o controle de parâmetros de processo, tais como: pressão, temperatura, frequência, potência entre outros [34].

Figura 20: Reator automatizado PECVD NPE-4000 NAN--MASTER



Fonte: [38].

3.2 Condições de deposição dos filmes de DLC

O objetivo da rigorosa limpeza é a de remover toda camada de óxidos ou impurezas superficiais presentes, evitando-se a contaminação dos filmes e a interferência na física do plasma no reator, também fator fundamental para se obter qualidade e confiabilidade na pureza dos filmes de DLC, devido sua espessura extremamente fina. Inicialmente a limpeza foi realizada com plasma de oxigênio e argônio num período entre 10 min e 30 min com uma mistura de 20sccm de argônio, além da aplicação de lixas (mash 600) e uso de aspirador de pó para promover um destacamento do filme aderido as paredes em uso anterior. Em seguida o interior do reator é limpo com álcool isopropílico até a completa retirada dos particulados, e o chuveiro dispersor de gás passa por desentupimento das aberturas com uso de fios metálicos e jatos de ar. Após a limpeza do reator, inicia-se a etapa de limpeza das amostras posicionadas no porta substrato, inicialmente com argônio, e então com o gás metano como precursor de carbono, até atingir a pressão de trabalho de 6,66 Pa, controlado pela vazão do fluxo de gás e pela velocidade de bombeamento do sistema de bombas turbo e mecânica acoplada ao reator [34,37].

Tabela 2: Parâmetros de limpeza e deposição dos filmes

Parâmetros de limpeza Argônio (30 sccm)					
Pressão	Potência	Temperatura	Tempo	Pulso	Frequência
3,5 Pa	300 W	22°C	10 min	4,5 μ s	150 mHz

Fonte: [34].

3.3 Descrição dos procedimentos experimentais

É importante salientar que antes da deposição foi realizada uma limpeza química dos substratos em banho de ultrassom durante 10min em água deionizada, álcool isopropílico e acetona PA (pureza analítica) e secagem com jato de nitrogênio. As amostras foram posicionadas no “porta amostras” do reator, onde foi feita nova injeção de argônio e em seguida aplicado vácuo e limpeza a plasma para a deposição dos filmes. As amostras foram depositadas e identificadas individualmente conforme as tabelas 3 e 4 [4,30,36].

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram utilizados para caracterização das amostras os equipamentos do IP&D (Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento) da Universidade do Vale do Paraíba, onde foram feitas as análises necessárias para verificação e comprovação dos resultados obtidos. A seguir, descreve-se brevemente equipamentos e técnicas

utilizadas para a caracterização do conjunto recobrimento+substrato. Na análise estrutural a caracterização foi feita em temperatura ambiente, usando a radiação $\text{CuK}\alpha$ (1.5418Å) a partir de um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com um ânodo em rotação. A análise da resistência mecânica foi realizada através de ensaio de aderência, utilizando um tribômetro da marca CETR, modelo UMT-2. A força normal aplicada foi progressiva (0.2–25N), aplicada com ponta de diamante Rockwell C, em uma distância de 10mm e em atmosfera ambiente [4].

4.1 Análise estrutural e morfológica

Avaliação dos espectros de difração de raios-X e de espectroscopia Raman. A caracterização morfológica tem por finalidade obter os valores das taxas de deposição por perfilometria ótica, e por microscopia eletrônica de varredura, avaliar os parâmetros de deposição dos filmes e suas propriedades.

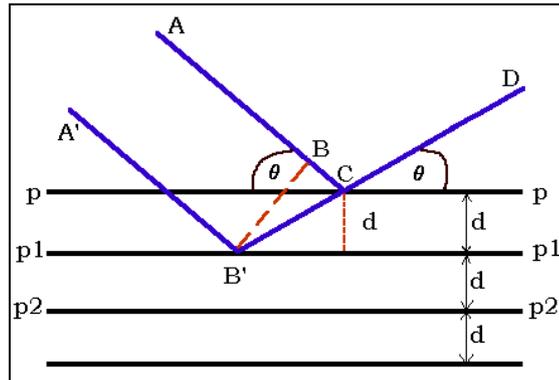
4.1.1 Caracterização física (difratômetro de raios-X) XRD

Os estudos da difração dos raios-X (descoberto por Wilhelm Konrad Roentgen) foram iniciados em 1912 pelo cientista Max von Laue, sobre aspectos da propagação da luz em cristais, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Depois de alguns experimentos Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração de sulfato de cobre, formulando uma teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais (em cristais), obtendo assim o Prêmio Nobel de Física em 1912.

Quando um feixe de raios-X bombardeia uma face de um cristal e é “refletido”, o fenômeno não é uma reflexão superficial, como acontece com a luz normal. Paralelo à face há efetivamente uma infinita série de planos atômicos equidistantes, e o feixe de raios-X penetra uma profundidade de vários milhões de camadas antes de ser apreciavelmente absorvido, mostrado na Figura 21. Em cada

plano atômico pode-se considerar que existam reflexões, e estes feixes refletidos emergem da amostra como um feixe de raios-X de apreciável intensidade. Entre os feixes das camadas contínuas poderá, em certas condições, haver interferência construtiva. [39].

Figura 21: Esquema representativo raios-X incidentes nos planos cristalinos de distância interplanar “d”, paralela a uma face do cristal



Fonte: [39].

Se incidirmos o feixe em ângulos variáveis em uma amostra e tornar gráficos essas intensidades em função do ângulo de espalhamento θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), obtemos um difratograma. A análise do difratograma, que é característico de cada tipo de cristal, permitirá inferir a composição do material em análise, bem como outras características, como tamanho de grão e orientação preferencial (no caso de filmes) [39].

4.1.2 Caracterização química/morfológica (MEV/EDS)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) contêm dois tipos de informação: química e topográfica. A informação química advém do número atômico do elemento, enquanto que a informação topográfica advém do relevo da superfície da amostra. Esta técnica veio complementar e superar a

utilização do microscópio óptico. Isto porque a técnica reúne um elevado poder de resolução e uma grande profundidade de campo e oferece uma série de possibilidades de obtenção de imagens. A utilização do MEV torna-se mais eficiente quando complementa a observação microestrutural com informações de composição química. A microanálise eletrônica por dispersão de energias é baseada na detecção de raios-X característicos emitidos de uma região da amostra. A energia das linhas de raios-X característicos é específica do número atômico dos elementos constituintes da amostra, e é utilizada na sua identificação.

Na microscopia eletrônica de varredura a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1–2% dos elementos presentes na amostra. A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10s, e cerca de 100s para avaliar um elemento na ordem de 1% [40].

Para determinação dos resultados as informações foram obtidas através de EDS e, tal como para as imagens, foi utilizado um feixe de 15KeV.

A aquisição das imagens e determinação da composição qualitativa dos substratos foi realizada em MEV através da técnica de EDX. Foi utilizado para esta análise o equipamento MEV-EDS, da Oxford Instruments, modelo Carl Zeiss EVO MA15, do laboratório de análise de materiais do IP&D/Univap mostrado na Figura22.

Durante as análises foi utilizada uma tensão de aceleração de elétrons da ordem de 20kV [34].

Figura 22: Microscópio eletrônico de varredura do IP&D/Univap



Fonte: [34].

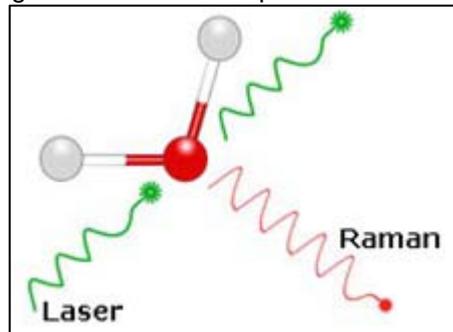
4.1.3 Análise química por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido de grande importância na identificação da estrutura de filmes a base de carbono e para monitorar diversas fases do carbono cristalino. A partir dos espectros vibracionais Raman é possível a investigação, utilizando-se da radiação monocromática na região do visível para identificar a microestrutura de sítios de carbono sp^2 . Um fóton ao incidir no material será espalhado e sairá com uma frequência diferente da incidente, mudando seu comprimento de onda, gerando uma diferença de frequências $[V_i - V_f]$ resultante do espalhamento inelástico sofrido pela luz. Na incidência do fóton no material ocorre seu espalhamento e excitação dos modos eletrônicos, rotacionais e vibracionais, característicos do material analisado, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura química, fase polimórfica, cristalinidade e interações moleculares [36].

Baseado na interação da luz com as ligações químicas do interior do material molecular que dispersa a luz incidente, mostrado na Figura 23, um espectro Raman tem como eixos a intensidade do espalhamento e o deslocamento Raman, que vem a ser a diferença dos inversos dos comprimentos de onda do fóton

incidente e do espalhado (número de onda, unidade de cm^{-1}), quando então o deslocamento Raman é medido através dos fotodetectores [34,36].

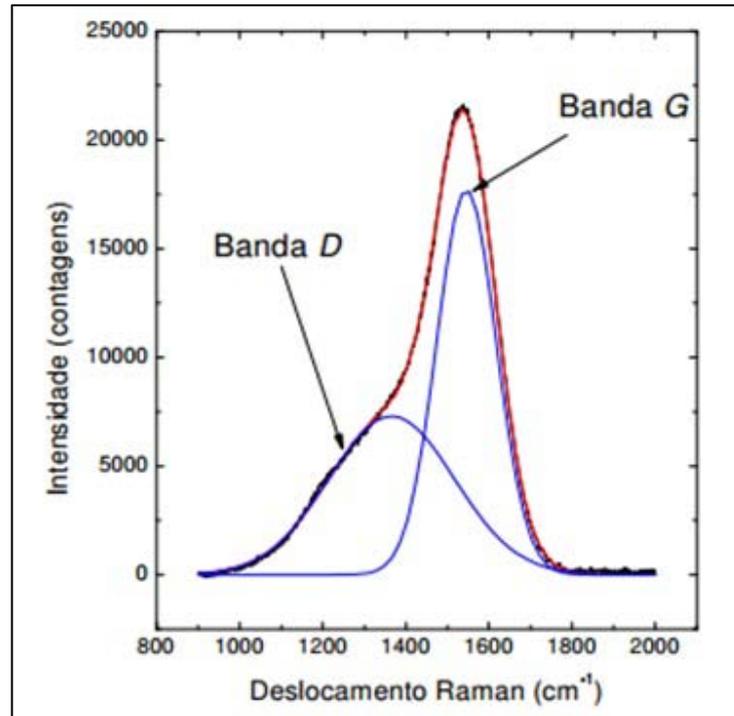
Figura 23: Efeito de espalhamento Raman



Fonte: [41].

Para filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) a literatura mostra que existem arranjos da simetria de translação, ocorrendo em pequenos cristais, e são particularmente úteis na análise de desordem e formação de cristalitos. O espectro Raman característico para filmes de DLC, apresentado por Vieira, 2014 (apud Lucas, 2015) mostra 2 bandas, sendo elas nomeadas D e G mostrada na (Figura 24). A banda G se localiza entre 1580 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , referente a fase gráfica do filme, e a banda D, referente a desordem das ligações sp^1 , sp^2 , e sp^3 aproximadamente a 1350 cm^{-1} . Através do gráfico de espectroscopia Raman é possível verificar a aparição da desordem da estrutura gráfica através do pico D, e uma porcentagem aproximada de ligações sp^3 presente no filme identificado pela localização do pico G. Este modelo permite descrever o comportamento das 2 posições destes picos e a razão entre estas intensidades (razão I_D/I_G) [34,41,42].

Figura 24: Espectro Raman de um filme de a-C:H obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano e $V_b = -350 \text{ V}$



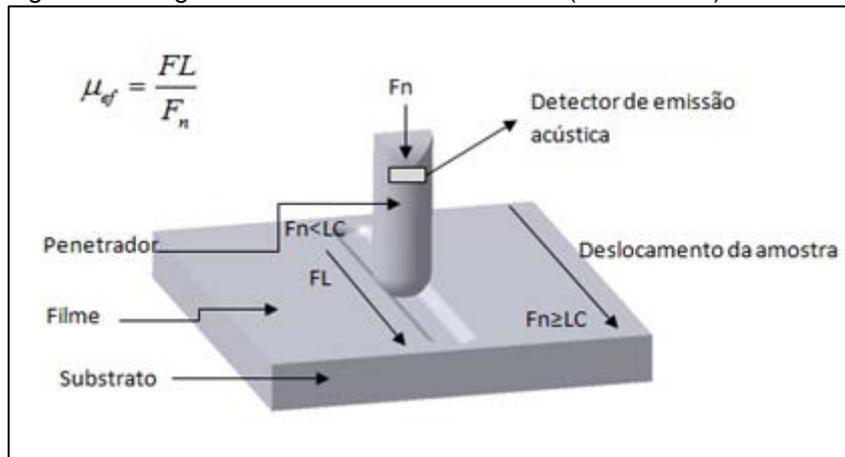
Fonte: [42].

4.1.4 Análise tribológica

Na análise tribológica verifica-se os parâmetros da tribologia relacionada aos coeficientes de atrito, desgaste, aderência, lubrificação e a interação entre eles. A adesão é definida como “o estado no qual duas superfícies estão ligadas através de forças interfaciais que podem por sua vez serem constituídas por forças de valência ou forças interligantes ou ainda de ambas”. Nesta análise verifica-se as forças de ligação química nas interfaces, na aderência do filme sobre o substrato, podendo ser de ligações fraca ou de boa adesão ao substrato. Para se garantir um bom ancoramento do filme é necessário garantir um bom polimento e limpeza na superfície do substrato com rugosidade inferior a $0,3 \mu\text{m}$, evitando-se assim, a quebra dos picos ou protuberâncias de rugosidade. No teste de esclerometria, através do esclerômetro, aplica-se uma carga de força crescente sobre a superfície da amostra, a qual é fixada a uma mesa deslizante com velocidade controlada. A área a ser riscada fica monitorada, enquanto o indentador com ponta de diamante cônico percorre um trecho pré-estabelecido. A carga é avaliada quanto ao

surgimento da primeira falha e também daquela que causou a exposição da superfície do substrato, indicando o início de falha de aderência do filme de DLC como uma trinca ou lascamento quando em carga atinge ponto crítico (LC1). Com isso, os ruídos da fratura são captados por transdutor piezelétrico e convertidos em gráficos, considerando-se a razão entre a força normal F_n , e a força lateral FL , mostrado na Figura 25, podendo-se obter o coeficiente de atrito efetivo do material analisado, pela tangente dessa curva [34].

Figura 25: Diagrama de um teste de aderência (scratch test) no teste de riscamento



Fonte: [34].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aqui são apresentados os resultados e discussões referentes às deposições, as quais foram avaliadas em função da pressão de trabalho durante a deposição. Observou-se a influência na uniformidade do recobrimento nas arestas do cilindro (rolos de rolamento), e em alguns casos a uniformidade estendeu-se em toda a superfície da amostra [4].

5.1 Condições de deposição dos recobrimentos

A tabela 3 apresenta as amostras depositadas bem como as condições de processo. Nesta primeira série de experimentos foram mantidos constantes o tempo de deposição (600s), e variados a pressão e potência aplicada ao plasma. Foram registrados os dados de temperatura inicial no eletrodo que contém o porta-substrato. Os tipos de análises realizadas nas amostras também foram registradas.

Tabela 3: Processos e caracterizações realizadas nos recobrimentos de DLC sobre rolamentos de aço AISI/SAE 52100.

PROCESSO No.	NPE-01	NPE-02	NPE-03	NPE-04	NPE-05	NPE-06	NPE-07
Fluxo de gases							
Ar	200.0sccm	200.0sccm	200.0sccm	200.0sccm	50.0sccm	50.0sccm	50.0sccm
CH ₄	50.0sccm	50.0sccm	50.0sccm	50.0sccm	12,5sccm	12,5sccm	12,5sccm
Pressão na câmara							
Ar	2,16E ⁻¹ Torr	7,46E ⁻² Torr	4,10E ⁻² Torr	1,75E ⁻² Torr	1,78E ⁻¹ Torr	2,05E ⁻² Torr	5,50E ⁻² Torr
Ar+CH ₄	4,20E ⁻¹ Torr	2,98E ⁻¹ Torr	1,28E ⁻¹ Torr	7,92E ⁻² Torr	2,82E ⁻¹ Torr	1,87E ⁻¹ Torr	1,03E ⁻¹ Torr
Ar+CH ₄ (ionizado)	7,32E ⁻¹ Torr	3,96E ⁻¹ Torr	2,30E ⁻¹ Torr	1,21E ⁻¹ Torr	3,73E ⁻¹ Torr	2,45E ⁻¹ Torr	1,55E ⁻¹ Torr
Velocidade de bombeamento	60%	80%	90%	100%	20%	40%	50%
DC pulsado (Potência)							
Ar	300W	300W	300W	300W	75W	75W	75W
Ar+CH ₄	500W	500W	500W	500W	125W	125W	125W
Tempo de deposição	600s						
Temperatura							
Inicial t ₀	89°C	21°C	35°C	38°C	40°C	42°C	41°C
Final t _f	147°C	126°C	127°C	123°C	70°C	63°C	60°C
Análise de dados							
Espectroscopia RAMAN	N	S	N	N	N	N	N
Perfilometria ótica	N	S	N	N	N	N	N
Raios-X	N	S	S	S	N	N	N

Parâmetros da fonte:

- Frequencia de pulso: 150KHz;
- Limite de tensão de 600V;
- Tempo de pulso: 4,3 μ s
- Limite de potência de 2000W;
- Exceto processo NPE-01 (tensão de 280V e corrente 1,8A).

Dados da saída da fonte:

- Tensão entre 600~700V;
- Corrente entre 0,7~1,0A.

NPE-01, 02 e 03 resultaram filmes homogêneos, porém polimerizados.

NPE-05, 06 e 07 geraram filmes (supostamente DLC), mas sem homogeneidade e sem nenhuma deposição nas bordas.

*A série NPE-04 está detalhada na tabela 5.

Na tabela 4 são apresentados os estudos realizados nas amostras da série NPE-04, uma vez que esta se destacou dentre as outras condições de processo (foi crescido um filme grafítico, e não de diamante). Basicamente foram fixadas a pressão e potência aplicada ao plasma e verificado o efeito da variação apenas no tempo de processo.

Tabela 4: Processos e caracterizações realizadas nos recobrimentos de DLC da série NPE-04.

PROCESSO No.	NPE-04	NPE-04-01	NPE-04-02	NPE-04-03	NPE-04-04	NPE-04-05
Fluxo de gases						
Ar	200.0sccm	200.0sccm	200.0sccm	200.0sccm	200.0sccm	200.0sccm
CH ₄	50.0sccm	50.0sccm	50.0sccm	50.0sccm	50.0sccm	50.0sccm
Pressão na câmara						
Ar	1,75E ⁻² Torr	1,69E ⁻² Torr	1,85E ⁻² Torr	1,82E ⁻² Torr	1,79E ⁻² Torr	8,96E ⁻² Torr
Ar+CH ₄	7,92E ⁻² Torr	7,91E ⁻² Torr	9,12E ⁻² Torr	8,60E ⁻² Torr	8,97E ⁻² Torr	8,32E ⁻² Torr
Ar+CH ₄ (Ionizado)	1,21E ⁻¹ Torr	1,63E ⁻¹ Torr	1,63E ⁻¹ Torr	1,82E ⁻¹ Torr	1,21E ⁻¹ Torr	1,69E ⁻¹ Torr
Velocidade de bombeamento	100%	100%	100%	100%	100%	100%
DC pulsado (Potência)						
Ar	300W	300W	300W	300W	300W	300W
Ar+CH ₄	500W	500W	500W	500W	500W	500W
Tempo de deposição	600s	600s	1200s	720s	1020s	600s
Temperatura						
Inicial t ₀	38°C	51°C	58°C	43°C	72°C	42°C
Final t _f	123°C	118°C	127°C	121°C	158°C	108°C
Análise de dados						
Espectroscopia Raman	N	S	N	N	S	N
Perfilometria ótica	N	S	N	N	S	N
Raios-X	S	S	N	N	S	N

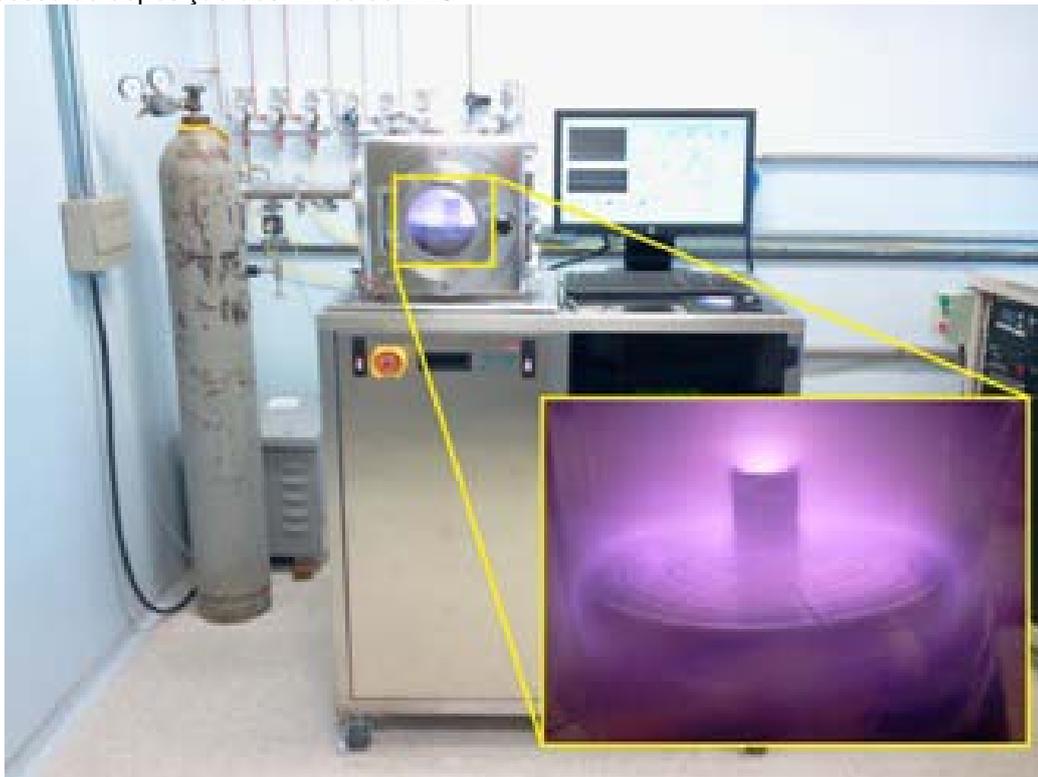
Da série de processos, somente NPE-04-02 não formou filme de cor cinza, delaminando posteriormente.

Somente o tempo de deposição foi variado durante a série de processos, em uma faixa de 10,12, 17 e 20 minutos.

Para a deposição, a amostra foi posicionada dentro do catodo oco (Figura 26) em um pequeno pedestal metálico, de maneira que ficasse o mais centralizada possível, visando manter a uniformidade na deposição. Antes de iniciar o processo de deposição, ainda foi feita uma segunda limpeza, utilizando plasma de argônio em todo o sistema, assim reduzindo a possibilidade de impurezas interferirem na qualidade do filme a ser depositado.

Para a deposição dos filmes foram utilizados os gases argônio (pureza 5.0) e metano (pureza 4.5) nos fluxos de 50sccm e 200sccm para diferentes pressões de trabalho.

Figura 26: Reator PECVD NPE-4000 – Nanomaster Inc. Em detalhe, eletrodo de catodo oco durante o processo de deposição dos filmes de DLC



Fonte: [4].

5.2 Aspecto visual dos recobrimentos e uniformidade

Os resultados foram avaliados em função da pressão de trabalho durante a deposição e observou-se influência na uniformidade do recobrimento. Essa influência foi notada nas arestas do cilindro, e em alguns casos, em toda a superfície da amostra, como mostrado na tabela 5.

Tabela 5: Variação da uniformidade dos filmes em função da pressão de trabalho.

Potência (W)	N° da Amostra	Pressão de trabalho aproximado	Imagem
500	NPE-01	700.0 mTorr	
500	NPE-02	400.0 mTorr	
500	NPE-03	200.0 mTorr	
500	NPE-04	100.0 mTorr	
125	NPE-05	350.0 mTorr	
125	NPE-06	250.0 mTorr	

125

NPE-07

150.0 mTorr



Fonte: [4].

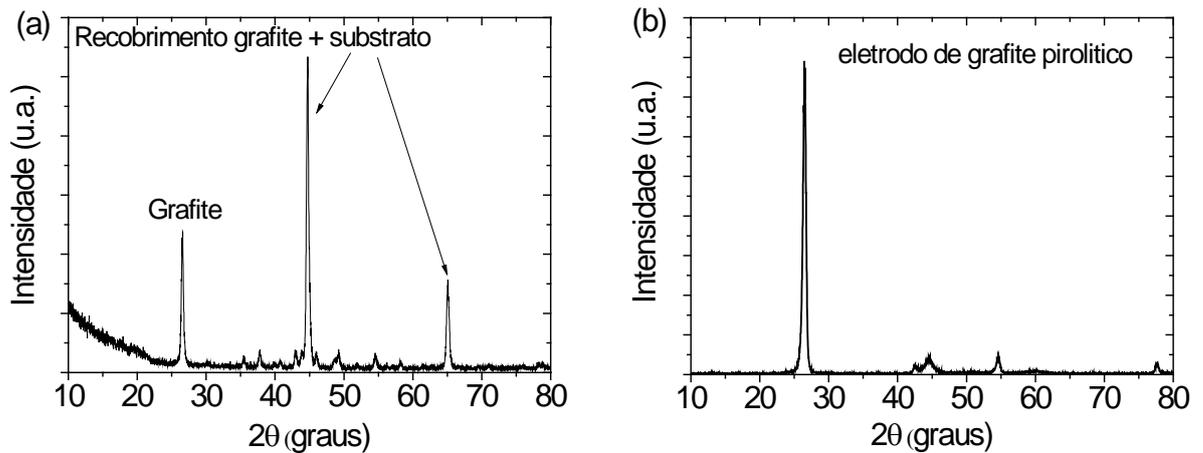
Embora na deposição de filmes por plasma via PECVD se dependa fortemente da energia de polarização do substrato, estão também em função do tempo de exposição, pressão, entre outras variáveis. Neste trabalho, além de outros parâmetros, foram feitas deposições variando-se as pressões, com isso observou-se que os recobrimentos depositados na amostra NPE-04 sob pressão na ordem de 100.0 mTorr, apresentou cor acinzentada. Nas demais amostras foram obtidos filmes mais escuros e de cor preta.

5.3 Análise estrutural

Com a finalidade de se verificar a relação entre a coloração da amostra e possível incorporação de material proveniente do catodo oco foi realizada a análise de XRD (Difratômetro de Raios-X). O espectro de raios-X feito no recobrimento depositado na condição de 100.0 mTorr na amostra NPE-04-04, apresentado na Figura 27, mostra a fase cristalina da grafite presente neste recobrimento, indicando que o processo de PECVD com catodo oco permite também obter filmes altamente grafíticos [4].

Os espectros de raios-X para as outras amostras apresentaram-se amorfos, característica do filme de DLC.

Figura 27: Espectros de raios-X dos substratos (a) aço ANSI 52100 recoberto com filme de grafite; (b) espectro da grafite pirolítico, amostra NPE-04-04.



Fonte: [4].

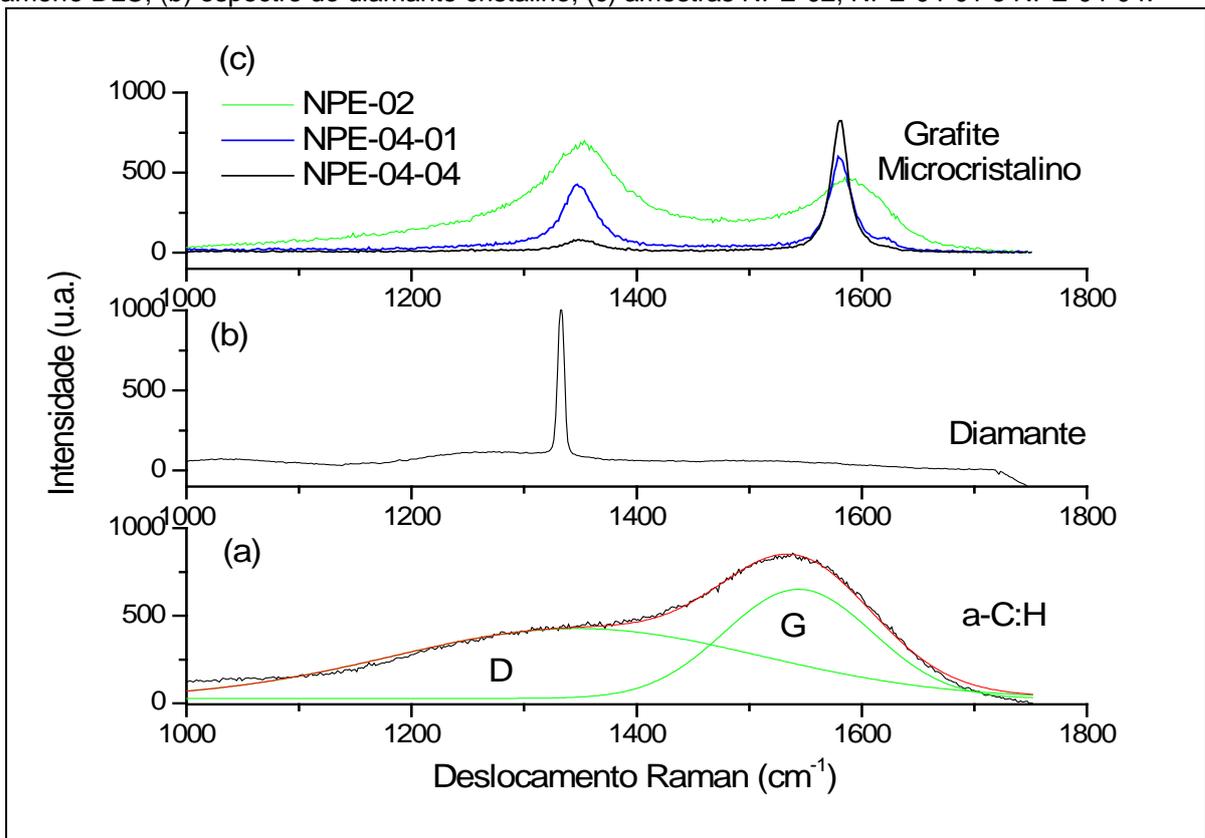
A Figura 28 mostra três gráficos contendo espectros de deslocamento Raman de grafite microcristalino, diamante (utilizado na calibração do espectrômetro Raman) e Carbono amorfo hidrogenado (DLC). Os espectros foram obtidos pela análise de espectroscopia de espalhamento Raman, com laser de argônio em 514nm. Pode ser observado que os filmes de a-C:H das figuras (a,b e c) apresentam as seguintes condições:

- A Figura (a) apresenta a banda D centrada em 1347cm^{-1} e a banda G centrada em 1544cm^{-1} ;
- A Figura (b) apresenta o pico centrado em 1332cm^{-1} , referente as ligações sp^3 da fase diamante;
- A Figura (c) apresenta dois picos: o primeiro centrado em 1345cm^{-1} e o segundo em 1581cm^{-1} , esses dois picos representam a assinatura da grafite microcristalino [4].

Com base nas informações do gráfico da Figura 28 (c), pode-se extrair as informações das seguintes amostras:

- NPE-02 (400 mTorr, 600s) apresenta uma razão ID/IG = 0,87;
- NPE-04-01 (100 mTorr, 600s) uma razão ID/IG = 0,72; 0,094;
- NPE-04-04 (100 mTorr, 1020s) uma razão ID/IG = 0,85 ou seja, indica que a amostra passa de tipo DLC polimérica para grafite microcristalino.

Figura 28: Espectros Raman substratos (a) aço ANSI 52100 recoberto com filme de diamante tipo amorfo DLC; (b) espectro do diamante cristalino; (c) amostras NPE-02, NPE-04-01 e NPE-04-04.

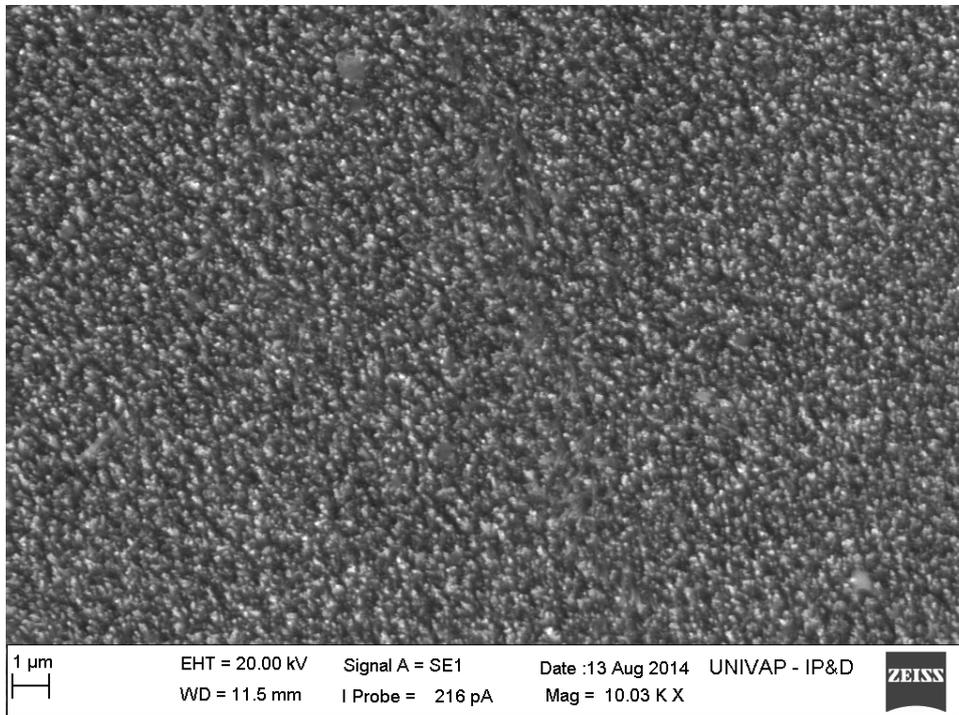


Fonte: [4].

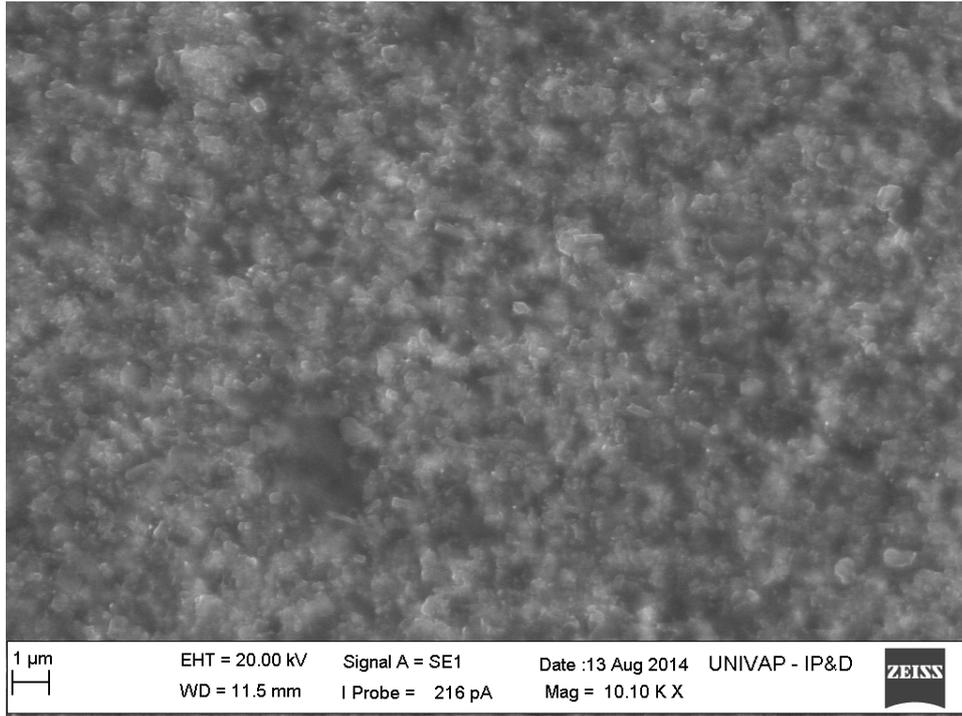
5.4 Análise morfológica

Visando complementar os resultados da estrutura do material formado, são apresentados na figura 29 as imagens de MEV das amostras NPE-01, NPE-02, NPE-04-01, e NPE-04-04. Conforme pode-se observar, os filmes sintetizados em elevada pressão (700 mTorr e 400 mTorr) apresentam uma superfície mais rugosa e formada por grãos nanométricos e simétricos, característicos do material DLC. Por outro lado, os filmes depositados na pressão de 100 mTorr apresentam, uma superfície mais compacta e composta de grãos micrométricos, que tendem a ficarem mais evidentes em tempos de processo mais elevados. Estas imagens confirmam os resultados de espectroscopia Raman, indicando a característica cristalina dos filmes de grafite microcristalino.

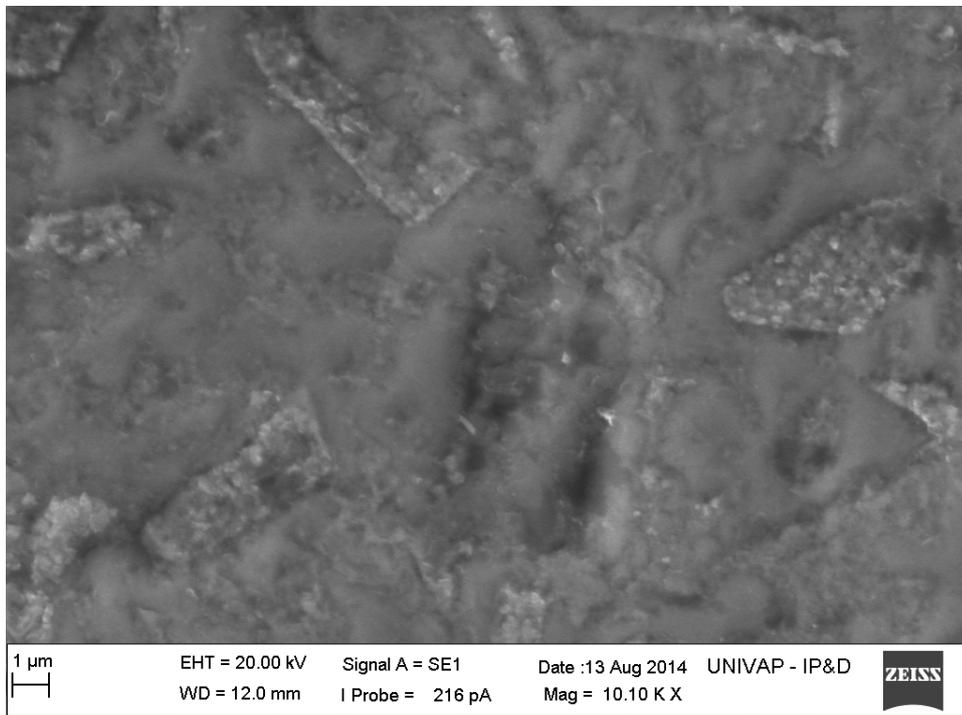
Figura 29: Imagens de MEV das amostras: (a) NPE 01; (b) NPE-02; (c) NPE-04-01 e (d) NPE-04-04.
(a) 700 mTorr, 600 s



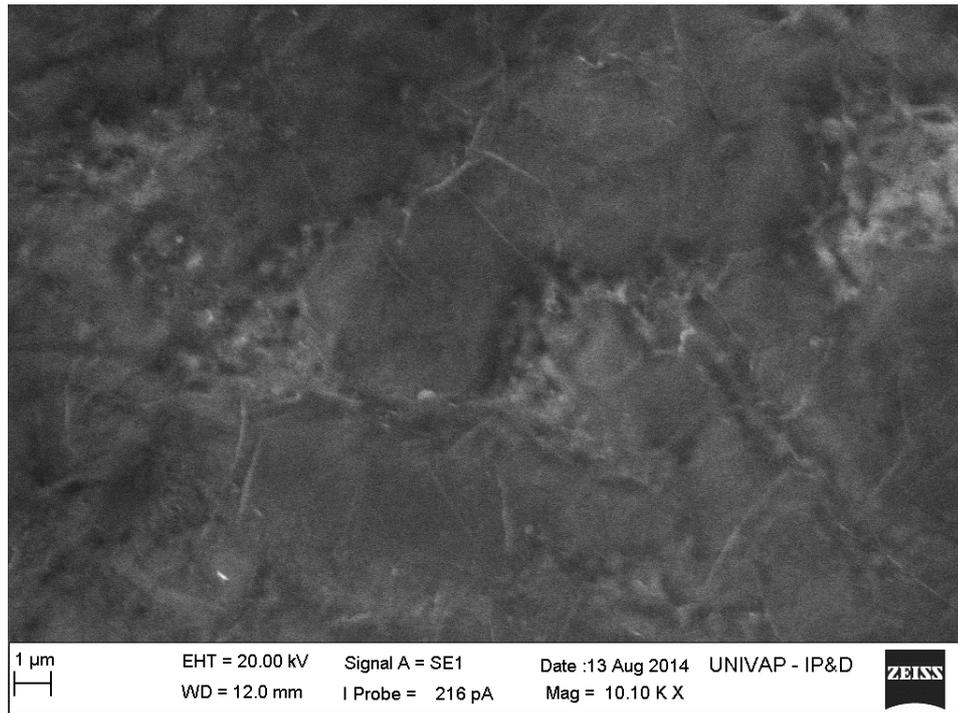
(b) 400 m Torr, 600 s



(c) 100 mTorr, 600 s



(d) 100 mTorr, 1020 s



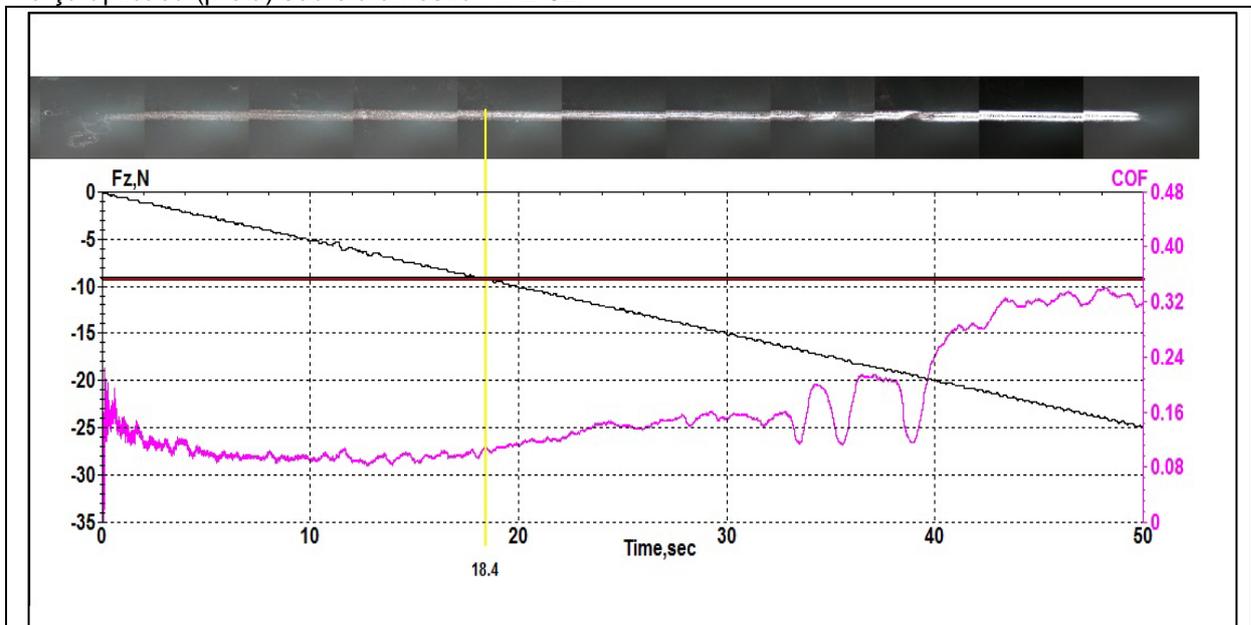
As figuras 30-33 mostram os gráficos obtidos no ensaio tribológico pelo teste de esclerometria (scratching test), utilizado para se verificar a taxa de aderência e a tenacidade de recobrimentos dos filmes, podendo ser observado o coeficiente de atrito em função da força aplicada. Os filmes depositados e utilizados como lubrificantes sólidos devem ter sua resistência ao desgaste, bem como a adesão deste filme ao substrato, correlacionando assim, a vida do lubrificante com o nível de atrito. Esta resistência ao desgaste e ao atrito propõe ao filme um parâmetro de avaliação tribológico quanto ao seu desempenho nas propriedades estruturais e tribológicas. Através do ensaio tribológico foi possível verificar os valores de carga crítica e coeficiente de atrito nas amostras.

Conforme mostrado nas Figuras 30 e 31 para as amostras NPE-02 e NPE-03, as cargas críticas ocorreram em 9N e 8,5N, respectivamente, quando então começou o processo de delaminação do filme, ou seja, o filme não estava aderente ao substrato quando ocorreu o desprendimento, mostrando assim, a baixa aderência a esforços mecânicos (riscos), característica de material grafitico.

Já nas amostras NPE-04-01 e NPE-04-04 das Figuras 32 e 33, respectivamente, tiveram a carga crítica muito baixas, próximo de zero, caracterizando baixa resistência. Porém, a amostra NPE-04-01 teve o coeficiente de

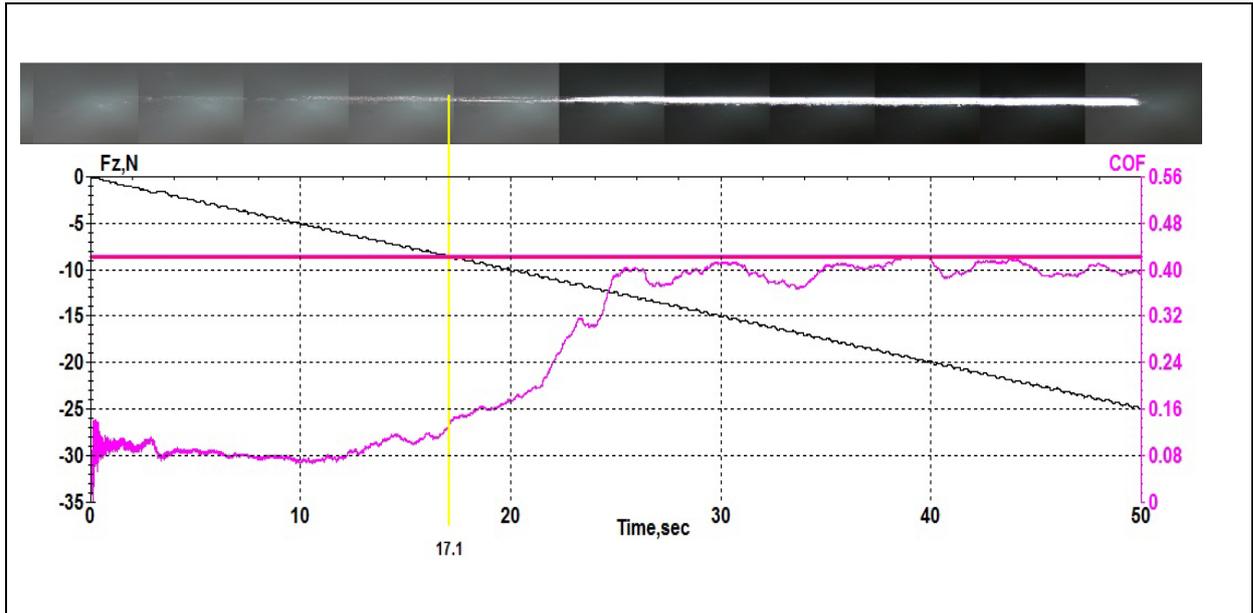
atrito (linha rosa) mais baixo, caracterizando neste caso, a formação de filme com melhor qualidade tribológica devido a formação de fase cristalina da grafite no recobrimento desta amostra, o que proporciona ao filme um melhor efeito de lubrificação seca da grafite, facilitando o deslizamento da ponta diamantada no ensaio de aderência [4].

Figura 30: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (rosa) em função da força aplicada (preta) sobre a amostra NPE-02.



Fonte: Autor.

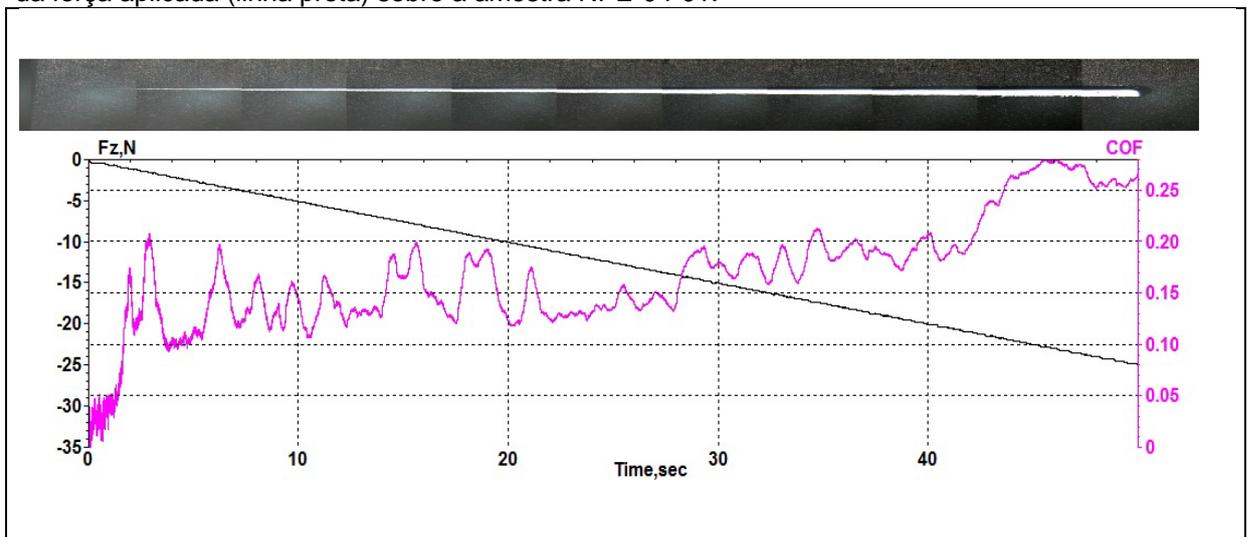
Figura 31: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (linha rosa) em função da força aplicada (linha preta) sobre a amostra NPE-03.



Fonte: Autor.

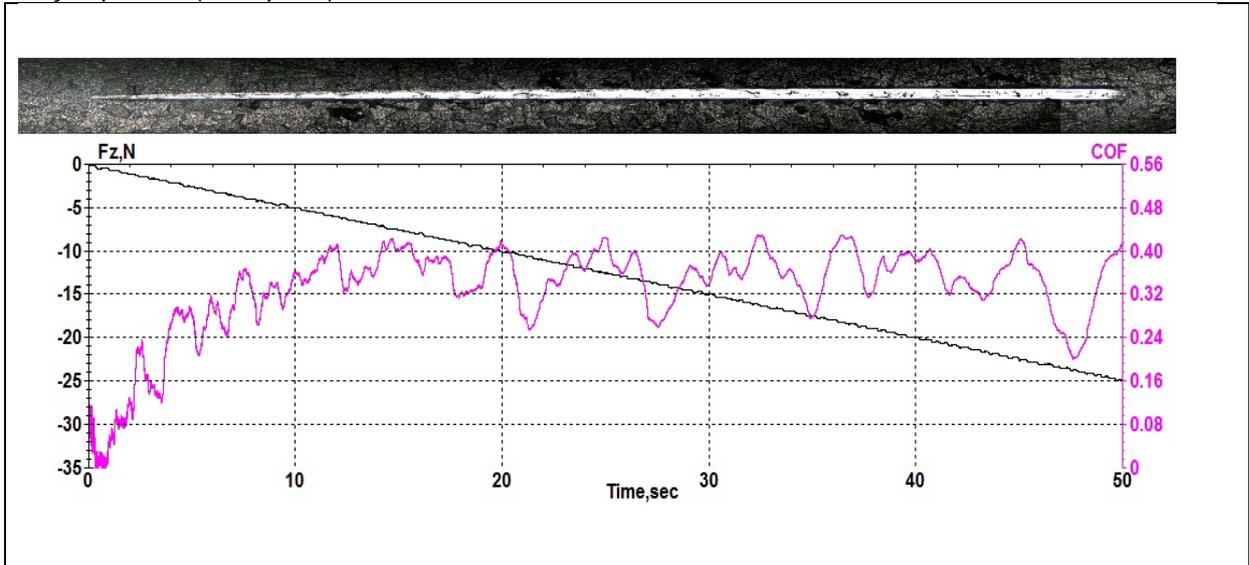
A Figura 32 mostra o gráfico obtido no ensaio de aderência, onde observa-se o coeficiente de atrito em função da força aplicada. O coeficiente de atrito inicial se manteve durante o tempo total do teste enquanto era aplicado uma força entre 0N e 20N quando então o filme sofreu delaminação, mostrando baixa resistência ao risco e baixo coeficiente de atrito, característica de material grafitico. Coeficiente de atrito (linha rosa) em função da força aplicada sobre a amostra NPE-04-01 [4].

Figura 32: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (linha rosa) em função da força aplicada (linha preta) sobre a amostra NPE-04-01.



Fonte: Autor.

Figura 33: Gráfico obtido no ensaio de atrito mostrando o coeficiente de atrito (rosa) em função da força aplicada (linha preta) sobre a amostra NPE-04-04.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

A técnica PECVD se mostrou eficiente na deposição de filmes de DLC por catodo oco na configuração 3D, podendo através das análises, encontrar os pontos ótimos de parâmetros a serem seguidos para se obter repetibilidade nas deposições.

Para este experimento foram utilizadas amostras de mesmo material e de geometria idênticas, permitindo não só um melhor controle de rastreabilidade como também fatores importantes para comparações e análises subsequentes.

As amostras foram analisadas com o intuito de se obter os parâmetros e requisitos necessários para o processo de deposição dos filmes.

Os resultados foram satisfatórios, porém, não foram uniformes em todas as amostras, como pôde ser observado na tabela 5.

Dentre as amostras analisadas, a amostra de código: NPE-04 obteve coloração acinzentada, caracterizando alterações na deposição do filme nas mesmas condições de outras amostras.

Após as caracterizações foi possível levantar dados da composição estrutural do filme depositado, podendo observar-se a formação de filme grafitico, conforme apresentado nos espectros de difração de raios-X. Através do ensaios tribológicos, foi possível observar que os recobrimentos apresentaram baixo coeficiente de atrito e baixa resistência mecânica.

7 TRABALHOS FUTUROS

De acordo com as experiências e conhecimentos adquiridos, são propostos os seguintes trabalhos futuros:

- Estudar o efeito das variações dos parâmetros de deposição na obtenção de filmes grafiticos com maior aderência e menor coeficiente de atrito.
- Estudar a dureza do filme em relação à dureza do substrato verificando o ganho no uso do filme como lubrificante sólido em rolamentos.

- Viabilizar a construção de um aparato em que se possa depositar filmes simultâneos em maior quantidade e homogeneidade.
- Estudar a possibilidade de se fazer um processo onde se obtenha rastreabilidade e repetibilidade de parâmetros utilizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MICHALCZEWSKI, r. et al. A method for the assesement of the rolling contact fatigue. **Transactions of Fomena**, v. 36, n. 4, p. 39-48, 2012

[2] MARCOMINI, J. B. **Caracterização da nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr**: fragilização da martensita revenida e curvas de revenimento. 2012. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

[3] SANTOS, L. V. **Estudos das Características Tribológicas de Filmes de DLC para Aplicações em Sistemas de Lubrificação Seca**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2004.

[4] LIMA, J. S. B. et al. Análise de recobrimentos baseados em carbono depositados em substrato tridimensionais através do método PECVD catodo oco. In: Encontro de Iniciação Científica, 18, 2014. **Anais...**, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2014

[5] SANTOS, J. P.; SILVA, J. B. F. **Obtenção de aço rolamento pela rota da metalurgia do pó**. São José dos Campos, 2009. 15 f. Trabalho de Graduação (Engenharia de Materiais) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2009.

[6] SUPREME LUBRIFICANTES, 2013. Disponível em: <http://supremelub.com.br/downloads/tecnicas/lubrificacao_de_rolamentos.pdf> . Acesso em: 05 fev. 2013.

[7] ARAÚJO, R. S. **Desgaste prematuro e falhas recorrentes em rolamentos de motores de indução alimentados por inversores**: análise e proposta de solução, Belo Horizonte, 2011, 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

[8] NTN. **Materiais dos Rolamentos**, 2013a. Disponível em: <www.ntn.com.br>. Acesso em: 05 fev. 2013.

[9] TREVISAN, R.; REGULY, A. Análise de desgaste em mancais de rolamentos através de lubrificação assistida por ultrassom. **Estudos Tecnológicos**, v. 6, n.3, p.122-139, set./dez. 2010. doi: 10.4013/ete.2010.63.02. Disponível em: <http://revistas.unisinos.br/index.php/estudos_tecnologicos/article/view/4622>. Acesso em: 19 jul. 2013.

[10] SKF. **Materiais para rolamentos**, 2013a. Disponível em: <www.skf.com.br>. Acesso em: 19 jul. 2013.

[11] SKF. **Rolamentos revestidos NoWear**. 2013b. Disponível em: <<http://www.skf.com/br/products/bearings-units-housings/engineered-products/nowear-bearings/index.html>>. Acesso em: 11 ago. 2013.

[12] SANTOVITO. **Quem inventou o rolamento?** 2014. Disponível em: <<http://santovitorolamentos.com.br/site/queminventou/>>. Acesso em: 17 jul. 2014

[13] SILVA, P. R. T. da. **Análise do comportamento em fadiga do aço SAE 52100 sob diferentes condições microestruturais**. Porto Alegre, 2001. 123f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

- [14] CAMPANHA, M. V. **Estudo sobre a vida útil de rolamentos fixos de uma carreira de esferas**. São Paulo, 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [15] NTN. **Classificação e Características dos Rolamentos**. 2013b. Disponível em: <<http://www.ntn.com.br/pdfServicos/indiceA2/indiceA2.pdf>>. Acesso em: 11 ago. 2013
- [16] SANTOS, A. C.; MARQUES, J.; TERRA, L. E. C. **Estudo de metodologias de montagem de rolamentos em eixos**. Curitiba, 2007, 64 f. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário Positivo, Curitiba, 2007.
- [17] MARCOMINI, J. B.; GOLDSTEIN, H. Nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr para rolamentos: Curvas de revenimento e fragilização da martensita revenida. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 9, n. 4, p. 324-329, 2012
- [18] SKF. **Materiais para anéis de rolamento e corpos rolantes**. 2013c. Disponível em: <<http://www.skf.com/br/products/bearings-units-housings/ball-bearings/principles/bearing-specifics/materials-for-rolling-bearings/materials-for-bearing-rings-rolling-elements/index.html>>. Acesso em: 11 ago. 2013
- [19] COMPANHIA SIDERURGICA DE TUBARÃO. **Programa de certificação de pessoal de manutenção: mecânica tratamentos térmicos**. SENAI: Vitória, 1997. Disponível em: <<http://www.protolab.com.br/TratamentosTermicos.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2014.
- [20] RADI, P. A. et. al. Tribologia: Conceitos e aplicações. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA, 13, São José dos Campos, 2007. **Anais....**, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.
- [21] RADI, P.A. et al. Friction and Wear Maps of Titanium Alloy Against a-C:H20% (DLC) Film. **Surface & Coating Technology**, v. 203, n. 5-7, p. 741-744, 2008.
- [22] SANTOS, C. E. R. **Avaliação comparativa da resistência a fadiga de contato para um aço ferramenta com microestrutura martensíticas e bainíticas**. São Paulo, 2012, 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 2012
- [23] GONÇALVES, P. A. R. **Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes à base de carbono**. São José dos Campos, 2012, 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

[24] JONSSON, U. J.; IANSSON, N. I. Lubrication Limits of Rolling Element Bearings in Refrigeration Compressors. **International Compressor Engineering Conference**, v. 1228, p.129-134, 1998.

[25] NTN. **Lubrificação**. 2014. Disponível em: <<http://www.ntn.com.br/pdfServicos/indiceA11/indiceA11.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2014

[26] NTN. **Catalogo rolamentos com graxa solida**. 2013c. Disponível em: <<http://www.ntn.com.br/biblioteca/ITEM18/catalogo%20GRAXA%20SOLIDA.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2013

[27] ROBERTSON, J. Diamond-Like Amorphous Carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.

[28] TOKU, H. **Produção de Filmes Finos Cristalinos de TiO₂ em Processos Assistidos por Plasma**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2007.

[29] GUIMARÃES, N. V. **Estudo do Efeito do bombardeamento iônico na evolução do recozimento de nióbio**. 2006, 121p. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

[30] VIEIRA, A. L. **Deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma de catodo oco**. Niterói, 2009, 58 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

[31] HORWITZ, C.M. et al. Hollow cathode etching and deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 6, n. 3, p. 1837, 1988. doi: <http://dx.doi.org/10.1116/1.575265>

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

[33] YAMAMOTO, R. K. **Desenvolvimento de um gerador de microplasma utilizando a tecnologia LTCC**. São Paulo, 2008, 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

[34] LUCAS, F. L. C. **Deposição de filmes de carbono amorfo tipo diamante (DLC) via reator automatizado visando repetibilidade e rastreamento de resultados tribológico**. São José dos Campos, 2014, 87 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais e Catálise) – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2014.

- [35] ESPINOZA, V. A. A., **Incorporação superficial de nitrogênio em filmes DLC tratados em plasma de rádio frequência**. Rio de Janeiro, 2003, 89 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- [36] DECHANDT, S. T. **Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra-alto empregado em próteses ortopédicas**. Curitiba, 2005, 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [37] BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. São José dos Campos, 2008, 80 f. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.
- [38] NANO MASTER. **PECVD Systems**. 2014. Disponível em: <<http://nanomaster.com/pecvd.htm>>. Acesso em: 20 mar. 2014
- [39] QUISPE, J. C. R. **Filmes finos de MoOx e NixMoOy: Aplicação em microbaterias**. Campinas, 2003, 82 f. Dissertação (Mestrado em física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [40] ANTONIO, T.; PESSOA, R. S.. **Deposição de recobrimentos da liga TiAl sobre o substrato de alumínio 7075 por meio do processo plasma sputtering**. São José dos Campos, 2011. 32 f. Trabalho de Graduação (Engenharia de Materiais) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2011
- [41] FERRARI, A. C. Non-destructive characterization of carbon films. In: DONEET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. [s. l.]: Springer, 2008, p. 25-82.
- [42] VIEIRA, L. Scratch testing for micro- and nanoscale evaluation of tribocharging in DLC films containing silver nanoparticles using AFM and KPFM techniques”. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p.1-432, 2014.